

Selbstorganisierte Nanostrukturen in katalytischen Oberflächenreaktionen

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(dr. rer. nat.)
im Fach Physik

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Humboldt-Universität zu Berlin

von
Herrn Dipl.-Phys. Michael Hildebrand
geboren am 8.3.1967 in Berlin

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:
Prof. Dr. Dr. h.c. H. Meyer

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:
Prof. Dr. J. P. Rabe

Gutachter:

1. Prof. Dr. L. Schimansky-Geier
2. Prof. Dr. E. Schöll
3. Prof. Dr. A. S. Mikhailov

eingereicht am: 18. Februar 1999
Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juni 1999

Abstract

Nanoscale pattern formation in reactive adsorbates on single crystal surfaces is investigated theoretically. Because on such small scales fluctuations become important, a mesoscopic theory for the adsorbate coverage is developed, which aims at providing a link between microscopic lattice models and reaction-diffusion equations. It describes the dynamics for the locally averaged adsorbate coverages in a continuum model taking into account internal fluctuations. This approach is applied to several systems, where patterns on scales smaller than the characteristic diffusion length, which typically lies in the micrometer range, can be formed.

As has been observed e.g. in recent experiments with fast scanning tunneling microscopy, a variety of nanoscale patterns can result from the presence of attractive adsorbate-adsorbate interactions. Here, at first a single species of such an adsorbate is considered. In the absence of nonequilibrium reactions, strong enough attractive lateral interactions can induce a first-order phase transition in the adsorbate coverage. The mesoscopic evolution equation is applied to model the kinetics of this phase transition. If additionally a nonequilibrium reaction is present, stationary spatially periodic microstructures may arise as a result of the competition of the attractive lateral interactions and the reactions. The conditions for their appearance and their properties are investigated in detail, e.g. alternating lateral interactions are discussed and the influence of global coupling through the gas phase is analyzed. Furthermore, it is shown that they are not destroyed by relatively strong internal fluctuations.

In the next step, a hypothetical model for two different reactive adsorbate species is investigated, where a similar mechanism leads to the formation of nanoscale traveling and standing waves. In the presence of relatively strong internal fluctuations these waves break up and a complex dynamics of interacting wave fragments is observed.

In the last example, it is shown in the analysis of a simple model that self-organized nonequilibrium microreactors with submicrometer sizes may spontaneously develop in a single reactive adsorbate species without attractive lateral interactions. They represent localized structures resulting from the interplay between reaction, diffusion and an adsorbate-induced structural transformation of the surface.

Keywords:

heterogeneous catalysis at surfaces, self-organized systems, pattern formation, stochastic analysis methods

Gekürzte Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Musterbildungsphänomene auf Submikrometerskalen in reaktiven Adsorbaten auf einkristallinen Katalysatoroberflächen theoretisch untersucht. Da auf solch kleinen Skalen Fluktuationen nicht mehr vernachlässigt werden können, wird eine mesoskopische Theorie entwickelt, die zwischen mikroskopischen Gittermodellen und Reaktions-Diffusions-Systemen vermittelt. Sie beschreibt die Dynamik lokal gemittelter Adsorbatbedeckungen im Rahmen eines Kontinuumsmodells unter Berücksichtigung interner Fluktuationen. Dieser Ansatz wird auf verschiedene Systeme angewendet, in denen sich Muster auf Längenskalen ausbilden, die kleiner als die charakteristische Diffusionslänge sind, die typischerweise im Mikrometerbereich liegt.

Wie beispielsweise in kürzlich durchgeführten Experimenten mit einem vergleichsweise schnellen Rastertunnelmikroskop beobachtet wurde, können attraktive Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen zu verschiedenen Mustern auf Nanometerskalen führen. Hier wird zunächst eine einzelne Adsorbatspezies betrachtet. In Abwesenheit von Nichtgleichgewichtsreaktionen können hinreichend starke attraktive laterale Adsorbatwechselwirkungen einen Phasenübergang erster Ordnung in der Adsorbatbedeckung induzieren. Die mesoskopische Entwicklungsgleichung wird auf die Modellierung der Kinetik dieses Phasenübergangs angewendet. Berücksichtigt man zusätzlich eine Nichtgleichgewichtsreaktion, so können sich stationäre räumlich periodische Mikrostrukturen aufgrund der Konkurrenz zwischen dem Phasenübergang und der Reaktion ausbilden. Die Voraussetzungen für deren Auftreten und ihre charakteristischen Eigenschaften werden hier detailliert analysiert. Unter anderem werden alternierende Wechselwirkungen diskutiert und der Einfluß globaler Kopplung durch die Gasphase auf die Musterbildung wird betrachtet. Außerdem wird gezeigt, daß die Mikrostrukturen auch durch vergleichsweise starke interne Fluktuationen nicht zerstört werden.

Im nächsten Schritt wird ein hypothetisches Modell für zwei verschiedene Adsorbatspezies untersucht, in dem ein ähnlicher Mechanismus zur Bildung von laufenden und stehenden Wellenmustern auf der Nanoskala führt. Werden vergleichsweise starke interne Fluktuationen berücksichtigt, so brechen diese Wellenmuster auf und man beobachtet eine komplexe Dynamik miteinander wechselwirkender Wellenfragmente.

Im letzten Beispiel wird anhand der Analyse eines einfachen Modells gezeigt, daß sich auf Skalen unterhalb der Diffusionslänge selbstorganisierte Mikroreaktoren in einer einzelnen reaktiven Adsorbatspezies ausbilden können, ohne daß die Teilchen miteinander wechselwirken. Sie entsprechen lokalisierten Strukturen, die aufgrund des Zusammenspiels einer Nichtgleichgewichtsreaktion, der Diffusion und eines adsorbatinduzierten strukturellen Phasenübergangs in der Substratoberfläche entstehen.

Schlagwörter:

heterogene Katalyse auf Oberflächen, selbstorganisierte Systeme, Musterbildung, stochastische Methoden

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Experimentelle Befunde	10
3	Theorie reaktiver Adsorbate auf Einkristalloberflächen unter dem Einfluß lateraler Wechselwirkungen	16
3.1	Einleitende Bemerkungen	16
3.2	Mikroskopische Theorie: Mastergleichung	18
3.2.1	Mikroskopische Modellierung des Wechselwirkungspotentials	20
3.2.2	Übergangswahrscheinlichkeiten	25
3.2.3	Mikroskopische Mastergleichung	28
3.3	Herleitung der mesoskopischen Theorie	29
3.3.1	„Coarse Graining“ der mikroskopischen Mastergleichung	30
3.3.2	Herleitung der mesoskopischen Entwicklungsgleichung . .	33
3.4	Interpretation der mesoskopischen Gleichungen	42
3.4.1	Der deterministische Grenzfall	42
3.4.2	Fluktuationen	44
4	Nichtreaktive Kinetik eines wechselwirkenden Adsorbats	49
4.1	Einleitende Bemerkungen	49
4.2	Kinetik einer Spezies mit konstanter mittlerer Bedeckung	51
4.2.1	Modellbildung und Funktional der freien Energie	52
4.2.2	Der Phasenübergang	55
4.2.3	Numerische Simulationen	59
4.3	Eine Spezies mit Adsorption und Desorption	62
4.3.1	Adsorption und Desorption im offenen Reaktor	62
4.3.2	Adsorption und Desorption im geschlossenen Reaktor - ein Vergleich	75
5	Stationäre Mikrostrukturen	77
5.1	Einleitende Bemerkungen	77
5.2	Lineare Stabilitätsanalyse	82

5.2.1	Erstellung von Bifurkationsdiagrammen	82
5.2.2	Vorhersagen für Experimente	92
5.2.3	Cahn-Hilliard-Näherung	95
5.2.4	Alternierende Wechselwirkungen	99
5.3	Schwach nichtlineare Analyse	102
5.4	Numerische Simulationen	112
5.4.1	Deterministische Dynamik	112
5.4.2	Stochastische Simulationen	117
5.5	Globale Kopplung durch die Gasphase	121
5.5.1	Modellierung der Gasphasenkopplung	122
5.5.2	Oszillationen und Bifurkationsdiagramme	123
5.5.3	Musterbildung im deterministischen System	128
5.5.4	Oberflächendefekte und Fluktuationen	132
6	Laufende Wellen auf der Nanoskala	135
6.1	Einleitende Bemerkungen	135
6.2	Zweivariablensystem mit attraktiven Adsorbatwechselwirkungen	137
6.2.1	Modellierung	137
6.2.2	Reskaliertes Modell	140
6.3	Bifurkationsanalyse im deterministischen System	140
6.3.1	Homogene Lösungen	141
6.3.2	Linearisierung	141
6.3.3	Bifurkationsdiagramme	149
6.4	Schwach nichtlineare Analyse	154
6.5	Numerische Simulationen	165
7	Selbstorganisierte Mikroreaktoren in Gegenwart eines Oberflächenphasenübergangs	173
7.1	Einleitende Bemerkungen	173
7.2	Modellbildung	175
7.3	Singuläre Störungstheorie und numerische Simulationen	179
7.4	Instabilitäten der Mikroreaktoren	196
7.5	Ausblick: Erweiterte Modelle	198
8	Zusammenfassung	201
A	Numerische Integration der Modellgleichungen	207

Kapitel 1

Einleitung

Die Zeit ist ein Strom, der mich fortreißt, aber ich bin der Strom; sie ist ein Tiger, der mich zerfleischt, aber ich bin der Tiger; sie ist ein Feuer, das mich verzehrt, aber ich bin das Feuer.

Jorge Luis Borges

Biologische Systeme beeindrucken immer wieder durch ihre feine Struktur, ihre vielfältigen Funktionen und ihre Komplexität [1, 2]. Das dynamische Prinzip der Selbstorganisation, das der Formenvielfalt des Lebendigen zugrunde liegt [3, 4], offenbart sich aber auch in vielen physikalischen und chemischen Prozessen, die sich als überschaubarere Modellsysteme für eine Untersuchung grundlegender Strukturbildungsmechanismen anbieten.

Zumeist handelt es sich dabei um sogenannte dissipative Systeme, die im Gegensatz zu thermodynamischen Systemen durch einen ständigen Zu- und Abfluß von Energie gekennzeichnet sind. Diese Unterscheidung beruht auf der von I. Prigogine und Mitarbeitern [5, 6] entwickelten Erweiterung der Thermodynamik auf Prozesse, die fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht ablaufen. Kennzeichnend für offene Systeme ist, daß ihre Dynamik nicht mehr durch lineare Zusammenhänge beschrieben werden kann. Andererseits legte H. Poincaré mit seiner noch vor der Jahrhundertwende erschienenen Arbeit [7] den Grundstein für die später einsetzende Entwicklung der nichtlinearen Dynamik [8, 9, 10]. Aus der unter anderem von H. Haken verbreiteten Erkenntnis, daß die Entstehung neuer Strukturen typischerweise durch universelle Gleichungen mit nur wenigen Variablen beschrieben werden kann, entwickelte sich dann die interdisziplinäre Forschungsrichtung der „Synergetik“ [11, 12, 13], die sich vorwiegend mit dem Studium einfacher nichtlinearer Modellsysteme in sehr verschiedenen physikalischen Kontexten beschäftigt.

Auf der anderen Seite können sich jedoch auch im thermodynamischen Gleichgewicht inhomogene Strukturen ausbilden. Beispielsweise wurden in einer

Vielzahl von physikalischen Situationen modulierte Gleichgewichtsphasen beobachtet, deren Entstehung auf der Konkurrenz zwischen kurzreichweitigen attraktiven und langreichweitigen repulsiven Wechselwirkungen beruht [14]. Zum anderen seien Untersuchungen zur Kinetik von Phasenübergängen erster Ordnung erwähnt. Dabei wird ein System mit homogener Anfangsverteilung betrachtet, das in zwei Gleichgewichtsphasen separiert. Seit der Pionierarbeit von I. M. Lifshitz und V. V. Slyozov [15], in der eine Skalentheorie für das kollektive Wachstum überkritischer Keime aufgestellt wurde, hat sich dieser Teilbereich der statistischen Physik beträchtlich weiterentwickelt [16, 17, 18]. Beispielsweise wurden seitdem auch Modelle für die Kinetik von Phasenübergängen mit nicht erhaltenem Ordnungsparameter aufgestellt [19] und spinodal entmischende Systeme theoretisch untersucht [20].

In der Chemie wurde die Untersuchung nichtlinearer Musterbildung durch die experimentellen Arbeiten von B. P. Belousov [21] und A. M. Zhabotinsky [22] sowie die theoretischen Studie von A. M. Turing [23] in Gang gesetzt. Ein konstanter Zufluß der Edukte bzw. Abfluß der Produkte ist auch für katalytische Oberflächenreaktionen kennzeichnend. Nach der Entdeckung zeitlicher Oszillationen der Reaktionsrate bei der Oxidation von Kohlenmonoxid auf einem Platindraht zu Beginn der siebziger Jahre [24, 25] wurden nichtlineare Phänomene bei dieser Modellreaktion später intensiv untersucht [26, 27].

Ein Durchbruch wurde mit dem in den späten achtziger Jahren entwickelten Photoemissions-Elektronenmikroskop erzielt, das die Beobachtung von kinetischen Mustern wie stehenden und laufenden Wellen und rotierenden Spiralen ermöglichte [28, 29]. Im Vergleich zur Größe eines Adsorptionsplatzes (einige 10^{-4} μm) können die charakteristischen Längenskalen dieser Strukturen (mindestens einige μm) als makroskopisch angesehen werden. Ihre kinetischen Eigenschaften lassen sich gut durch Reaktions-Diffusions-Systeme modellieren, bei denen sowohl Fluktuationen als auch laterale Wechselwirkungen vernachlässigt werden [30, 31].

Diese zufälligen bzw. intermolekularen Kräfte werden jedoch für die Musterbildung auf wesentlich kleineren Skalen wichtig. Mit dem Rastertunnelmikroskop können Adsorbatverteilungen mit atomarer Auflösung sichtbar gemacht werden [32]. Dabei findet man häufig die Bildung fluktuierender kristalliner Adsorbatcluster aufgrund einer sich nur auf wenige Nachbarplätze erstreckenden attraktiven Wechselwirkung zwischen adsorbierten Sauerstoff-Teilchen [33, 34]. In reaktiven Systemen wurden auch Nichtgleichgewichtsstrukturen auf der Nanoskala beobachtet [35, 36, 37].

In der vorliegenden Arbeit werden Musterbildungsphänomene von wechselwirkenden Adsorbaten auf katalytischen Oberflächen im Submikrometerbereich theoretisch untersucht. Es wird dabei eine mesoskopische Beschreibungsebene gewählt, d.h., es werden Kontinuumsmodelle für lokal gemittelte Adsorbatbedeckungen unter Berücksichtigung interner Fluktuationen be-

trachtet. Der Schwerpunkt liegt in der Analyse von Systemen, in denen die Strukturbildung auf der Konkurrenz zwischen Reaktions-Diffusions-Kinetik und Phasenübergängen in der Bedeckung basiert, die aufgrund von attraktiven Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen auftreten.

Die Darstellung der Ergebnisse ist wie folgt gegliedert. Zunächst werden die hier nur angedeuteten experimentellen Befunde eingehender betrachtet. Anschließend werden im dritten Kapitel mikroskopische Aspekte der Dynamik diskutiert, woraufhin eine mesoskopische Theorie durch lokale Glättung der mikroskopischen Dynamik abgeleitet wird. Die neue Theorie erfaßt nichtlokale Wechselwirkungen adsorbierter Teilchen und interne Fluktuationen. Als erste Anwendung wird im vierten Kapitel die Kinetik von wechselwirkungsinduzierten Phasenübergängen in thermodynamischen Systemen mit erhaltenem bzw. nicht erhaltenem Ordnungsparameter qualitativ untersucht.

Im fünften Kapitel wird ein Modell für eine attraktiv wechselwirkende Adsorbatspezies unter dem Einfluß einer Nichtgleichgewichtsreaktion betrachtet. Darin auftretende periodisch modulierte stationäre Mikrostrukturen werden eingehend untersucht, und die Voraussetzungen für ihre Existenz werden diskutiert. In Kapitel 6 beschäftigen wir uns mit einer Mischung aus zwei verschiedenen Sorten adsorbierter Moleküle in einem offenen Flußreaktor, die sich gegenseitig anziehen. In diesem System findet man laufende und stehende Wellen, deren charakteristische Längenskalen üblicherweise im Submikrometerbereich liegen sollten.

Schließlich wird im siebten Kapitel ein deterministisches Modell für ein wechselwirkungsfreies reaktives Adsorbat konstruiert, dessen Dynamik an die Kinetik des Ordnungsparameters für einen adsorbatinduzierten Phasenübergang in der Oberflächenstruktur gekoppelt ist. Es bilden sich selbstorganisierte Mikroreaktoren aus, die analytisch mittels störungstheoretischer Methoden und in numerischen Simulationen untersucht werden. Abschließend gibt die Zusammenfassung einen Überblick über die wichtigsten Ergebnisse und Perspektiven dieser Arbeit.

Kapitel 2

Experimentelle Befunde

Da katalysierte chemische Reaktionen typischerweise in offenen Durchflußreaktoren ablaufen, handelt es sich um Nichtgleichgewichtssysteme, in denen die Bildung dissipativer Strukturen möglich ist. Wie bereits einleitend erwähnt, avancierte die CO-Oxidation schon bald nach der ersten Entdeckung von Oszillationen vor beinahe dreißig Jahren [24, 25] zum meistuntersuchten derartigen System [26, 27]. Besonders intensiv wurde sie in den Arbeitsgruppen um G. Ertl untersucht [28, 29, 38]. Die Aufklärung der Mechanismen für die Reaktion und die Oszillationen wurde durch die Verwendung von Einkristallkatalysatoren unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV) möglich [39, 40, 41, 42, 43]. In diesem Fall kann die katalytische Reaktion als strikt isotherm angesehen werden, und das etwaige Wechselspiel der Oberflächenstruktur mit der Reaktion ist wohl definiert.

Durch die Entwicklung des Photoemissions-Elektronenmikroskops (PEEM) konnten erstmals Messungen der Oberflächenkonzentrationen mit einer typischen räumlichen Auflösung von einem Mikrometer bei einer zeitlichen Auflösung von 20 ms durchgeführt werden [44]. Mit dieser Technik konnte eine Vielzahl raumzeitlicher Selbstorganisationsprozesse in Echtzeit verfolgt werden [45, 46, 47, 48, 49], die später erfolgreich durch Reaktions-Diffusions-Modelle modelliert wurden [30, 31, 50, 51, 52]. Fluktuationen oder laterale Wechselwirkungen zwischen Adsorbateilchen wurden dabei nicht berücksichtigt, da die charakteristische Skala der kinetischen Muster Zehntausende Adsorptionsplätze umfaßt. In den letzten Jahren wurde dann auch der sogenannte „pressure gap“ geschlossen: Mit Hilfe von laserspektroskopischen Methoden (EMSI) gelang die Beobachtung von Musterbildungsprozessen bei Normaldrücken [53, 54].

Andere experimentelle Durchbrüche gelangen in den letzten Jahren bei der Beobachtung von Adsorbatsystemen auf Nanometerskalen mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) im UHV [34, 36, 55, 56, 57, 58, 59, 60] und Feldionenmikroskopie [35, 61, 62, 63]. Auf solch kleinen Skalen führen die diskrete Natur der Adsorptionsplätze und die von Null verschiedene Temperatur der

metallischen Oberfläche zu starken Fluktuationen. Außerdem ist die Kenntnis der lateralen Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Teilchen für ein tiefergehendes Verständnis der Bildung mikroskopisch kristalliner Adsorbatphasen, der Beweglichkeit von Teilchen und der mikroskopischen Reaktionskinetik adsorbierter Partikel essentiell [64, 65, 66]. Hierbei unterscheidet man im wesentlichen vier Arten: In physisorbierten Adsorptionsschichten können Van der Waals-Wechselwirkungen [67] von Bedeutung sein. Außerdem sind zwischen stark elektropositiven bzw. -negativen Adsorbatteilchen elektrostatische Wechselwirkungen von Bedeutung, wie z.B. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen [68], die repulsiv oder attraktiv sein können. Bei chemisorbierten Adsorbaten spielen häufig indirekte elektronische Wechselwirkungen eine große Rolle [69, 70, 71], die dadurch zustande kommen, daß zwei Adsorbatteilchen von den Metallelektronen des Substrats abgeschirmt werden. Diese Wechselwirkungen sind nichtlokal und typischerweise repulsiv für die nächsten Nachbarplätze und attraktiv für weiter entfernte Adsorptionsplätze [72]. Eine weitere indirekte Wechselwirkung zwischen adsorbierten Teilchen basiert auf adsorbatinduzierten elastischen Verzerrungen des Substrats, die untereinander wechselwirken [73, 74, 75, 76, 77, 78]. Diese Wechselwirkung ist typischerweise repulsiv und vergleichsweise langreichweitig. Im Gegensatz zu den sich nur über einige Nachbarplätze erstreckenden anderen lateralen Wechselwirkungen können die Verspannungen über mehrere zehn Adsorptionsplätze wirken. Typischerweise übersteigen die Energien der elektrostatischen und der indirekten elektronischen Wechselwirkungen die der anderen Kräfte deutlich. Die Wechselwirkungen des Adsorbats mit dem Substrat sorgen außerdem dafür, daß die auf der Oberfläche befindlichen Teilchen nur bestimmte Adsorptionsplätze einnehmen können.

Hinreichend starke attraktive Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Teilchen können zur Bildung von kristallinen zweidimensionalen Adsorbatphasen führen. Solche geordneten Phasen wurden in LEED- und STM-Experimenten charakterisiert (siehe z.B. [79, 80, 81]). Mit dem vor allem von J. Winterlin und Mitarbeitern verwendeten dynamischen STM (zum experimentellen Aufbau siehe [57]), das Scanraten von bis zu 20 Hz erlaubt, konnte im folgenden auch die mikroskopische Kinetik des Adsorbats bei Temperaturen zwischen 300 K und 375 K unter UHV-Bedingungen sichtbar gemacht werden [33, 34, 82, 83, 84]. Dabei wurde eine (nahezu) einkristalline Metalloberfläche zunächst mit Adsorbatteilchen wie z.B. Sauerstoff belegt, bis eine mittlere Bedeckung erreicht war. Dann wurde die Gaszufuhr abgestellt und die Kinetik der adsorbierten Teilchen mit dem Rastertunnelmikroskop sichtbar gemacht. Typischerweise beobachtete man in diesen Experimenten die Bildung mikroskopischer Inseln in der kristallinen Phase vor einem gasförmigen oder fluiden Hintergrund. Die erhaltenen Bilder wurden statistisch untersucht.

Abbildung 2.1 zeigt eine typische Sequenz von STM-Bildern für den Fall von Sauerstoff-Atomen (weiß) auf einer Ruthenium-Oberfläche [34]. In einer Mo-

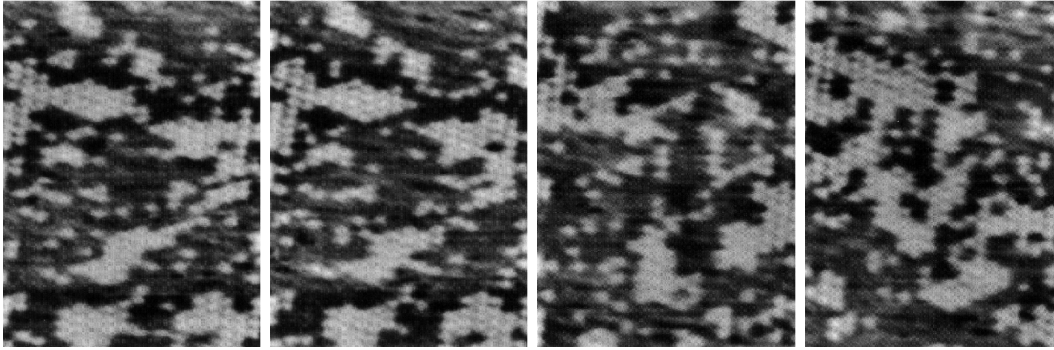


Abb. 2.1: Digitalisierte STM-Aufnahmen einer sauerstoffbedeckten Ru(0001)-Oberfläche bei einer Temperatur $T = 300\text{ K}$. Die mittlere Sauerstoffbedeckung beträgt $\theta = 0.09$, wobei $\theta = 0.25$ einer vollständig mit der 2×2 -Phase des Adsorbats bedeckten Oberfläche entspricht. Die aufeinanderfolgenden Schnappschüsse zeigen einen Ausschnitt der Oberfläche zu den Zeitpunkten $t = 0$, $t = 0.17\text{ s}$, $t = 1\text{ min.}$ und $t = 5\text{ min.}$ Der Ausschnitt ist $80\text{ \AA} \times 190\text{ \AA}$ groß (aus [34]).

mentaufnahme erkennt man neben dünn besetzten Bereichen mit gasförmiger Charakteristik Inseln, in denen die adsorbierten Teilchen in einer regulären 2×2 -Phase angeordnet sind. Die Ränder der Inseln sind sehr rau und starken Fluktuationen unterworfen. Die ganze Zeit entstehen neue Bereiche mit der charakteristischen 2×2 -Struktur, und alte Inseln lösen sich auf. Die Daten legen eine Interpretation des Adsorbats als dichtes Gittergas in der Nähe des kritischen Punktes nahe. Andererseits kann auch nicht ausgeschlossen werden, daß z.B. langreichweitige Substratspannungen für die Inhibition makroskopischer Phasenseparation verantwortlich sind. Das in [84] errechnete Potential für die Paar-Wechselwirkungen ist alternierend. Während sich ein Teilchen und andere Partikel auf nächsten und übernächsten Nachbarplätzen abstoßen, ist seine Wechselwirkung mit einem anderen Teilchen auf einem drittnächsten Nachbarplatz attraktiv. Der Wert des Paarpotentials für den Abstand $2a_0$ beträgt ungefähr -48 meV , wobei $a_0 = 0.271\text{ nm}$ die Gitterkonstante für Ru(0001) bezeichnet. Diese Attraktion basiert vermutlich auf indirekten elektronischen Wechselwirkungen. Sie ist für die Bildung der 2×2 -Bereiche verantwortlich. Ähnliche statistische Analysen wurden auch für den Fall koadsorbiertes Systeme wie Cs+O auf Ru(0001) [33, 82] und N+O auf Ru(0001) [83] angestellt. In den meisten dieser Untersuchungen wurden die experimentellen Daten auch mit Monte-Carlo-Simulationen bzw. Gittergasmodellen für binäre Flüssigkeiten verglichen. Die attraktive Wechselwirkung kann auch, wie im Fall von atomarem Stickstoff auf Ruthenium, zu schwach sein, um Inselbildung zu induzieren [85]. Diffusionsbarrieren und Hüpfprozesse adsorbierter Teilchen wurden in [86, 87] mit Hilfe des STM genauer untersucht.

In einer anderen Serie von STM-Experimenten wurden mikroskopische

Aspekte bei dissoziativen Adsorptionsprozessen untersucht. Bei der molekularen und atomaren Adsorption von Sauerstoff auf Al(111)- und Pt(111)-Oberflächen können die aus der Gasphase auftreffenden Teilchen einen hochmobilen, „heißen“ Zwischenzustand einnehmen [57, 88, 89], bevor sie auf ausgezeichneten Adsorptionsplätzen zur Ruhe kommen [90]. Außerdem kann dissoziative Adsorption auf mikroskopischen Skalen dynamisch heterogen werden, da die Dissoziation entweder an bevorzugten Plätzen der Oberfläche erfolgt [60] oder durch bereits dissoziierte und chemisorbierte Teilchen in der Nachbarschaft eines freien Adsorptionsplatzes beeinflusst wird [59].

Da die Funktionsweise eines STM auf der Messung des Tunnelstroms zwischen der Oberfläche und einer (im Idealfall monoatomaren) metallischen Spitze beruht, können Messungen mit dieser Apparatur durch in der Gasphase befindliche Teilchen stark beeinflusst werden, so z.B. durch Adsorption von Partikeln auf der Spitze. Dies erschwert neben der begrenzten Zeitauflösung des STM die in-situ-Beobachtung von katalytischen Oberflächenreaktionen. Dennoch gelang es, einige Reaktionen mit dem STM sichtbar zu machen, darunter die katalytische Oxidation von Kohlenmonoxid auf einer Platin(111)-Oberfläche [36], wobei in der Versuchsführung aus den eben genannten Gründen eine Submonolage Sauerstoff präadsorbiert und dann erst CO in die Gasphase zugeleitet wurde. Abbildung 2.2 zeigt eine Serie von STM-Aufnahmen für ein solches Experiment:

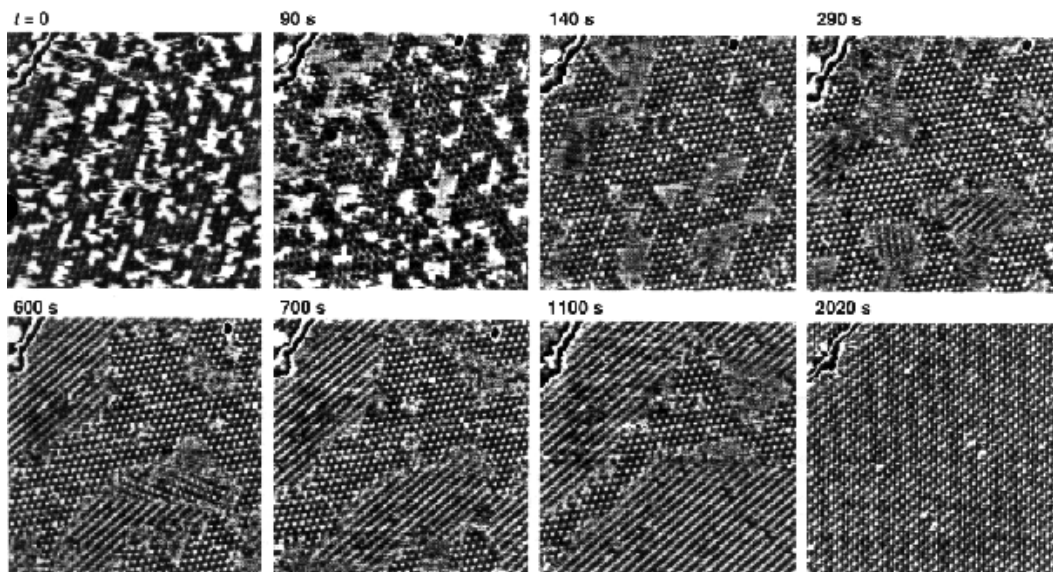


Abb. 2.2: Zeitlicher Ablauf der CO-Oxidation auf einer sauerstoffbedeckten Platin(111)-Oberfläche bei einer Temperatur $T = 247$ K. Vor dem Experiment wurde eine Submonolage Sauerstoff präpariert und dann CO mit dem Partialdruck $p_{CO} = 5 \times 10^{-8}$ mbar in die Gasphase geleitet. Die Größe des gezeigten Ausschnitts beträgt $180 \text{ \AA} \times 170 \text{ \AA}$ (aus [36]).

Man erkennt, daß sich die präadsorbierten Sauerstoff-Atome (schwarz) zu mikroskopischen Inseln mit der typischen 2×2 -Bedeckung gruppieren ($t = 0$). Leitet man nun CO in die Gasphase, so werden die 2×2 -Bereiche zunächst aufgrund der repulsiven Wechselwirkung mit adsorbierten CO-Molekülen zu größeren Inseln zusammengepreßt ($t = 90$ s). In den darauf folgenden Bildern ($t = 140 - 1100$ s) vollzieht sich die Reaktion, was man in Abb. 2.2 am Schrumpfen der 2×2 -Fläche erkennt. Die abreagierten Bereiche (CO_2 verläßt sofort nach seiner Bildung die Oberfläche) füllen sich mit der charakteristischen $c(4 \times 2)$ -Phase, die aus dicht gepackten, immobilen CO-Molekülen zusammengesetzt ist. Zum Zeitpunkt $t = 2020$ s ist die Reaktion dann beendet. Durch Bestimmung der Reaktionsrate aus der zeitlichen Zunahme der 4×2 -Fläche konnte eindrucksvoll bestätigt werden, daß die Reaktion nahezu ausschließlich an den Rändern der Sauerstoff-bedeckten Inseln abläuft und somit die Reaktionsrate proportional zur Gesamtlänge der Inselränder ist. Die Reaktionsrate ist also nicht mehr proportional zum Produkt der Bedeckungen von Sauerstoff und CO, wie in der üblichen Mean-Field-Näherung für räumlich homogene Reaktionen angenommen wird (siehe auch [91] für eine älteres, thermodesorptionsspektroskopisches Experiment). Es sei noch bemerkt, daß bei der Oxidation von Wasserstoff auf einer polykristallinen Platinspitze eines Feld-Ionenmikroskops wenige Nanometer breite Reaktionsfronten sichtbar gemacht werden konnten [35].

In dieser Arbeit wird der Einfluß von lateralen Wechselwirkungen und Fluktuationen auf die Dynamik von Adsorbaten im Rahmen einer mesoskopischen Theorie untersucht. In den folgenden Kapiteln werden im Rahmen von einfachen Modellsystemen hauptsächlich Strukturbildungsmechanismen untersucht, die auf der Konkurrenz von kurzreichweitigen attraktiven Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen einerseits und Reaktions-Diffusionskinetik im Nichtgleichgewicht andererseits beruhen. Da, wie bereits erwähnt, die direkte Beobachtung von Reaktionen mit dem STM durch die Beeinflussung der Messung durch Teilchen in der Gasphase und die begrenzte zeitliche Auflösung erschwert wird, wäre eine Technik wie das PEEM geeigneter, solche Strukturen zu beobachten. Wie unsere Untersuchungen ergeben werden, ist zu erwarten, daß die typischen Wellenlängen der hier beschriebenen Muster zwischen dem Wechselwirkungsradius (typischerweise wenige nm) und den charakteristischen Diffusionslängen der Reaktionskinetik (größer als μm) liegen, d.h., zwischen einigen nm und einem μm groß sind. Dies liegt noch unterhalb der bisher erreichten Auflösungsgrenze des PEEM. Für die nächsten Jahre ist jedoch eine Neuentwicklung dieses Geräts zu erwarten, die dann auch Submikrometerskalen PEEM-Experimenten zugänglich macht. Außerdem seien noch spiegelelektronenmikroskopische (MEM-) Aufnahmen erwähnt, die bereits erste Musterbildungsphänomene auf Submikrometerskalen sichtbar machen konnten [92].

Schließlich sei auch auf das kürzlich durchgeführte Experiment von C. D. Zangmeister und J. E. Pemberton hingewiesen [37]. Sie untersuchten mit ei-

nem Kraftmikroskop (AFM) die Bildung von Natriumnitrat(NaNO_3)-Kristallen aus gasförmiger Salpetersäure (HNO_3) auf einer einkristallinen $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche. Setzt man eine solche Oberfläche einer nicht zu großen Menge von gasförmigem HNO_3 aus, so formt sich eine dünne metastabile Natriumnitrat-Schicht aus, die das Substrat bedeckt und es vor weiterer Reaktion schützt. Führt man nun dieser Konfiguration Wasserdampf zu, so bilden sich aus der NaNO_3 -Schicht Kristalle, die auf der Kochsalz-Oberfläche sitzen, und freierendes NaCl reagiert weiter mit Salpetersäure. Abbildung 2.3 zeigt eine AFM-Aufnahme der Oberfläche kurz nach dem Beginn der Wasserdampfung. Man findet die Bildung propagierender NaNO_3 -Streifen auf der durch das Wasser zu einer gesättigten NaCl -Lösung abgeschmolzenen Oberfläche. Die charakteristische Wellenlänge des Streifenmusters beträgt ungefähr 100 nm. Obwohl es sich bei diesen Wellenmustern nicht um strikt zweidimensionale Strukturen handelt, läßt sich mutmaßen, daß deren Bildung auf einem ähnlichen Konkurrenzmechanismus von attraktiven Wechselwirkungen und Reaktionen beruht wie in dem in Kapitel 6 untersuchten Modell für reaktive monomolekulare Adsorbatschichten.

Im folgenden Kapitel wird zunächst die in dieser Arbeit betrachtete mesoskopische Theorie hergeleitet.

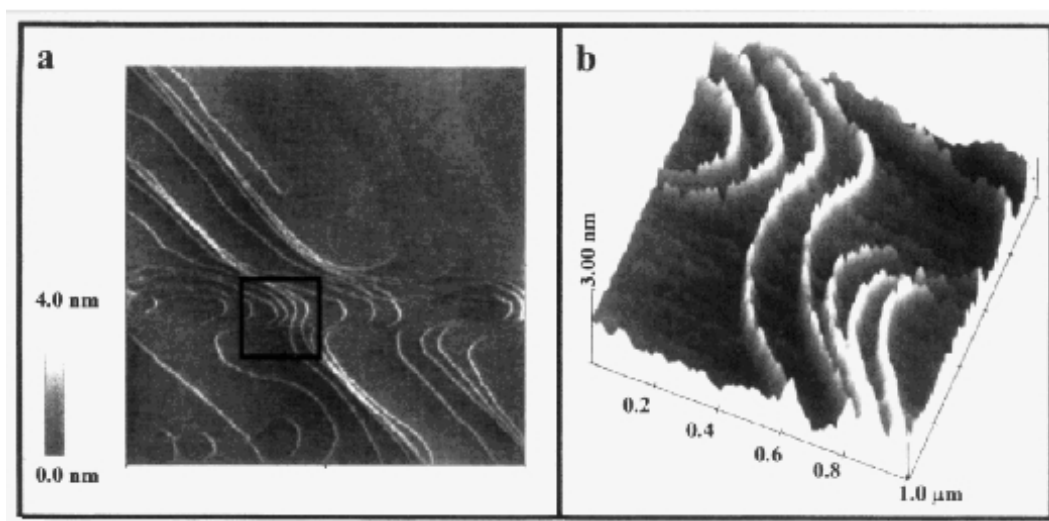


Abb. 2.3: AFM-Aufnahme einer $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche, die $1 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \text{ HNO}_3$ ausgesetzt wurde, gefolgt von $1 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$. Abbildung (a) zeigt einen $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ großen Ausschnitt der Oberfläche mit NaNO_3 -Streifen auf NaCl direkt nach der Zuleitung des Wasserdampfs; in (b) ist eine $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ große Vergrößerung des eingerahmten Bereichs aus (a) dargestellt (aus [37]).

Kapitel 3

Theorie reaktiver Adsorbate auf Einkristalloberflächen unter dem Einfluß lateraler Wechselwirkungen

3.1 Einleitende Bemerkungen

Im vorhergehenden Kapitel haben wir gesehen, daß laterale Adsorbatwechselwirkungen bei Oberflächenreaktionen für die Musterbildung auf Nanoskalen verantwortlich sein können. Da an der Bildung von Mustern auf so kleiner Skala im Gegensatz zu der früher beobachteten raumzeitlichen Dynamik auf der Mikrometerskala nur noch wenige Adsorbatmoleküle beteiligt sind, müssen Fluktuationen bei ihrer Beschreibung berücksichtigt werden.

Prinzipiell gibt es zwei verschiedene theoretische Ansätze zur Beschreibung raumzeitlicher Musterbildung bei Oberflächenreaktionen auf metallischen Einkristalloberflächen. Der eine Ansatz basiert auf der Verwendung von Reaktions-Diffusions-Modellen (RDS) [12], wobei der Einfluß von Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen vernachlässigt wird und das Adsorbat als zweidimensionales „ideales Gas“ betrachtet wird, dessen Moleküle sich durch stochastische Diffusion (Brownsche Bewegung) bewegen. Laterale Wechselwirkungen wurden dann später rein phänomenologisch berücksichtigt, indem man bedeckungsabhängige Diffusionskonstanten annahm. Dennoch liefern Reaktions-Diffusions-Modelle eine relativ gute Beschreibung raumzeitlicher Muster, deren charakteristische Maße mit der Diffusionslänge vergleichbar sind. So konnten insbesondere mittels Photoelektronen-Emissionsmikroskopie beobachtete Muster wie propagierende Anregungswellen, Spiralen oder oszillierende zelluläre Strukturen erfolgreich modelliert werden [30, 31, 93]. Ihre Wellenlänge liegt typischerweise zwischen einigen Mikrometern und mehreren Hundert Mi-

krometern. Bei der Beschreibung von Strukturen auf der Nanoskala, wie z.B. scharfen, propagierenden Fronten oder reaktiven Inseln, ergeben sich jedoch erhebliche Probleme, da die Größe dieser Strukturen üblicherweise kleiner als die charakteristische Diffusionslänge eines reaktiven Adsorbats ist. Letztere ist aber die kleinste durch ein RDS erfaßbare Längenskala. Ferner sei hier angemerkt, daß auch makroskopische Größen wie die Reaktionsrate signifikant durch das kollektive Verhalten einer großen Anzahl von Strukturen auf der Nanoskala beeinflusst werden können und somit eine mikroskopische Modellierung notwendig wird [36, 94]. Beispielsweise können die kollektive Entstehung und Vernichtung reaktiver Nano-Inseln für das Auftreten von chaotischen Oszillationen der Reaktionsrate in katalytischen Oberflächenreaktionen verantwortlich sein [95, 96]. Mit solchen Populationen von synchronisierten Nanoinseln werden wir uns in Kapitel 7 eingehender auseinandersetzen.

Die andere Beschreibungsebene besteht aus einer mikroskopischen Betrachtung eines Ensembles aus einzelnen, sich stochastisch auf der Oberfläche bewegenden Adsorbatmolekülen und der zwischen ihnen ablaufenden Reaktionen. Genau genommen betrachtet man das aus allen Adsorptionsplätzen gebildete Ensemble. Die Oberfläche wird dabei als Gitter interpretiert. Die einzelnen Plätze sind durch einen Satz von Besetzungszahlen der am Prozeß beteiligten Molekülsorten charakterisiert, die die Werte Null oder Eins für besetzt bzw. unbesetzt annehmen können. Für die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Gesamtzustandes läßt sich unter bestimmten allgemeinen Annahmen eine partielle Differentialgleichung formulieren, die Mastergleichung [11, 13, 97]. Sie gibt die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeitsverteilung in einem bestimmten Zustand als Bilanz der Übergangsraten derjenigen Prozesse an, die ihn herbeiführen bzw. aufheben. Die Mastergleichung liefert eine vollständige Berücksichtigung von Fluktuationen und ist nur in Spezialfällen analytisch lösbar. Im allgemeinen Fall können Realisierungen des stochastischen Prozesses nur mittels kinetischer Monte-Carlo-Simulationen erhalten werden [98, 99, 100, 101]. In solchen numerischen Untersuchungen wurden auch nichtlokale Wechselwirkungen bis zum übernächsten Nachbarn berücksichtigt [102, 103, 104, 105]. Mikroskopische Simulationen für langreichweitigere Wechselwirkungen stehen noch aus. Das prinzipielle Problem von Monte-Carlo-Simulationen besteht darin, daß die maximale Ausdehnung eines modellierten Systems durch endliche Arbeitsspeicherkapazität und Rechengeschwindigkeit begrenzt wird, was systematische Untersuchungen von mesoskopischen Strukturen bzw. Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Strukturen erheblich erschwert. Im Gegensatz zu dem hier betrachteten Ensemble von Adsorptionsplätzen bietet, insbesondere im Fall niedriger Bedeckungen, die statistische Betrachtung der auf der Oberfläche befindlichen Teilchen Vorteile. Die Adsorbatmoleküle können als (miteinander reagierende) Brownsche Teilchen interpretiert werden [106]. Die mikroskopische Dynamik ist auch näherungsweise durch sogenannte Gittergasmodelle beschrieben worden

[107, 108], die jedoch eine rigorose Verbindung zur mikroskopischen Mastergleichung vermissen lassen. Will man nur die statistischen Eigenschaften von homogenen Gleichgewichtszuständen erfassen, so stehen analytische Methoden wie die Kirkwood-Näherungen zur Verfügung [109, 110, 111], die jedoch bei der Beschreibung von inhomogenen Mustern versagen.

Vom Standpunkt der Modellbildung aus klafft eine Lücke zwischen der „makroskopischen“, auf Reaktions-Diffusions-Modellen basierenden Theorie, die Wellen und räumliche Strukturen beschreibt, jedoch Fluktuationen und Wechselwirkungen zwischen Adsorbateilchen vernachlässigt, und der mikroskopischen Gittertheorie, die primär die statistischen Eigenschaften von Fluktuationen erfaßt. Um beide Ebenen miteinander in Verbindung zu bringen, ist eine mesoskopische Theorie wünschenswert. Ähnlich zu Reaktions-Diffusions-Modellen sollte diese auf einer Beschreibung durch kontinuierliche Adsorbatbedeckungen basieren. Dennoch sollte sie stochastisch sein, d.h., internes Rauschen aufgrund von Fluktuationen der Einzelprozesse berücksichtigen. Die Form und die Intensität dieses Rauschens müßten aus der Mastergleichung für das zugrunde liegende Gittermodell abgeleitet werden. Tatsächlich existieren bereits mesoskopische Modelle. Sie wurden primär für Reaktions-Diffusions-Systeme entwickelt, bei denen interne Fluktuationen nicht mehr vernachlässigt werden können [13, 97, 112, 113, 114]. Dies ist der Fall, wenn die Diffusionsprozesse nicht mehr wesentlich häufiger als die Reaktionsereignisse auftreten.

In diesem Kapitel werden wir diesen Ansatz unter Berücksichtigung lateraler Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen erweitern [115]. Zunächst beschäftigen wir uns jedoch in Kapitel 3.2 mit der zugrunde liegenden mikroskopischen Modellierung. In Kapitel 3.3 wird dann die mesoskopische Entwicklungsgleichung aus der mikroskopischen Theorie hergeleitet. Man erhält eine Langevin-artige partielle Differentialgleichung, die die „Brownsche Bewegung“ einer makroskopischen Variablen (der Bedeckung) unter dem Einfluß stochastischer Wechselwirkungen beschreibt. Diese für die Untersuchungen in den folgenden Kapiteln grundlegende Entwicklungsgleichung wird in Kapitel 3.4 eingehend diskutiert, und die sogenannte Cahn-Hilliard-Näherung für die deterministische Dynamik wird hergeleitet. In den Kapiteln 4-7 werden wir dann verschiedene Variationen der hier hergeleiteten mesoskopischen Grundgleichung auf die Untersuchung spezieller Modellsysteme anwenden.

3.2 Mikroskopische Theorie: Mastergleichung

Die Dynamik eines Teilchenensembles von Adsorbatmolekülen setzt sich aus verschiedenen, statistisch voneinander unabhängigen Einzelprozessen zusammen. Betrachtet man zum Beispiel eine Einkristalloberfläche in einer offenen Kammer, in der die Oberflächentemperatur konstant gehalten wird und sich

eine Teilchensorte mit konstantem Partialdruck befindet, so werden einige der in der Kammer befindlichen Teilchen auf bestimmten Plätzen der Oberfläche adsorbieren. Bereits adsorbierte Teilchen können ihren Adsorptionsplatz wieder verlassen, indem sie sich zu einem benachbarten Platz bewegen, von der Oberfläche desorbieren oder durch eine Reaktion mit einem anderen Teilchen ein Reaktionsprodukt bilden, das die Oberfläche verläßt.

Ein bestimmter Adsorptionsplatz kann entweder frei oder von einem Teilchen besetzt sein. Eine vollständige mikroskopische Theorie der Oberfläche liefert die Zustände aller Adsorptionsplätze zu beliebigen Zeitpunkten.

Die konkrete Modellbildung setzt die Kenntnis aller an einer Änderung des Gesamtzustandes beteiligten stochastischen Prozesse und der sie charakterisierenden Übergangsraten voraus. Letztere erhält man aus vereinfachenden Näherungsannahmen oder direkt als Fits an experimentelle Daten. Entscheidend für eine theoretische Beschreibung mittels Differentialgleichungen ist dabei die Gedächtnislosigkeit des Systems, die sich in der sogenannten Markov-Eigenschaft ausdrückt: Die Übergangswahrscheinlichkeiten der Einzelprozesse für einen Übergang von einem bestimmten Gesamtzustand zur Zeit t zu einem anderen Gesamtzustand zur Zeit t' hängen nicht von Zuständen zu früheren Zeitpunkten ab [11, 13, 97]. Die zeitliche Änderungsrate der Wahrscheinlichkeit, das System zum Zeitpunkt t im Zustand $\{n\}$ anzutreffen, setzt sich nun aus zwei Beiträgen mit unterschiedlichen Vorzeichen zusammen. Zum einen kann das System von anderen Zuständen $\{n'\}$ aus in den Zustand $\{n\}$ übergehen. Zum anderen kann das System den Zustand $\{n\}$ aber durch einen Übergang in einen anderen Zustand verlassen. Die jeweiligen Gesamtbeiträge ergeben sich nun durch Aufsummation aller Übergangsraten. Letztere setzen sich dabei multiplikativ aus der Wahrscheinlichkeit, daß das System sich zur Zeit t im Zustand n bzw. n' befindet, und der Summe über die Übergangswahrscheinlichkeiten der Einzelprozesse für Übergänge $n \rightarrow n'$ bzw. $n' \rightarrow n$ zusammen. Die so erhaltene Differentialgleichung für die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Gesamtzustandes heißt Mastergleichung. Da die Bildung von Nichtgleichgewichts-Mustern auf dem Vorhandensein nichtlinearer Rückkopplungsprozesse beruht, ist diese Gleichung einer analytischen Behandlung nur in bestimmten Grenzfällen zugänglich und muß im allgemeinen numerisch gelöst werden.

Im speziellen wollen wir in der folgenden Modellierung die Beeinflussung der mikroskopischen Dynamik des Adsorbats durch attraktive laterale Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Molekülen berücksichtigen. Diese Abhängigkeit ergibt sich daraus, daß Adsorption, Desorption, Reaktion und Fluß des Adsorbats im allgemeinen Fall aktivierte Prozesse sind, d.h., vor einem erfolgreichen Ablauf eines solchen Vorgangs muß Energie aufgebracht werden, um die jeweilige Aktivierungsbarriere zu überwinden. Die Abhängigkeit dieser Barrieren vom Wechselwirkungspotential basiert auf dem zugrunde liegenden mikroskopischen Modell der Wechselwirkung.

3.2.1 Mikroskopische Modellierung des Wechselwirkungspotentials

Wie wir in Kapitel 2 bereits gesehen haben, wechselwirkt ein einzelnes Adsorbatmolekül mit Molekülen auf benachbarten Adsorptionsplätzen über mehrere Gitterplätze hinweg, das Paarwechselwirkungspotential $u(\rho)$ zwischen zwei im Abstand ρ voneinander entfernten Molekülen ist also nichtlokal. Es ist durch eine charakteristische Reichweite r_0 , den Wechselwirkungsradius, charakterisiert. Für Entfernungen kleiner als der Abstand zweier benachbarter Adsorbatteilchen ist es stark repulsiv. Insgesamt kann die Paarwechselwirkung sowohl repulsiv [104] als auch attraktiv [85] sein. Sie kann monoton (repulsiv) sein oder zwischen Repulsion und Attraktion alternieren. Ihre Reichweite kann einige Promille der Diffusionslänge betragen (wie im Fall der Dipol-Dipol-Wechselwirkung bei atomarem Sauerstoff oder Stickstoff auf Ruthenium (0001), vgl. [82]) oder diese gar übertreffen (wie im Fall von langreichweitigen Spannungen (vgl. [74, 75, 77])). Für das auf ein Teilchen am Ort \mathbf{r} wirkende Potential $U(\mathbf{r})$ machen wir den folgenden Ansatz, bei dem die Paarwechselwirkungen mit den Nachbarn aufsummiert werden

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}'} u(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}'), \quad (3.1)$$

wobei $n(\mathbf{r}')$ die Besetzungszahl am Ort \mathbf{r}' bezeichnet, die die Werte $n = 1$ für einen besetzten Adsorptionsplatz und $n = 0$ für einen unbesetzten Platz annehmen kann. Die Summation in Gleichung (3.1) erstreckt sich über alle Gitterplätze \mathbf{r}' . Da die Funktion $u(\rho)$ jedoch für Abstände, die größer als der Wechselwirkungsradius sind, nahezu verschwindet, läßt sich die Summation auf eine bestimmte Nachbarschaft des Ortes \mathbf{r} reduzieren.

Ein bestimmtes Adsorbatmolekül wechselwirkt nicht nur mit benachbarten Molekülen, sondern auch mit dem Substrat. Das sogenannte Gitterpotential, welches letztere Wechselwirkung beschreibt, läßt sich durch ein jeweils in beide Raumrichtungen periodisches Potentialgebirge mit Amplitude $|V_G|$ beschreiben [vgl. Abb. 3.1 (a)]. Adsorptionsplätze sind Minima dieses Potentials, zwischen ihnen liegen die „on-top“-Plätze, die den Maxima entsprechen. Die Übergänge zwischen verschiedenen Besetzungszuständen sind im allgemeinen aktivierte Prozesse. Das bedeutet, daß für einen Übergang die beteiligten Teilchen zuerst eine Potentialbarriere überwinden müssen, die wiederum entscheidend davon abhängt, wie die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung zwischen zwei direkt benachbarten Adsorptionsplätzen wirkt. Die Abbildungen 3.1 (b) und (c) zeigen im Fall einer attraktiven Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung den Verlauf beider Potentiale im Querschnitt für die zwei unterschiedlichen physikalischen Grenzfälle, bei denen der on-top-Platz entweder ganz [Abb. 3.1 (b)]

oder gar nicht [Abb. 3.1 (c)] von der Wechselwirkung beeinflusst wird. Die in (b) gezeigte Situation könnte sich z.B. für die Modellierung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen adsorbierten Teilchen eignen. In diesem Fall ist das Wechselwirkungspotential zwischen zwei benachbarten Adsorptionsplätzen in erster Näherung durch lineare Interpolation gegeben [vgl. Abb. 3.1 (b)]. Dabei müssen zwei Situationen unterschieden werden.

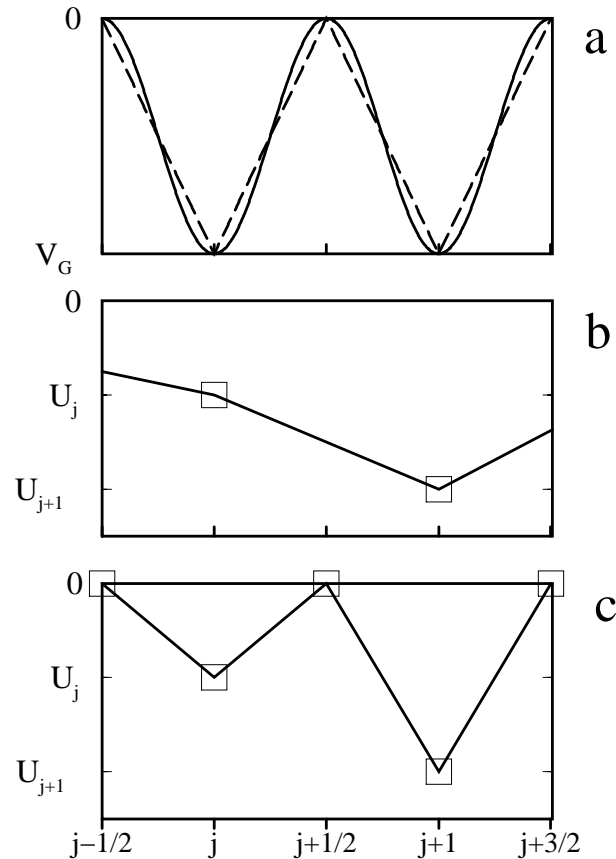


Abb. 3.1: (a) Schematische Darstellung des Gitterpotentials V_G (durchgezogene Linie) und lineare Interpolation, wie sie in den folgenden Abbildungen verwendet wird (gestrichelte Linie); (b) zeigt die lineare Interpolation für ein attraktives Wechselwirkungspotential, bei dem die Wechselwirkungen wie das arithmetische Mittel der Potentialwerte an den benachbarten Adsorptionsplätzen auf den “on-top”-Platz wirken; in (c) wechselwirkt ein Teilchen auf einem on-top-Platz hingegen überhaupt nicht.

Bei der Wechselwirkung von Sauerstoff-Atomen auf Ruthenium beispielsweise beträgt der Unterschied zwischen einem am Rand einer Sauerstoff-Insel befindlichen Teilchen und einem benachbarten Atom im Volumen der Insel etwa 40 meV, während die Amplitude der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung

bei ca. 600 meV liegt, d.h., $|V_G| = -V_G$ übertrifft die lokalen Schwankungen der Wechselwirkung um ein Vielfaches [vgl. Abb. 3.2 (a)]. Dann sind die Übergänge vom tieferliegenden und vom höherliegenden Adsorptionsniveau auf das top-Niveau beide aktiviert. Die zu überwindende Aktivierungsbarriere $\Delta_{j \rightarrow j \pm 1}$ für den Übergang eines Teilchens von einem Adsorptionsplatz j zu einem (in einem eindimensionalen Querschnitt) direkt benachbarten Adsorptionsplatz $j \pm 1$ stimmt hier mit der Barriere $\Delta_{j \rightarrow j \pm 1/2}$ für den Übergang auf den zwischen j und $j \pm 1$ befindlichen on-top-Platz ($j \pm 1/2$) überein und beträgt

$$\Delta_{j \rightarrow j \pm 1} = (U_{j \pm 1} - U_j)/2 - V_G,$$

$$\Delta_{j \rightarrow j \pm 1/2} = \Delta_{j \rightarrow j \pm 1}. \quad (3.2)$$

Dies gilt genau genommen dann, wenn $|U_{j \pm 1} - U_j| < 2|V_G|$.

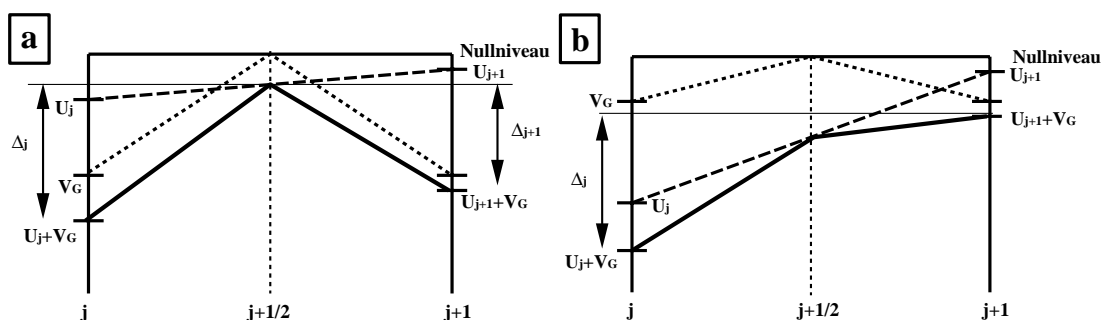


Abb. 3.2: Schematische Potentialdiagramme in linearer Interpolation für die in den Gleichungen (3.2) und (3.3) diskutierten Fälle. Die gepunkteten Linien entsprechen dem linear interpolierten Verlauf des Gitterpotentials, die gestrichelten Linien dem linearen Verlauf des Wechselwirkungspotentials und die durchgezogene Linie der Überlagerung dieser beiden Potentiale. In (a) übertrifft die Amplitude des Gitterpotentials die lokalen Schwankungen um ein Vielfaches, in (b) hingegen ist der Fall sehr starker Schwankungen des Wechselwirkungspotentials gezeigt.

Bei atomarem Sauerstoff auf Ruthenium ist die Wechselwirkung des Adsorbatatoms mit dem Substrat so stark, daß eine gemeinsame Wellenfunktion gebildet wird, d.h., der Sauerstoff liegt im chemisorbierten Zustand vor. Nun gibt es aber auch Oberflächen, auf denen das Adsorbat nur schwach über Van-der-Waals-Kräfte mit der Oberfläche wechselwirkt. Diesen Adsorptionszustand nennt man physisorbiert. Im Fall einer hinreichend starken lateralen Wechselwirkung gilt dann $|U_{j \pm 1} - U_j| > 2|V_G|$ [vgl. Abb. 3.2 (b)]. Nun ist nur noch der Übergang vom tiefer liegenden Wechselwirkungs-niveau in ein höher gelegenes Niveau aktiviert. Für die entsprechenden Barrieren gilt in diesem Fall

$$\begin{aligned}\Delta_{j \rightarrow j \pm 1} &= (U_{j \pm 1} - U_j) H(U_{j \pm 1} - U_j), \\ \Delta_{j \rightarrow j \pm 1/2} &= [(U_{j \pm 1} - U_j)/2 - V_G] H(U_{j \pm 1} - U_j).\end{aligned}\tag{3.3}$$

Hier ist die Stufenfunktion $H(z)$ definiert als $H(z) = 1$ für $z > 0$ und $H(z) = 0$ für $z < 0$. Die Aktivierungsbarrieren der in den Gleichungen (3.2) und (3.3) unterschiedenen Fälle können in den folgenden Ausdrücken für die Aktivierungsbarrieren eines Übergangs zu einem benachbarten on-top-Platz $\Delta_{j \rightarrow j \pm 1/2}$ bzw. Adsorptionsplatz $\Delta_{j \rightarrow j \pm 1}$ zusammengefaßt werden.

$$\begin{aligned}\Delta_{j \rightarrow j \pm 1} &= \{[U_{j \pm 1} - U_j]/2 - V_G\} \{H([U_{j \pm 1} - U_j]/2 - V_G) \\ &\quad - H([U_{j \pm 1} - U_j]/2 + V_G)\} \\ &\quad + (U_{j \pm 1} - U_j) H([U_{j \pm 1} - U_j]/2 - V_G) \\ &\quad \times H([U_{j \pm 1} - U_j]/2 + V_G), \\ \Delta_{j \rightarrow j \pm 1/2} &= \Delta_{j \rightarrow j \pm 1} - ([U_{j \pm 1} - U_j]/2 + V_G) H([U_{j \pm 1} - U_j]/2 - V_G) \\ &\quad \times H([U_{j \pm 1} - U_j]/2 + V_G).\end{aligned}\tag{3.4}$$

Es sei angemerkt, das hier die Fallunterscheidung von der Größe der lokalen Schwankungen und nicht von der Wechselwirkung selbst abhängt.

Theoretisch ist auch folgende Situation denkbar: Ein Teilchen auf einem Adsorptionsplatz interagiert mit benachbarten Teilchen indirekt aufgrund der Nichtlokalität des gemeinsam mit dem Substrat gebildeten Oberflächenzustands (z.B. Überlappung benachbarter Wellenfunktionen). Befindet sich das Teilchen hingegen auf einem on-top-Platz, so wird seine Bindung zum Substrat schwächer sein als auf dem Adsorptionsplatz. Es wäre möglich, daß sein Oberflächenzustand überhaupt nicht mit den Zuständen der in tiefer liegenden Niveaus gebundenen Nachbarn überlappt. Das Teilchen auf dem on-top-Platz wäre somit wechselwirkungsfrei. Die entsprechende lineare Näherung für das zwischen zwei benachbarten Adsorptionsplätzen liegende laterale Wechselwirkungspotential zeigt Abb. 3.1 (c). Da per Definitionem die Energieniveaus der Adsorptionsplätze unterhalb der on-top-Niveaus liegen

müssen, ergibt sich für die Aktivierungsbarrieren des Hüpfprozesses

$$\begin{aligned}\Delta_{j \rightarrow j \pm 1} &= -V_G - U_j, \\ \Delta_{j \rightarrow j \pm 1/2} &= \Delta_{j \rightarrow j \pm 1}.\end{aligned}\tag{3.5}$$

Für diesen Fall zeigt Abb. 3.3 die entsprechende energetische Anordnung der Energieniveaus von Adsorptions- und on-top-Plätzen.

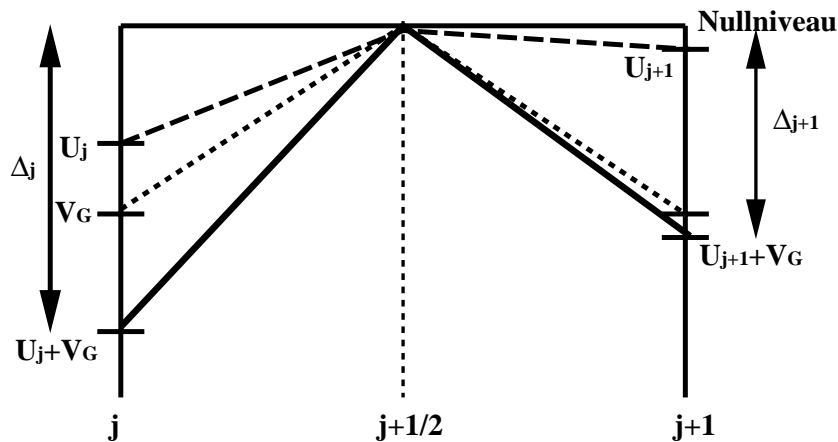


Abb. 3.3: Schematisches Potentialdiagramm in linearer Interpolation für den in Gleichung (3.5) diskutierten Fall, in dem der on-top-Platz wechselwirkungsfrei ist. Die Bezeichnungen wurden wie in Abb. 3.2 gewählt.

Wir haben in diesem Abschnitt bei der mikroskopische Modellierung des Hüpfprozesses drei physikalische Grenzfälle unterschieden [vgl. Gl. (3.2), (3.3) und (3.5)]. Die Herleitung der mesoskopischen Entwicklungsgleichung in Kapitel 3.3 wird ergeben, daß die beiden in Abb. 3.2 unterschiedenen Situationen in der dort hergeleiteten mesoskopischen Näherung übereinstimmen. Hingegen kann der Grenzfall, bei dem ein Teilchen auf einem on-top-Platz mit den direkt benachbarten Adsorptionsplätzen wie das arithmetische Mittel aus deren Potentialen interagiert [Gl. (3.4)], auch im mesoskopischen Limes von dem Grenzfall unterschieden werden, in dem es auf einem on-top-Platz überhaupt nicht lateral wechselwirkt [Gl. (3.5)]. Abschließend sei bemerkt, daß die Aktivierungsbarrieren für den Hüpfprozeß im allgemeinen auf kompliziertere Art und Weise von dem Potential der lateralen Wechselwirkungen abhängen können als hier betrachtet. Es ist beispielsweise denkbar, daß ein auf einem on-top-Platz befindlicher Partikel zwar mit umliegenden Teilchen wechselwirkt, diese Interaktion jedoch wesentlich schwächer ist als für ein Teilchen auf einem direkt daneben liegenden Adsorptionsplatz.

3.2.2 Übergangswahrscheinlichkeiten

Die stochastische Dynamik eines Adsorbats auf katalytischen Einkristalloberflächen in einem offenen Reaktor ist im wesentlichen durch die Prozesse der Adsorption, Desorption, Reaktion mit anderen Partikeln und die Bewegung zu benachbarten Plätzen gekennzeichnet. In diesem Abschnitt wollen wir die mikroskopischen Übergangsraten für diese Einzelprozesse unter den einfachsten Bedingungen herleiten und kompliziertere Situationen diskutieren.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen aus der Gasphase auf einem bestimmten Adsorptionsplatz der Oberfläche adsorbiert, setzt sich multiplikativ zusammen aus der Auftreffwahrscheinlichkeit eines freien Teilchens auf dem Platz, der Wahrscheinlichkeit, daß der getroffene Adsorptionsplatz leer ist und der Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen beim Aufprall auf die Oberfläche nicht reflektiert wird, d.h., die Aktivierungsbarriere für eine Bindung mit dem Substrat überwindet. Unter einfachsten Annahmen ist die Ratenkonstante der Adsorption w^a bzw. die Wahrscheinlichkeit für die erfolgreiche Adsorption eines Moleküls aus der Gasphase auf einem leeren Gitterplatz, gegeben als $w^a = k_a p$, wobei k_a und p das Produkt von Auftreffraten und Haftkoeffizienten bzw. den (konstanten) Partialdruck der betrachteten Spezies bezeichnen. Die Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen aus der Gasphase, beim Auftreffen auf die Oberfläche die für eine erfolgreiche Adsorption benötigte Anzahl von freien Plätzen vorzufinden, hängt von mehreren Faktoren ab. Die Chemisorption eines Moleküls kann je nach Reaktorbedingungen molekular oder dissoziativ ablaufen, d.h., erster oder zweiter Ordnung bezüglich der Anzahl freier Adsorptionsplätze sein. Außerdem können die auftreffenden Teilchen vor ihrer Chemisorption physisorbierte „Precursor“-Zustände einnehmen [116, 117], so daß sie verschiedene Adsorptionsplätze ausprobieren können, bevor sie wieder in die Gasphase zurückkehren. Die im Precursor-Zustand befindlichen Teilchen können wiederum anisotrop durch bereits chemisorbierte Teilchen beeinflusst werden [59]. Wir wollen uns in den im folgenden konstruierten Modellen auf den einfachsten Fall direkter molekularer Chemisorption konzentrieren. Für die Adsorptionsrate $\tilde{w}^a(\mathbf{r})$ an einem am Ort \mathbf{r} befindlichen Adsorptionsplatz gilt in linearer Näherung

$$\tilde{w}^a(\mathbf{r}) = k_a p (1 - n(\mathbf{r})). \quad (3.6)$$

Bei endlicher Temperatur können adsorbierte Teilchen aufgrund thermischer Fluktuationen desorbieren. Dabei muß das Teilchen zum einen die laterale Wechselwirkung und zum anderen die Bindung an die Oberfläche überwinden, die Desorption ist demnach aktiviert. Nach dem Arrhenius-Ansatz lautet die Ratenkonstante für die Desorption erster Ordnung [118]

$$w^d(\mathbf{r}) = k_{d,0} \exp[U(\mathbf{r})/k_B T]. \quad (3.7)$$

Hierbei bezeichnet $k_{d,0}$ die Desorptionsrate für ein Molekül, das einen isolierten Adsorptionsplatz besetzt, $U(\mathbf{r})$ ist das in Gleichung (3.1) eingeführte laterale Wechselwirkungspotential, T die Temperatur und k_B die Boltzmann-Konstante. Die Desorption kann ein Prozeß erster oder zweiter Ordnung bezüglich der Anzahl adsorbierter Teilchen sein. Für die Desorptionsrate eines Prozesses erster Ordnung gilt in linearer Näherung

$$\tilde{w}^d(\mathbf{r}) = k_{d,0} \exp[U(\mathbf{r})/k_B T] n(\mathbf{r}). \quad (3.8)$$

Neben thermischer gibt es auch photoinduzierte Desorption. Betrachtet man beispielsweise den Einfall von Photonen auf die Metalloberfläche, die im Vergleich zur Desorptionsbarriere und somit insbesondere zu den auf ein adsorbiertes Molekül wirkenden lateralen Wechselwirkungen auf einem viel höheren Energieniveau liegen, so kann das Molekül die für die Ablösung von der Oberfläche notwendige Energie durch Stöße mit den einfallenden Lichtteilchen aufnehmen. Die Desorption ist deshalb nicht mehr aktiviert, die Ratenkonstante hängt nur noch von der Intensität des Photonenflusses ab. Für die Desorptionsrate gilt dann in linearer Näherung

$$\tilde{w}^d(\mathbf{r}) = k_{d,photo} n(\mathbf{r}). \quad (3.9)$$

Dabei ist $k_{d,photo}$ proportional zur Intensität der einfallenden Photonen.

Ein adsorbiertes Teilchen kann auch auf verschiedene Arten Reaktionen mit anderen Teilchen eingehen, die entweder gleichartig sein können oder einer anderen Spezies angehören. Diese Reaktionen sind typischerweise zweiter Ordnung. Unter bestimmten Bedingungen lassen sich diese jedoch näherungsweise durch Reaktionen erster Ordnung beschreiben. Gehen die Teilchen Reaktionen mit nur sehr schwach physisorbierten Partikeln einer anderen Spezies ein, so läßt sich die Reaktion näherungsweise durch den Eley-Rideal-Mechanismus beschreiben, bei dem das zweite Teilchen direkt aus der Gasphase kommend reagiert. Dieser Mechanismus läßt sich näherungsweise durch eine monomolekulare Reaktion der chemisorbierten Spezies mit einer Ratenkonstante proportional zum Partialdruck der zweiten Spezies beschreiben. Ähnliches gilt für den Fall einer Reaktion mit einer zweiten adsorbierten Spezies, die andere Adsorptionsplätze als die betrachtete Spezies besetzt und auf der Oberfläche im Überfluß vorhanden ist. Die Rate der entsprechenden monomolekularen Reaktion ist in

diesem Fall proportional zur nahezu konstanten Bedeckung der zweiten Spezies. Wie bei der Desorption ist die spezielle Form der Aktivierung der Reaktion durch die lateralen Wechselwirkungen (unter anderem) abhängig von der kinetischen Energie der Teilchen der zweiten Spezies. Übersteigt diese Energie die Aktivierungsbarriere für die Reaktion, so gilt in Analogie zu Gleichung (3.9)

$$\tilde{w}^r(\mathbf{r}) = k_r n(\mathbf{r}). \quad (3.10)$$

Typischerweise reicht die kinetische Energie des zweiten Teilchens nicht aus, das erste Teilchen über die Aktivierungsbarriere für die Reaktion zu heben. Im allgemeinen Fall hängt diese Barriere von der lateralen Wechselwirkung ab. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen vom Adsorptionsplatz \mathbf{r} aus eine „monomolekulare“ Reaktion eingeht, beträgt in diesem Fall

$$\tilde{w}^r(\mathbf{r}) = k_r \varphi(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}), \quad (3.11)$$

wobei k_r wechselwirkungsunabhängige Beiträge zur Übergangswahrscheinlichkeit zusammenfaßt. Für den Fall, daß die reagierenden Teilchen das zwischen ihnen befindliche top-Niveau erreichen müssen, um miteinander zu reagieren, ist $\varphi(\mathbf{r})$ (für eine lineare Kette) als Kontinuumsliches von $\varphi_j \equiv \exp(-\Delta_{j \rightarrow j+1/2}/k_B T) + \exp(-\Delta_{j \rightarrow j-1/2}/k_B T)$ gegeben. Allgemein eignet sich der Ansatz $\varphi(r) = \exp(\gamma U(\mathbf{r})/k_B T)$, wobei der Faktor $\gamma \in [0, 1]$ den Einfluß der lateralen Wechselwirkung auf die Aktivierungsbarriere der Reaktion bezeichnet und neben der kinetischen Energie der zweiten Spezies von Übergangszuständen abhängt, die bei der Reaktion auftreten [119, 120, 121, 122].

Die CO-Oxidation auf verschiedenen Einkristalloberflächen, wie z.B. Platin, ist das prominenteste Beispiel für eine musterbildende Oberflächenreaktion [28, 46, 36]. Hier reagieren zwei verschiedene Spezies miteinander. Verallgemeinert gilt für den Fall einer bimolekularen Reaktion, an der Teilchen der Sorten U und V beteiligt sind, das Reaktionsschema $U + V \rightarrow 2*$, wobei $*$ einem freien Adsorptionsplatz entspricht. Mit der Modellierung einer solchen Reaktion werden wir uns genauer in Kapitel 6 auseinandersetzen. Hierbei muß man unter anderem berücksichtigen, welche Adsorptionsplätze von beiden Sorten benutzt werden. Prinzipiell können U und V verschiedene oder gleiche Adsorptionsplätze benutzen. Es gibt auch Reaktionen mit asymmetrischer Inhibierung, d.h., U kann auf Adsorptionsplätzen von V adsorbieren, aber nicht umgekehrt.

Bei endlicher Temperatur der Oberfläche kann ein Molekül von einem Adsorptionsplatz \mathbf{r} zu einem benachbarten Platz \mathbf{r}_1 hüpfen. Die Wahrscheinlichkeit für einen Hüpfprozeß von \mathbf{r} nach \mathbf{r}_1 ist allgemein gegeben durch

$$\tilde{w}(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}_1) = w(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}) [1 - n(\mathbf{r}_1)], \quad (3.12)$$

wobei die entsprechende Ratenkonstante (nach Arrhenius) wie folgt angesetzt werden kann

$$w(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}_1) = \nu_0 \exp[-\Delta_{r \rightarrow r_1}/k_B T]. \quad (3.13)$$

Hierbei entspricht $\Delta_{r \rightarrow r_1}$ dem jeweiligen Kontinuumslimites der vom Wechselwirkungspotential abhängigen Beiträge zu den in den Gleichungen (3.2), (3.3) und (3.5) unterschiedenen Fällen für die Aktivierungsbarrieren, ν_0 bezeichnet die (mikroskopische) Hüpftrate in Abwesenheit von lateralen Wechselwirkungen.

3.2.3 Mikroskopische Mastergleichung

Berücksichtigt man nun alle im vorigen Paragraphen dargestellten Einzelprozesse, für deren Modellierung wir jeweils Markov-Eigenschaften (Gedächtnislosigkeit) und wechselseitige Unabhängigkeit vorausgesetzt haben, so läßt sich eine Mastergleichung für die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\{n(\mathbf{r})\}, t)$ der verschiedenen Oberflächenzustände erstellen, die durch das Ensemble der Besetzungszahlen aller Adsorptionsplätze zum Zeitpunkt t eindeutig bestimmt ist. Betrachtet man eine Spezies und geht man von einer Desorption nach Gl. (3.8) und einer monomolekularen Reaktion nach Gl. (3.10) aus, so hat sie die Form

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dt} = & \sum_{\mathbf{r}} k_{aP} \{n(\mathbf{r})P(/n(\mathbf{r}) - 1/) - (1 - n(\mathbf{r})) P\} \\ & + \sum_{\mathbf{r}} k_{d,0} \exp\left(\frac{1}{k_B T} \sum_{\mathbf{r}_1} u(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_1)\right) \\ & \times \{[1 - n(\mathbf{r})] P(/n(\mathbf{r}) + 1/) - n(\mathbf{r})P\} \\ & + \sum_{\mathbf{r}} k_r \{[1 - n(\mathbf{r})] P(/n(\mathbf{r}) + 1/) - n(\mathbf{r})P\} \\ & + \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}_1} w(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}_1) \{n(\mathbf{r})[1 - n(\mathbf{r}_1)] P(/n(\mathbf{r}) - 1, n(\mathbf{r}_1) + 1/) \\ & - [1 - n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}_1) P\}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Die Summation über \mathbf{r}_1 umfaßt dabei nur Adsorptionsplätze, die nächste Nachbarn des Adsorptionsplatzes \mathbf{r} sind, $w(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}_1)$ ist durch Gl. (3.13) gegeben. In Gl. (3.14) wurden die Abkürzungen $P(/n(\mathbf{r}) \pm 1/)$ verwendet, die die Verteilungen für ein Ensemble von Besetzungszahlen bezeichnen, das sich von dem Ensemble der Verteilung P nur am Ort \mathbf{r} unterscheidet, wobei die Besetzungszahl $n(\mathbf{r})$ um Eins erhöht bzw. erniedrigt ist.

3.3 Herleitung der mesoskopischen Theorie

Da die mikroskopische Mastergleichung (3.14) kompliziert ist und Realisierungen des entsprechenden stochastischen Prozesses im allgemeinen nur durch direkte Monte-Carlo-Simulationen erhalten werden können, ist es wünschenswert, leichter zugängliche Näherungen zu entwickeln. Ziel des folgenden Abschnitts ist, eine genäherte Beschreibung der mikroskopischen Dynamik zu entwickeln, die auf kontinuierlichen Variablen basiert, jedoch den Einfluß von Fluktuationen mitberücksichtigt.

Hierbei wird die mikroskopische Dynamik lokal gemittelt, d.h., einem sogenannten „Coarse Graining“ unterzogen. Ist die charakteristische Längenskala der Mittelung hinreichend klein gegenüber der kleinsten, die Dynamik (bzw. die daraus resultierenden Muster) charakterisierenden Länge, so ist die Annahme perfekter diffusiver Durchmischung innerhalb eines Mittelungsbereichs gerechtfertigt. Die mikroskopische Dynamik kann also durch eine Mastergleichung für die gemittelte Bedeckung, d.h., den relativen Anteil der besetzten Adsorptionsplätze in einer Mittelungsbox, beschrieben werden. Andererseits wird die Länge eines Mittelungsbereichs hinreichend groß im Vergleich zur mikroskopischen Skala gewählt, die durch die Größe eines Adsorptionsplatzes gegeben ist. Dies erlaubt, die Mastergleichung durch eine Fokker-Planck-Gleichung anzunähern. Da die Variation der lokalen Bedeckung auf der Skala der Mittelung sehr klein ist, gestattet dies die Einführung kontinuierlicher räumlicher Koordinaten. Die resultierende funktionale Fokker-Planck-Gleichung für die Bedeckung kann dann als eine stochastische partielle Differentialgleichung geschrieben werden, deren Integration eine kontinuierliche Beschreibung der Dynamik unter Berücksichtigung von Fluktuationen liefert. Da in typischen rastertunnelmikroskopischen Experimenten der Wechselwirkungsradius nur einige (mikroskopische) Gitterlängen beträgt, ist deren Beschreibung durch den mesoskopischen Ansatz nicht vollauf gerechtfertigt. Dennoch kann dieser Ansatz eine qualitative Interpretation der experimentellen Daten bereitstellen, und im Vergleich zu den eigentlich benötigten Monte-Carlo-Simulationen ist er dem physikalischen Verständnis leichter zugänglich. Außerdem liefert er eine exakte Beschreibung langreichweitiger lateraler Wechselwirkungen, die beispielsweise

durch elastische Deformationen im Substrat induziert werden können.

3.3.1 „Coarse Graining“ der mikroskopischen Mastergleichung

Die Herleitung einer Fokker-Planck-Gleichung mittels „Coarse Graining“ basiert darauf, daß über viele voneinander unabhängige Einzelprozesse gemittelt wird. Die lokale Bedeckung in einem Mittelungsbereich ändert sich aufgrund eines in der Box stattfindenden Einzelprozesses kaum, wenn die Anzahl der Adsorptionsplätze in der Box hinreichend groß ist. Der vorher durch diskrete Übergänge in den Besetzungszahlen der Adsorptionsplätze charakterisierte Zufallsprozeß nähert sich somit einem kontinuierlichen stochastischen Prozeß an, bei dem die Wahrscheinlichkeit, daß zwei durch ein Zeitintervall Δt getrennte Zustände verschieden sind, im Limes $\Delta t \rightarrow 0$ schneller gegen Null geht als Δt selbst. Es läßt sich zeigen, daß diese Eigenschaft dem Übergang zu einer Gauß-förmigen Wahrscheinlichkeitsverteilung gemäß dem zentralen Grenzwertsatz entspricht [12, 97]. Dies bedeutet wiederum, daß die als Kramer-Moyal-Entwicklung bekannte Taylor-Reihenentwicklung der (die lokal gemittelte Dynamik beschreibenden) Mastergleichung bezüglich der inversen Anzahl von Adsorptionsplätzen in einer Box nach dem Term zweiter Ordnung abbricht [123, 124].

Nun werden wir explizit die erwähnte Mittelung der lokalen Dynamik durchführen. Der Einfachheit halber werden wir die Dynamik einer einzelnen Spezies auf einer eindimensionalen Kette betrachten. Die erhaltenen Resultate lassen sich jedoch leicht auf ein zweidimensionales System übertragen. Ferner werden wir hier eine nicht aktivierte monomolekulare Reaktion [vgl. Gl. (3.10)] und aktivierte Desorption [gemäß Gl. (3.8)] betrachten. Wir teilen das aus Adsorptionsplätzen bestehende Gitter in m Boxen der Länge l_B ein, die jeweils eine große Anzahl N_{max} von Adsorptionsplätzen enthalten. Andererseits nehmen wir an, daß l_B wesentlich kleiner als die kleinste für die makroskopische Musterbildung relevante Längenskala ist, so daß in jeder Box vollständige diffusive Durchmischung angenommen werden kann. Die Gesamtwahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit für den Fall, daß ein Teilchen in der j -ten Box, die n_j Adsorbatmoleküle enthält, adsorbiert, desorbiert oder reagiert, hängt entsprechend (in erster Näherung) von der Anzahl der unbesetzten bzw. besetzten Adsorptionsplätze ab. Die Übergangswahrscheinlichkeiten für einen Adsorptions-, Desorptions- oder Reaktionsprozeß in einer Box j sind somit in linearer Näherung gegeben durch

$$\tilde{w}^a(n_j) = w^a(N_{max} - n_j),$$

$$\begin{aligned}\tilde{w}^d(n_j) &= w_j^d n_j, \\ \tilde{w}^r(n_j) &= w^r n_j,\end{aligned}\tag{3.15}$$

wobei die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten für einen einzelnen Adsorptionsplatz wie in Kapitel 3.2.2 gegeben sind durch

$$\begin{aligned}w^a &= k_a p, \\ w_j^d &= k_{d,0} \exp(U_j/k_B T), \\ w^r &= k_r.\end{aligned}\tag{3.16}$$

Für die Bedeutung der Parameter sei auf Kapitel 3.2.2 verwiesen. Wir nehmen an, daß das laterale Wechselwirkungspotential $U(r)$ sich innerhalb einer Box j nicht signifikant ändert und deswegen durch einen Wert U_j charakterisiert ist.

Die horizontale Bewegung adsorbierter Teilchen wird durch einen stochastischen Hüpfprozeß entlang der Kette von Boxen beschrieben. Während dieser Prozeß bei alleiniger Gegenwart von Diffusion isotrop ist, wird er bei Gegenwart eines Potentials anisotrop, d.h., die Übergangsraten eines Teilchens zu den links und rechts benachbarten Plätzen stimmen nicht mehr überein. Schematisch kann der Wahrscheinlichkeitsfluß wie folgt dargestellt werden

$$\begin{aligned}[j-1] &\xrightarrow{\tilde{w}_{j-1}^+} [j] \xrightarrow{\tilde{w}_j^+} [j+1], \\ [j-1] &\xleftarrow{\tilde{w}_j^-} [j] \xleftarrow{\tilde{w}_{j+1}^-} [j+1].\end{aligned}\tag{3.17}$$

Unter der Annahme vollständiger diffusiver Durchmischung einer Box sind die Wahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit \tilde{w}_j^\pm für einen Übergang zu benachbarten Boxen proportional zur Anzahl n_j der adsorbierten Teilchen in der Ursprungsbox und dem Anteil leerer Plätze $1 - n_{j\pm 1}/N_{\max}$ in der Zielbox. Deshalb gilt

$$\tilde{w}_j^\pm = w_j^\pm \left(1 - \frac{n_{j\pm 1}}{N_{\max}}\right) n_j.\tag{3.18}$$

Hierbei sind die Hüpfraten w_j^\pm für ein einzelnes Teilchen auf einen freien Platz

einer direkt benachbarten Box entsprechend der jeweiligen mikroskopischen Modellierung der lateralen Wechselwirkung durch eine Kombination aus Gl. (3.13) und einer der Gleichungen (3.2), (3.3) oder (3.5) aus Kapitel 3.2.1 gegeben, wobei die dort verwendete mikroskopische Hüpftrate zwischen Gitterplätzen ν_0 durch die entsprechende mesoskopische Hüpftrate für Boxen ν zu ersetzen ist.

Somit erhalten wir die Mastergleichung für die mehrdimensionale Verteilung $p(\{n_1, \dots, n_m\}, t)$, die die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, n_1, \dots, n_m Teilchen in den jeweils an den Orten x_1, \dots, x_m befindlichen Boxen zum Zeitpunkt t anzutreffen

$$\begin{aligned}
\frac{\partial p}{\partial t} &= w^a \sum_j \left[(N_{\max} - n_j + 1) \tilde{p}_j^- - (N_{\max} - n_j) p(\{n_j\}, t) \right] \\
&+ \sum_j w_j^d \left[(n_j + 1) \tilde{p}_j^+ - n_j p(\{n_j\}, t) \right] \\
&+ \sum_j w^r \left[(n_j + 1) \tilde{p}_j^+ - n_j p(\{n_j\}, t) \right] \\
&+ \sum_j \left[w_{j-1}^+ (n_{j-1} + 1) p_{j-1}^+ + w_{j+1}^- (n_{j+1} + 1) p_{j+1}^- \right] \left(1 - \frac{n_j - 1}{N_{\max}} \right) \\
&- \sum_j \left[w_j^+ \left(1 - \frac{n_{j+1}}{N_{\max}} \right) + w_j^- \left(1 - \frac{n_{j-1}}{N_{\max}} \right) \right] n_j p(\{n_j\}, t). \quad (3.19)
\end{aligned}$$

Hier und im folgenden laufen die Summationen über j von 1 bis m . Ferner haben wir die folgenden Abkürzungen verwendet

$$\begin{aligned}
\tilde{p}_j^- &= p(\{n_1, \dots, n_j - 1, \dots, n_m\}, t), \\
\tilde{p}_j^+ &= p(\{n_1, \dots, n_j + 1, \dots, n_m\}, t), \\
p_j^- &= p(\{n_1, \dots, n_{j-1} - 1, n_j + 1, \dots, n_m\}, t), \\
p_j^+ &= p(\{n_1, \dots, n_j + 1, n_{j+1} - 1, \dots, n_m\}, t).
\end{aligned} \quad (3.20)$$

Verschiebt man den Summationsindex j in der vierten Summe von Gl. (3.19), und zerlegt man den Hüpfprozeß in symmetrische und asymmetrische Anteile durch die Transformationen

$$\sigma_j = (w_j^+ + w_j^-)/2,$$

$$\gamma_j = (w_j^+ - w_j^-)/2, \quad (3.21)$$

so kann die Mastergleichung (3.19) wie folgt geschrieben werden

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial t} &= w^a \sum_j [(N_{\max} - n_j + 1) \tilde{p}_j^- - (N_{\max} - n_j) p(\{n_j\}, t)] \\ &+ \sum_j w_j^d [(n_j + 1) \tilde{p}_j^+ - n_j p(\{n_j\}, t)] \\ &+ \sum_j w^r [(n_j + 1) \tilde{p}_j^+ - n_j p(\{n_j\}, t)] \\ &+ \sum_j \sigma_j (n_j + 1) \left\{ \left(1 - \frac{n_{j+1} - 1}{N_{\max}}\right) p_j^+ + \left(1 - \frac{n_{j-1} - 1}{N_{\max}}\right) p_j^- \right\} \\ &- \sum_j \sigma_j n_j \left(2 - \frac{n_{j+1} + n_{j-1}}{N_{\max}}\right) p(\{n_j\}, t) \\ &+ \sum_j \gamma_j (n_j + 1) \left\{ \left(1 - \frac{n_{j+1} - 1}{N_{\max}}\right) p_j^+ - \left(1 - \frac{n_{j-1} - 1}{N_{\max}}\right) p_j^- \right\} \\ &+ \sum_j \gamma_j n_j \left(\frac{n_{j+1} - n_{j-1}}{N_{\max}}\right) p(\{n_j\}, t). \end{aligned} \quad (3.22)$$

3.3.2 Herleitung der mesoskopischen Entwicklungsgleichung

Nun verwenden wir die ursprüngliche Annahme unserer Herleitung, daß viele Adsorptionsplätze in einem Mittelungsbereich vorhanden sein sollen, d.h., es gilt $N_{\max} \gg 1$. Definieren wir die lokalen Bedeckungen $c_j = n_j/N_{\max}$ und berücksichtigen, daß sich die Bedeckung aufgrund eines Prozesses, der ein einzelnes Teilchen betrifft, kaum ändert, so können wir näherungsweise schreiben

$$\begin{aligned} \tilde{p}_j^\pm &\approx P \pm N_{\max}^{-1} \frac{\partial P}{\partial c_j} + \frac{1}{2} N_{\max}^{-2} \frac{\partial^2 P}{\partial c_j^2}, \\ p_j^\pm &\approx P + N_{\max}^{-1} \left\{ \frac{\partial P}{\partial c_j} - \frac{\partial P}{\partial c_{j\pm 1}} \right\} \end{aligned}$$

$$+N_{\max}^{-2} \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial c_j^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial c_{j\pm 1}^2} - \frac{\partial^2 P}{\partial c_j \partial c_{j\pm 1}} \right\}, \quad (3.23)$$

wobei P als Abkürzung für die Verteilungsfunktion $P(\{c_j\}, t)$ steht. Substituiert man diese Näherungen in Gl. (3.22) und berücksichtigt Terme bis zur Ordnung $1/N_{\max}$, so erhält man eine multidimensionale Fokker-Planck-Gleichung für die gemeinsame Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\{c_j\}, t)$. Diese Gleichung hat die Form

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial t} = & - \sum_j \frac{\partial}{\partial c_j} [w^a (1 - c_j) P] + \frac{1}{2N_{\max}} \sum_j \frac{\partial^2}{\partial c_j^2} [w^a (1 - c_j) P] \\ & - \sum_j \frac{\partial}{\partial c_j} [-w_j^d c_j P] + \frac{1}{2N_{\max}} \sum_j \frac{\partial^2}{\partial c_j^2} [w_j^d c_j P] \\ & - \sum_j \frac{\partial}{\partial c_j} [-w^r c_j P] + \frac{1}{2N_{\max}} \sum_j \frac{\partial^2}{\partial c_j^2} [w^r c_j P] \\ & - \sum_j \frac{\partial}{\partial c_j} [(\sigma_{j+1} c_{j+1} + \sigma_{j-1} c_{j-1} - 2\sigma_j c_j) (1 - c_j) P] \\ & - \sum_j \frac{\partial}{\partial c_j} [(c_{j+1} + c_{j-1} - 2c_j) \sigma_j c_j P] \\ & + \frac{1}{2N_{\max}} \sum_j \frac{\partial^2}{\partial c_j^2} [\{(\sigma_{j+1} c_{j+1} + \sigma_{j-1} c_{j-1} - 2\sigma_j c_j) (1 - c_j) \\ & - (c_{j+1} + c_{j-1} - 2c_j) \sigma_j c_j\} P] \\ & - \frac{1}{N_{\max}} \sum_j \frac{\partial}{\partial c_j} \left\{ \frac{\partial}{\partial c_{j+1}} (1 - c_{j+1}) + \frac{\partial}{\partial c_{j-1}} (1 - c_{j-1}) \right. \\ & \left. - 2 \frac{\partial}{\partial c_j} (1 - c_j) \right\} \times [\sigma_j c_j P] \\ & - \sum_j \frac{\partial}{\partial c_j} [\{\gamma_j c_j (c_{j+1} - c_{j-1}) + (c_j - 1) (\gamma_{j+1} c_{j+1} - \gamma_{j-1} c_{j-1})\} P] \\ & - \frac{1}{2N_{\max}} \sum_j \frac{\partial^2}{\partial c_j^2} [\{\gamma_j c_j (c_{j+1} - c_{j-1}) \\ & - (\gamma_{j+1} c_{j+1} - \gamma_{j-1} c_{j-1}) (c_j - 1)\} P] \end{aligned}$$

$$-\frac{1}{N_{\max}} \sum_j \frac{\partial}{\partial c_j} \left\{ \frac{\partial}{\partial c_{j+1}} (1 - c_{j+1}) - \frac{\partial}{\partial c_{j-1}} (1 - c_{j-1}) \right\} [\gamma_j c_j P]. \quad (3.24)$$

Wie bereits bemerkt, ist hier die Größe einer einzelnen Box l_B klein im Vergleich zur kleinsten charakteristischen Längenskala der betrachteten Muster. Die Bedeckungen c_j variieren deshalb nur sehr gering zwischen benachbarten Boxen, so daß sie als Werte einer bestimmten glatten Bedeckung $c(x)$ an diskreten Koordinatenpunkten interpretiert werden können. Im Kontinuumslimites können wir somit Gl. (3.24) für die glatte Bedeckungsvariable $c(x)$ schreiben. Durch die Transformation zu kontinuierlichen Variablen wird die mehrdimensionale Verteilungsfunktion $P(\{c_j\}, t)$ zu einem Funktional $P([c(x)], t)$, welches der Wahrscheinlichkeitsdichte für verschiedene Realisierungen des stochastischen Feldes $c(x)$ entspricht. Aufgrund dieser Überlegungen läßt sich die Entwicklungsgleichung dieses Funktionals wie folgt ausdrücken

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial t} = & - \int dx \frac{\delta}{\delta c(x)} \left\{ \left[w^a (1 - c) - w^d c - w^r c - 2l_B \frac{\partial(\gamma c (1 - c))}{\partial x} \right] P \right\} \\ & - l_B^2 \int dx \frac{\delta}{\delta c(x)} \left\{ \left[(1 - c) \frac{\partial^2(\sigma c)}{\partial x^2} + \sigma c \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right] P \right\} \\ & + \frac{1}{2\mu} \int dx \frac{\delta^2}{\delta c(x)^2} \left\{ [w^a (1 - c) + w^r c + w^d c] P \right\} \\ & + \frac{l_B^2}{2\mu} \int dx \frac{\delta^2}{\delta c(x)^2} \left\{ \left[(1 - c) \frac{\partial^2(\sigma c)}{\partial x^2} - \sigma c \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right] P \right\} \\ & + \frac{l_B}{2\mu} \int dx \frac{\delta^2}{\delta c(x)^2} \left\{ \left[2\gamma c \frac{\partial c}{\partial x} - 2(1 - c) \frac{\partial(\gamma c)}{\partial x} \right] P \right\} \\ & - \frac{l_B^2}{\mu} \int dx \frac{\delta}{\delta c(x)} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\delta}{\delta c(x)} (1 - c) \right) \{ \sigma c P \} \\ & - \frac{l_B}{\mu} \int dx \frac{\partial}{\partial x} \left(\left[\frac{\delta}{\delta c(x)} \right]^2 \right) \{ \gamma c (1 - c) P \}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Hier haben wir den neuen Parameter $\mu = N_{\max}/l_B$ eingeführt, der die Anzahl der Adsorptionsplätze pro Einheitsfläche bezeichnet. Die Größe eines Adsorptionsplatzes l_0 ist somit in einer Raumdimension gegeben durch $l_0 = \mu^{-1}$.

Die Koeffizienten σ und γ charakterisieren die symmetrischen bzw. asymmetrischen Anteile des lateralen Adsorbatflusses und sind im allgemeinen

(nichtlokal) von der Bedeckung abhängig. Sie ergeben sich aus dem Kontinuumslimes ($l_B/r_0 \rightarrow 0$) der entsprechenden mikroskopischen Übergangsraten. In diesem Limes ist die Definition der (makroskopischen) Diffusionskonstante D zu berücksichtigen, die sich aus der mesoskopischen Hüpftrate ν wie folgt ergibt

$$D = \lim_{l_B \rightarrow 0} (\nu l_B^2). \quad (3.26)$$

Nun wollen wir den Limes $l_B \rightarrow 0$ in Gl. (3.25) betrachten. Dazu definieren wir den folgenden Differentialoperator

$$\hat{A}(x) = \frac{\delta}{\delta c(x)} \quad (3.27)$$

und führen die allgemeinen Bezeichnungen

$$\sigma_0(x) \equiv \lim_{l_B \rightarrow 0} (\sigma(x) l_B^2) / D \quad (3.28)$$

und

$$\gamma_0(x) \equiv \lim_{l_B \rightarrow 0} (\gamma(x) l_B) / D \quad (3.29)$$

ein. Unter Verwendung der Gleichungen (3.26) bis (3.29) ergibt sich im Limes $l_B \rightarrow 0$ die folgende Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial t} = & - \int dx \hat{A}(x) \left[w^a(1-c) - w^d c - w^r c - D \frac{\partial}{\partial x} (2\gamma_0 c (1-c)) \right. \\ & \left. + D \frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma_0 \frac{\partial c}{\partial x} + c(1-c) \frac{\partial \sigma_0}{\partial x} \right) \right] P \\ & + \frac{1}{2\mu} \int dx \hat{A}^2(x) \left[w^a(1-c) + w^d c + w^r c + D(1-c) \frac{\partial^2(\sigma_0 c)}{\partial x^2} \right. \\ & \left. - D \sigma_0 c \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + 2D \gamma_0 c \frac{\partial c}{\partial x} - 2D(1-c) \frac{\partial}{\partial x} (\gamma_0 c) \right] P \\ & - \frac{D}{\mu} \int dx \left[\hat{A}(x) \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\hat{A}(x)(1-c)) \sigma_0 c + \frac{\partial}{\partial x} (\hat{A}^2(x)) \gamma_0 c (1-c) \right] P. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Um diese Gleichung in die Form einer funktionalen Fokker-Planck-Gleichung für das Wahrscheinlichkeitsfunktional P zu bringen, müssen wir zunächst noch einige Umformungen vornehmen. Dazu betrachten wir in Gl. (3.30) die Terme, die proportional zu μ^{-1} sind und von σ_0 abhängen, d.h.,

$$F_d = \frac{D}{2\mu} \int dx \left\{ \hat{A}^2(x) \left[(1-c) \frac{\partial^2(\sigma_0 c)}{\partial x^2} - \sigma_0 c \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right] - 2\hat{A}(x) \frac{\partial^2}{\partial x^2} [\hat{A}(x)(1-c)] \sigma_0 c \right\} P. \quad (3.31)$$

Mit Hilfe mehrfacher partieller Integration läßt sich dieser Ausdruck wie folgt umformen

$$\begin{aligned} F_d &= \frac{D}{\mu} \int dx \left\{ \hat{A}^2(x) \left[\frac{1}{2}(1-c) \frac{\partial^2(\sigma_0 c)}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \sigma_0 c \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right] \right. \\ &\quad \left. + 2\hat{A}(x) \frac{\partial \hat{A}(x)}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial x} \sigma_0 c - \hat{A}(x) \frac{\partial^2}{\partial x^2} [\hat{A}(x)] \sigma_0 (1-c) c \right\} P \\ &= \frac{D}{\mu} \int dx \left\{ \hat{A}^2(x) \left[\frac{1}{2} \frac{\partial^2(\sigma_0 c(1-c))}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma_0 c \frac{\partial c}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial \hat{A}^2(x)}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial x} \sigma_0 c \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [\hat{A}^2(x)] \sigma_0 (1-c) c + \left[\frac{\partial \hat{A}}{\partial x} \right]^2 \sigma_0 c(1-c) \right\} P \\ &= \frac{D}{\mu} \int dx \left(\frac{\partial \hat{A}}{\partial x} \right)^2 \sigma_0 c(1-c) P \\ &= \frac{D}{\mu} \int \int dx dy \frac{\partial \hat{A}(x)}{\partial x} \frac{\partial \hat{A}(y)}{\partial y} \sigma_0(x) c(x) (1-c(x)) \delta(x-y) P \\ &= \frac{1}{2\mu} \int \int dx dy \hat{A}(x) \hat{A}(y) \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} [2D \sigma_0(x) c(x) (1-c(x)) \delta(x-y)] P. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Als nächstes betrachten wir die Terme der Ordnung $O(\mu^{-1})$ in Gl. (3.30), die von γ_0 abhängig sind. Diese Terme heben sich auf:

$$F_u = \frac{D}{2\mu} \int dx \left\{ \hat{A}^2(x) \left[2\gamma_0(2c-1) \frac{\partial c}{\partial x} - 2c(1-c) \frac{\partial \gamma_0}{\partial x} \right] \right\}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{\partial}{\partial x} \left(\hat{A}^2(x) \right) \gamma_0 c(1-c) \frac{\partial U}{\partial x} \Big\} P \\
& = 0.
\end{aligned} \tag{3.33}$$

Setzt man nun die Gleichungen (3.32) und (3.33) in die ursprüngliche Gl. (3.30) ein, so ergibt sich die Fokker-Planck-Gleichung für das Funktional $P([c(x)], t)$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial P}{\partial t} = & - \int dx \frac{\delta}{\delta c(x)} \left\{ \left[w^a(1-c) - w^d(x)c - w^r c \right. \right. \\
& - D \frac{\partial}{\partial x} (2\gamma_0(x)c(1-c)) \\
& \left. \left. + D \frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma_0(x) \frac{\partial c}{\partial x} + c(1-c) \frac{\partial \sigma_0(x)}{\partial x} \right) \right] P \right\} \\
& + \frac{1}{2\mu} \int \int dx dy \frac{\delta^2}{\delta c(x) \delta c(y)} \left\{ \left[(w^a(1-c) + w^d(x)c + w^r c) \delta(x-y) \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} (2D\sigma_0(x)c(1-c)\delta(x-y)) \right] P \right\}.
\end{aligned} \tag{3.34}$$

Aus der Theorie stochastischer Prozesse ist bekannt [13, 97], daß eine Fokker-Planck-Gleichung ihre Entsprechung in einer stochastischen Differentialgleichung hat. Dabei muß eine bestimmte physikalische Interpretation gemäß Ito oder Stratonovich angenommen werden. Folgen wir der Ito-Interpretation, so erhalten wir die folgende stochastische partielle Differentialgleichung für das fluktuierende Feld $c(x, t)$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial c}{\partial t} = & w^a(1-c) - w^d(x)c - w^r c - D \frac{\partial}{\partial x} (2\gamma_0(x)c(1-c)) \\
& + D \frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma_0(x) \frac{\partial c}{\partial x} + c(1-c) \frac{\partial \sigma_0(x)}{\partial x} \right) \\
& + \mu^{-1/2} [w^a(1-c)]^{1/2} f_a(x, t) + \mu^{-1/2} [w^d(x)c]^{1/2} f_d(x, t) \\
& + \mu^{-1/2} [w^r c]^{1/2} f_r(x, t) + \mu^{-1/2} \frac{\partial}{\partial x} \left[(2D\sigma_0(x)c(1-c))^{1/2} f_{diff}(x, t) \right].
\end{aligned} \tag{3.35}$$

Hier ist $w^d(x) = k_{d,0} \exp(U(x)/k_B T)$ und die Fluktuationsterme $f_{ad}(x, t)$, $f_d(x, t)$, $f_r(x, t)$ und $f_{diff}(x, t)$ entsprechen voneinander unabhängigem weißem Rauschen der Intensität Eins.

Nun können wir die bisher allgemein gehaltenen Ausdrücke $\sigma_0(x)$ und $\gamma_0(x)$ konkret für die in den Gl. (3.2), (3.3) und (3.5) unterschiedenen mikroskopischen Situationen berechnen. Aus den Definitionen für σ_j und γ_j (vgl. Gl. (3.21)) erhalten wir für den im Zusammenhang mit Gl. (3.2) diskutierten Fall

$$\begin{aligned}\sigma(x) &= \frac{\nu}{2} \exp(U/2 k_B T) \left[2 \exp(-U/2 k_B T) + l_B^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \exp(-U/2 k_B T) \right], \\ \gamma(x) &= \nu l_B \exp(U/2 k_B T) \frac{\partial}{\partial x} \exp(-U/2 k_B T).\end{aligned}\quad (3.36)$$

Aus Gl. (3.3) ergibt sich entsprechend

$$\begin{aligned}\sigma(x) &= \frac{\nu}{2} \left[1 + \exp \left[-l_B \left| \frac{\partial U}{\partial x} \right| / k_B T \right] \right], \\ \gamma(x) &= -\frac{\nu}{2} \left[1 - \exp \left[-l_B \left| \frac{\partial U}{\partial x} \right| / k_B T \right] \right] \text{sign} \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right).\end{aligned}\quad (3.37)$$

Berechnet man nun $\sigma_0(x)$ und $\gamma_0(x)$ durch explizite Limesbildung [vgl. Gl. (3.28) und (3.29)], so stimmen sie für die Ausdrücke aus Gl. (3.36) und Gl. (3.37) überein. Unterliegen also die on-top-Plätze dem Einfluß der lateralen Wechselwirkung, wie in Abb. 3.2 gezeigt, so werden mikroskopisch verschiedene Situationen auf der mesoskopischen Ebene ununterscheidbar. Im Limes $l_B \rightarrow 0$ erhält man für diese Fälle

$$\sigma_0(x) = \lim_{l_B \rightarrow 0} (\nu l_B^2) / D = 1, \quad (3.38)$$

und

$$\gamma_0(x) = \lim_{l_B \rightarrow 0} \left(-\frac{\nu l_B^2}{2k_B T} \frac{\partial U}{\partial x} \right) / D = -\frac{1}{2k_B T} \frac{\partial U}{\partial x}. \quad (3.39)$$

Setzt man diese Ausdrücke nun in Gleichung (3.35) ein und verallgemeinert sie für ein zweidimensionales System, so ergibt sich die mesoskopische Entwicklungsgleichung

$$\begin{aligned}
\frac{\partial c}{\partial t} &= k_a p(1-c) - k_{d,0} \exp[U(\mathbf{r})/k_B T] c - k_r c \\
&+ \frac{D}{k_B T} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left\{ (1-c)c \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \right\} + D \frac{\partial^2 c}{\partial \mathbf{r}^2} \\
&+ \mu^{-1/2} [k_a p(1-c)]^{1/2} f_a(\mathbf{r}, t) + \mu^{-1/2} [k_r c]^{1/2} f_r(\mathbf{r}, t) \\
&+ \mu^{-1/2} [k_{d,0} c]^{1/2} \exp[U(\mathbf{r})/2k_B T] f_d(\mathbf{r}, t) \\
&+ \mu^{-1/2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left\{ [2Dc(1-c)]^{1/2} \mathbf{f}_{diff}(\mathbf{r}, t) \right\}. \tag{3.40}
\end{aligned}$$

Für das Wechselwirkungspotential $U(\mathbf{r}, t)$ gilt dabei entsprechend Gleichung (3.1) im Kontinuumsimes

$$U(\mathbf{r}) = \int u(\mathbf{r} - \mathbf{r}') c(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \tag{3.41}$$

Für die voneinander unabhängigen Rauschterme in Gleichung (3.40) gilt

$$\begin{aligned}
\langle f_a(\mathbf{r}, t) f_a(\mathbf{r}', t') \rangle &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'), \\
\langle f_d(\mathbf{r}, t) f_d(\mathbf{r}', t') \rangle &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'), \\
\langle f_r(\mathbf{r}, t) f_r(\mathbf{r}', t') \rangle &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'), \\
\langle f_{diff}^{(\alpha)}(\mathbf{r}, t) f_{diff}^{(\beta)}(\mathbf{r}', t') \rangle &= \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'), \quad \alpha, \beta = 1, 2. \tag{3.42}
\end{aligned}$$

Für den Fall, daß ein Teilchen auf einem on-top-Platz im Unterschied zu einem Partikel auf einem Adsorptionsplatz nicht mit seinen Nachbarn wechselwirkt, ergibt sich auch im mesoskopischen Limes ein anderes Modell als Gl. (3.40). Aus Gl. (3.5) erhält man

$$\begin{aligned}
\sigma(x) &= \nu \exp(U/k_B T), \\
\gamma(x) &= 0. \tag{3.43}
\end{aligned}$$

Wendet man den Limes $l_B \rightarrow 0$ an, so ergibt sich

$$\begin{aligned}\sigma_0(x) &= \exp(U/k_B T), \\ \gamma_0(x) &= 0.\end{aligned}\tag{3.44}$$

Folglich ist der Adsorbatfluß auch im mesoskopischen Grenzfall aktiviert. Im Gegensatz zu Gleichung (3.40) lautet die entsprechende stochastische partielle Differentialgleichung nun

$$\begin{aligned}\frac{\partial c}{\partial t} &= k_a p(1-c) - k_{d,0} \exp(U(\mathbf{r})/k_B T) c - k_r c \\ &+ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left\{ D \exp(U(\mathbf{r})/k_B T) \left[\frac{c(1-c)}{k_B T} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial c}{\partial \mathbf{r}} \right] \right\} \\ &+ \mu^{-1/2} [k_a p(1-c)]^{1/2} f_a(\mathbf{r}, t) + \mu^{-1/2} [k_r c]^{1/2} f_r(\mathbf{r}, t) \\ &+ \mu^{-1/2} [k_{d,0} c]^{1/2} \exp(U(\mathbf{r})/2k_B T) f_d(\mathbf{r}, t) \\ &+ \mu^{-1/2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left\{ [2Dc(1-c)]^{1/2} \exp(U(\mathbf{r})/2k_B T) \mathbf{f}_{diff}(\mathbf{r}, t) \right\}.\end{aligned}\tag{3.45}$$

Für die weißes Rauschen bezeichnenden Terme gilt wieder Gl. (3.42).

Wir haben somit aus den mikroskopischen Mastergleichungen (für ein ein-dimensionales System) entsprechende mesoskopische Entwicklungsgleichungen abgeleitet. Dabei wurden die Grenzfälle (3.40) und (3.45) unterschieden, die auf verschiedenen mikroskopischen Modellen des Hüpfprozesses basieren. Die mesoskopischen Entwicklungsgleichungen unterscheiden sich durch eine wechselwirkungsfreie bzw. eine vom lateralen Wechselwirkungspotential (in Arrheniusform) abhängige Diffusionskonstante. In den folgenden Untersuchungen der Kinetik von wechselwirkenden Adsorbaten werden wir von der Entwicklungsgleichung (3.40) ausgehen, die auf dem mikroskopischen Metropolis-Algorithmus für den Hüpfprozeß beruht.

3.4 Interpretation der mesoskopischen Gleichungen

3.4.1 Der deterministische Grenzfall

Der makroskopische Limes, den man durch Vernachlässigung der Rauschterme in Gleichung (3.40) erhält, wurde bereits kurz vor Beginn dieser Arbeit aus physikalischen Argumenten abgeleitet [125]. Dieser Grenzfall unterscheidet sich nur durch die nichtlokale Aktivierung der Desorptions- und eventuell Reaktionsraten und den nichtlinearen Flußterm, der proportional zum Potentialgradienten ist, von dem entsprechenden Reaktions-Diffusions-Modell. Makroskopisch läßt sich dieser zusätzliche Adsorbatfluß wie folgt verstehen: Aufgrund des ortsabhängigen Wechselwirkungspotentials $U(\mathbf{r})$ wirkt auf adsorbierte Teilchen eine Kraft $\mathbf{F} = -\nabla U$ und erzeugt dort einen Fluß \mathbf{J} . Die Geschwindigkeit eines adsorbierten Teilchens ist dann als Produkt dieser auf es einwirkenden Kraft und seiner Beweglichkeit auf der Oberfläche gegeben. Die Beweglichkeit erfüllt dabei die klassische Einstein-Relation $b = D/k_B T$. Wie wir in der Herleitung gesehen haben, entspricht der Diffusionskoeffizient D dabei der Oberflächendiffusionskonstanten für ein einzelnes Teilchen in Abwesenheit anderer Adsorbatpartikel. Aufgrund der Tatsache, daß die Partikel nur zu freien Plätzen hüpfen können, ist der Fluß nicht nur einfach als Produkt von Teilchengeschwindigkeit und Bedeckung des Adsorbats gegeben, sondern ist außerdem noch proportional zum relativen Anteil freier Oberflächenplätze, so daß gilt

$$\mathbf{J} = -\frac{D}{k_B T} c(1-c) \nabla U(\mathbf{r}). \quad (3.46)$$

Der im viskosen Term enthaltene Faktor $(1-c)$, der berücksichtigt, daß ein adsorbiertes Teilchen sich nur zu leeren Adsorptionsplätzen hin bewegen kann, ist nicht im makroskopischen Diffusionsterm enthalten. Dieser Term ist bereits symmetrisch bezüglich der Betrachtung leerer bzw. besetzter Plätze. Die Intensität des Fluktuationsterms für die Diffusion ist jedoch proportional zu $(1-c)$.

Für den makroskopischen Limes von Gleichung (3.40) gilt aufgrund dieser Überlegungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= k_a p(1-c) - k_{d,0} \exp[U(\mathbf{r})/k_B T] c - k_r c \\ &+ \frac{D}{k_B T} \nabla \{(1-c)c \nabla U(\mathbf{r})\} + D \nabla^2 c. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Dies entspricht formal dem Grenzwert $\mu \rightarrow \infty$ in Gleichung (3.40), d.h., so starker Glättung der lokalen Dynamik, daß Fluktuationen vollständig „ausgewaschen“ werden. Es sei bemerkt, daß eine solche deterministische Gleichung auch für binäre Legierungen im Grenzfall unendlich langreichweitiger Wechselwirkungen hergeleitet worden ist [126].

Das nichtlokale attraktive Wechselwirkungspotential $U(\mathbf{r})$ ist über Gleichung (3.41) als Integral der Paarwechselwirkung über die Bedeckung benachbarter Adsorptionsplätze gegeben. In den analytischen und numerischen Untersuchungen der folgenden Kapitel werden wir dabei hauptsächlich ein symmetrisches Gaußsches Paarpotential der Form

$$u(r) = -u_0(\pi r_0^2)^{-d/2} \exp(r^2/r_0^2) \quad (3.48)$$

betrachten, wobei $u_0 = -\int_S u(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ der integralen Stärke der Paarwechselwirkung entspricht und $d = 1, 2$ die räumliche Dimension des Systems angibt. Wenn der Wechselwirkungsradius im Vergleich zu den Diffusionslängen klein ist, d.h., im Grenzfall schwacher Nichtlokalität des Wechselwirkungspotentials, kann das Integral in Gleichung (3.41) durch räumliche Ableitungen der Bedeckung angenähert werden.

Variiert die Bedeckung nicht signifikant auf der charakteristischen Skala der Wechselwirkung, so gilt näherungsweise

$$\int_S u(\mathbf{r} - \mathbf{r}')c(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \approx \int_S u(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \left[c(\mathbf{r}) + (\mathbf{r}' - \mathbf{r})\nabla c(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2\nabla^2 c(\mathbf{r}) + \dots \right] d\mathbf{r}',$$

so daß

$$\int_S u(\mathbf{r} - \mathbf{r}')c(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \approx -u_0c - \chi \nabla^2 c(\mathbf{r}). \quad (3.49)$$

Hierbei ist $\chi = -1/2 \int_S r^2 u(\mathbf{r})d\mathbf{r}$. In der Entwicklung wurde berücksichtigt, daß aus Symmetriegründen die räumlichen Ableitungen ungerader Ordnung verschwinden, also beispielsweise gilt $\int_S \mathbf{r} u(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \mathbf{0}$. Für ein Gauß-förmiges Paarpotential mit Radius r_0 ist für eine eindimensionale Geometrie $\chi_{1d} = u_0 r_0^2/4$, im zweidimensionalen System gilt $\chi_{2d} = u_0 r_0^2/2$. Setzt man nun die Näherung (3.49) in die Entwicklungsgleichung der deterministischen Dynamik

(3.47) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} = & k_a p(1-c) - k_{d,0} \exp\left[-\left(u_0 c + \chi \nabla^2 c(\mathbf{r})\right) / k_B T\right] c - k_r c \\ & + \nabla \left\{ D \left[1 - \frac{u_0}{k_B T} c(1-c) \right] \nabla c \right\} - \nabla \left\{ \frac{D\chi}{k_B T} c(1-c) \nabla^3 c \right\}. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Vernachlässigt man nun die kleine Korrektur zur zweiten räumlichen Ableitung der Bedeckung aus dem Desorptionsterm und führt man die folgenden Bezeichnungen ein,

$$D_{eff}(c) = D \left[1 - \frac{u_0}{k_B T} c(1-c) \right], \quad (3.51)$$

$$G(c) = \frac{D\chi}{k_B T} c(1-c), \quad (3.52)$$

so läßt sich Gleichung (3.50) unter Vernachlässigung der zweiten räumlichen Ableitung im Exponenten des Desorptionsterms kompakt ausdrücken als

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} = & k_a p(1-c) - k_{d,0} e^{-u_0 c / k_B T} c \\ & - k_r c + \nabla (D_{eff}(c) \nabla c) - \nabla (G(c) \nabla^3 c). \end{aligned} \quad (3.53)$$

Im Unterschied zu einem typischen Reaktions-Diffusions-System enthält diese Gleichung auch räumliche Ableitungen dritter und vierter Ordnung. Ist die attraktive Wechselwirkung schwach, so ist die effektive Diffusionskonstante $D_{eff}(c)$ positiv, und die Ableitungen höherer Ordnung können vernachlässigt werden. Für starke Attraktion der Adsorbatpartikel kann jedoch, wie wir in den folgenden Kapiteln sehen werden, $D_{eff}(c)$ negativ werden. Dann muß der letzte Term in Gleichung (3.53) mitberücksichtigt werden, um unphysikalische Divergenzen zu vermeiden.

3.4.2 Fluktuationen

Gleichung (3.40) enthält neben deterministischen auch fluktuierende Terme. Sie spiegeln mikroskopische Eigenschaften des Systems wider, das eigentlich

diskret und stochastisch ist und durch eine kontinuierliche Bedeckung nur näherungsweise beschrieben werden kann. Die Berücksichtigung des internen Rauschens erlaubt es, mikroskopische Fluktuationen in die makroskopische Beschreibung einzubeziehen, die für kontinuierlich variierende Bedeckungen formuliert wurde. Diesbezüglich kann Gleichung (3.40) als eine „Langevin-Gleichung“ für die „Brownsche Bewegung“ einer makroskopischen Variablen (der Bedeckung c) unter dem Einfluß mikroskopischer stochastischer Wechselwirkungen betrachtet werden [127, 128].

Im Gegensatz zum additiven Rauschen ist für multiplikatives Rauschen der Zusammenhang zwischen der Fokker-Planck-Gleichung (vgl. Gleichung (3.34)) und der stochastischen Differentialgleichung (vgl. Gleichung (3.40)) nicht eindeutig. Eine phänomenologisch erstellte stochastische Differentialgleichung kann dann auf zwei Arten interpretiert werden: Nimmt man an, daß das multiplikative Rauschen eine verschwindend geringe, jedoch endliche Korrelationszeit hat, so muß die „Stratonovich-Interpretation“ [129] zum Übergang auf die entsprechende Fokker-Planck-Gleichung angewendet werden. Ist die mittels der stochastischen Differentialgleichung modellierte Dynamik jedoch diskret in der Zeit und das Rauschen sogar für kleinste Zeiträume unkorreliert, so ist die „Ito-Interpretation“ [130] sinnvoll. Die beiden Auslegungen unterscheiden sich beim Übergang zur Fokker-Planck-Gleichung dann durch verschiedene Driftterme.

Beim umgekehrten Übergang von einer aus einer mikroskopischen Theorie abgeleiteten Fokker-Planck-Gleichung hin zu entsprechenden stochastischen Differentialgleichungen (wie dies im vorangegangenen Abschnitt der Fall war) unterscheiden sich letztere in beiden Interpretationen zwar formal im nichtfluktuerenden Anteil. Im makroskopischen Grenzfall ($\mu \rightarrow \infty$) stimmen sie jedoch überein, und bei der Integration der stochastischen Differentialgleichung müssen der jeweiligen Interpretation entsprechende Integrationsvorschriften verwendet werden (für eine eingehendere Diskussion zu diesem Thema siehe z.B. [97]), so daß die Lösung dieser Gleichung für beide Auslegungen identisch ist. Da für eine numerische Behandlung die Ito-Interpretation die zugänglichere von beiden ist, wurde sie hier für den Übergang von Gleichung (3.34) zu Gleichung (3.40) ausgewählt.

Nun wollen wir die einzelnen Fluktuationsterme in Gleichung (3.40) noch einmal eingehender betrachten. Sie berücksichtigen Adsorption, (thermische) Desorption, einen monomolekularen Reaktionsterm (der auch Photodesorption modellieren kann) und Diffusion von adsorbierten Teilchen im internen Wechselwirkungsfeld. Im einzelnen gilt für das interne Rauschen der Adsorption

$$\xi_a(\mathbf{r}, t) = \mu^{-1/2} [k_a p (1 - c)]^{1/2} f_a(\mathbf{r}, t), \quad (3.54)$$

der thermischen Desorption

$$\xi_d(\mathbf{r}, t) = \mu^{-1/2} [k_{d,0}c]^{1/2} \exp [U(\mathbf{r})/2k_B T] f_d(\mathbf{r}, t), \quad (3.55)$$

der Reaktion

$$\xi_r(\mathbf{r}, t) = \mu^{-1/2} [k_r c]^{1/2} f_r(\mathbf{r}, t), \quad (3.56)$$

und der Diffusion

$$\xi_{diff}(\mathbf{r}, t) = \mu^{-1/2} \operatorname{div}(\mathbf{j}_{stoch}(\mathbf{r}, t)), \quad (3.57)$$

wobei für den stochastischen Fluß gilt

$$\mathbf{j}_{stoch}(\mathbf{r}, t) = [2Dc(1-c)]^{1/2} \mathbf{f}_{diff}(\mathbf{r}, t), \quad (3.58)$$

und die Zufallskräfte $f_a(\mathbf{r}, t)$, $f_d(\mathbf{r}, t)$, $f_r(\mathbf{r}, t)$ und $\mathbf{f}_{diff}(\mathbf{r}, t)$, die Gleichung (3.42) erfüllen.

Im Gegensatz zum deterministischen Fluß, der sich aus isotroper Diffusion und einem durch die laterale Adsorbatwechselwirkung hervorgerufenen Beitrag zusammensetzt, ist der stochastische Fluß unabhängig von den Wechselwirkungen. Seine Intensität hängt jedoch von der Bedeckung ab. Sie ist proportional zu $c(1-c)$, so daß das interne Rauschen aufgrund von Transportprozessen von Adsorbatteilchen entlang der Oberfläche bei sehr hoher oder sehr niedriger Bedeckung klein wird. Die mit den anderen, die „lokale“ Kinetik repräsentierenden Prozessen verbundenen Rauschterme stellen hingegen stochastische Quellen bzw. Senken dar, d.h., sie werden bei hohen bzw. niedrigen Bedeckungen maßgeblich. Man beachte, daß ihre Intensität jeweils dem im makroskopischen Grenzfall erhaltenen Term entspricht. Während bei nahezu vollständiger Bedeckung der Oberfläche der stochastische Anteil der Dynamik von der thermischen Desorption und dem Reaktionsterm dominiert wird, überwiegt für eine nahezu leere Oberfläche das interne Rauschen der Adsorption. Bei mittleren Bedeckungen (d.h., c nahe 1/2) ist auf kleinen Skalen der stochastische Transportterm maßgeblich. Um dies zu erkennen, ist es hilfreich, das Diffusionsrauschen als eine Superposition fluktuierender Moden mit verschiedenen Wellenlängen zu betrachten. Die Intensität einer solchen Mode hängt von ihrer Wellenlänge ab. Größenordnungsmäßig läßt sich die

Amplitude des Diffusionsrauschens auf einer charakteristischen Längenskala l wie folgt abschätzen

$$\xi_{diff}(\mathbf{r}, t) \propto \mu^{-1/2} [2Dc(1-c)]^{1/2} / l. \quad (3.59)$$

Für mittlere Bedeckungen auf kleinen Längenskalen $l < L_d$ und $l < L_r$ wird deshalb das Diffusionsrauschen im Vergleich zu den Fluktuationen von Desorption bzw. Reaktion dominieren, wobei wir die charakteristischen Diffusionslängen der thermischen Desorption $L_d = (D/k_{d,0} \exp[U(\mathbf{r})/k_B T])^{1/2}$ und der Reaktion $L_r = (D/k_r)^{1/2}$ eingeführt haben. Ferner ist für einen homogenen Gleichgewichtszustand die Stärke des Adsorptionsrauschens als Summe der Rauschstärken von Desorption und Reaktion gegeben, so daß dann auf kleinen Längenskalen l , die $l < L_d$ und $l < L_r$ erfüllen, die stochastische Dynamik durch den mit Transportprozessen assoziierten Beitrag zu den Fluktuationen dominiert wird, solange die Oberfläche weder voll besetzt noch vollkommen leer ist.

Neben den Parametern, die bereits die deterministische Dynamik charakterisieren, hängen die stochastischen Terme in Gleichung (3.40) noch zusätzlich vom Parameter μ ab, der die Anzahl der Adsorptionsplätze pro Einheitsfläche bezeichnet. Während in die makroskopischen Gleichungen nur die Bedeckung, d.h., der Prozentsatz besetzter Plätze, als Variable eingeht, hängt die Intensität der Fluktuationen entscheidend von der Anzahl der Adsorbatmoleküle pro Einheitsfläche ab. Die Intensität aller Terme, die internes Rauschen beschreiben, ist invers proportional zu μ .

Bei der „Coarse Graining“-Prozedur, auf der die Herleitung von Gleichung (3.40) im vorangegangenen Abschnitt basiert, wurde die Bedingung verwendet, daß eine räumliche Mittelungsbox der Länge l_B eine hinreichend große Anzahl von Adsorbatteilchen enthält. Dies entspricht (im zweidimensionalen System) der Bedingung $\mu l_B^2 \gg 1$. Außerdem läßt sich die mesoskopische Gleichung nur auf die Beschreibung von dynamischen Prozessen anwenden, deren charakteristische Länge größer als die Boxlänge l_B ist [dies sichert den Kontinuumslimes beim Übergang von Gleichung (3.24) zu Gleichung (3.30)]. Für typische Adsorbatwechselwirkungen ist der Wechselwirkungsradius r_0 im Vergleich zu typischen Diffusionslängen die kleinere der hier betrachteten Längenskalen. Somit ist die mesoskopische Näherung für eine quantitative Beschreibung der Dynamik anwendbar, wenn die Bedingung $\mu r_0^2 \gg 1$ erfüllt ist, d.h., wenn die Anzahl der Gitterplätze innerhalb des Wechselwirkungsradius hinreichend groß ist.

Für mehrere Wechselwirkungstypen erstreckt sich die laterale Anziehung der Teilchen jedoch nur über wenige Nachbarplätze. In dem in Kapitel 2 vorgestellten Experiment mit Sauerstoff auf Ruthenium (0001) beispielsweise wirkt die über das Substrat vermittelte indirekte Wechselwirkung nur über drei Nach-

barplätze. In einem Kreis mit Radius r_0 um einen festen Gitterpunkt befinden sich somit immer noch ca. 25 Nachbarplätze, und der in der obigen Herleitung verwendete Entwicklungsparameter N_{max}^{-1} liegt in der Größenordnung 10^{-2} . Für solche Systeme ist die quantitative Anwendung der hier entwickelten mesoskopischen Theorie nicht mehr vollständig gerechtfertigt; dennoch stellt sie auch dann einen wertvollen Zugang für ein qualitatives Verständnis von wechselwirkungsinduzierten Musterbildungsphänomenen und die Interpretation von experimentellen Systemen dar.

In den Beispielsystemen der nachfolgenden Kapitel werden wir auf verschiedene weitere stochastische Aspekte der Dynamik im einzelnen eingehen. Im nächsten Kapitel werden wir ausgehend von einem metastabilen homogenen Zustand die stochastische Dynamik vor der Bildung makroskopischer Keime für ein phasenseparierendes Gleichgewichtssystem untersuchen. Darüber hinaus richten wir unser Augenmerk auf die Nukleations- und die Keimwachstumskinetik und den Einfluß von Fluktuationen auf selbstorganisierte Musterbildungsphänomene.

Kapitel 4

Nichtreaktive Kinetik eines wechselwirkenden Adsorbats

4.1 Einleitende Bemerkungen

Die Kinetik von Phasenübergängen erster Ordnung ist in einer Vielzahl von Systemen untersucht worden und bildet ein aktuelles Forschungsgebiet der statistischen Physik von Nichtgleichgewichtsprozessen. Eine gute Übersicht über dieses Thema findet man in [16, 17, 131, 132, 133, 134]. Schöne Beispiele für die experimentelle Beobachtung phasenseparierender Systeme sind in [135, 136] zu finden. Für phasenseparierende Systeme wurden insbesondere Phänomene wie Nukleation, spinodale Entmischung, die späte Wachstumsphase und das Anwachsen der charakteristischen Längenskala eingehend betrachtet. In der klassischen Theorie [137] unterscheidet man zwei verschiedene Mechanismen, die die Anfangsphase der Separationskinetik charakterisieren. Bei kleinen Übersättigungen der Minoritätsphase wird der metastabile Anfangszustand nur bezüglich tropfenartiger Fluktuationen mit endlicher Amplitude instabil. Für hinreichend große Übersättigungen hingegen führen schon langwellige Fluktuationen mit infinitesimaler Amplitude zum Zerfall des instabilen Zustands.

Zur Beschreibung von Nukleationsprozessen bei kleinen Übersättigungen wurde in den dreißiger Jahren von R. Becker und W. Döring eine klassische Theorie für die Durchschnittszahl $n_l(t)$ von Tropfen der Größe l aufgestellt [138]. Dabei ist die Kinetik von $n_l(t)$ durch einen Verdampfungs- und Kondensationsmechanismus für die Tröpfchen vollständig bestimmt. Eine feldtheoretische Nukleationstheorie wurde später von J. S. Langer und Mitarbeitern entwickelt [139]. Beide Theorien interpretieren die Nukleation als einen Prozeß der durch die für die Bildung eines kritischen Tropfens bzw. Keims allgemeiner Form benötigte freie Energie ΔF aktiviert ist. Für die Nukleationsrate I ergibt sich der Ansatz $I \propto \exp(-\Delta F/k_B T)$ (siehe auch [16, 17] für weitere Referenzen).

Die Langzeitentwicklung phasenseparierender Systeme ist typischerweise

durch eine einzige zeitabhängige Längenskala charakterisiert, die mittlere Größe der sich ausbildenden Domänen $\bar{R}(t)$. Deren Wachstum gehorcht oft einem Potenzgesetz der Form $\bar{R}(t) \propto t^m$. Hierbei charakterisiert der Wachstumsexponent m den die Phasenseparation treibenden Mechanismus. In Abhängigkeit von m können phasenseparierende Systeme in Universalitätsklassen mit jeweils gleichen kinetischen Eigenschaften eingeteilt werden. Die einfachsten dieser Klassen sind die Modelle A und B, die Systeme mit nicht erhaltenem bzw. erhaltenem Ordnungsparameter beschreiben [140] beschreiben.

Das Modell A wird üblicherweise als zeitabhängige Ginzburg-Landau-Gleichung bezeichnet [141]. Hierbei wird das Wachstum der Domänen der Minoritätsphase durch die lokale Krümmung getrieben, und es gilt $m = 1/2$ [19, 142]. Das Modell B ist in der Literatur als Cahn-Hilliard-Gleichung bekannt [143, 144, 145, 146]. Im Falle eines erhaltenen Ordnungsparameters separieren die Phasen für kleine Übersättigungen aufgrund von langreichweitiger Diffusion und sind durch den Exponenten $m = 1/3$ charakterisiert. Dieses Resultat wurde 1959 von I. M. Lifshitz und V. V. Slyozov berechnet [15]. Man erhält es aus der nach diesen Autoren benannten Theorie für das asymptotische Zeitverhalten der Verteilungsfunktion für die Domänengrößen [15, 147, 148, 149]. Physikalisch führt der diffusionsgetriebene Mechanismus zum Wachstum größerer Domänen auf Kosten der kleineren; dieses Phänomen wird Ostwald-Reifung genannt.

Es sei bemerkt, daß die Lifshitz-Slyozov-Theorie für den Grenzfall hergeleitet wurde, in dem der Volumenanteil der Minoritätsphase verschwindet. Erweiterungen dieser Theorie für zweidimensionale Systeme und endliche Übersättigungen wurden später von anderen Autoren untersucht [150, 151, 152, 153]. Ist die Übersättigung so groß, daß das System spinodal entmischt [154], so wird der Exponent m im allgemeinen zeitabhängig. Für binäre Flüssigkeiten, die durch den kritischen Punkt gequenchet werden, findet man beispielsweise einen Übergang von diffusivem Verhalten mit $m = 1/3$ hin zu einer von hydrodynamischen Perkolationsseffekten dominierten Separationskinetik mit $m = 1$ [20].

In diesem Kapitel werden wir die Kinetik von wechselwirkungsinduzierten Phasenübergängen mit erhaltenem und nicht erhaltenem Ordnungsparameter in Adsorbatsystemen auf metallischen Einkristalloberflächen mit Hilfe der in Kapitel 3 hergeleiteten mesoskopischen Theorie untersuchen. Dabei wird eine einzelne Adsorbatspezies betrachtet, und durch äußere Aktivierung induzierte Nichtgleichgewichtsreaktionen werden ausgeschlossen.

Zuerst wird ein System untersucht, in dem eine bestimmte Menge einer Teilchensorte auf einer Oberfläche präadsorbiert wird, die das Substrat nicht durch Desorptions- oder andere kinetische Prozesse verlassen kann. Dann wird die Teilchenzufuhr beendet. Die mittlere Bedeckung ist deshalb eine zeitliche Erhaltungsgröße. Die Teilchen können sich nun über die Oberfläche bewegen. Hier werden wir uns auf die Kinetik des Phasenübergangs mit erhaltenem Ord-

nungsparameter konzentrieren, der eintritt, wenn die attraktive Wechselwirkung zwischen den Adsorbatteilchen hinreichend stark wird.

Im zweiten Teil dieses Kapitels betrachten wir den Fall, in dem Teilchen die ganze Zeit aus der Gasphase adsorbieren können und adsorbierte Teilchen die Oberfläche über den Prozeß der thermischen Desorption wieder verlassen können. Der für hinreichend starke attraktive Wechselwirkungen auftretende Phasenübergang ist nun durch einen nicht erhaltenen Ordnungsparameter charakterisiert. Die Kinetik dieses Phasenübergangs wird eingehend untersucht. Schließlich wird diskutiert, warum in beiden Systemen keine Strukturbildung möglich ist, die von kinetischen Parametern wie der Diffusionskonstante abhängt.

4.2 Kinetik einer Spezies mit konstanter mittlerer Bedeckung

Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, ist es für die rastertunnelmikroskopische Beobachtung der Kinetik von adsorbierten Partikeln sehr hilfreich, wenn die Gasphase nahezu teilchenfrei ist, so daß die Spitze des Mikroskops nicht mit Partikeln (insbesondere Sauerstoff) aus der Gasphase beschlägt und somit der Beobachtungsvorgang behindert wird. Ferner kann eine Beeinflussung der Adsorptionsprozesse durch das Feld der Spitze die Abbildung der Adsorbatdynamik verfälschen. Bei den von J. Wintterlin und anderen [33, 34] durchgeführten Titrationsexperimenten wird eine (nahezu) einkristalline Metalloberfläche (Ruthenium) zunächst mit Sauerstoff belegt, bis eine mittlere Bedeckung c_{av} erreicht ist. Dann wird die Gaszufuhr abgestellt und die Kinetik der adsorbierten Teilchen mit dem Rastertunnelmikroskop sichtbar gemacht. Sauerstoff-Teilchen auf Ruthenium (0001) ziehen sich aufgrund von attraktiven Wechselwirkungen, die durch die Bildung von nichtlokalen Oberflächenzuständen mit dem Substrat vermittelt werden, stark an.

Bei Temperaturen um 300 K findet man Phasenkoexistenz von einer kristallinen und einer gasförmigen oder fluiden Phase. In der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kontinuumsnäherung würde ein solcher Übergang von einer festen zu einer gasförmigen Phase einem Phasenübergang entsprechen, bei dem eine flüssige (hohe lokale Bedeckung) und eine gasförmige Phase (niedrige lokale Bedeckung) miteinander koexistieren. Da die Desorption adsorbierter Sauerstoff-Teilchen bei den betrachteten Temperaturen vernachlässigt werden kann, ist der den Phasenübergang erster Ordnung charakterisierende Ordnungsparameter (die mittlere Bedeckung) eine Erhaltungsgröße. Aus thermodynamischer Sicht würde man für eine kleine Übersättigung nach anfänglicher Nukleation überkritischer Keime und anschließender Ostwald-Reifung die Separation in zwei Bereiche unterschiedlicher Phase erwarten. Dabei divergiert der Radius

der kritischen Keime für sehr kleine Übersättigungen. Für hinreichend große Übersättigungen hingegen wird die homogene Phase absolut instabil. Für eine homogene Anfangsbedingung erwartet man dann spinodale Entmischung in labyrinthische Phasen, deren charakteristische Wellenlänge mit der Zeit zunimmt. In den Experimenten wurde jedoch bisher nur mikroskopische Strukturbildung in Form einer Vielzahl fluktuierender Inseln beobachtet, deren mittlere Größe typischerweise einige Wechselwirkungsradien (d.h., einige nm) beträgt. In diesem Abschnitt werden wir ähnliche mikrostrukturierte Zustände in numerischen Simulationen einer mesoskopischen Entwicklungsleichung untersuchen. Außerdem wird die Entwicklung des Systems hin zu makroskopischer Phasenseparation betrachtet. Zunächst wird jedoch ein geeignetes mesoskopisches Modell diskutiert und ein Phasendiagramm konstruiert.

4.2.1 Modellbildung und Funktional der freien Energie

Die Kinetik einer präadsorbierten, lateral wechselwirkenden Spezies bei konstanter mittlerer Adsorbatbedeckung, d.h., in Abwesenheit von Adsorption, Desorption und Reaktionstermen, ist charakterisiert durch diffusive Hüpfprozesse unter dem Einfluß der Wechselwirkung mit umliegenden Adsorbatpartikeln. Makroskopisch entspricht dies neben der Diffusion einem durch räumliche Variationen des Wechselwirkungspotentials induzierten „viskosen“ Flußterm. Die in den oben genannten Experimenten beobachteten Sauerstoff-Inseln sind jedoch typischerweise nur einige Nanometer groß, während die Größe eines einzelnen Adsorptionsplatzes etwa einen halben Nanometer beträgt, so daß eine Insel eine relativ geringe Anzahl von Gitterplätzen umfaßt. Deswegen sollten Fluktuationen bei einer Modellierung berücksichtigt werden. Anstelle von Monte-Carlo-Simulationen wollen wir hier die physikalisch zugänglichere mesoskopische Theorie zur Beschreibung der Adsorbatdynamik anwenden, die im vorangegangenen Abschnitt hergeleitet wurde. Dazu vernachlässigen wir in Gleichung (3.40) die entsprechenden Terme der Adsorption, der Desorption und der Nichtgleichgewichtsreaktion und erhalten die folgende Entwicklungsgleichung für die lokale Adsorbatbedeckung $c(\mathbf{r}, t)$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \left[\frac{D}{k_B T} c(1-c) \nabla U(\mathbf{r}) \right] + D \Delta c + \xi(\mathbf{r}, t). \quad (4.1)$$

Hierbei bezeichnet $U(\mathbf{r})$ das aus den Paarwechselwirkungen mit umliegenden Teilchen resultierende effektive Wechselwirkungspotential gemäß Gleichung (3.41). Im folgenden werden wir das attraktive Paarwechselwirkungspotential $u(\mathbf{r})$ durch eine Gauß-Verteilung mit Stärke u_0 modellieren, deren Reichweite durch den charakteristischen Wechselwirkungsradius r_0 gegeben ist [vgl. Gleichung (3.48)]. Der Fluktuationsterm $\xi(\mathbf{r}, t)$ beschreibt das durch Hüpfprozesse

adsorbierter Teilchen verursachte interne Rauschen; für ihn gilt

$$\xi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{\mu}} \nabla \left[\sqrt{2Dc(1-c)} \mathbf{f}_{diff}(\mathbf{r}, t) \right]. \quad (4.2)$$

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel erwähnt, bezeichnet μ die Anzahl der Gitterplätze pro Einheitsfläche, und $\mathbf{f}_{diff}(\mathbf{r}, t)$ entspricht weißem Rauschen.

Für den deterministischen Anteil der Adsorbatdynamik in Gleichung (4.1) läßt sich ein lokales chemisches Potential $\varphi(\mathbf{r}, t)$ wie folgt einführen

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = \int_S u(\mathbf{r} - \mathbf{r}') c(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + k_B T \ln \left(\frac{c}{1-c} \right), \quad (4.3)$$

so daß Gleichung (4.1) im deterministischen Grenzfall in der folgenden Form ausgedrückt werden kann

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \left[\frac{D}{k_B T} c(1-c) \nabla \varphi(\mathbf{r}, t) \right]. \quad (4.4)$$

Man erkennt, daß sich $\varphi(\mathbf{r}, t)$ aus zwei verschiedenen Termen zusammensetzt. Der erste Term entspricht dabei dem Wechselwirkungspotential, welches auf die adsorbierten Teilchen wirkt, während der zweite logarithmische Term entropischer Natur ist.

Betrachten wir zunächst ausschließlich den deterministischen Grenzfall. Stationäre Gleichgewichte von Gleichung (4.4) entsprechen einem räumlich konstanten chemischen Potential. Um diese weiter zu charakterisieren, ist es hilfreich, das entsprechende Funktional für die freie Energie $F[c(\mathbf{r}, t)]$ zu betrachten, welches durch die Funktionalableitung $\delta F / \delta c = \varphi$ definiert ist.¹ Es gilt

$$F[c(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int_S \int_S u(\mathbf{r} - \mathbf{r}') c(\mathbf{r}) c(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + k_B T \int_S f(c(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (4.6)$$

Hierbei ist $f(c) = c \ln(c/(1-c)) + \ln(1-c)$. Auf die Charakterisierung der Gleichgewichtsphasen des Modells (4.4) werden wir im folgenden Teilabschnitt

¹Die Variationsableitung ist definiert durch

$$\frac{\delta F[c]}{\delta c(\mathbf{r}_1)} = \lim_{\int \delta c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \rightarrow 0} \frac{F[c + \delta c] - F[c]}{\int \delta c(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}, \quad (4.5)$$

wobei die Variation $\delta c(\mathbf{r})$ in der Nähe der Stelle $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1$ lokalisiert ist.

näher eingehen. Zunächst wollen wir die freie Energie in der Nähe des kritischen Punktes betrachten. Bei Annäherung an diesen Punkt, an dem der Phasenübergang zweiter und nicht erster Ordnung ist, werden die Unterschiede der Bedeckungen in den beiden Phasen immer kleiner. Dies rechtfertigt zumindest in der Nähe des kritischen Punktes die Annahme, daß sich die Bedeckung $c(\mathbf{r})$ auf der Längenskala des Wechselwirkungsradius r_0 nicht merklich ändert. Somit läßt sich die Entwicklung (3.49) für das Wechselwirkungspotential aus dem vorangegangenen Kapitel anwenden:

$$U(\mathbf{r}) \approx -u_0 c - \chi \nabla^2 c(\mathbf{r}). \quad (4.7)$$

In dieser Näherung gilt dann für das Funktional der freien Energie

$$F[c(\mathbf{r})] \approx \int_S \left(-\frac{1}{2} u_0 c^2(\mathbf{r}) + k_B T f[c(\mathbf{r})] \right) d\mathbf{r} - \frac{\chi}{2} \int_S \nabla^2 c(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.8)$$

Integriert man nun das zweite Integral partiell und berücksichtigt das Verschwinden der dabei auftretenden Randterme, so ergibt sich für das Funktional der freien Energie in der Nähe des kritischen Punktes

$$F[c(\mathbf{r})] \approx \int_S \left(-\frac{1}{2} u_0 c^2(\mathbf{r}) + k_B T f[c(\mathbf{r})] \right) d\mathbf{r} + \frac{\chi}{2} \int_S [\nabla c(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r}. \quad (4.9)$$

Der erste Term in dieser Näherung berücksichtigt die Beiträge eines homogenen „Volumens“ (in $d = 2$ Dimensionen). In der Nähe des kritischen Punktes kann er, wie typischerweise in der „Ginzburg-Landau-Entwicklung der freien Energie“ durchgeführt, durch Potenzreihenentwicklung in $c(\mathbf{r})$ noch weiter genähert werden. Der zweite Term berücksichtigt (in niedrigster Ordnung) den Energieaufwand, der mit lokalen Variationen der Bedeckung verbunden ist, insbesondere denjenigen, der für die Bildung von Phasengrenzen benötigt wird. In zwei Dimensionen entspricht er bei Phasentrennung dem Produkt aus der Linien- spannung (dem Analogon der Oberflächenspannung in drei Dimensionen) und der Länge der Phasengrenze.

Schließlich sei noch bemerkt, daß in thermodynamischen Systemen wie dem hier untersuchten auch räumlich modulierte Gleichgewichtsphasen auftreten können. Dies wird möglich, wenn zusätzlich zur hier untersuchten kurzreichweitigen Attraktion zwischen adsorbierten Teilchen auch langreichweitige repulsive Wechselwirkungen zwischen ihnen existieren. Während die kurzreichweitige Anziehung typischerweise auf gemeinsam mit dem Substrat gebildeten nichtlokalen Wellenfunktionen beruht, kann die langreichweitige Abstoßung zwischen

adsorbierten Teilchen durch adsorbatinduzierte Verspannungen der Oberfläche hervorgerufen werden [74, 75, 76, 77, 79]. Auf dem Konkurrenzmechanismus zwischen kurzreichweitiger Attraktion und langreichweitiger Repulsion beruhende räumlich modulierte Gleichgewichtsphasen wurden auch in einer Vielzahl anderer physikalischer Systeme gefunden (siehe z.B. [14]). Auf diesen Strukturbildungsmechanismus werden wir im nächsten Kapitel noch näher eingehen.

4.2.2 Der Phasenübergang

Nun soll zunächst einmal gezeigt werden, daß bei hinreichender Stärke der attraktiven Wechselwirkung ein Phasenübergang erster Ordnung in dem im vorherigen Abschnitt behandelten Modell auftritt. Dabei separiert das System in eine dichte und eine dünne Adsorbatphase. Die Bedeckungen der koexistierenden Gleichgewichtsphasen werden in Abhängigkeit vom Wechselwirkungsparameter $\varepsilon = u_0/k_B T$ berechnet und ein Phasendiagramm wird erstellt. Für homogene Verteilungen des Adsorbats gilt für das chemische Potential aus Gleichung (4.3)

$$\varphi_{\text{hom}}(c) = -u_0 c + k_B T \ln \left(\frac{c}{1-c} \right). \quad (4.10)$$

Die homogene Phase wird absolut instabil, wenn diese Funktion nicht monoton wird, d.h., sie hat Extrema. Die Ableitung von $\varphi_{\text{hom}}(c)$ verschwindet, wenn die Bedingung

$$D_{\text{eff}}(c) = 1 - \varepsilon c(1-c) = 0 \quad (4.11)$$

erfüllt ist. Dies wiederum läßt sich nur für $\varepsilon > 4$ realisieren, d.h., man findet einen Phasenübergang erster Ordnung für Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur $T_c = u_0/4k_B$. Der Gleichgewichtszustand des Systems ist eindeutig charakterisiert durch die Bedeckung c und den Wechselwirkungsparameter ε . Die Bedeckungen der koexistierenden Phasen c_1 und c_2 bei Phasenseparation lassen sich über die sogenannte Maxwell-Relation berechnen, die der Gleichgewichtsbedingung des phasenseparierten Zustandes entspricht. Es gilt

$$\int_{c_1}^{c_2} (\varphi(c) - \varphi_0) dc = 0 \quad \text{mit} \quad \varphi_0 = \varphi_{\text{hom}}(c_1) = \varphi_{\text{hom}}(c_2). \quad (4.12)$$

Führt man diese Integration durch, so ergibt sich

$$\begin{aligned}
& \int_{c_1}^{c_2} \left[-u_0 c + k_B T \ln \left(\frac{c}{1-c} \right) - \varphi_0 \right] dc \\
&= -\frac{1}{2} u_0 c^2 + k_B T \ln(1-c) + k_B T c \ln \left(\frac{c}{1-c} \right) - \varphi_0 c \Big|_{c_1}^{c_2} \\
&= 0.
\end{aligned} \tag{4.13}$$

Einsetzen der Integrationsgrenzen führt auf die Gleichung

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2} u_0 c_1^2 + k_B T \ln(1-c_1) + k_B T c_1 \ln \left(\frac{c_1}{1-c_1} \right) - \varphi_0 c_1 \\
&= -\frac{1}{2} u_0 c_2^2 + k_B T \ln(1-c_2) + k_B T c_2 \ln \left(\frac{c_2}{1-c_2} \right) - \varphi_0 c_2.
\end{aligned} \tag{4.14}$$

Hierbei sind c_1 und c_2 die Gleichgewichtsbedeckungen der zwei Phasen, welche die folgenden Bedingungen für Stationarität erfüllen

$$-u_0 c_1 + k_B T \ln \left(\frac{c_1}{1-c_1} \right) = \varphi_0, \tag{4.15}$$

$$-u_0 c_2 + k_B T \ln \left(\frac{c_2}{1-c_2} \right) = \varphi_0. \tag{4.16}$$

Das aus den Gleichungen (4.14), (4.15) und (4.16) bestehende System legt somit die Bedingung für eine stationäre Koexistenz der beiden Phasen und die Werte der Bedeckungen der beiden koexistierenden Phasen fest.

Multipliziert man nun die Gleichungen (4.15) und (4.16) mit c_1 bzw. mit c_2 und setzt das Ergebnis in Gl. (4.14) ein, so erhält man die Bedingung

$$\frac{u_0(c_2^2 - c_1^2)}{2} + k_B T \ln \left(\frac{1-c_2}{1-c_1} \right) = 0. \tag{4.17}$$

Subtrahiert man außerdem Gl. (4.16) von Gl. (4.15), so erhält man die Gleichung

$$u_0(c_2 - c_1) + k_B T \ln \left(\frac{c_1}{c_2} \right) = k_B T \ln \left(\frac{1-c_1}{1-c_2} \right). \tag{4.18}$$

Subtrahiert man nun Gl. (4.18) von Gl. (4.17), so erhält man die neue Bedingung

$$\frac{1}{2}u_0 \left[(1 - c_2)^2 - (1 - c_1)^2 \right] + k_B T \ln \left(\frac{c_2}{c_1} \right) = 0. \quad (4.19)$$

Das Gleichungssystem (4.15), (4.17) und (4.19) ist äquivalent zu dem aus (4.14), (4.15) und (4.16) bestehenden System. Man erkennt, daß die Lösungen dieses neuen Gleichungssystems die Bedingung

$$c_1 + c_2 = 1 \quad (4.20)$$

erfüllen müssen. Die Anwendung dieser Bedingung reduziert Gl. (4.17) auf Gl. (4.19). Substitution von $c_2 = 1 - c_1$ in Gl. (4.19) ergibt

$$-u_0 c_1 + k_B T \ln \left(\frac{c_1}{1 - c_1} \right) + \frac{u_0}{2} = 0. \quad (4.21)$$

Vergleicht man Gl. (4.21) mit Gl. (4.15), so ergibt sich für den Wert des chemischen Potentials im homogenen Gleichgewicht

$$\varphi_0 = -\frac{u_0}{2}. \quad (4.22)$$

Aus Betrachtung der Gleichungen (4.20) und (4.21) erkennt man, daß die Bedeckungen der koexistierenden Phasen durch die mittlere Bedeckung c und den Wechselwirkungsparameter $\varepsilon = u_0/k_B T$ eindeutig bestimmt sind. Abbildung 4.1 zeigt das Phasendiagramm in der Ebene (c, ε) ; die durchgezogene Linie entspricht der mit Hilfe der Gleichungen (4.20) und (4.21) berechneten Grenze des bistabilen Bereichs, die gestrichelte Linie bezeichnet die spinodale Grenzlinie gemäß Gl. (4.11), im von ihr eingeschlossenen Bereich ist die homogene Phase absolut instabil. Dort erwartet man für eine fast homogene Anfangsbedingung durch infinitesimale Störungen induzierte spinodale Entmischung. Im Bereich zwischen der Koexistenzgrenze und der Spinodalen ist die homogene Phase metastabil. Die Trennung der beiden durchmischten Phasen kann nur durch eine überkritische Nukleation erfolgen. Es sei noch bemerkt, daß in Gegenwart von Fluktuationen auch in einem metastabilen Zustand immer nach hinreichend langer Wartezeit Phasenseparation induziert wird.

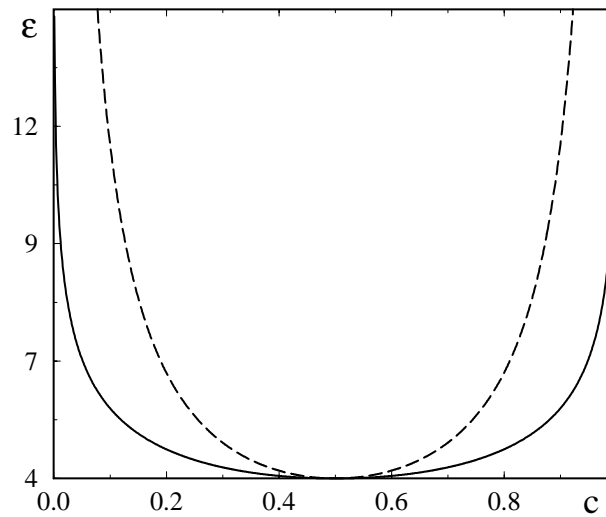


Abb. 4.1: Phasendiagramm für das System aus Gl. (4.4). Die durchgezogene Linie kennzeichnet die Grenze des Koexistenzbereichs und die gestrichelte Linie die Grenze des spinodalen Bereichs. Der Phasenübergang ist nur für $\varepsilon > 4$ möglich. Für gegebenes ε lassen sich mit Hilfe dieses Diagramms die zugehörigen Bedeckungen c_2 der dichten Phase und c_1 der dünnen Phase ablesen.

Im Koexistenzbereich des Phasendiagramms Abb. 4.1 ist es im Hinblick auf die Interpretation von experimentellen Beobachtungen [33, 34] interessant zu untersuchen, ob das System sich im physikalischen Phasenraum auf dem Weg von einem in der metastabilen homogenen Phase befindlichen Anfangszustand zu einem makroskopisch phasenseparierten Endzustand längere Zeit in anderen metastabilen, aber räumlich strukturierten Zuständen aufhalten kann. Insbesondere interessieren dabei mikrostrukturierte Zwischenzustände, wie sie in den Experimenten beobachtet wurden. Je nach Höhe der Aktivierungsbarrieren, die entlang einem stochastischen Pfad von der metastabilen homogenen Phase hin zum makroskopisch phasenseparierten Endzustand überwunden werden müssen, ist es denkbar, daß ein System sehr kurz oder sehr lange in einem metastabilen Zustand verharrt. Außerdem ist es denkbar, daß ein System lange zwischen zwei verschiedenen metastabilen Zuständen hin und her pendelt. In der Nähe des kritischen Punktes ist zu erwarten, daß die Fluktuationen stärker wirken, so daß die Aktivierungsbarrieren für einen solchen Prozeß leichter überwunden werden können.

4.2.3 Numerische Simulationen

Die mesoskopische Entwicklungsgleichung (4.1) wurde in Simulationen numerisch integriert. In der Nähe des kritischen Punktes findet man tatsächlich Parameterbereiche, in denen sich das anfänglich homogen präparierte System vor der Nukleation eines makroskopischen Keims lange Zeit in einem stark fluktuierenden mikrostrukturierten Zustand aufhält. Abbildung 4.2 zeigt entsprechende Simulationen für ein eindimensionales System. Im oberen Bild befindet sich das System die ganze Dauer der Simulation über in einem stark fluktuierenden

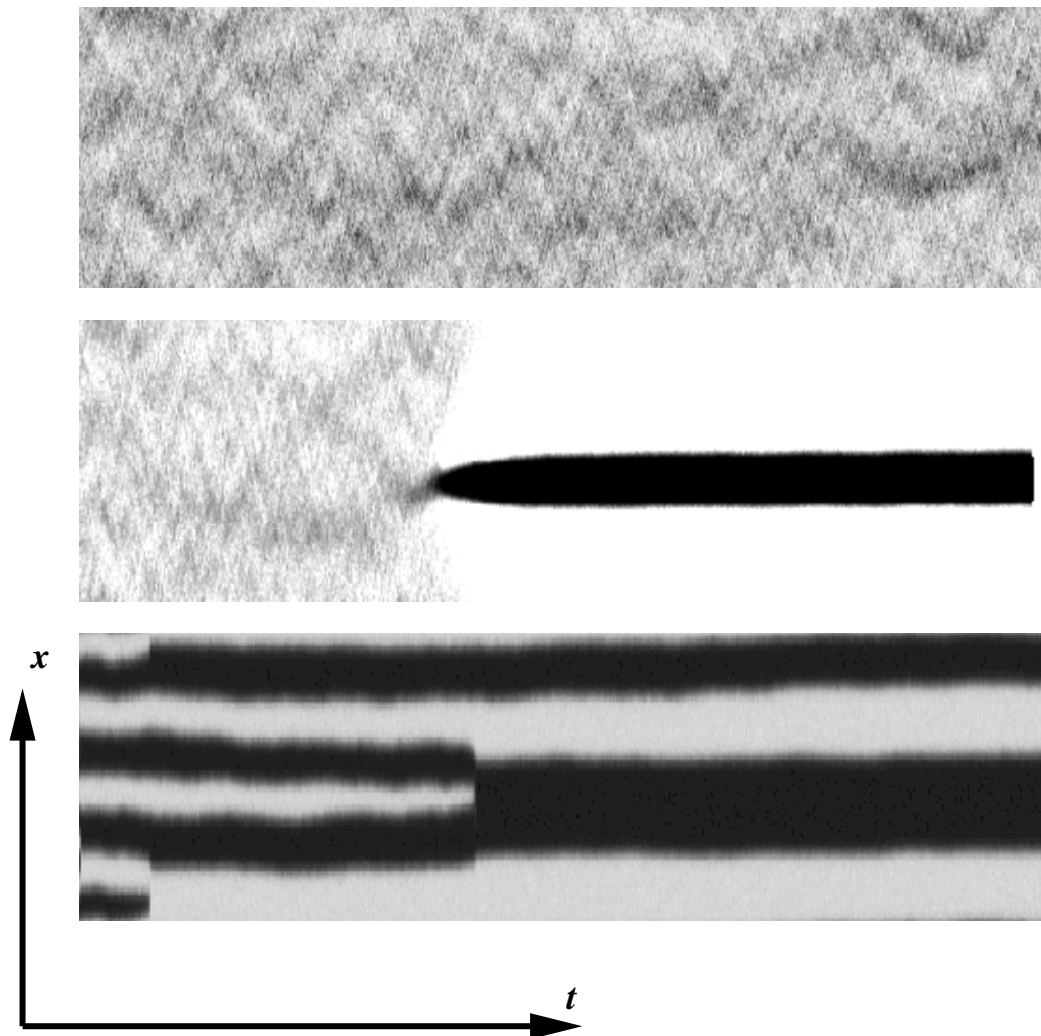


Abb. 4.2: Zeitliche Entwicklung eines eindimensionalen Profils beim Eintritt in den Koexistenzbereich für ein vergleichsweise großes System ($L = 62.5 r_0$). Als Werte für die Durchschnittsbedeckung wurden gewählt (von oben nach unten): $c_{av} = 0.25, 0.3, 0.4$. Für die weiteren Parameter wurden $\varepsilon = 4.1$ und $\mu = 800/r_0$ gewählt.

Mikrozustand. Dieser Zustand ist charakterisiert durch die Existenz von vergleichsweise kurzlebigen Bereichen dichter Bedeckung vor einem dünn bedeckten Hintergrund. Diese Bereiche bleiben auch räumlich betrachtet nicht lokalisiert, sondern bewegen sich erratisch durch das System. Für den im mittleren Bild gezeigten Fall findet man nach hinreichend langer Wartezeit, daß sich aus diesem mikrostrukturierten Zwischenzustand schließlich durch eine hinreichend starke Fluktuation ein überkritischer Keim bildet, der deterministisch wächst, bis letztendlich makroskopische Phasenseparation erreicht ist. Den stark fluktuierenden Mikrozustand findet man nur hinreichend nahe an der Grenze des Koexistenzbereichs und in der Nähe des kritischen Punktes. In Simulationen im spinodalen Bereich induzieren bereits mikroskopische Fluktuationen makroskopische Phasenseparation (unteres Bild). Daß das System in diesem Bild in mehrere Bereiche separiert, erklärt sich aus der Abwesenheit der Linienspannung in eindimensionalen Systemen. Die im oberen Bild gezeigte stark fluktuierende Dynamik vor der Nukleation eines makroskopischen Keims beobachtet man bei Variation der Parameter für Systeme, die sich hinreichend nahe an der Koexistenzgrenze des Phasenübergangs und in der Nähe des kritischen Punktes befinden. Dies entspricht unseren zuvor dargelegten Überlegungen. Für eine eingehendere numerische Analyse von Gl. (4.1) sei auf die Diplomarbeit von Florian Ulmar [155] verwiesen.

Neben der Untersuchung metastabiler Zwischenzustände eignet sich Gl. (4.1) auch für die Betrachtung anderer stochastischer Aspekte der Kinetik phasenseparierender Systeme. Insbesondere bietet sich ein Vergleich mit der Lifschitz-Slyozov-Theorie [15, 148] und ihren Erweiterungen [150, 151, 152, 153] an. Außerdem kann spinodale Entmischung durch Gl. (4.1) simuliert werden. Da quantitative Vergleiche extrem rechenzeitintensiv sind, wird hier die stochastische Kinetik des Phasenübergangs nur qualitativ betrachtet.

Die Abbildungen 4.3, 4.4 und 4.5 zeigen die kinetische Entwicklung der Phasenseparation für ein zweidimensionales System in relativ großer Entfernung vom kritischen Punkt. Die Bedeckung der homogenen Anfangsbedingung in Abb. 4.3 liegt in der Nähe der linken Koexistenzgrenze aus Abb. 4.1. Zunächst nukleieren superkritische Keime der dichten Phase aus dem zunehmend dünner besetzten Hintergrund. Nach einer kurzen ersten Wachstumsphase der Keime verschmelzen kleinere Inseln zu größeren oder bilden sich wieder zurück, während große Inseln auf Kosten der kleineren wachsen. Letzteres ist in Übereinstimmung mit den qualitativen Vorhersagen der Lifschitz-Slyozov-Theorie; in der Literatur wird ein solches Wachstum größerer Keime auf Kosten kleinerer Keime als Ostwald-Reifung bezeichnet. Für Simulationen im spinodalen Bereich des Phasendiagramms entmischt das System in Form eines labyrinthischen Musters (siehe Abb. 4.4). In der Nähe der rechten Koexistenzgrenze aus Abb. 4.1 beobachtet man die Bildung von Inseln dünner Bedeckung vor einem dicht bedeckten Hintergrund (siehe Abb. 4.5). Abschließend sei noch

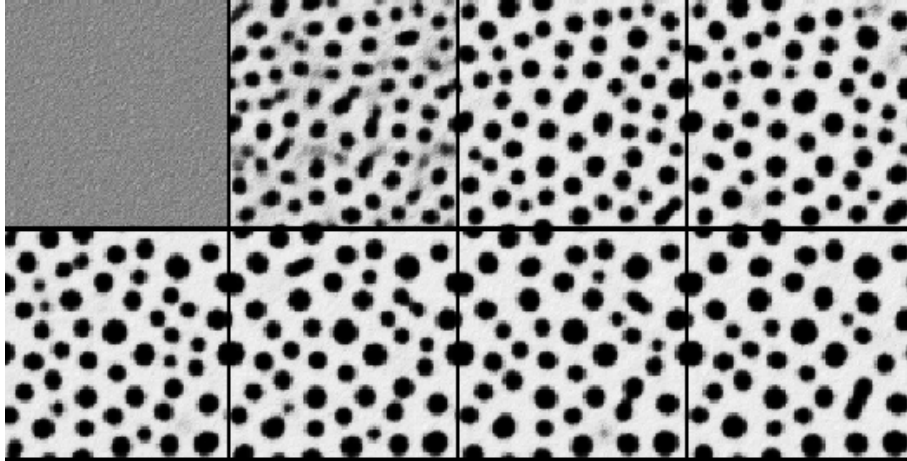


Abb. 4.3: Hier ist der Vorgang der Phasentrennung für ein zweidimensionales Gitter dargestellt. Der zeitliche Ablauf der Bildfolge erfolgt von links nach rechts bzw. von oben nach unten, wobei zwischen jedem Bild 2.5 Zeiteinheiten liegen. Als Systemparameter wurden gewählt: $\varepsilon = 6.0$, $L = 80.0 r_0$ und $\mu = 800/r_0$, für die Durchschnittsbedeckung gilt $c_{av} = 0.3$.

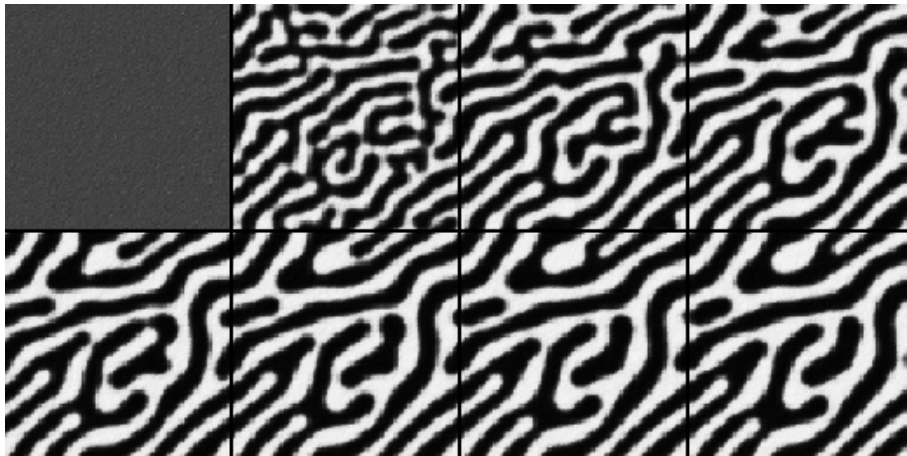


Abb. 4.4: Phasentrennung im mittleren spinodalen Bereich, wobei $c_{av} = 0.5$. Ansonsten gleiche Parameter wie in Abb. 4.3.

bemerkt, daß sich das hier diskutierte Modell auch auf die Fälle erweitern läßt, wenn sich mehrere Sorten von Adsorbatmolekülen auf der Oberfläche befinden oder komplexere Paarwechselwirkungspotentiale auf sie einwirken.

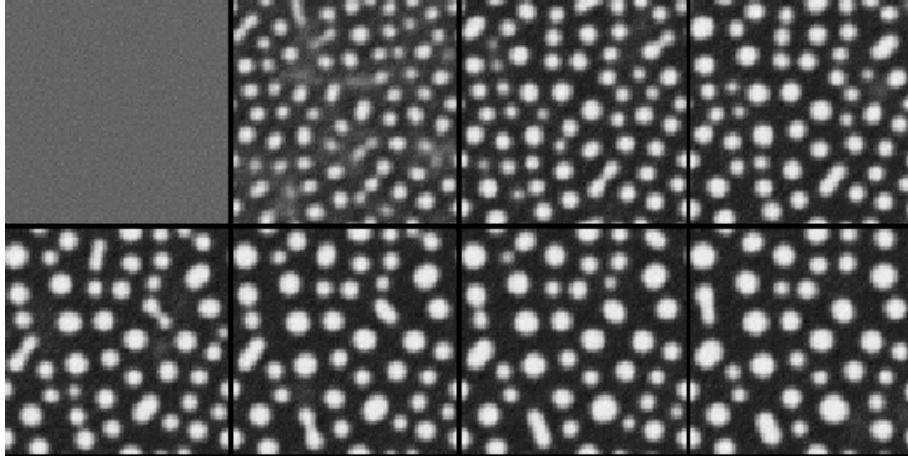


Abb. 4.5: Phasentrennung im rechten Bereich des Koexistenzgebietes für $c_{av} = 0.7$. Ansonsten wurden die gleichen Parameter wie in Abb. 4.3 gewählt.

4.3 Eine Spezies mit Adsorption und Desorption

Betrachten wir nun eine Oberfläche in einem Reaktionsreaktor, in dem die ganze Zeit über eine hinreichend große Menge Teilchen im gasförmigen Zustand enthalten ist, so daß permanent Partikel auf die Oberfläche auftreffen und mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit adsorbieren. Außerdem sei die Temperatur hinreichend groß, so daß bereits adsorbierte Teilchen die Oberfläche aufgrund thermischer Fluktuationen wieder verlassen können. Die Temperatur sei jedoch niedrig genug, so daß die lateralen Wechselwirkungen einen Phasenübergang in der Adsorbatbedeckung induzieren. In diesem Abschnitt wird gezeigt, daß das System immer auf einen homogenen Zustand relaxiert. Außerdem wird die Relaxationskinetik eingehend im Rahmen der mesoskopischen Theorie untersucht.

4.3.1 Adsorption und Desorption im offenen Reaktor

Betrachten wir zunächst die Dynamik einer Teilchensorte auf einer Oberfläche in einem offenen Behälter, in dem sich die ganze Zeit eine bestimmte Menge an Teilchen im gasförmigen Zustand befindet. Teilchenzu- und -abfluß seien so reguliert, daß sich der Partialdruck p der Teilchen in der Gasphase nicht ändert.

Modellgleichung

Die Dynamik der Adsorbatkinetik kann dann durch die mesoskopische Gleichung (3.40) unter Vernachlässigung der Terme für die Nichtgleichgewichtsre-

aktion beschrieben werden

$$\begin{aligned}
\frac{\partial c}{\partial t} &= k_a p(1 - c) - k_{d,0} \exp [U(\mathbf{r})/k_B T] c \\
&+ \frac{D}{k_B T} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left\{ (1 - c) c \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \right\} + D \frac{\partial^2 c}{\partial \mathbf{r}^2} \\
&+ \mu^{-1/2} [k_a p(1 - c)]^{1/2} f_a(\mathbf{r}, t) \\
&+ \mu^{-1/2} [k_{d,0} c]^{1/2} \exp [U(\mathbf{r})/2k_B T] f_d(\mathbf{r}, t) \\
&+ \mu^{-1/2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left\{ [2Dc(1 - c)]^{1/2} \mathbf{f}_{diff}(\mathbf{r}, t) \right\}, \tag{4.23}
\end{aligned}$$

wobei die f_j voneinander unabhängiges weißes Rauschen bezeichnen [siehe Gl. (3.42)]. Alle Bezeichnungen wurden im vorangegangenen Kapitel eingeführt. In der folgenden Untersuchung der Dynamik werden wir häufig auf die dimensionslosen Parameterkombinationen $\varepsilon = u_0/k_B T$ für die Stärke der Paarwechselwirkung in Einheiten der thermischen Energie $k_B T$ und $\alpha = k_a p/k_{d,0}$ für das Verhältnis der Ratenkonstanten von Adsorption und thermischer Desorption zurückgreifen.

Der deterministische Grenzfall

Betrachten wir zunächst die Dynamik (4.23) im deterministischen Grenzfall. Die Adsorptionsisotherme für homogene Gleichgewichtszustände mit Bedeckung c lautet

$$k_a p(1 - c) - k_{d,0} c \exp(-\varepsilon c) = 0. \tag{4.24}$$

Wie schon im zuvor untersuchten thermodynamischen System tritt auch hier bei hinreichend tiefen Temperaturen ein Phasenübergang erster Ordnung auf. Im Unterschied zu jenem Fall ist der Ordnungsparameter keine zeitliche Erhaltungsgröße mehr. Für $t \rightarrow \infty$ erwartet man deswegen keine Phasenseparation, sondern Relaxation auf einen homogenen Zustand. In Abhängigkeit von den Anfangsverteilungen kann das System jedoch entweder auf einen dicht bedeckten oder einen dünn besetzten homogenen Zustand relaxieren. Einer von diesen beiden Zuständen ist dabei metastabil, während der andere absolut stabil ist. Abbildung 4.6 zeigt das Phasendiagramm in der Ebene (ε, α) für diesen Phasenübergang. In der Region II koexistieren zwei homogene Gleichgewichtszustände, das System ist bistabil.

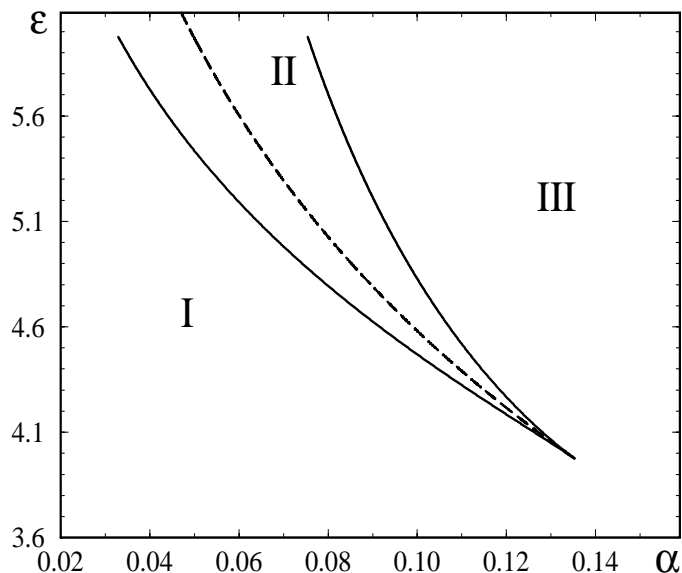


Abb. 4.6: Phasendiagramm in der Ebene (ε, a) , wobei $\varepsilon = u_0/k_B T$ und $\alpha = k_a p/k_{d,0}$. Die dünne homogene Adsorbatphase findet man in Region I, die dichte Phase in Region III, beide Phasen sind möglich in Region II. Die gestrichelte Linie zeigt die Kurve stationärer Koexistenz der beiden Phasen, sie ist gegeben durch $\alpha = \exp(-\varepsilon/2)$.

Um die thermodynamischen Eigenschaften des Systems eingehender zu untersuchen, ist es wiederum hilfreich, ein lokales chemisches Potential der Form (4.3) einzuführen. Der deterministische Grenzfall von Gl. (4.23) kann dann wie folgt ausgedrückt werden

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k_a p(1 - c) \left[1 - \exp\left(\frac{\varphi - \tilde{\varphi}_0}{k_B T}\right) \right] + \nabla \left[\frac{D}{k_B T} c(1 - c) \nabla \varphi(\mathbf{r}, t) \right], \quad (4.25)$$

wobei wir

$$\tilde{\varphi}_0 = k_B T \ln \left(\frac{k_a p}{k_{d,0}} \right) \quad (4.26)$$

gesetzt haben. Im Gleichgewicht ist das chemische Potential räumlich konstant.

Es nimmt den Wert $\tilde{\varphi}_0$ an. Für homogene Verteilungen ist das chemische Potential wie in Kapitel 4.2 durch Gl. (4.10) gegeben. Wie man leicht einsieht, liefert die Bedingung $\varphi = \tilde{\varphi}_0$ die Adsorptionsisotherme (4.24). Die Grenze des bistabilen Bereichs II im in Abb. 4.6 gezeigten Phasendiagramm errechnet sich aus der Bedingung $\partial\varphi/\partial c = 0$. Explizit erhält man als Bestimmungsgleichung dieser Grenze die Gleichung (4.11), d.h., die Bedingung $D_{eff}(c) = 0$. Der effektive Diffusionskoeffizient in der Cahn-Hilliard-artigen Entwicklungsgleichung (3.53) wechselt deshalb an der Grenze des bistabilen Bereichs sein Vorzeichen und wird negativ im bistabilen Bereich. Um Divergenzen zu vermeiden, muß deshalb der nächste Term mit Ableitungen höherer Ordnung in der Dynamik (3.53) berücksichtigt werden.

Im allgemeinen Fall bewegt sich eine Front, die die beiden im bistabilen Bereich koexistierenden homogenen Phasen trennt, in eine bestimmte Richtung, so daß die durch die metastabile Phase bedeckte Fläche kleiner wird. Die Front steht, wenn zusätzlich die Maxwell-Bedingung (4.12) erfüllt ist, wobei c_1 und c_2 die Bedeckungen der homogenen Phasen bezeichnen. Die Maxwell-Bedingung läßt sich wie in Kapitel 4.2 berechnen. Zusätzlich zu Gl. (4.26) erhält man Gl. (4.22) für $\tilde{\varphi}_0$ und somit die folgende Kurve in der Parameterebene (α, ε)

$$\alpha = \exp(-\varepsilon/2). \quad (4.27)$$

Diese Kurve ist in Abb. 4.6 als gestrichelte Linie dargestellt. Auf beiden Seiten dieser Linie sind die Fronten zwischen den homogenen Gleichgewichtszuständen nicht stationär, sondern bewegen sich über die Oberfläche.

Wenn die Bedeckung nicht signifikant auf der charakteristischen Skala der Wechselwirkung variiert, so kann die Dynamik näherungsweise durch Gl. (3.50) beschrieben werden. Setzt man im Rahmen dieser Näherung $\varphi = \tilde{\varphi}_0$ mit $\tilde{\varphi}_0$ aus Gl. (4.22), so erhält man für das Profil einer ebenen stationären Front die folgende gewöhnliche Differentialgleichung

$$-\varepsilon c + \ln\left(\frac{c}{1-c}\right) - \frac{\chi}{k_B T} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = -\frac{\varepsilon}{2}. \quad (4.28)$$

Nun kann das Profil der stehenden Front durch numerische Integration dieser Gleichung mit den Randbedingungen $c(x) \rightarrow c_1$ für $x \rightarrow -\infty$ und $c(x) \rightarrow c_2$ für $x \rightarrow +\infty$ berechnet werden. Man beachte, daß Gl. (4.28) nicht den Diffusionskoeffizienten D enthält, die stehende Front somit vom kinetischen Parameter des Systems unabhängig ist. Außerdem ist die Breite der Front proportional zum Wechselwirkungsradius, da in Gl. (4.28) in zwei Dimensionen $\chi \propto u_0 r_0^2$ gilt. Dies bedeutet, daß die Front, die die beiden homogenen Phasen separiert, typischerweise sehr schmal (d.h., im Nanometerbereich liegend) ist, da

der Wechselwirkungsradius üblicherweise wesentlich kleiner als die charakteristischen Diffusionslängen der Dynamik ist. Das Profil einer stehenden Front ist in Abb. 4.7 (a) gezeigt.

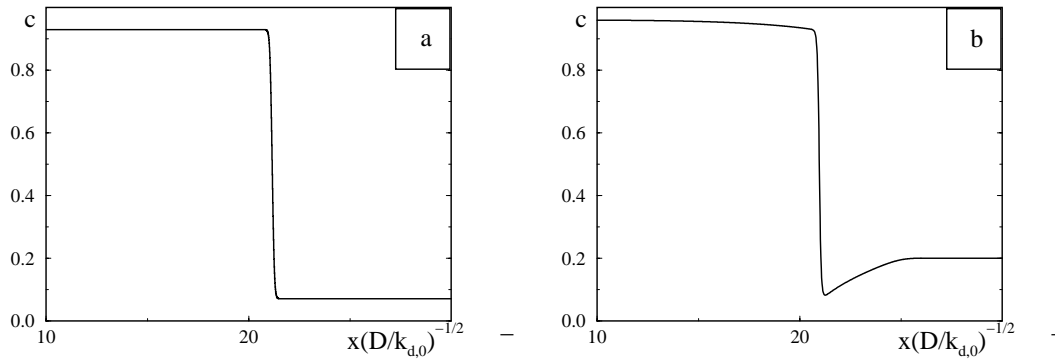


Abb. 4.7: Profile der stehenden Gleichgewichtsfront (a) und einer sich bewegenden Front (b) für $\varepsilon = 6$ und $r_0 = 0.1 (D/k_{d,0})^{1/2}$. Die stehende Grenzfläche wurde durch numerische Integration der Gleichung (4.28) für $\alpha = \exp(-\varepsilon/2) = 0.0498$ erhalten. Die in (b) gezeigte Front, die sich nach rechts bewegt, wurde durch numerische Integration der Entwicklungsgleichung (4.23) im deterministischen Grenzfall für $\alpha = 0.07753$ erhalten, in einem System mit der Gesamtlänge $40 (D/k_{d,0})^{1/2}$.

Die Eigenschaften sich bewegender Fronten, wie zum Beispiel Frontgeschwindigkeiten oder das Wachstum eines kritischen Nukleus, können durch die numerische Lösung der kinetischen Gleichung (4.23) erfaßt werden bzw. im deterministischen Grenzfall durch Simulation von deren Äquivalent Gl. (4.25). Abbildung 4.7 (b) zeigt ein durch Simulation von Gl. (4.23) im deterministischen Limes ($\mu \rightarrow \infty$) erhaltenes Profil einer sich nach rechts bewegenden Front. Man erkennt, daß sie im Gegensatz zur in (a) gezeigten stehenden Front vor und hinter der scharfen Grenzfläche breite Bereiche aufweist, in denen die Bedeckung noch erkennbar variiert, den sogenannten „Precursor“ und den Rücken. Die Breite dieser Bereiche ist wesentlich größer als der Wechselwirkungsradius. Sie existieren aufgrund der Adsorbatdiffusion, die mit der Bewegung der Front einhergeht. Größenordnungsmäßig ist die Breite durch die Diffusionslänge bezüglich thermischer Desorption $L_d = [Dk_{d,0}^{-1} \exp(\varepsilon c)]^{1/2}$ gegeben, wobei c hier die Bedeckung der entsprechenden homogenen Phase bezeichnet. Physikalisch kann die Existenz der breiten Übergangsbereiche wie folgt plausibel gemacht werden. Aufgrund der attraktiven Wechselwirkung zwischen adsorbierten Teilchen wirkt der sich ausbreitende dicht besetzte Bereich wie eine Senke auf die diffundierenden Adsorbatpartikel, die das Adsorbat aus der angrenzenden Region mit dünner Bedeckung saugt. Deswegen verarmt die Adsorbatbedeckung im dünn

besetzten Bereich, der vor der Front liegt, und der in Abb. 4.7 (b) gezeigte Precursor bildet sich aus. Die gegenüber der dichten homogenen Phase erniedrigte Bedeckung im hinter der Front liegenden Bereich resultiert aus der diffusiven „Verdampfung“ von Teilchen aus der dicht besetzten Phase in die dünn besetzte. Abbildung 4.8 zeigt die Geschwindigkeit v_F einer sich bewegenden ebenen Grenzfläche als Funktion des dimensionslosen Parameters α ; die Geschwindigkeit wurde in Einheiten von $(D/k_{d,0})^{1/2}$ dargestellt. Man erkennt, daß der Betrag der Frontgeschwindigkeit von den Rändern des bistabilen Bereichs her monoton zur Mitte hin abnimmt.

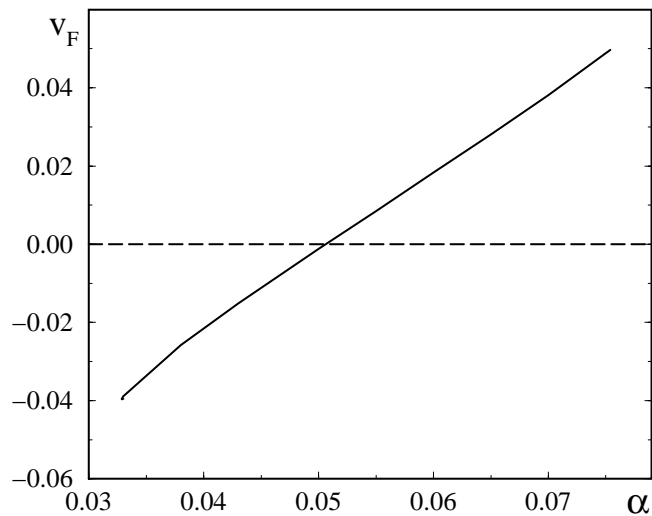


Abb. 4.8: Frontgeschwindigkeit v_F als Funktion des Parameters α für $\varepsilon = 6$ und $r_0 = 0.2$ ($D/k_{d,0})^{1/2}$. Die Grenzfläche steht für $\alpha = \exp(-\varepsilon/2) = 0.0498$.

Eine wichtige Folge der soeben beschriebenen Struktur bewegter Fronten ist, daß, wenn zwei solcher Grenzflächen aufeinander zulaufen, sie anfangen, ab einer Entfernung von der Größenordnung der Diffusionslänge L_d miteinander wechselzuwirken. Wie aus Abb. 4.9 ersichtlich, verlangsamt sich die Bewegung der aufeinander zulaufenden Fronten zunehmend bei ihrer Annäherung.

Obwohl das hier untersuchte Modell nur eine einzige Adsorbatspezies betrachtet, ist die Struktur einer bewegten Front dennoch durch zwei charakteristische Längenskalen bestimmt, den Wechselwirkungsradius r_0 und die Diffusionslänge L_d , die involviert ist, sobald kinetische Prozesse des Systems betrachtet werden. Im Gegensatz dazu ist im Fall thermodynamischen Gleichgewichts die stehende Front nur durch eine einzige charakteristische Länge bestimmt, den Wechselwirkungsradius.

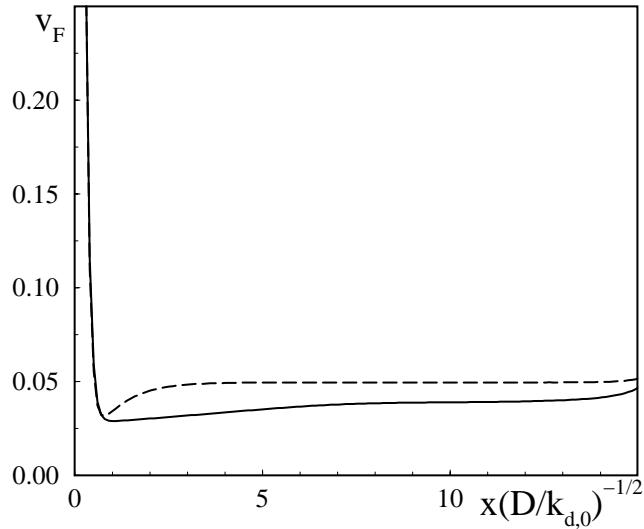


Abb. 4.9: Abhängigkeit der Geschwindigkeit v_F zweier kollidierender Fronten vom Abstand $x (D/k_{d,0})^{-1/2}$ zwischen ihnen. Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf für $\alpha = 0.07395$, was dem Fall entspricht, in dem die dünn besetzte Phase metastabil ist. Die durchgezogene Kurve zeigt die entsprechende Abhängigkeit für $\alpha = 0.033$, wenn die dicht besetzte Phase metastabil ist. Alle anderen Parameter wurden wie in Abb. 4.8 gewählt.

Betrachtet man ein in der metastabilen homogenen Phase präpariertes System, so ist eine hinreichend große Störung nötig, um einen Übergang in die absolut stabile homogene Phase zu induzieren. Wird durch eine geeignete Störung ein überkritischer Keim erzeugt, so beginnt er zu wachsen, bis sich schließlich das ganze System in der absolut stabilen Phase befindet. Der kritische Keim entspricht einem stationären Muster des Satteltyps: Infinitesimale überkritische Störungen bewirken ein Anwachsen des Keims, unterkritische Störungen ein Zusammenschrumpfen. Diese instabile stationäre Lösung läßt sich, wenn die räumlichen Bedeckungsvariationen hinreichend langwellig sind, durch eine Gleichung ähnlich der für eine stehende Front (4.28) berechnen

$$-\varepsilon c + \ln \left(\frac{c}{1-c} \right) - \frac{\chi}{k_B T} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \tilde{\varphi}_0, \quad (4.29)$$

mit $\tilde{\varphi}_0$ aus Gl. (4.26) und der Randbedingung $c(r) \rightarrow c_1$ für $r \rightarrow \pm\infty$, wobei c_1 die Bedeckung der metastabilen homogenen Phase bezeichnet.

Deshalb ist die Größe eines kritischen Keims durch den Wechselwirkungsradius bestimmt und nicht durch die Diffusionslänge. Die aus Gl. (4.29) berech-

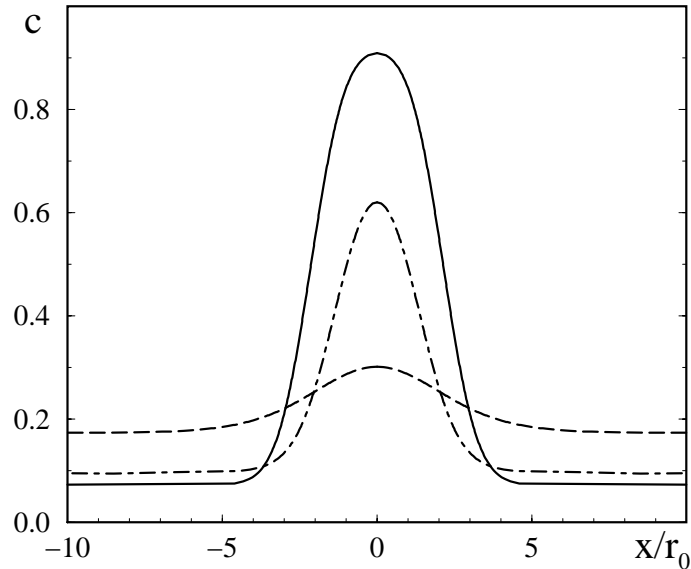


Abb. 4.10: Profile kritischer Keime für $\varepsilon = 6$ und drei verschiedene Werte von α : $\alpha = 0.0499$ (durchgezogene Kurve, nahe der Koexistenzlinie), 0.0601 (strichpunktierete Linie) und 0.0741 (gestrichelte Kurve, nahe der absoluten Stabilitätsgrenze der dünnen Phase), die durch numerische Integration von Gl. (4.29) mit $\chi/k_B T = \varepsilon r_0^2/4$ und dem entsprechenden Paarwechselwirkungspotential aus Gl. (3.48) für die im Text spezifizierten Randbedingungen erhalten wurden.

neten Profile kritischer Keime im eindimensionalen System sind in Abb. 4.10 für verschiedene Werte des Parameters $\alpha = k_a p/k_{d,0}$ dargestellt. In der Nähe der Gleichgewichtslinie ist der kritische Nukleus (durchgezogene Linie) sehr groß und stark ausgeprägt. Bei Annäherung an die Existenzgrenze der metastabilen homogenen Phase schrumpfen Größe und Ausprägung des Keims (gestrichelte Linie in Abb. 4.10).

Wenn ein überkritischer Keim zu wachsen beginnt, saugt er das Adsorbat des angrenzenden Bereichs niedriger Dichte an und erzeugt somit einen ringförmigen Bereich um sich herum, in dem die Adsorbatbedeckung verarmt ist. Diesen Bereich erkennt man als aufgehelltes Gebiet in Abb. 4.11. Der Einfluß des Keims erstreckt sich von seinem Rand aus über einen Bereich von der Größenordnung der Diffusionslänge L_d .

Bis jetzt beschäftigte sich unsere Untersuchung mit dem makroskopischen Grenzfall von Gl. (4.23). Für so kleine Strukturen wie die hier untersuchten kritischen Keime oder Fronten können Fluktuationen nicht mehr vernachlässigt werden. Deshalb muß die volle mesoskopische Entwicklungsgleichung (4.23) für

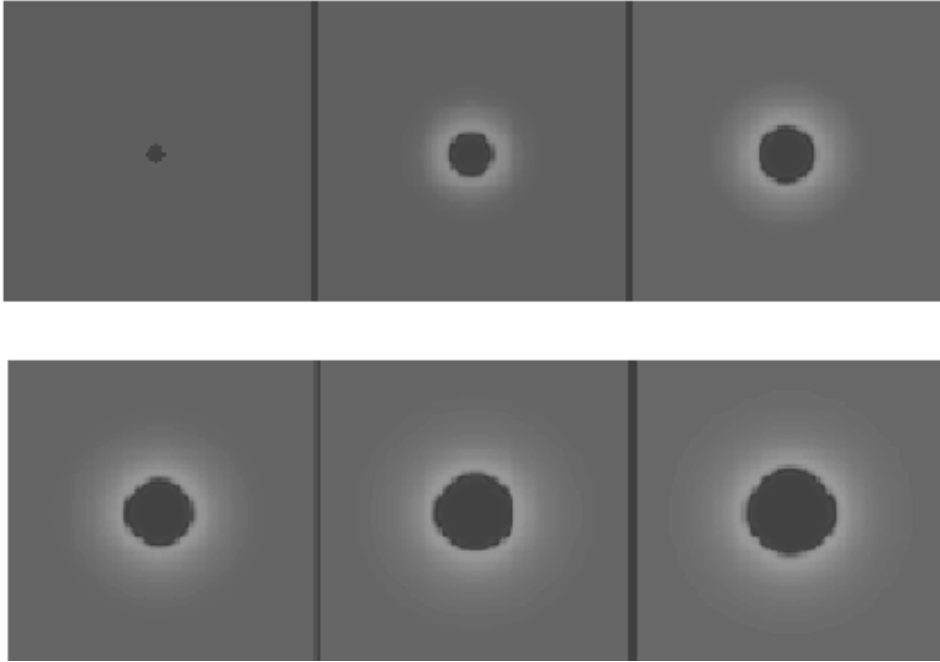


Abb. 4.11: Wachstum eines überkritischen Nukleus der dicht besetzten Phase (von links oben nach rechts unten), berechnet durch numerische Integration von Gl. (4.23) im deterministischen Grenzfall für $\varepsilon = 6$, $\alpha = 0.0753$ und $r_0 = 0.2 (D/k_{d,0})^{1/2}$. Als anfänglicher Radius wurde $1.5r_0$ gewählt. Die Systemgröße betrug $L = 16 (D/k_{d,0})^{1/2}$. Der Zeitraum zwischen zwei aufeinander folgenden Momentaufnahmen beträgt $\Delta T = 20/k_{d,0}$. Die lokale Bedeckung nimmt von schwarz nach weiß hin ab.

die Modellierung der Dynamik verwendet werden. Damit werden wir uns in dem nun folgenden Abschnitt beschäftigen.

Stochastische Nukleation

Eine direkte Folge der Gegenwart interner Fluktuationen ist, daß die Adsorbatbedeckung sogar im „stationären“ homogenen Zustand lokal fluktuiert. Wenn das System wie im Bereich II der Abb. 4.6 zwei stabile stationäre homogene Zustände hat, kann die Präsenz des Rauschens jedoch noch einschneidendere Folgen haben. Durch eine hinreichend starke lokale Fluktuation, einen superkritischen Nukleus auf dem Hintergrund der metastabilen homogenen Phase, kann im System ein Phasenübergang induziert werden. Die mesoskopische Entwicklungsgleichung (4.23) kann auch dahingehend angewendet werden, diesen Prozeß der stochastischen Nukleation eingehender zu untersuchen.

Wir haben die stochastische partielle Differentialgleichung (4.23) numerisch in ein- und zweidimensionalen Systemen integriert. Nach Einführung eines Gitters und Ersetzung der Ableitungen durch finite Differenzen können die Zufalls-

felder $f_a(\mathbf{r}, t)$, $f_d(\mathbf{r}, t)$ und $\mathbf{f}_{diff}(\mathbf{r}, t)$ durch unabhängige Gaußsche Zufallszahlen modelliert werden, die jeweils einem Punkt des numerischen Gitters zugeordnet sind. Ihre Intensitäten werden dabei so gewählt, daß die Korrelationen (3.42) erfüllt sind.

Eine detaillierte statistische Analyse der Nukleationsphänomene in Adsorbaten mit attraktiven lateralen Wechselwirkungen übersteigt den Rahmen dieser Arbeit. Hier werden wir nur die Anwendung der mesoskopischen Theorie auf die Untersuchung solcher Prozesse illustrieren.

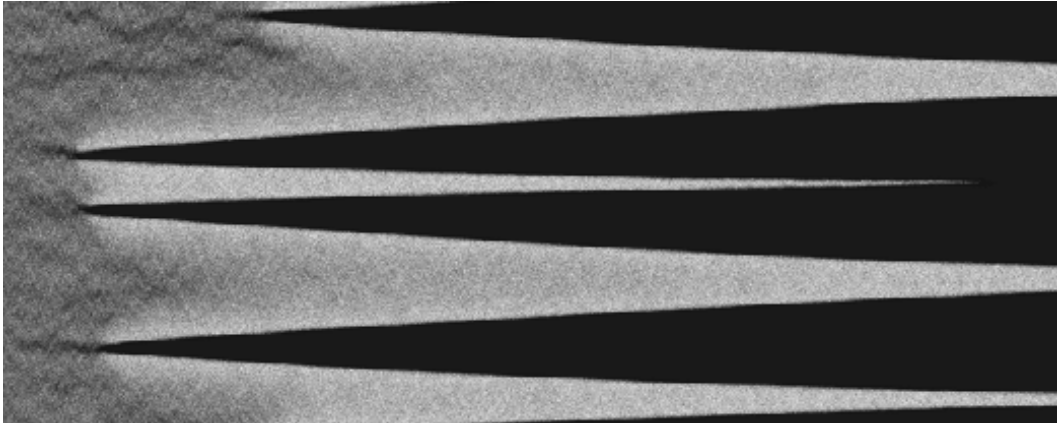


Abb. 4.12: Spontane Nukleation der dichten Phase (schwarze Bereiche) auf einem dünnen Hintergrund (helle Bereiche) im eindimensionalen System: $\mu = 10^4 (D/k_{d,0})^{-1/2}$, $\varepsilon = 6$, $\alpha = 0.0753$ und $r_0 = 0.1 (D/k_{d,0})^{1/2}$. Die Größe des numerischen Gitters beträgt $\Delta x = 0.02 (D/k_{d,0})^{1/2}$ und die Systemgröße ist $L = 20 (D/k_{d,0})^{1/2}$. Die Entwicklung des Systems ist über einen Zeitraum $T = 77/k_{d,0}$ gezeigt (von links nach rechts).

In einer typischen Simulation wird der homogene Zustand, der der dünn besetzten metastabilen Phase entspricht, als Anfangsbedingung gewählt. Wie in Abb. 4.12 für den eindimensionalen Fall gezeigt, bewirkt das Rauschen das Erscheinen von Fluktuationen unterschiedlicher Größe vor dem metastabilen Hintergrund. Schließlich erzeugt eine hinreichend starke Fluktuation einen überkritischen Keim. Wenn dann ein solcher Keim entstanden ist, wächst er auf eine deterministische Art und Weise, und der Bereich, der mit der absolut stabilen Phase bedeckt ist, breitet sich über das ganze System aus (siehe Abb. 4.12).

Um die Rate der stochastischen Nukleation abzuschätzen, wurde das folgende Verfahren angewendet: Als Anfangsbedingung wurde immer der gleiche stationäre homogene Zustand gewählt und die mesoskopische Entwicklungsgleichung für verschiedene Realisierungen der internen Fluktuationen numerisch integriert, bis sich ein superkritischer Nukleus einer bestimmten Größe entwickelt hatte. Wenn dies geschah, wurde die Integration beendet und die Zeit T_0 vom

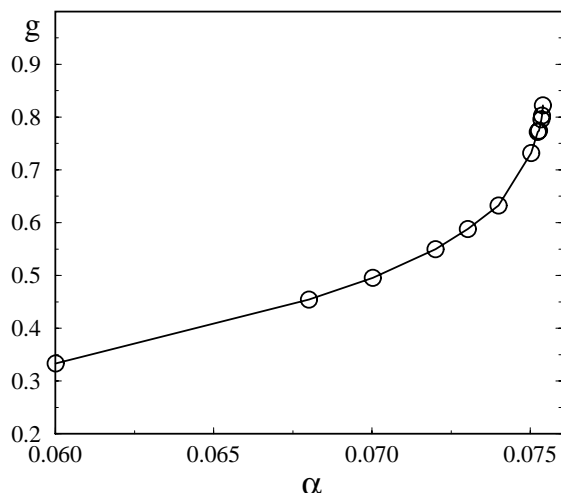


Abb. 4.13: Mittlere Rate g der spontanen Nukleation eines dichten Nukleus auf einem dünnen Hintergrund im eindimensionalen Modell (4.23) als Funktion von α für $\mu = 10^4 (D/k_{d,0})^{-1/2}$, $\varepsilon = 6$ und $r_0 = 0.2 (D/k_{d,0})^{1/2}$. Die Systemlänge betrug $L = 32 (D/k_{d,0})^{1/2}$, die numerische Diskretisierung $\Delta x = 0.1 (D/k_{d,0})^{1/2}$. Die Nukleationsrate wurde als inverse Wartezeit (gemittelt über 10^4 Realisierungen) für eine superkritische Nukleation aus einer anfänglich homogenen Verteilung in der dünnen metastabilen Phase berechnet.

Anfang dieses stochastischen Prozesses bis zum Erreichen des Ereignisses aufgenommen. Durch Wiederholung der Simulationen für unterschiedliche statistische Realisierungen wurde die statistische Verteilung der Nukleationszeiten T_0 ermittelt. Der statistische Mittelwert von T_0^{-1} ergibt dann die mittlere Nukleationsrate. Abbildung 4.13 zeigt die so errechnete Abhängigkeit der mittleren Nukleationsrate vom dimensionslosen Parameter $\alpha = k_a p / k_{d,0}$ im eindimensionalen System. Wie zu erwarten, divergiert die Nukleationsrate, wenn man sich im Phasendiagramm aus Abb. 4.6 der Grenze des bistabilen Bereichs nähert.

Numerische Simulationen stochastischer Nukleation im zweidimensionalen System benötigen längere Rechenzeiten, und deshalb werden wir hier nur ein Beispiel diskutieren. Abbildung 4.14 zeigt das Frühstadium dieses Prozesses. Am Anfang erscheinen einzelne Inseln der dichten Phase auf dem dünnen Hintergrund. Wenn die Inseln wachsen und ihre Anzahl zunimmt, beginnen sie wechselzuwirken. Diese Wechselwirkung rührt von der Verarmung der dünnen Phase in der Umgebung einer Insel dichter Phase her. Deshalb halten die Inseln einen bestimmten Abstand voneinander ein, und die Bildung neuer Keime wird im Bereich zwischen den Inseln unterdrückt. Die Stärke der Fluktuationen ist in diesem Bereich ebenfalls erniedrigt.

Der hier dargestellte Prozeß der stochastischen Nukleation erinnert

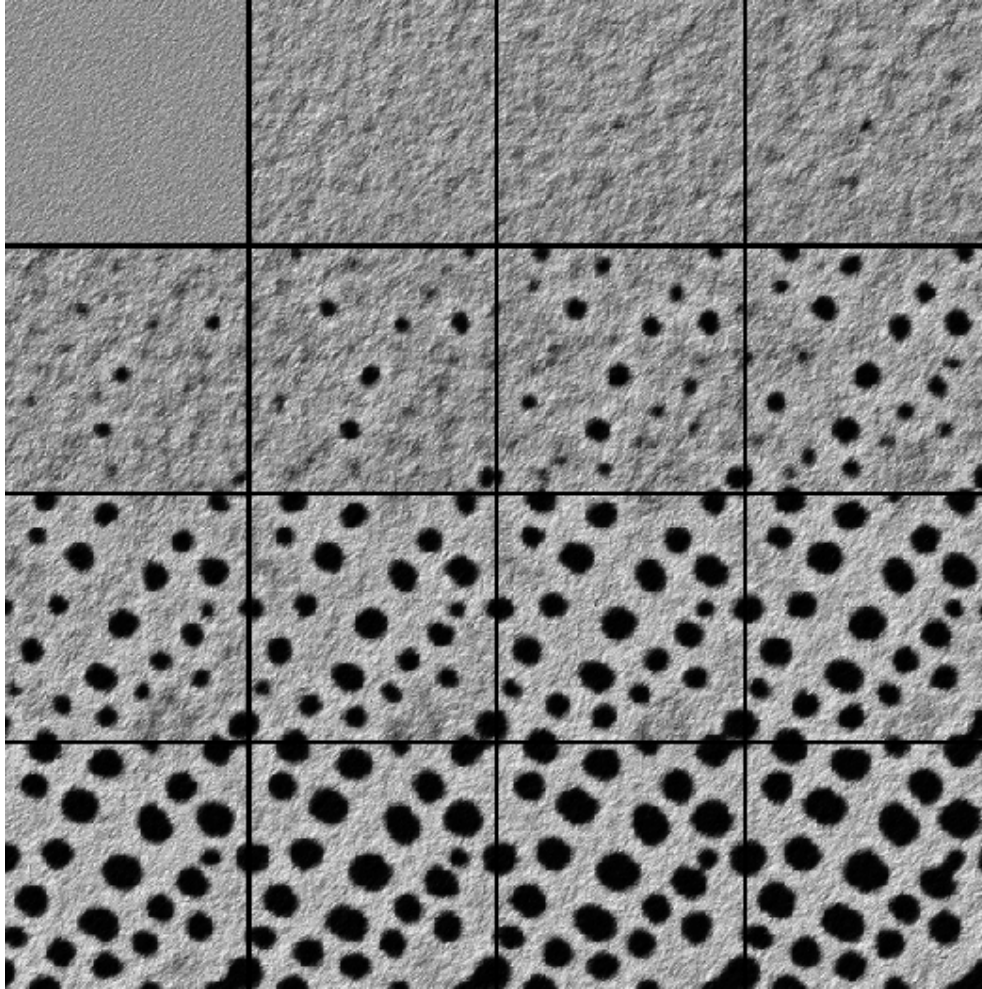


Abb. 4.14: Spontane Nukleation im stochastischen zweidimensionalen Modell (4.23) (von links oben nach rechts unten). Das Zeitintervall zwischen zwei aufeinander folgenden Momentaufnahmen beträgt $\Delta T = 5/k_{d,0}$. Außerdem sind $\mu = 2 \times 10^3 (D/k_{d,0})^{-1}$ und $\Delta x = 0.1 (D/k_{d,0})^{1/2}$; alle anderen Parameter wurden wie in Abb. 4.11 gewählt.

qualitativ an das Phänomen der Ostwald-Reifung in einem Gas-Flüssig-Phasenübergang erster Ordnung [15, 147], das wir bereits in Kapitel 4.2 diskutiert haben. Die Gesamtmenge des auf der Oberfläche befindlichen Adsorbats ist jedoch in dem hier untersuchten System keine Erhaltungsgröße. Die Prozesse der Adsorption und der thermischen Desorption treiben hier die Adsorbatbedeckung auf eine stationäre homogene Phase. Wie bereits bemerkt, kann sich der Einfluß einer sich bewegenden Front nur über die Diffusionslänge L_d erstrecken. Zwei Inseln wechselwirken somit nur, wenn sie eine Distanz voneinander entfernt sind, die geringer als diese charakteristische Länge ist. In

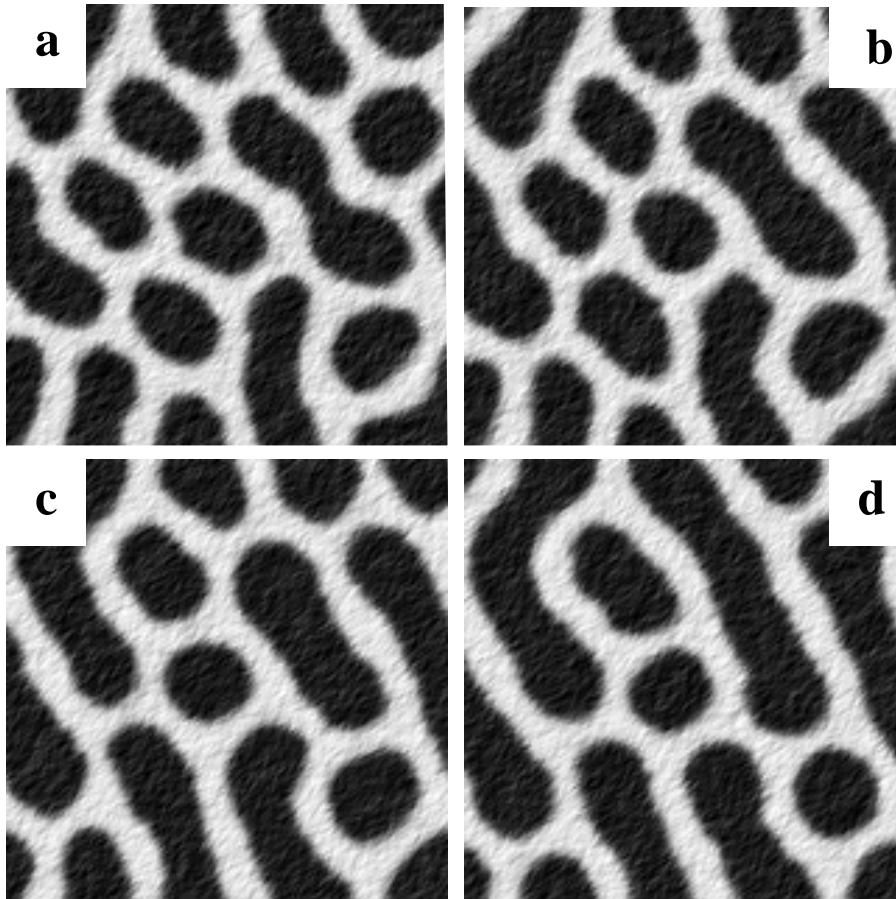


Abb. 4.15: Momentaufnahmen der Bedeckung für die Simulation aus Abb. 4.14 zu den Zeitpunkten $T = 75/k_{d,0}$ (a), $T = 195/k_{d,0}$ (b), $T = 555/k_{d,0}$ (c) und $T = 1455/k_{d,0}$ (d) nach Beginn der Simulation des anfänglich in der homogenen metastabilen Phase befindlichen Systems.

der letzten in Abb. 4.14 gezeigten Momentaufnahme ist der mittlere Abstand zwischen benachbarten Inseln größenordnungsmäßig durch L_d gegeben.

In der folgenden Spätphase des Inselwachstums verformt sich die anfänglich nahezu radialsymmetrische Struktur durch die Wechselwirkung der Inseln miteinander. Die vorher voneinander getrennten Inseln verschmelzen zu einem streifenförmigen Muster, das sich kontinuierlich ausdehnt (Abb. 4.15), bis sich schließlich für $t \rightarrow \infty$ die ganze Oberfläche in der absolut stabilen homogenen Phase befindet.

4.3.2 Adsorption und Desorption im geschlossenen Reaktor - ein Vergleich

Betrachten wir nun die Adsorptions-Desorptions-Kinetik in einem abgeschlossenen Reaktionsreaktor. In diesem Fall ist die Gesamtzahl N der betrachteten Teilchen im Behälter mit Volumen V eine zeitliche Erhaltungsgröße. Befinden sich anfänglich alle Partikel in der Gasphase, und nimmt man an, daß die Teilchen zwar auf der Oberfläche miteinander wechselwirken, nicht jedoch in der Gasphase, so läßt sich der anfängliche Partialdruck p_i nach der idealen Gasgleichung berechnen:

$$p_i = \frac{Nk_B T}{V}, \quad (4.30)$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante ist und T die Oberflächentemperatur bezeichnet. Mit der Zeit wird sich eine (makroskopisch gesehen) homogene Verteilung mit Bedeckung c_f auf der Oberfläche einstellen. Dies führt zu einer Partialdruckerniedrigung

$$\Delta p = p^* c_f, \quad (4.31)$$

wobei

$$p^* = \frac{N_{OF} k_B T}{V} \quad (4.32)$$

die Partialdruckänderung bezeichnet, die die Desorption einer mit N_{OF} Teilchen voll besetzten Oberfläche verursacht. Die stationäre homogene Bedeckung c_f erhält man somit als Lösung der folgenden transzendenten Gleichung

$$k_a(p_i - p^* c_f)(1 - c_f) - k_{d,0} c_f \exp(-\varepsilon c_f) = 0. \quad (4.33)$$

Betrachtet man nun den Grenzfall $N_{OF} \ll N$, so können die Partialdruckschwankungen vernachlässigt werden, d.h., es gilt näherungsweise $\Delta p \approx 0$. Außerdem kann die Kinetik im Grenzfall $N_{OF}/N \rightarrow 0$ durch die dynamische Gleichung (4.23) für den offenen Reaktor beschrieben werden. Gleichung (4.23) beschreibt deshalb auch ein System, das sich beliebig nahe an einem System mit erhaltenem Ordnungsparameter befindet, d.h., welches auf einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand relaxiert, der von kinetischen Parametern wie der Diffusionskonstanten unabhängig sein muß. Im Rahmen von Gleichung

(4.23) ist dauerhafte Strukturbildung deshalb nur als Folge miteinander konkurrierender Wechselwirkungen denkbar [14]. Die Bildung von Nichtgleichgewichtsstrukturen wird jedoch möglich, wenn dem System von außen Energie, beispielsweise in Form von Licht, zugeführt wird. Diesem Thema werden wir uns in den folgenden Kapiteln eingehend widmen.

Kapitel 5

Stationäre Mikrostrukturen

5.1 Einleitende Bemerkungen

Wie wir im vorangegangenen Kapitel gesehen haben, können sich bei Abwesenheit von Nichtgleichgewichtsreaktionen auf sehr kurzen Skalen transiente Muster in den anfänglichen Entwicklungsstadien der Phasenseparation ausbilden. Dort wurden jedoch nur Modelle für abgeschlossene Systeme betrachtet; im in Abschnitt 4.2 untersuchten System war die Anzahl der adsorbierten Teilchen eine Erhaltungsgröße, das in Abschnitt 4.3 behandelte Modell beschreibt unter anderem den reversiblen Austausch von Teilchen zwischen der Oberfläche und einem im Vergleich dazu sehr großen Gasreservoir, wobei die Gesamtzahl der Partikel erhalten bleibt. Ein solches System muß also einem makroskopischen, thermodynamischen Gleichgewichtszustand zustreben, der nicht von *kinetischen* Eigenschaften des Systems abhängt, d.h., unabhängig von der Diffusionskonstanten der adsorbierten Partikel ist.

Auf einkristallinen Metalloberflächen katalysierte chemische Reaktionen laufen jedoch zumeist weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht ab, so daß eine komplexe nichtlineare Kinetik zur Bildung vielfältiger raumzeitlicher Muster führen kann. Bisher noch nicht eingehend untersucht worden ist die Frage, ob und wie für $t \rightarrow \infty$ raumzeitliche Muster aufgrund des Zusammenspiels zwischen den attraktiven lateralen Adsorbatwechselwirkungen und der chemischen Kinetik entstehen können, die in Abwesenheit der Wechselwirkungen nicht auftreten. Da die Reichweite der Wechselwirkungen typischerweise wesentlich kleiner als die makroskopischen Diffusionslängen der Kinetik ist, ist zu erwarten, daß auch die charakteristischen Schwankungen dieser Muster auf submakroskopischen Längenskalen auftreten, so daß für deren experimentelle Beobachtung neue Techniken wie Rastertunnelmikroskopie oder Weiterentwicklungen des PEEM nötig sind (vgl. Kapitel 2).

In diesem Kapitel werden wir uns auf die Untersuchung stationärer Muster dieses Typs in einem phasenseparierenden System sich stark anziehender

Adsorbatteilchen einer Sorte unter dem Einfluß einer Nichtgleichgewichtsreaktion konzentrieren. Der Mechanismus für die Bildung solcher Muster wurde zuerst von B. Huberman [156] vorgeschlagen. Die mathematische Beschreibung erfolgte im Rahmen der Cahn-Hilliard-Theorie [143, 144] unter Einbeziehung reaktiver Terme. In der Folgezeit wurde diese Gleichung von verschiedenen Autoren analytisch und numerisch [157, 158, 159, 160, 161] untersucht. Auch wurden Monte-Carlo- und molekulardynamische Simulationen zur Phasenseparation in chemisch reaktiven binären Mischungen durchgeführt [162, 163]. All diese Untersuchungen kamen darin überein, daß das Einschalten von Nichtgleichgewichtsreaktionen mit geeigneter Stärke in einem phasenseparierenden System das Wachstum der Phasendomänen auf intermediäre Längenskalen beschränkt und zur Bildung stationärer räumlich periodischer Nichtgleichgewichtsphasen führt.

Die Bildung solcher Phasen wurde experimentell von Tanaka und Mitarbeitern [164] für Phasenseparation in einer Mischung aus Polycarbonat und Polyestern unter dem Einfluß einer Transesterifikationsreaktion beobachtet. Kürzlich wurden räumlich modulierte Nichtgleichgewichtsphasen auch in verschiedenen Polymermischungen mit photoinduziertem „Cross Linking“ [165, 166, 167], Photoisomerisationsreaktionen [168, 169] und ebenso in thermisch polymerisierenden Systemen [170, 171] beobachtet.

Mathematisch betrachtet stimmt die Instabilität, die in jenen Systemen zur Bildung mikrostrukturierter modulierter Phasen führt, mit der Turing-Bifurkation überein, die in einer speziellen Klasse von Reaktions-Diffusions-Systemen, den sogenannten Aktivator-Inhibitor-Systemen, auftritt. Sie wurde 1938 von N. Rashevsky [172] vorgeschlagen, ihr Mechanismus 1952 von A. M. Turing [23] formuliert, und ihre Bedeutung für Symmetriebrechungen in dissipativen Systemen wie dem bekannten Brüsselator-Modell [173, 174] untersucht. Aufgrund der Komplexität lebender Wesen konnte ihre Relevanz in biologischen Systemen, obwohl vielfach postuliert (siehe z. B: [3, 175]), bisher noch nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Auch in chemischen Systemen dauerte der eindeutige Nachweis einer solchen Bifurkation bis 1989, als die „Bordeaux-Gruppe“ um P. de Kepper sie in der CIMA-Reaktion entdeckte [176, 177], bei der die wesentlichen Reaktanden Chlorit- und Iodidionen sowie Malonsäure sind [178]. Dieser Entdeckung folgten zahlreiche Experimente [179, 180, 181, 182, 183], in denen eine reichhaltige Morphologie von über eine Turing-Bifurkation entstandenen dissipativen Strukturen gefunden wurde. Turing-Bifurkationen wurden auch in einer Vielzahl von Modellen sowohl numerisch [184, 185, 186], als auch analytisch im schwach nichtlinearen Bereich der Instabilität mittels allgemeingültiger Amplitudengleichungen mit systemabhängigen Koeffizienten untersucht [187, 188, 189, 190].

In katalytischen Oberflächenreaktionen konnten bisher noch keine Turing-Muster in der räumlichen Verteilung der Adsorbatbedeckung beobachtet wer-

den. Dies liegt daran, daß die inhibierende Komponente des Systems zur Bildung von Turing-Strukturen stärker diffundieren muß als die aktivierende Spezies. Bei typischen Oberflächenreaktionen wie z.B. der CO-Oxidation auf Platin-Einkristallen entspricht der Inhibitor jedoch einer Strukturumwandlung der Substratoberfläche [43, 191], deren Atome im Vergleich zu den adsorbierten Teilchen immobil sind, was erklärt, daß bisher in mittels PEEM oder ähnlichen Techniken durchgeführten Experimenten keine Turing-Muster gefunden werden konnten. G. Ertl und Mitarbeiter konnten jedoch experimentell nachweisen, daß bei der CO-Oxidation eine Platin(110)-Oberfläche unter Oszillationsbedingungen eine räumlich periodische Facettierung besitzen kann [192, 193, 194]. Diese Struktur wurde auch in entsprechenden Monte-Carlo-Simulationen reproduziert [195], und die Facettierungskinetik wurde in einem Mean-Field-Modell [43] zur Erklärung von zuvor beobachteten Mixed-Mode-Oszillationen in der CO-Oxidation auf Pt(110) einbezogen [42].

Modulierte Phasen existieren auch in einer Vielzahl von Gleichgewichtssystemen [14]. Dort beruht der Strukturbildungsmechanismus auf der Konkurrenz verschiedener Wechselwirkungen, d.h., der Kombination von langreichweitiger Repulsion und kurzreichweitiger Attraktion. Beispiele hierfür sind epitaktische ferroelektrische Filme [196] und ferroelektrische Kristalle [197], bei denen die Strukturbildung auf dem Zusammenspiel von Polarisierung einerseits und elastischen Spannungen andererseits beruht. Ähnliche Konkurrenzmechanismen wurden in einer Vielzahl von Systemen identifiziert und beschrieben (siehe z.B. [198, 199, 200, 201, 202, 203, 204]). In Adsorbatsystemen auf einkristallinen Metalloberflächen wurden modulierte Gleichgewichtsphasen gefunden, für deren Bildung elektrische oder magnetostatische Dipolwechselwirkungen oder Spannungen verantwortlich sein können, die durch das Nichtaufeinanderpassen von Adsorbat- und Substratschicht verursacht werden [74, 75, 77, 79].

Nur in Spezialfällen können kinetische Turing-Strukturen formal mit modulierten Gleichgewichtsphasen verglichen werden, nämlich dann, wenn die kinetischen Gleichungen mit einem der freien Energie in Gleichgewichtssystemen entsprechenden Lyapunov-Funktional in Variationsform geschrieben werden können. Dies ist z.B. dann der Fall, wenn der Inhibitor adiabatisch eliminiert werden kann und dann als langreichweitige „Repulsion“ mit der vergleichsweise kurzreichweitigen „Attraktion“ der Autokatalyse in der Aktivatorodynamik konkurriert [205, 206]. Auch die in [156, 158] untersuchte kinetische Cahn-Hilliard-Gleichung kann in Variationsform geschrieben werden [159, 207]. Dabei führen die linearen Reaktionsterme zu einer effektiven langreichweitigen Repulsion; das erhaltene Lyapunov-Funktional entspricht formal der freien Energie in Block-Copolymer-Systemen mit mikroskopisch modulierten Gleichgewichtsphasen [203, 208, 209].

Eine sehr ähnliche kinetische Cahn-Hilliard-Gleichung mit quadratischer Reaktionskinetik wurde von J. Verdasca u. a. [210] für die Modellierung von

modulierten Nichtgleichgewichtsphasen in katalytischen Oberflächenreaktionen verwendet. In dieser Untersuchung wurde jedoch fälschlicherweise der Prozeß der thermischen Desorption durch eine Nichtgleichgewichtsreaktion modelliert (vgl. Diskussion in [211, 212]). Diese Reaktion kann jedoch als Photodesorption interpretiert werden. Unter der Voraussetzung, daß die Photonenenergien wesentlich größer als die lokalen Schwankungen des Potentials für die Wechselwirkungen zwischen Adsorbatteilchen sind, ist die Ratenkonstante der Reaktion unabhängig von eben diesem Wechselwirkungspotential. Wie wir in diesem Kapitel sehen werden, ist die Charakterisierung der Kinetik mit Hilfe eines Lyapunov-Funktional nicht mehr möglich, wenn man zusätzlich zur Photodesorption auch die thermische Desorption von Adsorbatteilchen berücksichtigt.

Außerdem ist zu beachten, daß die in [210] verwendete Cahn-Hilliard-Gleichung eine lokale Näherung für die typischerweise nichtlokalen Wechselwirkungen darstellt. Sie ist nur gültig, wenn die Reichweite der lateralen Wechselwirkungen viel kleiner als alle charakteristischen Längenskalen der entstehenden Muster ist. In manchen Fällen können diese Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Teilchen jedoch vergleichsweise langreichweitig werden, wie z.B. bei stressinduzierten Wechselwirkungen [74, 75, 76, 77]. Andererseits können die charakteristischen Diffusionslängen der adsorbierten Spezies vergleichsweise kurz, d.h., größenordnungsmäßig vergleichbar mit dem Wechselwirkungsradius sein. In diesen Situationen ist die Cahn-Hilliard-Gleichung nicht anwendbar, und eine erweiterte, nichtlokale kinetische Modellierung wird nötig.

Nichtlokale Wechselwirkungen wurden bisher nur von B. N. Belintsev und Mitarbeitern [213, 214] in einem phänomenologischen Einvariablenmodell analytisch untersucht, bei dem die Wechselwirkung von einem zuvor adiabatisch eliminierten Inhibitor stammt. In diesem Kapitel werden wir den Einfluß einer irreversiblen Nichtgleichgewichtsreaktion auf Phasenübergänge von Adsorbaten in Gegenwart von Adsorptions- und thermischen Desorptionsprozessen mit Hilfe der in Kapitel 3 hergeleiteten mesoskopischen Modellgleichung (3.40) untersuchen. Dieses Modell macht die Einflüsse von nichtlokalen Wechselwirkungen und intrinsischen Fluktuationen auf die Dynamik einer systematischen Untersuchung zugänglich. Die Modellgleichung für die lokale Bedeckung $c(\mathbf{r}, t)$ einer Sorte von Teilchen, die adsorbieren, thermisch oder photoinduziert desorbieren und sich diffusiv über die Oberfläche bewegen können, lautet

$$\begin{aligned} \partial_t c &= k_a p_0 (1 - c) - k_{d,0} c \exp[U(\mathbf{r})/k_B T] - k_r c \\ &+ D \Delta c + \frac{D}{k_B T} \nabla [c(1 - c) \nabla U(\mathbf{r})] + \xi(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (5.1)$$

Im Term für die Adsorption sind k_a der anfängliche Haftkoeffizient und p_0

der konstante Partialdruck des gasförmigen Stoffes, $k_{d,0}$ ist die Ratenkonstante der thermischen Desorption in Abwesenheit der Wechselwirkungen, k_r die Ratenkonstante der „monomolekularen“ Nichtgleichgewichtsreaktion, D die Diffusionskonstante und T die Temperatur der Oberfläche. In der folgenden Bifurkationsanalyse werden wir häufig die dimensionslosen Parameterkombinationen $\alpha = k_a p_0 / k_{d,0}$ und $\beta = k_r / k_a p_0$ verwenden. Das lokale Oberflächenpotential $U(\mathbf{r})$, das auf die adsorbierten Teilchen einwirkt, basiert auf paarweise attraktiven lateralen Wechselwirkungen und ist gegeben durch das Integral

$$U(\mathbf{r}) = \int u(\mathbf{r} - \mathbf{r}') c(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (5.2)$$

In der folgenden Analyse von Gl. (5.1) werden wir mit Ausnahme von Abschnitt 5.2.4 das folgende Gauß-förmige, radialsymmetrische Paarpotential

$$u(r) = -u_0 (\pi r_0^2)^{-d/2} \exp(-r^2/r_0^2) \quad (5.3)$$

mit Stärke u_0 und charakteristischer Reichweite r_0 betrachten. Der Wechselwirkungsparameter ε in Gleichung (5.1) ist als Koeffizient der Stärke der Paarwechselwirkung u_0 und der thermischen Energie $k_B T$ gegeben. Der Zufallsterm $\xi(\mathbf{r}, t)$ beinhaltet das interne Rauschen der verschiedenen Einzelprozesse und ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \xi(\mathbf{r}, t) = & \mu^{-1/2} [k_a p_0 (1 - c)]^{1/2} f_a(\mathbf{r}, t) \\ & + \mu^{-1/2} [k_{d,0} c]^{1/2} \exp[U(\mathbf{r})/2k_B T] f_d(\mathbf{r}, t) \\ & + \mu^{-1/2} [k_r c]^{1/2} f_r(\mathbf{r}, t) + \mu^{-1/2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left\{ [2Dc(1 - c)]^{1/2} \mathbf{f}_{diff}(\mathbf{r}, t) \right\}, \end{aligned} \quad (5.4)$$

wobei $f_a(\mathbf{r}, t)$, $f_d(\mathbf{r}, t)$, $f_r(\mathbf{r}, t)$ und $\mathbf{f}_{diff}(\mathbf{r}, t)$ unabhängigem weißen Rauschen der Intensität Eins entsprechen (siehe Gl. (3.42)). Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die mesoskopische Entwicklungsgleichung (5.1) nur für Situationen quantitativ anwendbar ist, in denen der Wechselwirkungsradius r_0 eine größere Anzahl von Adsorptionsplätzen mit Größe $l_0 = \mu^{-1/2}$ umfaßt, d.h., wenn gilt $r_0 \gg l_0$.

Im folgenden Abschnitt 5.2 werden wir eine lineare Stabilitätsanalyse homogener Adsorbatphasen im deterministischen Grenzfall von Gl. (5.1) durchführen. Im ersten Teilabschnitt werden Bifurkationsdiagramme erstellt, und der Einfluß thermischer Desorption auf diese Diagramme wird untersucht. Danach wird die Relevanz dieser Ergebnisse für mögliche Experimente in kompakter Form diskutiert. Im darauf folgenden Teilabschnitt vergleichen wir die Ergebnisse mit denen aus der für Gl. (5.1) hergeleiteten Cahn-Hilliard-Näherung und den Untersuchungen in [156, 158, 159, 160, 161, 210]. Schließlich wird noch der Fall alternierender Paarwechselwirkungen diskutiert.

In Abschnitt 5.3 wird eine schwach nichtlineare Theorie für die Dynamik aus Gl. (5.1) entwickelt. Dies führt auf universelle nichtlineare Gleichungen für die Amplituden der kritischen Moden in der Nähe des Bifurkationspunktes, deren Koeffizienten entscheiden, ob die Bifurkation sub- oder superkritisch ist und welche der entstehenden Muster stabil sind. In Abschnitt 5.4 werden für Bereiche des Parameterraums, die auch weit von der Bifurkation entfernt sein können, die nichtlineare Entstehung und die morphologische Selektion stationärer Mikrostrukturen numerisch untersucht. Im ersten Teilabschnitt werden numerische Simulationen des deterministischen Grenzfalls von Gl. (5.1) in einer und zwei Raumdimensionen dargestellt, im zweiten Teilabschnitt wird der Einfluß von internen Fluktuationen auf die Stabilität der Mikrostrukturen analysiert. In Abschnitt 5.5 wird der Einfluß globaler Kopplung durch die Gasphase auf die Adsorbatdynamik berücksichtigt. Die auftretenden Oszillationen werden analytisch und numerisch untersucht.

5.2 Lineare Stabilitätsanalyse

5.2.1 Erstellung von Bifurkationsdiagrammen

Wir wollen zunächst den wechselseitig bedingten Einfluß auf die deterministische Dynamik des durch Gl. (5.1) beschriebenen Modellsystems untersuchen. Dazu vernachlässigen wir den Fluktuationsterm $\xi(\mathbf{r}, t)$ in dieser Gleichung. Zuerst werden wir stationäre homogene Gleichgewichtszustände untersuchen. Danach werden wir mittels einer linearen Stabilitätsanalyse der homogenen Phasen zeigen, daß, wenn die betrachtete Spezies ohne Reaktion einen Phasenübergang zeigt und wenn die Reaktionsrate einen kritischen Wert überschreitet, die homogenen Gleichgewichtszustände bezüglich räumlich periodischer Modulationen instabil werden können.

Die Bedeckungen c im homogenen Gleichgewicht erhält man als Lösungen der folgenden transzendenten Gleichung

$$k_a p_0(1 - c) - k_{d,0} c \exp(-\varepsilon c) - k_r c = 0. \quad (5.5)$$

Wenn die thermische Desorption vernachlässigt werden kann ($k_{d,0} = 0$), ist das System immer monostabil mit dem homogenen Gleichgewichtszustand $c = k_a p_0 / (k_a p_0 + k_r)$. Für hinreichend starke thermische Desorption kann das System jedoch bistabil werden. Für eine bestimmte Wahl der Photodesorptions- bzw. Reaktionsratenkonstante k_r tritt ein Phasenübergang erster Ordnung auf, wenn der Wechselwirkungsparameter hinreichend groß und die thermische Desorption hinreichend stark im Vergleich zur Adsorption ist, in anderen Worten, wenn gilt $\varepsilon > \varepsilon_{cp} = 4(1 + \beta)$ und $k_a p_0 / k_{d,0} < e^{-2}(1 + \beta)^{-1}$, wobei $\beta = k_r / k_a p_0$ dem relativen Verhältnis der Ratenkonstanten für die Photodesorption und die Adsorption entspricht. Bei Erhöhung von β verschiebt sich die Kuppe somit hin zu höheren Werten des Wechselwirkungsparameters und kleineren Werten der dimensionslosen Ratenkonstante der Adsorption $\alpha = k_a p_0 / k_{d,0}$. Ist die Wechselwirkung zu schwach ($\varepsilon < 4$) oder die thermische Desorption im Vergleich zur Adsorption zu gering ($\alpha > e^{-2}$), so existiert nur ein einziger homogener Gleichgewichtszustand. Die Bedeckung des homogenen Gleichgewichtszustands am kritischen Punkt hängt ebenfalls von β ab, es gilt $c_{cp} = 2^{-1}(1 + \beta)^{-1}$.

Die Stabilität der homogenen stationären Zustände kann bezüglich räumlich homogener und inhomogener Störungen untersucht werden. Im folgenden werden wir uns auf die Analyse eines eindimensionalen Systems beschränken. Stört man den homogenen Gleichgewichtszustand c infinitesimal mit $\delta c(x, t) = \delta c \exp(\gamma_k t + ikx)$ und linearisiert man die kinetische Gl. (5.1), so ergibt sich für die Wachstumsrate dieser Störungen

$$\begin{aligned} \gamma_k = & -k_a p_0 - k_r + k_{d,0}(\varepsilon c - 1) \exp(-\varepsilon c) - Dk^2 [1 - \varepsilon c(1 - c)] \\ & - \varepsilon c [k_{d,0} \exp(-\varepsilon c) + Dk^2(1 - c)] \times [1 - \exp(-r_0^2 k^2 / 4)]. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Die Wachstumsrate γ_k ist deshalb immer reell, so daß instabile Moden nicht oszillieren können. Bei geeigneter Wahl der Parameter hat γ_k ein einzelnes Maximum mit Wellenzahl k_c . Dieses Maximum wechselt an der Instabilität sein Vorzeichen. Mathematisch entspricht dieser Übergang der klassischen Turing-Bifurkation [23]. Abbildung 5.1 (a) zeigt die Dispersionsrelation γ_k für endlichen Wechselwirkungsradius und verschiedene Werte der Ratenkonstante k_r . Für eine unterkritische Reaktionsrate (gestrichelte Linie) ist γ_k für alle k negativ, d.h., der homogene Gleichgewichtszustand ist stabil bezüglich modulierter Störungen. Bei Erreichen der kritischen Reaktionsrate (durchgezogene Linie) verschwindet γ_k am Maximum bei $k = k_c$. Für überkritische Reaktionsraten (strich-punktierte Linie) ist γ_k bereits in einem ganzen Intervall positiv, d.h., mehrere Moden sind aktiv. Abbildung 5.1 (b) zeigt die Wachstumsraten γ_k für

das System aus Gl. (5.1) mit (durchgezogene Linie) und ohne (gestrichelte Linie) chemische Kinetik, wobei c in Gl. (5.6) so gewählt wurde, daß das System in Abwesenheit der chemischen Prozesse spinodal mischt. Durch die kinetischen Terme wird der homogene Zustand stabilisiert. Während ohne Kinetik alle Fluktuationen mit Wellenzahlen $k < k_m$ anwachsen, führen die kinetischen Terme zu einem weiteren Schwellwert k_{m1} bei kleinen Wellenzahlen; außerdem erniedrigt sich der obere Schwellwert k_m zu k_{m2} . Durch die Kinetik werden also sehr langwellige Fluktuationen unterdrückt.

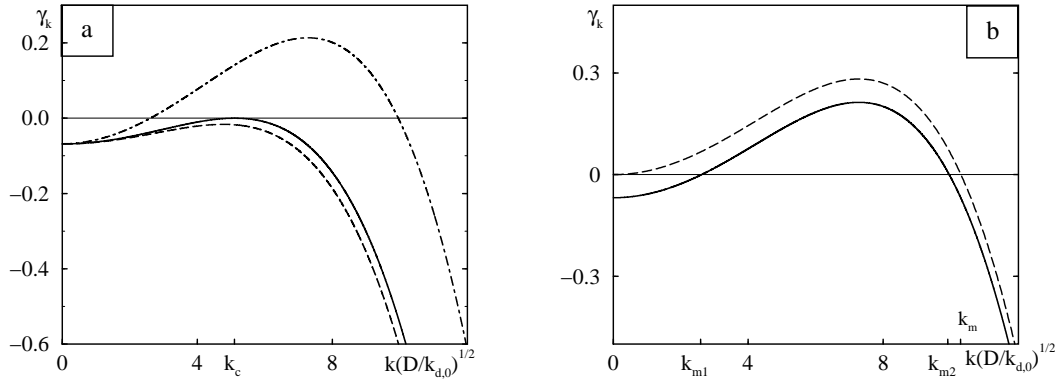


Abb. 5.1: Dispersionsrelationen γ_k aus Gl. (5.6) als Funktionen der dimensionslosen Wellenzahl $k(D/k_{d,0})^{1/2}$; (a) zeigt das Spektrum der Wachstumsraten für $\varepsilon = 4.6$, $k_a p_0 / k_{d,0} = 0.14$, $r_c = 0.02(D/k_{d,0})^{1/2}$ und verschiedene Ratenkonstanten der Reaktion $k_r = 0.1593 k_a p_0$ (gestrichelte Linie), $k_r = 0.1596 k_a p_0$ (durchgezogene Linie) und $k_r = 0.162 k_a p_0$ (strich-punktierte Linie). In (b) ist γ_k für das System mit (durchgezogene Linie) und ohne chemische Kinetik (gestrichelte Linie) für $\varepsilon = 4.6$ und $r_c = 0.02(D/k_{d,0})^{1/2}$ dargestellt. Im kinetischen System wurden $k_a p_0 / k_{d,0} = 0.14$ und $k_r = 0.162 k_a p_0$ gewählt, so daß in der homogenen Phase $c = 0.674$ beträgt; der gleiche Wert wurde im System ohne chemische Kinetik verwendet.

Die Wellenzahl der ersten instabilen Mode am Bifurkationspunkt ist durch die Bedingungen $\gamma_k = 0$ und $\partial\gamma_k/\partial k = 0$ am Punkt $k = k_c$ bestimmt. Mit Hilfe von Gl. (5.6) ergeben sich daraus die Stabilitätsgrenzen und die kritische Wellenzahl k_c . Für k_c erhält man

$$k_c^2 = \frac{1}{1 - c_0} \left[-\frac{1}{L_d^2} + \frac{1}{2L_r^2} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{16L_r^2}{r_0^2}(1 - c_0)} \right) \right]. \quad (5.7)$$

Hier haben wir die beiden Diffusionslängen L_d und L_r eingeführt, wobei $L_d = (D/k_{d,0})^{1/2} \exp(\varepsilon c_0/2)$ die Diffusionslänge adsorbierter Teilchen bezüglich ihrer thermischen Desorption und $L_r = (D/k_r)^{1/2}$ die Diffusionslänge bezüglich

der Nichtgleichgewichtsreaktion erster Ordnung sind. Die Wellenzahl der ersten instabilen Mode hängt ferner von der homogenen Bedeckung c_0 an der entsprechenden Stabilitätsgrenze ab.

Es folgt aus Gl. (5.7), daß die Wellenzahl k_c verschwindet, und damit die Wellenlänge der ersten instabilen Mode $\lambda_c = 2\pi/k_c$ divergiert, wenn der Wechselwirkungsradius sich dem kritischen Wert r_c annähert, der wie folgt gegeben ist

$$r_c = 2L_d \sqrt{\frac{1 - c_0}{1 + L_r^2/L_d^2}}. \quad (5.8)$$

Überschreitet nun der Wechselwirkungsradius diesen kritischen Wert, so ergibt sich aus Gl. (5.7) $k_c^2 < 0$, d.h., die hier untersuchte Instabilität des stationären homogenen Zustandes tritt nicht auf. Ist der Wechselwirkungsradius andererseits klein im Vergleich zu den beiden charakteristischen Diffusionslängen, d.h., die Bedingungen $r_0 \ll L_r$ und $r_0 \ll L_d^2/L_r$ sind erfüllt, so kann die Wellenlänge der ersten instabilen Mode mittels Gl. (5.7) wie folgt genähert werden

$$\lambda_c = 2^{1/2} \pi (1 - c_0)^{1/4} (r_0 L_r)^{1/2}. \quad (5.9)$$

Somit liegt die kritische Wellenlänge in diesem Grenzfall zwischen dem charakteristischen Radius der lateralen Wechselwirkungen r_0 und der Diffusionslänge L_r . Es sei bemerkt, daß sich diese Gleichung auch direkt aus der Cahn-Hilliard-Näherung (3.50) ergibt.

Die Grenzen des instabilen Bereichs im Parameterraum lassen sich im allgemeinen nur numerisch bestimmen, indem man den Ausdruck (5.7) in die Bedingung $\gamma_{k_c} = 0$ (unter Verwendung von Gl. (5.6)) einsetzt. Ist der Wechselwirkungsradius jedoch wesentlich kleiner als die Wellenlänge der ersten instabilen Mode, so lassen sich diese Grenzen sehr leicht bestimmen. Im Limes $r_0 k_c \rightarrow 0$ kann der letzte Term auf der rechten Seite von Gl. (5.6) vernachlässigt werden, und γ_{k_c} ist dann gegeben als

$$\gamma_{k_c} = \gamma_{k=0} - D k_c^2 [1 - \varepsilon c_0 (1 - c_0)]. \quad (5.10)$$

Ist der stationäre Zustand mit homogener Bedeckung c_0 stabil bezüglich homogener Störungen, so muß $\gamma_{k=0} = -k_a p_0 - k_r - k_{d,0}(\varepsilon c_0 - 1) \exp(-\varepsilon c_0)$ negativ sein. Dieser Zustand wird jedoch instabil bezüglich räumlich modulierter Störungen mit hinreichend großen Wellenzahlen $k > \gamma_{k=0}/D_{eff}(c_0)$, wenn der effektive Diffusionskoeffizient $D_{eff}(c_0) = D[1 - \varepsilon c_0(1 - c_0)]$ negativ ist. An

der Stabilitätsgrenze gilt somit im Limes $r_0 k_c \rightarrow 0$ zusammen mit Gl. (5.5) die Gleichung $D_{eff}(c_0) = 0$, d.h., das entsprechende Gleichgewichtssystem würde innerhalb des spinodalen Bereichs liegen (vgl. Kapitel 4.2). In diesem Grenzfall sind die Bedeckungen c_{\pm} an den entsprechenden Grenzen des instabilen Bereichs deshalb wie folgt gegeben

$$c_{\pm}(\varepsilon) = [1 \pm (1 - 4\varepsilon^{-1})^{1/2}]/2, \quad (5.11)$$

so daß die Stabilitätsgrenzen der homogenen Phase durch die folgende Bedingung gegeben sind

$$\alpha_{\pm}(\varepsilon, \beta) = [1 - (1 + \beta)c_{\pm}]^{-1} c_{\pm} \exp(-\varepsilon c_{\pm}). \quad (5.12)$$

Abbildung 5.2 zeigt die so berechneten Stabilitätsgrenzen in der Parameterebene (α, ε) für verschiedene Werte der dimensionslosen relativen Ratenkonstante $\beta = k_r/k_a p_0$. In Abwesenheit der Nichtgleichgewichtsreaktion (für $\beta = 0$) hat das System einen stabilen stationären homogenen Zustand im Bereich I und zwei solche Zustände im Bereich III [in der Kuspensregion, siehe Abb. 5.2 (a)]. Für endliche, aber sehr kleine Werte von β [vgl. Abb. 5.2 (b)] entsteht der instabile Bereich zuerst in der Nähe des kritischen Punktes [Bereich II in Abb. 5.2 (b)] und an den Grenzen der Kuspensregion (in den Bereichen IV und V). In den Bereichen I und III relaxiert das System jedoch auf einen homogenen Zustand. Im Bereich IV hat das System eine stabile homogene Phase mit niedriger Bedeckung, während die dicht bedeckte homogene Phase instabil bezüglich inhomogener Störungen ist. In dem sehr dünnen Bereich V verhält es sich umgekehrt; die homogene Phase mit hoher Bedeckung ist stabil, und in der dünn bedeckten Adsorbatphase schaukeln sich räumliche Modulationen auf. Im Bereich VI sind die beiden (bezüglich räumlich einheitlicher Störungen stabilen) homogenen Phasen instabil bezüglich bestimmter räumlich periodischer Störungen. Erhöht man die Rate der Nichtgleichgewichtsreaktion weiter, so daß $\beta > 0.162$, so ändert sich das Bifurkationsdiagramm wesentlich [Abb. 5.2 (c)]. Der Bereich V verschwindet, und die Region II dehnt sich zu höheren Werten des Wechselwirkungsparameters ε hin aus. Den genauen Wert von β für diesen Übergang erhält man als Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems

$$\begin{aligned} H(\varepsilon, \beta) &\equiv \alpha_+(\varepsilon, \beta) - \alpha_-(\varepsilon, \beta) = 0, \\ \partial H / \partial \varepsilon &= 0. \end{aligned} \quad (5.13)$$

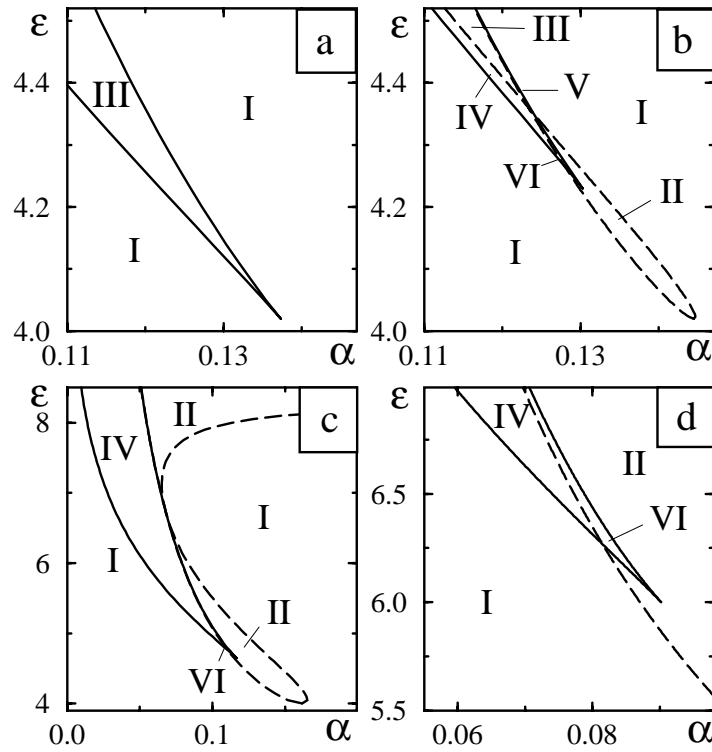


Abb. 5.2: Bifurkationsdiagramme in der Parameterebene (α, ϵ) für (a) $\beta = 0$ (Abwesenheit der Nichtgleichgewichtsreaktion), (b) $\beta = 0.05$, (c) $\beta = 0.162$ und (d) $\beta = 0.5$. Die gestrichelte Linie zeigt die Stabilitätsgrenzen homogener Phasen bezüglich räumlich periodischer Modulationen im Grenzfall $r_0 \ll L_r$. In den mit römischen Ziffern bezeichneten Bereichen hat das System eine einzelne homogene Phase (Bereich I), eine einzelne räumlich modulierte Phase (II), zwei homogene Phasen (III), eine homogene Phase dünner Bedeckung und eine räumlich modulierte Phase (IV), eine homogene Phase hoher Bedeckung und eine räumlich modulierte Phase (V) und zwei verschiedene stabile räumlich modulierte Nichtgleichgewichtsphasen (VI).

Für noch höhere Raten der Nichtgleichgewichtsreaktion ist schließlich die homogene Phase in einem großen Bereich des Parameterraums instabil [Abb. 5.2 (d)], sogar in Bereichen, die sehr weit von der Kuspensregion entfernt sind. Es sei noch bemerkt, daß für $\beta > 1$ der Bereich II (mit einer modulierten Phase) oberhalb des Schwellwertes $\epsilon_s = \beta^{-1}(1 + \beta)^2$ liegt.

Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt wurde, kann der charakteristische Radius der lateralen Adsorbatwechselwirkungen ziemlich groß werden, insbesondere, wenn die Wechselwirkungen durch elastische Verformungen der metallischen Substratoberfläche hervorgerufen werden [75, 76, 77, 74]. Dies legt die Untersuchung der Entwicklung des Bifurkationsdiagramms bei gradueller Erhöhung des Wechselwirkungsradius nahe. Beschränken wir unsere Analyse zunächst auf den

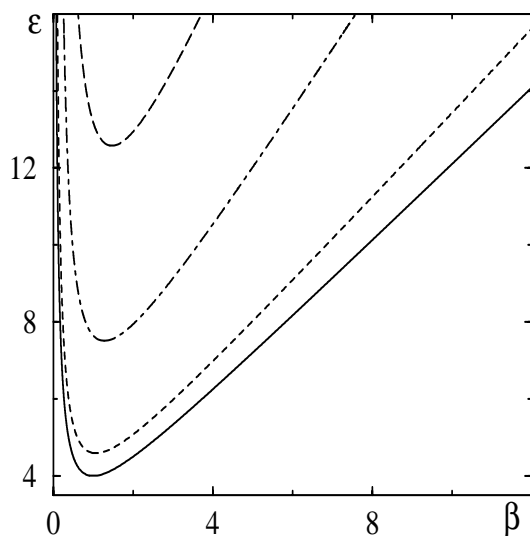


Abb. 5.3: Bifurkationsdiagramm in der Parameterebene (β, ϵ) bei Abwesenheit thermischer Desorption ($k_{d,0} = 0$) für verschiedene Werte des dimensionslosen Wechselwirkungsradius $\rho_0 = r_0/L_r$: $\rho_0 = 0$ (durchgezogene Linie), $\rho_0 = 0.1$ (fein gestrichelte Linie), $\rho_0 = 0.5$ (strich-punktierte Linie) und $\rho_0 = 1$ (grob gestrichelte Linie). In den Bereichen oberhalb dieser Kurven existiert eine einzelne räumlich modulierte Phase. Außerhalb dieser Bereiche hat das System eine einzelne homogene Phase.

Fall, in dem die thermische Desorption von adsorbierten Teilchen vernachlässigt werden kann ($k_{d,0} = 0$). Für diesen Fall, in dem immer nur eine einzige homogene Phase existiert, zeigt Abb. 5.3 die Grenzen des instabilen Bereichs in der Ebene (β, ϵ) für verschiedene Werte des dimensionslosen Wechselwirkungsradius $\rho_0 = r_0/L_r$. In dem Bereich oberhalb der jeweiligen Kurven ist der stationäre homogene Zustand instabil bezüglich räumlicher Modulationen. Die durchgezogene Linie in Abb. 5.3 entspricht dem Grenzfall $r_0 \rightarrow 0$. Bei Erhöhung des Wechselwirkungsradius bewegt sich der instabile Bereich in diesem Diagramm nach oben, d.h., zu höheren Werten der effektiven Wechselwirkungsstärke ϵ . Erhöht man den Wechselwirkungsradius für festes ϵ , so schrumpft das Intervall von β -Werten, in dem die homogene Phase instabil ist, bis schließlich - für einen bestimmten kritischen Wert von ρ_0 - der stationäre homogene Zustand für alle Werte von β stabil ist. Dies läßt sich durch Betrachten von Gl. (5.6) verstehen: Die nichtlokalen Beiträge in Gl. (5.6), d.h., der letzte Term auf der rechten Seite, haben alle negatives Vorzeichen und üben somit einen stabilisierenden Effekt auf die homogene Phase aus. Für hinreichend große Wechselwirkungsradien werden diese Beiträge im Vergleich zu dem die Instabilität verursachenden

(lokalen) effektiven Diffusionsterm so groß, daß für festes ε die homogene Phase für beliebige Stärken der Nichtgleichgewichtsreaktion stabil bleibt.

Anders als im eben beschriebenen Szenario, das für kleine Werte von $k_{d,0}$ eintritt, verhält es sich in Gegenwart starker thermischer Desorption. Überschreitet die Ratenkonstante der thermischen Desorption den Wert $k_{d,0} = e^2 k_r$, so hat das System in einem bestimmten Intervall von β -Werten zwei homogene Phasen. In der Ebene (β, ε) erhält man die Grenzen dieses bistabilen Bereichs $\beta_{sn,\pm}(\alpha, \varepsilon)$ numerisch, indem man die folgenden Ausdrücke für die stationären homogenen Bedeckungen $c_{sn,\pm}$ an der jeweiligen Grenze in Gl. (5.5) einsetzt, wobei

$$c_{sn,\pm} = \frac{1}{2(1+\beta)} \left(1 \pm \sqrt{1 - 4(1+\beta)\varepsilon^{-1}} \right). \quad (5.14)$$

Hierbei bezieht sich das Plus-Zeichen auf die dünne Phase und das Minus-Zeichen auf die dichte Phase. In der Parameterebene (β, ε) liegt der kritische Punkt dieser Instabilität bei $\beta_{cp} = [e^{-2}k_{d,0}/k_r - 1]^{-1}$ und $\varepsilon_{cp} = 4(1 + \beta_{cp})$.

Abbildung 5.4 zeigt Bifurkationsdiagramme für $k_{d,0} = 50k_r$ und verschiedene Werte des dimensionslosen Wechselwirkungsradius ρ_0 . Ähnlich den in Abb. 5.2 gezeigten Graphen tritt hier eine Kuspensregion auf, in der zwei homogene Zustände existieren, die bezüglich räumlich einheitlicher Störungen stabil sind. Die Grenzen dieser Region sind unabhängig vom Wechselwirkungsradius [siehe Gleichungen (5.5) und (5.14)]. Die Stabilitätsgrenzen bezüglich räumlich heterogener Störungen, die in Abb. 5.4 durch gestrichelte Linien dargestellt sind, hängen jedoch von der charakteristischen Reichweite der Wechselwirkungen ab. Zusammen mit den Grenzen der Kuspensregion legen sie die Bereiche I bis VI fest, die die gleiche Bedeutung haben wie in Abb. 5.2. Für den Fall sehr kurzreichweitiger Wechselwirkungen (für $\rho_0 \rightarrow 0$) zeigt die Abb. 5.4 (a) einen relativ großen Bereich II, in dem das System eine einzige, räumlich modulierte Phase hat. Zusätzlich existieren jedoch innerhalb der Kuspensregion die Bereiche IV und VI, in denen entweder eine oder beide homogenen Phasen instabil bezüglich räumlicher Modulationen sind. Erhöht man nun den Wechselwirkungsradius, so beginnen die Stabilitätsgrenzen sich in Richtung der in Abb. 5.4 gezeigten Pfeile zu bewegen. Für $\rho_0 = 0.1$ [siehe Abb. 5.4 (b)] hat sich der Bereich II nach oben bewegt und ist kleiner geworden (vgl. Abb. 5.3). Darüber hinaus ist innerhalb der Kuspensregion die Stabilitätsgrenze für die dünn bedeckte homogene Phase beinahe mit der Existenzgrenze dieser Phase verschmolzen, so daß der Bereich VI fast verschwunden ist. Für $\rho_0 = 0.17$ [siehe Abb. 5.4 (c)] existieren die Bereiche II und VI bereits nicht mehr. Außerdem tritt nun der Bereich III auf, da sich die Stabilitätsgrenze für die dicht bedeckte homogene Phase (die gestrichelte Linie) auf ihre Existenzgrenze zubewegt hat. Schließlich schrumpft bei weiterer Erhöhung des Wechselwirkungsradius auch der instabile

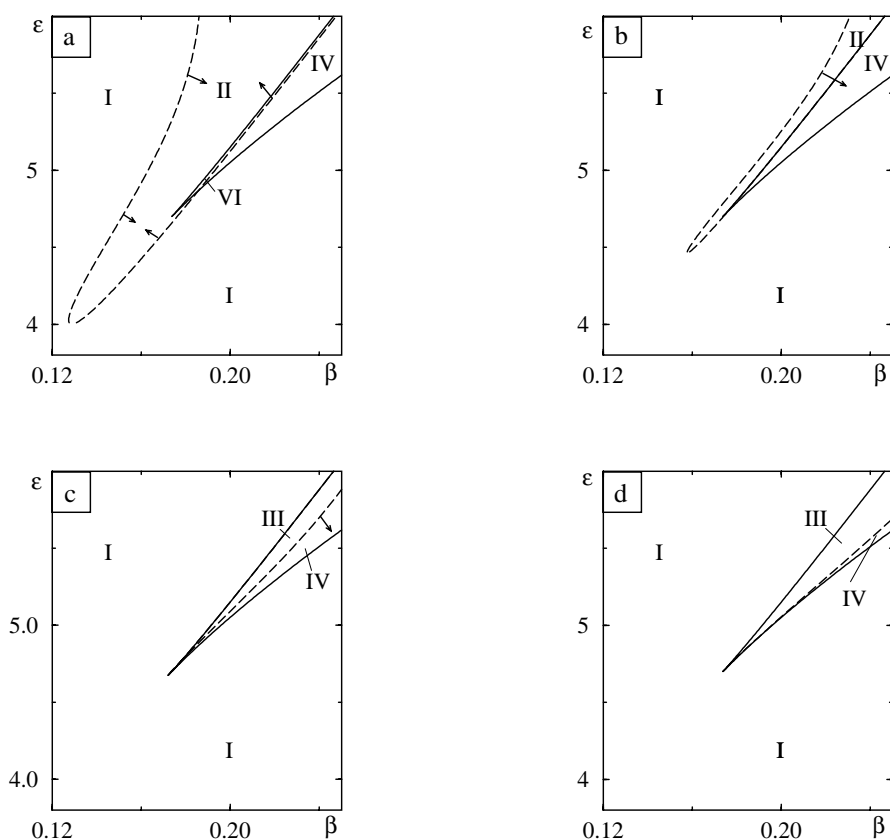


Abb. 5.4: Bifurkationsdiagramme in der Parameterebene (β, ε) für $k_{d,0}/k_r = 50$. Die durchgezogenen Linien zeigen die Grenzen des Bereichs, in dem zwei homogene Phasen koexistieren, die beide stabil bezüglich homogener Störungen sind. Die Stabilitätsgrenzen der homogenen Phasen bezüglich räumlich periodischer Modulationen sind durch gestrichelte Linien für verschiedene Werte des dimensionslosen Wechselwirkungsradius dargestellt: (a) $\rho_0 \rightarrow 0$, (b) $\rho_0 = 0.1$, (c) $\rho_0 = 0.17$ und (d) $\rho_0 = 0.23$.

Bereich IV der dichten Phase (vgl. Abb. 5.4 (d) mit $\rho_0 = 0.23$), bis er letztlich ebenfalls verschwindet.

Um die Entwicklung der stationären Mikrostrukturen bei Erhöhung des Wechselwirkungsradius (zumindest in der Nähe der Bifurkation) zu erfassen, ist es hilfreich, die entsprechende Abhängigkeit der kritischen Wellenlänge λ_c der ersten instabilen Mode zu betrachten, die im allgemeinen Fall durch Gl. (5.7) gegeben ist. Ist die effektive Stärke der attraktiven Wechselwirkungen ε kleiner als der kritische Wert ε_{cp} , so liegt der instabile Bereich II zwischen zwei Grenzlinien mit verschiedenen kritischen Wellenlängen. Die Abhängigkeit dieser beiden Wellenlängen vom dimensionslosen Wechselwirkungsradius ρ_0 ist in Abb. 5.5 (a) durch die dicken Linien dargestellt. Man erkennt, daß bei

Annäherung an den kritischen Wert ρ'_c , der dem Aufeinandertreffen der beiden Stabilitätsgrenzen und damit dem Verschwinden des instabilen β -Intervalls - bei gegebenem ε - entspricht, die beiden kritischen Wellenlängen sich einander annähern und sich schließlich für ρ'_c bei einem endlichen Wert treffen. Der kritische (dimensionslose) Radius ρ'_c , für den im - auf homogene Verteilungen bezogenen - monostabilen Bereich die beiden Stabilitätsgrenzen miteinander verschmelzen, ist immer kleiner als der kritische Wert $\rho_c = r_c/L_r$ [mit r_c aus Gl. (5.8)], bei dem die kritische Wellenlänge der ersten instabilen Mode [aus Gl. (5.7)] divergiert. Der Schwellwert ρ'_c hingegen läßt sich nur numerisch berechnen.

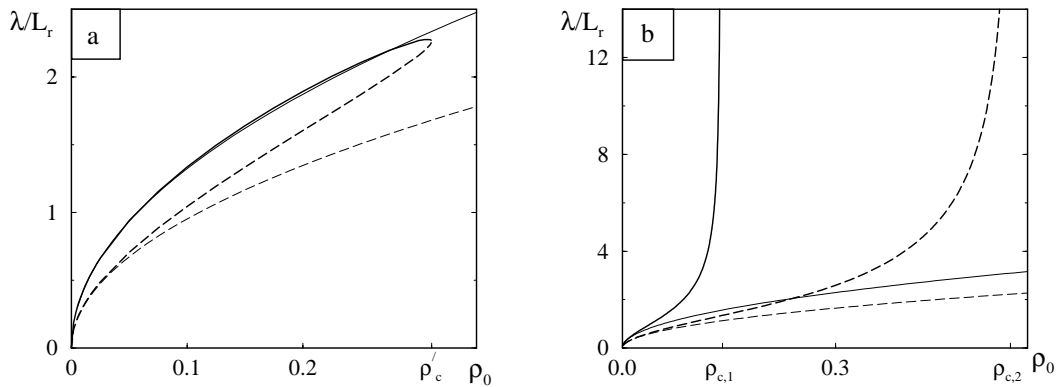


Abb. 5.5: Abhängigkeit der kritischen Wellenlänge der ersten instabilen Mode λ_c vom dimensionslosen Wechselwirkungsradius ρ_0 für $\varepsilon = 6$ und (a) $k_{d,0}/k_r = 1$ und (b) $k_{d,0}/k_r = 50$. Die dünnen Linien zeigen den entsprechenden Verlauf gemäß der Näherung (5.9). In (a) entsprechen die durchgezogene bzw. die gestrichelte Linie den beiden verschiedenen Grenzen des instabilen Bereichs, in (b) entspricht die durchgezogene Linie der Stabilitätsgrenze für die dünn besetzte homogene Phase und die gestrichelte Linie der Stabilitätsgrenze der dichten homogenen Phase. In (b) bezeichnen $\rho_{c,1}$ und $\rho_{c,2}$ die kritischen Werte des dimensionslosen Wechselwirkungsradius aus Gl. (5.8) für die dünne bzw. die dichte Adsorbatphase.

Die Abhängigkeit der charakteristischen Wellenlänge λ_c vom Parameter ρ_0 ist von dem soeben beschriebenen Verhalten sehr verschieden, wenn der Wechselwirkungsparameter ε den kritischen Wert ε_{cp} überschreitet [Abb. 5.5 (b)]. In diesem Fall wird der instabile Bereich für die beiden koexistierenden homogenen Phasen jeweils durch eine ρ_0 -abhängige Stabilitätsgrenze und die Existenzgrenze der jeweiligen Phase eingerahmt. Somit sind die Stabilitätsgrenzen der beiden homogenen Phasen jeweils durch eine kritische Wellenlänge charakterisiert. Letztere wiederum wächst bei Erhöhen des dimensionslosen Wechselwirkungsradius ρ_0 an, bis sie bei Annäherung an den (im allgemeinen für die beiden Phasen verschiedenen) kritischen Wert ρ_c wie $\lambda_c \propto (\rho_c - \rho_0)^{-1/2}$ divergiert.

Diese Divergenz tritt auf, wenn die Stabilitätsgrenze einer der beiden homogenen Phasen mit der Existenzgrenze der entsprechenden Phase zusammenstößt (vgl. Abb. 5.4), so daß bei Erreichen von ρ_c die Bedeckung der betrachteten homogenen Phase als Funktion der Parameter β und ε durch Gl. (5.14) gegeben ist. Einsetzen von $c_0 = c_{sn}$ in Gl. (5.8) ergibt ρ_c in Abhängigkeit von β , ε und $k_r/k_{d,0}$. Wie man aus Abb. 5.5 (b) entnimmt, sind die Werte für ρ_c im allgemeinen verschieden für die beiden homogenen Phasen.

Wäre die hier diskutierte Instabilität der homogenen Verteilung der Adsorbateilchen superkritisch für den Fall, wenn der Wechselwirkungsradius Werte nahe ρ_c annimmt, so wären die entstehenden stationären Strukturen, die dann ja eine sehr große Wellenlänge haben, stabil bezüglich räumlich homogener Störungen ihrer Amplitude. Deshalb würde man auch in geeigneten Experimenten mit grob (d.h., größer als $1\mu\text{m}$) auflösenden Meßmethoden in einem engen Parameterbereich die Beobachtung stationärer periodisch modulierter Muster erwarten. In Abschnitt 5.3 werden wir jedoch zeigen, daß für $\rho_0 \rightarrow \rho_c$ die Turing-artige Bifurkation stets subkritisch ist.

In den Abbildungen 5.5 (a) und (b) sind die Abhängigkeiten der kritischen Wellenlängen von ρ_0 gemäß der Näherung (5.9) als dünne (durchgezogene bzw. gestrichelte) Linien dargestellt. Im allgemeinen ist diese Näherung nur für sehr kleine Wechselwirkungsradien gültig. Wie aus 5.5 (a) ersichtlich, liegt das aus der Näherungsformel (5.9) errechnete Ergebnis für diesen Fall jedoch sehr nahe an dem tatsächlichen Wert der kritischen Wellenlänge, sogar bis kurz vor dem Punkt, an dem die beiden Stabilitätsgrenzen miteinander verschmelzen und der instabile Bereich verschwindet.

5.2.2 Vorhersagen für Experimente

Stellt man nun die Frage nach der experimentellen Realisierbarkeit der hier untersuchten symmetriebrechenden Instabilität, so wäre es am naheliegendsten, als Nichtgleichgewichtsreaktion erster Ordnung in Gl. (5.1) den Prozeß der Photodesorption zu betrachten. Dieser Prozeß läßt sich nämlich als Reaktion erster Ordnung für adsorbierte Teilchen der Sorte X interpretieren: $X + \nu \rightarrow *$. Hierbei „reagieren“ die adsorbierten Partikel der Sorte X mit dem Photon ν zu einem unbesetzten Platz $*$. Wie bereits erwähnt, ist die Ratenkonstante für hinreichend kurzwelliges Licht unabhängig vom Potential, das durch die lateralen Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen hervorgerufen wird. Die in einem solchen Experiment zugänglichen Kontrollparameter sind dann die Temperatur, die Lichtintensität, die die Ratenkonstante k_r in Gl. (5.1) bestimmt, und der Partialdruck p_0 , der die Adsorptionsrate steuert. Zur Planung eines Experiments ist es sinnvoll, vorher theoretisch zu untersuchen, in welchen Parameterbereichen stationäre Mikrostrukturen existieren. Da typischerweise (insbesondere im Fall streßinduzierter, langreichweitiger Wechselwirkungen)

der Wechselwirkungsradius r_0 nicht genau bekannt ist bzw. stark vom Typ der auftretenden lateralen Wechselwirkungen abhängt, ist es auch sinnvoll zu untersuchen, wie diese Bereiche mit r_0 variieren.

Betrachten wir zunächst ein Experiment bei konstanter Temperatur, von der ja sämtliche in Gl. (5.1) auftretenden Ratenkonstanten und auch die zur Temperatur invers proportionale, dimensionslose Wechselwirkungsstärke ε abhängen. Nun stellt sich bei Variation der Ratenkonstante für die Photodesorption k_r die Frage, ob durch geeignetes Nachregeln des Partialdrucks p_0 Bereiche des Parameterraums erreicht werden können, in denen stationäre Mikrostrukturen zu erwarten sind. Abbildung 5.6 zeigt die Grenzen der Bereiche, in denen (gemäß der bisherigen, rein linearen Analyse) verschiedene mikrostrukturierte Phasen durch geeignete Variation des Partialdrucks gefunden werden können.

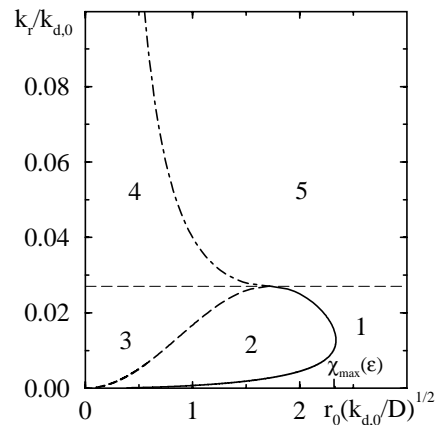


Abb. 5.6: Hier sind in der durch den dimensionslosen Wechselwirkungsradius $r_0(k_{d,0}/D)^{1/2}$ und die dimensionslose Ratenkonstante $k_r/k_{d,0}$ aufgespannten Parameterebene die Bereiche dargestellt, in denen durch geeignetes Nachregeln des Partialdrucks (d.h., der Ratenkonstante der Adsorption) stationäre räumlich modulierte Phasen für $\varepsilon = 5$ gefunden werden können. Für weitere Erklärungen siehe Text.

Eine einzelne oder zwei stabile homogene Phasen findet man im Bereich 1. Im Bereich 2 kann - bei geeigneter Wahl des Partialdrucks - die homogene Phase mit hoher Bedeckung instabil bezüglich räumlich periodischer Modulationen werden, wohingegen die dünn besetzte Phase immer stabil bleibt. Im Bereich 3 können sogar die beiden homogenen Phasen instabil werden und zur Bildung von zwei koexistierenden Mikrostrukturen mit verschiedenen charakteristischen Wellenlängen führen. Im Bereich 4 hat das System immer genau eine Phase, die bei geeigneter Wahl des Partialdrucks inhomogen werden kann. Im Bereich 5 existiert für beliebige Partialdrücke eine einzige, stabile homogene Phase.

In Abhängigkeit vom Wechselwirkungsradius r_0 gibt es drei verschiedene

Szenarien für das asymptotische Verhalten des Systems bei Erhöhung der Intensität des auf der Oberfläche einfallenden Lichts. Übersteigt der Wechselwirkungsradius den kritischen Wert $r_{\max} = \chi_{\max}(\varepsilon) (D/k_{d,0})^{1/2}$, so relaxiert das gestörte System immer auf eine homogene Verteilung (Bereiche 1 und 5). Ist der Wechselwirkungsradius jedoch kleiner als r_{\max} , so können für bestimmte Partialdrücke Mikrostrukturen auftreten, wenn die Ratenkonstante der Photo-desorption im Vergleich zu derjenigen der thermischen Desorption groß genug ist. Erhöht man die Lichtintensität, von der die Ratenkonstante k_r abhängt, so entstehen Mikrostrukturen zunächst aus einer Instabilität der dicht besetzten homogenen Phase (Bereich 2).

Die folgende Entwicklung des Systems bei weiterer Erhöhung von k_r hängt von der Größe des Wechselwirkungsradius ab. Für verhältnismäßig große Radien, die nur etwas kleiner als r_{\max} sind, geht das System bei höheren Lichtintensitäten in den Bereich 5 über, in dem nur eine homogene Phase existiert. Für kleinere Wechselwirkungsradien jedoch geht das System bei Erhöhung von k_r vom Bereich 2 in den Bereich 3 über. Übersteigt k_r den kritischen Wert $e^{-2}k_{d,0}$ (dem die dünn gestrichelte Linie in Abb. 5.6 entspricht), so erfolgt der Übergang in den Bereich 4 mit einer einzigen, räumlich modulierten Phase. Der r_0 -abhängige Übergang vom Bereich 4 in den Bereich 5 für Werte von k_r oberhalb dieser Schwelle stimmt qualitativ mit dem Übergang in Abwesenheit thermischer Desorption (für $k_{d,0} = 0$) überein. Weiterhin sei bemerkt, daß, obwohl in Abb. 5.6 die spezielle Wahl $\varepsilon = 5$ getroffen wurde, das diskutierte Diagramm sich mit ε nicht qualitativ ändert.

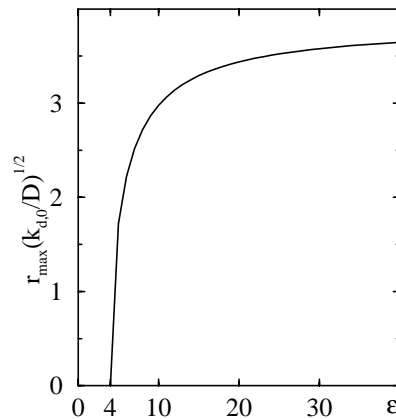


Abb. 5.7: Abhängigkeit des dimensionslosen maximalen Wechselwirkungsradius $r_{\max}(k_{d,0}/D)^{1/2}$, oberhalb dessen keine mikrostrukturierten Phasen mehr existieren, von der dimensionslosen Stärke der Wechselwirkung ε .

Der maximale Wechselwirkungsradius r_{\max} , für den die Parameterbereiche,

in denen Mikrostrukturen existieren, verschwinden, hängt per Definition von $k_{d,0}$ und ε ab. Abbildung 5.7 zeigt die Funktion $\chi_{\max}(\varepsilon) = r_{\max}(k_{d,0}/D)^{1/2}$. Man erkennt, daß $\chi_{\max}(\varepsilon)$ mit sinkendem ε kleiner wird, die Bereiche 2 und 3 in Abb. 5.6 also schrumpfen und für $\varepsilon = 4$ verschwinden.

Abschließend sei bemerkt, daß die bisher in diesem Kapitel konstruierten Bifurkationsdiagramme auf einer linearen Stabilitätsanalyse der stationären homogenen Zustände basierten, d.h., wir konnten bisher nur zwischen Bereichen unterscheiden, in denen homogene Phasen bezüglich räumlicher Modulationen stabil oder instabil sind. Über die nichtlineare Entwicklung anfänglicher Störungen können wir bisher keine Aussage machen. Außerdem kann die hier untersuchte Symmetriebrechung subkritisch sein, was zu hysteretischem Verhalten führt, d.h., zur Bildung von Bereichen im Bifurkationsdiagramm, in denen eine stabile homogene Phase mit stabilen und instabilen mikrostrukturierten Phasen koexistiert. Des weiteren war die bisherige Analyse auf quasi eindimensionale räumliche Muster beschränkt. Im realen, zweidimensionalen System können jedoch Moden mit verschiedenen Richtungsvektoren aneinanderkoppeln und zur Bildung hexagonal oder labyrinthartig strukturierter Phasen führen.

5.2.3 Cahn-Hilliard-Näherung

Wie wir bereits in Kapitel 3 hergeleitet haben, kann die partielle Integro-Differentialgleichung (5.1) im deterministischen Grenzfall - unter der Voraussetzung, daß sich die Bedeckung in Raumbereichen von der Größe des Wechselwirkungsradius r_0 nur sehr geringfügig ändert - durch die partielle Differentialgleichung (3.50) angenähert werden. Diese Näherung kann in der äquivalenten Form

$$\frac{\partial c}{\partial t} = Q(c) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(M(c) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \frac{\delta F}{\delta c(\mathbf{r})} \right), \quad (5.15)$$

geschrieben werden, wobei für das Funktional der freien Energie gilt

$$F[c] = \int_S \left[-\frac{1}{2} \varepsilon c^2 + c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c) + \frac{\sigma}{2} \varepsilon r_0^2 \left(\frac{\partial c}{\partial \mathbf{r}} \right)^2 \right] d\mathbf{r}. \quad (5.16)$$

Hierbei gilt für die Wahl des binären Wechselwirkungspotentials aus Gl. (5.3) im eindimensionalen System $\sigma_{1d} = 1/4$ und im zweidimensionalen System $\sigma_{2d} = 1/2$. Der Beweglichkeitskoeffizient $M(c)$ ist gegeben durch

$$M(c) = Dc(1 - c), \quad (5.17)$$

und $Q(c)$ bezeichnet die „Reaktionsterme“

$$Q(c) = k_a p_0 (1 - c) - k_{d,0} \exp\left(-\frac{u_0 c}{k_B T}\right) c - k_r c. \quad (5.18)$$

Gl. (5.15) entspricht der lokalen, kinetischen Cahn-Hilliard-Gleichung für das betrachtete System unter Berücksichtigung der Prozesse der Adsorption, der thermischen Desorption und der Reaktion bzw. Photodesorption. Im Gegensatz zur Standardform der Cahn-Hilliard-Gleichung hängt hier der Koeffizient $M(c)$ von der Bedeckung c ab. Diese Abhängigkeit kann nur vernachlässigt werden, wenn die Schwankungen der Bedeckung sehr klein sind, d.h., wenn die Muster sehr kleine Amplituden haben.

In der Nähe des kritischen Punktes des Gleichgewichtsübergangs (siehe Kapitel 4.2), der bei $\varepsilon = 4$ liegt, kann man die Näherung noch weitergehend in Potenzen kleiner Schwankungen um die kritische Bedeckung $c_{cp} = 1/2$ entwickeln. Definiert man $\phi = c - 1/2$, so erhält man anstelle von Gl. (5.15) näherungsweise die folgende Cahn-Hilliard-Gleichung in der Nachbarschaft des kritischen Punktes

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = Q(\phi + 1/2) + D \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} \left(\frac{\delta \tilde{F}}{\delta \phi(\mathbf{r})} \right), \quad (5.19)$$

mit dem Landau-Funktional für die freie Energie

$$\tilde{F}[\phi] = \frac{1}{4} \int_S \left[-\frac{1}{2}(\varepsilon - 4)\phi^2 + \frac{4}{3}\phi^4 + 2\sigma r_0^2 \left(\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}} \right)^2 \right] d\mathbf{r}. \quad (5.20)$$

Für die Modellierung der nichtlinearen Dynamik eines nichtlokal wechselwirkenden Adsorbats aus Gl. (5.1) ist Gl. (5.19) jedoch nur eingeschränkt anwendbar. Zum einen muß der Wechselwirkungsradius r_0 hinreichend klein sein, damit höhere räumliche Ableitungen in Gl. (5.19) vernachlässigt werden können [siehe auch Gl. (5.9)]. Zum anderen findet man die Instabilität der dichten bzw. dünnen homogenen Phasen bei Gegenwart thermischer Desorption für zu schwache Adsorption ($\beta > 1$) schon im Grenzfall $\rho_0 \rightarrow 0$ nur oberhalb der Schwellwerte $\varepsilon_{cp} = 4(1 + \beta)$ bzw. $\varepsilon_s = \beta^{-1}(1 + \beta)^2$, d.h., für $\varepsilon = 4$ ist die homogene Phase immer stabil.

Die Cahn-Hilliard-Gleichung der Form (5.19) mit dem Landau-Funktional (5.20) und bedeckungsunabhängigem Beweglichkeitskoeffizienten wurde zuerst 1976 von B. Huberman [156] angewendet, um den Einfluß chemischer

Reaktionen auf phasenseparierende Systeme zu untersuchen. Später wurde sie für theoretische Untersuchungen von zuvor beobachteten Musterbildungsphänomenen in Polymersystemen mit chemischen Reaktionen verwendet [158, 159]. Dabei wurden Polymermischungen extrem vereinfachend als einfache binäre Mischungen der wechselwirkenden Spezies A und B interpretiert, zwischen denen die Reaktionen $A \rightarrow B$ (mit Ratenkonstante Γ_1) und $A \leftarrow B$ (mit Ratenkonstante Γ_2) ablaufen. Die Ratenkonstanten der Reaktionen wurden unabhängig vom Wechselwirkungspotential gewählt, d.h., die betrachteten Reaktionen werden durch äußere Energiezufuhr wie z.B. durch die Bestrahlung mit Licht induziert und laufen somit weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht ab. Unter Verwendung der Inkompressibilitätsbedingung $c_A + c_B = 1$ ergibt sich die Dynamik (5.19) mit dem Reaktionsteil

$$Q(c) = \Gamma_2 - (\Gamma_1 + \Gamma_2)c, \quad (5.21)$$

wobei $c = c_A$ gesetzt wurde. S. Glotzer und andere [158] verwendeten die Cahn-Hilliard-Gleichung der Form (5.15) mit dem Funktional für die freie Energie aus (5.16), wobei jedoch $M(c) = D$ gesetzt wurde. Außerdem wurde von diesen Autoren nur der symmetrische Fall $\Gamma_1 = \Gamma_2$ untersucht. In numerischen Simulationen wurden für diesen Fall labyrinthische Muster gefunden. M. Motoyama und T. Ohta haben später [159] auch den asymmetrischen Fall ($\Gamma_1 \neq \Gamma_2$) im Rahmen einer Cahn-Hilliard-Gleichung mit konstantem Beweglichkeitskoeffizienten untersucht. In ihren numerischen Simulationen verwendeten sie ebenfalls einen konstanten Mobilitätskoeffizienten und einen einfachen Modellansatz für die freie Energie, der vorher für die numerische Analyse phasenseparierender Systeme vorgeschlagen worden war [215]. In den zweidimensionalen Simulationen fanden sie labyrinthische Muster und hexagonal symmetrische Anordnungen kreisförmiger Bereiche mit dichter Bedeckung vor dünn besetztem Hintergrund und umgekehrt. Für den symmetrischen Fall konnte ferner analytisch gezeigt werden, daß die mittlere Größe stationärer Domänen R mit der Reaktionsrate Γ wie $R \propto \Gamma^s$ skaliert, wobei s für kleine Reaktionsraten ungefähr $1/3$ und für starke Reaktionen exakt $1/4$ beträgt [160]. All diese Untersuchungen können auch zu früheren Studien von Mikrophasenseparation in reinen Diblock-Copolymeren in Beziehung gesetzt werden, bei denen zur Modellierung der Kinetik die gleiche Cahn-Hilliard-Gleichung verwendet wurde und die langreichweitige repulsive Wechselwirkung von der osmotischen Inkompressibilität des Systems herrührt [203, 208, 216, 217]. Für den linearen Reaktionsteil (5.21) kann die gesamte rechte Seite von Gl. (5.19) in Variationsform ausgedrückt werden:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \frac{\delta \hat{F}}{\delta \phi(\mathbf{r})} \right), \quad (5.22)$$

wobei sich das Funktional \hat{F} aus einem lokalen Funktional \tilde{F} der in (5.19) verwendeten Form (5.20) und einer repulsiven nichtlokalen Wechselwirkung für die Reaktionen (5.21) wie folgt zusammensetzt

$$\hat{F}[\phi] = \tilde{F}[\phi] + \frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{2} \int_S G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') [\phi(\mathbf{r}) - \bar{\phi}] [\phi(\mathbf{r}') - \bar{\phi}] d\mathbf{r}'. \quad (5.23)$$

Dabei haben wir $\bar{\phi} = (\Gamma_2 - \Gamma_1)/(\Gamma_1 + \Gamma_2)$ und die Green's-Funktion $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ eingeführt, die durch $\Delta G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ definiert ist.

Auch Adsorbate auf metallischen Oberflächen lassen sich formal als einfache binäre Mischungen betrachten, indem man adsorbierte Partikel als Teilchen der Sorte A und unbesetzte Adsorptionsplätze als hypothetische Teilchen der Spezies B interpretiert. Aus dem Vergleich von Gl. (5.21) mit Gl. (5.18) ergibt sich, daß die Resultate aus [158, 159] unter bestimmten Bedingungen auf reaktive Adsorbate mit lateralen Wechselwirkungen anwendbar sind. Dazu muß die thermische Desorption ($k_{d,0} = 0$) abwesend sein, der Wechselwirkungsradius muß im Vergleich zu den charakteristischen Diffusionslängen sehr kurz sein, und die Bedeckung der untersuchten Muster darf nur sehr schwach um einen Mittelwert variieren. Die in den vorangegangenen Abschnitten durchgeführte Analyse des vollen nichtlokalen Modells (5.1) ist hingegen allgemeingültig.

J. Verdasca u. a. [210] haben bereits die Cahn-Hilliard-Gleichung (5.19) mit der freien Energie (5.20) auf die Untersuchung von Phasenübergängen erster Ordnung in Adsorbaten angewendet, die adsorbieren und assoziativ (d.h., mit einer Kinetik zweiter Ordnung) desorbieren können. Diese Kinetik wurde durch die Wahl des quadratischen Reaktionsterms

$$Q(c) = k_a p_0 (1 - c) - k_d c^2, \quad (5.24)$$

berücksichtigt. Hierbei wurde angenommen, daß die Ratenkonstante k_d der Desorption unabhängig vom Potential für die lateralen Wechselwirkungen ist. Wie wir bereits in Kapitel 4 und der Einleitung zu diesem Kapitel dargelegt haben, muß für thermische Desorption die Ratenkonstante von eben diesem Potential abhängen. In einer der Publikation [210] folgenden Diskussion wiesen J. Verdasca u. a. [218] darauf hin, daß die experimentellen Daten für thermisch desorbierende Systeme oft Abweichungen von dem zu erwartenden klassischen Mean-Field-Resultat für die Ratenkonstante $k_d = k_{d,0} \exp(-2u_0 c/k_B T)$ (mit

homogener Bedeckung c) zeigten und daß Gl. (5.24) deswegen immer noch für die phänomenologische Beschreibung thermisch desorbierender Adsorbatsysteme von Nutzen sein könne. Da jedoch eine ohne äußere Energiezufuhr adsorbierende und desorbierende Teilchensorte als in einem geschlossenen System befindlich betrachtet werden kann, muß das System trotz der Gegenwart dieser „Gleichgewichtsreaktionen“ in einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand relaxieren, der unabhängig von kinetischen Koeffizienten wie der Diffusionskonstante ist. Wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, ist letzteres der Fall, wenn eine entsprechend aktivierte Ratenkonstante der Desorption angenommen wird. Aus dem Blickwinkel dieser Arbeit sind die experimentellen Abweichungen von den lokalen Mean-Field-Vorhersagen eher auf inhomogene Verteilungen der Bedeckung, die Nichtlokalität der Wechselwirkungen und räumlich heterogene Desorptionseigenschaften zurückzuführen. Die Ergebnisse von [210] sind nur auf Situationen anwendbar, in denen die Desorption durch externe Energiezufuhr aktiviert wird, die adsorbierten Teilchen jedoch praktisch nicht allein aufgrund thermischer Fluktuationen desorbieren können. Ferner sei noch bemerkt, daß eine lineare Stabilitätsanalyse für das nichtlokale Modell (5.1) mit einer bimolekularen anstelle einer monomolekularen Vernichtungsreaktion qualitativ das gleiche Ergebnis wie die Untersuchung in Kapitel 5.2.1 ergibt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß von D. Carati und R. Lefever [161] allgemein gezeigt wurde, daß in Zweivariablensystemen im Gegensatz zu den bisher betrachteten Modellen für eine einzelne Spezies die Bildung von Mikrostrukturen auch möglich ist, wenn das System im Gleichgewicht nicht spinodal mischt. Außerhalb des spinodalen Bereichs wurde die Bifurkation deshalb „Ostwald ripening freezing instability“ (ORFI) getauft. Abschließend sei nochmals darauf hingewiesen, daß für Systeme mit langreichweitigen Wechselwirkungen die Analyse der vollen nichtlokalen Gl. (5.1) nötig wird.

5.2.4 Alternierende Wechselwirkungen

In unseren bisherigen Untersuchungen haben wir zumeist ein monotones Gaußförmiges Potential $u(r)$ für die attraktive Paarwechselwirkung betrachtet [siehe Gl. (5.3)]. In der Realität sind die Wechselwirkungen zwischen zwei adsorbierten Teilchen jedoch sehr oft alternierend, d.h., für kurze Abstände stoßen sich die zwei Partikel ab, und für große Abstände ziehen sie sich an. Dies ist beispielsweise für das effektive Wechselwirkungspotential von auf einkristallinem Ruthenium(0001) adsorbierten Stickstoffatomen der Fall [82].

Für ein allgemeines, durch Paarwechselwirkungen mit benachbarten adsorbierten Teilchen hervorgerufenen Oberflächenpotential $U(\mathbf{r})$ der Form (5.2) lautet die Linearisierung der Dynamik aus Gl. (5.1) für infinitesimale Störungen $\delta c(x, t) = \delta c \exp(\gamma_k t) \exp(ikx)$ um eine homogene Phase mit Bedeckung c

$$\begin{aligned} \partial_t(\delta c) = & -(k_a p_0 + k_r) \delta c - k_{d,0} \exp(-u_0 c / k_B T) (c \delta U / k_B T + \delta c) \\ & + D \Delta \delta c + D c (1 - c) \Delta \delta U / k_B T, \end{aligned} \quad (5.25)$$

wobei $u_0 = -\int u(r) dr$ die integrale Stärke der Paarwechselwirkung $u(r)$ bezeichnet. Sie ist so gewählt, daß sie für effektiv attraktive Wechselwirkungen positiv und für effektiv repulsive Wechselwirkungen negativ ist. Für die lineare Antwort $\delta U(x, t)$ des Wechselwirkungspotentials auf die Störungen $\delta c(x', t)$ gilt

$$\delta U(x, t) = \delta c(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} u(x') \cos(kx') dx'. \quad (5.26)$$

Sie ist also direkt proportional zur einkomponentigen Fourier-Kosinustransformierten des binären Wechselwirkungspotentials $u(r)$. Die Dispersion γ_k [vgl. Gl. (5.6)] läßt sich also im allgemeinen Fall wie folgt ausdrücken:

$$\begin{aligned} \gamma_k = & -k_a p_0 - k_r + k_{d,0} \exp(-\varepsilon c) (\varepsilon c - 1) - D k^2 [1 - \varepsilon c (1 - c)] \\ & - [k_{d,0} c \exp(-\varepsilon c) + D c (1 - c) k^2] [\varepsilon + \tilde{u}(k) / k_B T], \end{aligned} \quad (5.27)$$

wobei die Abkürzungen $\tilde{u}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} u(x') \cos(kx') dx'$ und $\varepsilon = u_0 / k_B T$ verwendet wurden.

Die Beiträge zu γ_k in der ersten Zeile von Gl. (5.27) entsprechen lokalen Beiträgen, die in dem Grenzfall dominieren, wenn der Wechselwirkungsradius wesentlich kleiner als die charakteristischen Diffusionslängen ist. Die nichtlokalen Beiträge zur Dispersion stehen in der zweiten Zeile von Gl. (5.27). Es ist leicht einzusehen, daß diese Terme für rein attraktive Wechselwirkungen ($u(r) < 0$ für alle r) immer negative, d.h., stabilisierende Beiträge zur Dispersion liefern. In diesem Fall beruht der Mechanismus auf dem lokalen Beitrag zur Dispersion, der für bestimmte Wellenzahlen positiv werden kann, wenn der effektive Diffusionskoeffizient $D_{eff}(c) = D [1 - \varepsilon c (1 - c)]$ negativ wird, was wiederum für $\varepsilon > 4$ möglich wird. Dieser Mechanismus ist also unabhängig von der spezifischen Form des attraktiven Paarpotentials. Im Fall monoton fallender, rein repulsiver Wechselwirkungen ($u(r) > 0$ und $u'(r) < 0$ für alle r) wirkt der nichtlokale Beitrag zur Dispersion destabilisierend. Es läßt sich jedoch leicht

zeigen, daß dann immer $\gamma_k < -k_a p_0 - k_r - k_{d,0} \exp(-\varepsilon c)$ gilt, d.h., daß der nichtlokale Beitrag nie groß genug wird, um den stabilisierenden Einfluß der lokalen Terme auf die homogene Phase zu übertreffen. Die Instabilität tritt deshalb für monotone, rein repulsive Wechselwirkungen nicht auf.

Wie bereits erwähnt, ist das Potential der Paarwechselwirkung in der Realität oft alternierend, d.h., repulsiv für kurze Abstände und attraktiv für große Entfernungen zwischen zwei adsorbierten Teilchen. In diesem Fall ist aus Gl. (5.27) leicht ersichtlich, daß die Möglichkeit von Instabilitäten der homogenen Phase entscheidend vom Vorzeichen der integralen Paarwechselwirkung u_0 abhängt. Während für ein effektiv attraktives Potential ($u_0 > 0$) der lokale Beitrag zur Dispersion einen Stabilitätswechsel der homogenen Phase bewirken kann, ist dies für effektiv repulsive Wechselwirkungen nicht möglich.

Als Beispiel wollen wir zunächst ein binäres Morse-Potential betrachten

$$u(r) = -\frac{u_0}{r_0} \exp(-r/r_0) [\exp(r_m/r_0) - 4]^{-1} [\exp(-(r - r_m)/r_0) - 2]. \quad (5.28)$$

Gilt $u_0 > 0$ und $\exp(r_m/r_0) \in [2, 4]$, so ist dieses Potential effektiv attraktiv und repulsiv für kleine Abstände ($u(r=0) > 0$). Es besitzt ein Minimum bei $r = r_m$. Für $\tilde{u}(k)$ gilt in diesem Fall

$$\tilde{u}(k) = -4u_0 [\exp(r_m/r_0) - 4]^{-1} \left[\frac{\exp(r_m/r_0)}{4 + r_0^2 k^2} - \frac{1}{1 + r_0^2 k^2} \right]. \quad (5.29)$$

Es ist nun leicht zu zeigen, daß der nichtlokale Beitrag zur Dispersion für das Morse-Potential (5.28) mit $u_0 > 0$ und $\exp(r_m/r_0) \in [2, 4]$ immer eine stabilisierende Wirkung auf die homogene Phase ausübt. Die symmetriebrechende Bifurkation beruht nun wiederum auf den lokalen Beiträgen zur Dispersion; für langreichweitige Wechselwirkungen wird die Instabilität zunehmend unterdrückt.

Daß die nichtlokalen Beiträge in Gl. (5.27) für alternierende, effektiv attraktive Potentiale auch destabilisierend auf die homogene Phase wirken können, wenn das Paarwechselwirkungspotential für kurze Abstände attraktiv ist, wird bei Betrachtung des folgenden sinoidal oszillierenden Potentials mit exponentieller Dämpfung deutlich

$$u(r) = -\frac{u_0}{2r_0} (1 + r_0^2 k_0^2) \exp(-r/r_0) \cos(k_0 r). \quad (5.30)$$

In diesem Fall gilt für $\tilde{u}(k)$

$$\tilde{u}(k) = -\frac{u_0}{2}(1 + r_0^2 k_0^2) \left[\frac{1}{1 + r_0^2(k - k_0)^2} + \frac{1}{1 + r_0^2(k + k_0)^2} \right]. \quad (5.31)$$

Somit folgt für den Faktor $[\varepsilon + \tilde{u}(k)/k_B T]$ in der zweiten Zeile von Gl. (5.27)

$$\varepsilon + \tilde{u}(k)/k_B T = \frac{\varepsilon r_0^2 k^2 (1 + r_0^2 k^2 - 3r_0^2 k_0^2)}{(1 + r_0^2(k - k_0)^2)(1 + r_0^2(k + k_0)^2)}. \quad (5.32)$$

Dieser Beitrag kann deshalb für hinreichend große r_0 und k_0 negativ werden und eine destabilisierende Wirkung des nichtlokalen Beitrags in Gl. (5.27) hervorrufen.

Zusammenfassend sei nochmals festgestellt, daß das Auftreten der Turing-artigen Instabilität für alternierende Wechselwirkungen durch das Vorzeichen der integralen Stärke der Wechselwirkung u_0 bestimmt wird. Sind die Paarwechselwirkungen effektiv repulsiv ($u_0 < 0$), so tritt keine Instabilität auf, andernfalls ($u_0 > 0$) führt sie bei geeigneter Wahl der Parameter zur Bildung stationärer Mikrostrukturen.

5.3 Schwach nichtlineare Analyse

In diesem Abschnitt wird eine schwach nichtlineare Theorie für die Dynamik aus Gl. (5.1) entwickelt. Dies führt auf universelle nichtlineare Gleichungen für die Amplituden der kritischen Moden in der Nähe des Bifurkationspunktes, deren Koeffizienten entscheiden, ob die Bifurkation sub- oder superkritisch ist und welche der entstehenden Muster stabil sind. Die folgende Analyse werden wir uns auf den Fall quasi-eindimensionaler Strukturen, d.h., zweidimensionaler Streifenmuster, beschränken.

Die Dynamik der Adsorbatbedeckung in Gl. (5.1) läßt sich auf die charakteristischen Zeit- bzw. Längenskalen des Adsorptionsprozesses umskalieren. Dadurch ist für eine Charakterisierung des Systems ein Parameter weniger nötig. Man erhält

$$\begin{aligned} \partial_t c &= 1 - c - \beta c - \alpha^{-1} c \exp[U(\mathbf{r})/k_B T] \\ &+ \Delta c + \nabla [c(1 - c)\nabla U(\mathbf{r})/k_B T] + \tilde{\xi}(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (5.33)$$

Die deterministische Dynamik des Systems ist nun vollständig durch die dimensionslosen Parameter $\alpha = k_a p_0 / k_{d,0}$, $\beta = k_r / k_a p_0$ und $\varepsilon = u_0 / k_B T$ charakterisiert, wobei u_0 die Stärke des attraktiven binären Potentials $u(r)$ aus Gl. (5.3)

bezeichnet. In dieser Skalierung werden Zeiten in Einheiten von $(k_a p_0)^{-1}$ und Längen in Einheiten der charakteristischen Länge $L_{ad} = (D/k_a p_0)^{1/2}$ gemessen; für den Fluktuationsterm in Gl. (5.33) gilt $\tilde{\xi}(\mathbf{r}, t) = \xi(\mathbf{r}, t)/k_a p_0$ mit $\xi(\mathbf{r}, t)$ aus Gl. (5.4).

Im folgenden wollen wir das Auftreten einer Turing-artigen Instabilität in Abhängigkeit vom Wechselwirkungsradius r_0 betrachten. Der homogene stationäre Zustand wird instabil bezüglich inhomogener Störungen, wenn der Wechselwirkungsradius den kritischen Wert r_c unterschreitet. Der kritische Radius ist als Lösung der folgenden transzendenten Gleichung gegeben

$$0 = -1 - \beta + \alpha^{-1} \exp(-\varepsilon c_0) \{ \varepsilon c_0 \exp(-r_c^2 k_c^2 / 4) - 1 \} \\ - (k_c L_{ad})^2 \{ 1 - \varepsilon c_0 (1 - c_0) \exp(-r_c^2 k_c^2 / 4) \}, \quad (5.34)$$

wobei k_c die kritische Wellenzahl der ersten instabilen Mode und c_0 die Bedeckung in der homogenen Phase bezeichnen. Außerdem ist $L_{ad} = (D/k_a p_0)^{1/2}$. Der Abstand zum Bifurkationspunkt ist durch den Parameter $\delta = (r_c^2 - r_0^2)^{1/2} / r_c$ charakterisiert. Für $\delta \ll 1$, d.h., hinreichend nahe am Bifurkationspunkt ist die Amplitude der entstehenden räumlich periodischen Muster sehr klein. Die Bedeckung $c(r, t)$ kann um den (gerade instabil gewordenen) stationären homogenen Zustand c_0 an der Instabilität wie folgt entwickelt werden

$$c(\mathbf{r}, t) = c_0 + \delta c_1 + \delta^2 c_2 + \delta^3 c_3 + \dots \quad (5.35)$$

In dieser Gleichung ist c_1 eine Linearkombination der instabilen Moden; c_2 und c_3 entsprechen schwach nichtlinearen Kopplungen dieser Moden. Aus diesem Ansatz folgen die Entwicklungskoeffizienten für das in Gl. (5.33) enthaltene nichtlokale Wechselwirkungspotential $U(\mathbf{r}, t)$. Zunächst setzen wir allgemein an

$$U(\mathbf{r}, t)/k_B T = -\varepsilon [c_0 + \delta V_1 + \delta^2 V_2 + \delta^3 V_3 + \dots]. \quad (5.36)$$

Somit lautet die Linearisierung der deterministischen Dynamik aus Gl. (5.33)

$$\partial_t c_1 = -(1 + \beta)c_1 + \alpha^{-1} \exp(-\varepsilon c_0) (\varepsilon c_0 V_1 - c_1) \\ + \Delta c_1 - \varepsilon c_0 (1 - c_0) \Delta V_1. \quad (5.37)$$

Die linearisierte Dynamik wird durch den folgenden allgemeine Ansatz für c_1 gelöst

$$c_1(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^m [A_j(T_1, T_2, \dots, X_{1j}, Y_{1j}, X_{2j}, Y_{2j}, \dots) \exp(i\mathbf{k}_j \mathbf{r}) + cc.]. \quad (5.38)$$

Hierbei sind die A_j die komplexen Amplituden der kritischen Moden mit Wellenvektor k_j . Im Vergleich zu der für die Relaxation einer Anfangsverteilung (mit beliebig vielen angeregten Moden) auf die kritischen Moden benötigten Zeit, variieren die Amplituden nur langsam, weshalb hier die Hierarchie von Zeitskalen $T_l = \delta^l t$ ($l = 1, 2, \dots$) eingeführt wurde. Langwellige Modulationen der A_j aufgrund von Kopplungen der kritischen Moden $\exp(ik_j r)$ an die kurz nach der Bifurkation entstehenden instabilen Seitenbänder sind durch deren Abhängigkeit von der langwelligen Skalenhierarchie $X_{1j}, Y_{1j}, X_{2j}, Y_{2j}, \dots$ berücksichtigt. Dabei bezeichnen die X_{lj} die Koordinate in Richtung des kritischen Wellenvektors und die Y_{lj} die Koordinate in der dazu orthogonalen Richtung. Es läßt sich zeigen (siehe z.B. [189]), daß die zu wählenden Skalen folgendermaßen von δ abhängen: $X_{1j} = \delta x_j$, $Y_{1j} = \delta^{1/2} y_j$, $X_{lj} = \delta^l x_j$ und $Y_{lj} = \delta^l y_j$ ($l = 2, 3, \dots$).

In einer Dimension sind die kritischen Moden durch die Skalare $k_i = \pm k_c$ indiziert. Im zweidimensionalen System liegen die kritischen Wellenvektoren auf einem Kreis mit Radius $|\mathbf{k}_i| = k_c$. Da Bedeckungen chemischer Spezies reelle Größen sind, müssen aktive Moden paarweise mit entgegengesetzten Wellenvektoren auftreten. Jeder Satz von Wellenvektoren legt ein entsprechendes Muster fest. Im allgemeinen erhält man für $m = 1$ Streifen, für $m = 2$ Quadrate oder Rhomben, für $m = 3$ Hexagone und für $m > 3$ quasi-kristalline Strukturen. Die Übergänge von Streifenmustern zu verschiedenen Phasen mit hexagonaler Symmetrie für ein Modell des Cahn-Hilliard-Typs (5.19) sind ausführlich im Rahmen von Amplitudengleichungen in [210] untersucht worden. Hier werden wir uns auf die Untersuchung von Streifenmustern (d.h., von effektiv eindimensionalen Strukturen mit $m = 1$) im Rahmen des nichtlokalen Modells (5.33) beschränken. Der Ansatz (5.38) vereinfacht sich dann zu

$$c_1(\mathbf{r}, t) = A(T_1, T_2, \dots, X_1, X_2, \dots) \exp(i k_c x_0) + cc. \quad (5.39)$$

Die Frage, ob die Streifenmuster über eine sub- oder eine superkritische Bifurkation entstehen, läßt sich nur durch die Betrachtung nichtlinearer Ordnungen der Dynamik in δ entscheiden. Die Berücksichtigung der Beiträge zu den verschiedenen Ordnungen in δ führt auf eine Hierarchie inhomogener linearer Gleichungen, die iterativ gelöst werden müssen. Als Lösbarkeitsbedingungen dieser Gleichungen erhält man nach dem Theorem von Fredholm nichtlineare

partielle Differentialgleichungen für die Amplituden A und A^* der kritischen Moden. Im folgenden werden wir die Dynamik bis zur dritten Ordnung in δ betrachten.

Zunächst werden die in Gl. (5.33) auftretenden zeitlichen und räumlichen Differentialoperatoren auf den eingeführten Skalenhierarchien entwickelt

$$\begin{aligned}\partial_t &= \partial_{t_0} + \delta \partial_{T_1} + \delta^2 \partial_{T_2} + \dots, \\ \partial_x &= \partial_{x_0} + \delta \partial_{X_1} + \delta^2 \partial_{X_2} + \dots.\end{aligned}\quad (5.40)$$

In der nun folgenden Herleitung der Koeffizienten der Amplitudengleichungen wird der Index von x_0 fallengelassen, d.h., x anstelle von x_0 geschrieben. Die Entwicklungskoeffizienten V_j aus Gl. (5.36) lassen sich iterativ über das Einsetzen der Entwicklung (5.35) in die Definition von $U(\mathbf{r}, t)$ berechnen

$$U(\mathbf{r}, t)/k_B T = -\varepsilon \left[c_0 + \sum_{j=1}^{\infty} \delta^j \int_{-\infty}^{\infty} v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) c_j(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}' \right], \quad (5.41)$$

wobei $v(r)$ das auf Eins normierte dimensionslose Paarwechselwirkungspotential bezeichnet. Zunächst läßt sich der zu δ proportionale Term betrachten. Substitution von Gl. (5.39) ergibt für den Term erster Ordnung in Gl. (5.41)

$$\begin{aligned}& -\varepsilon \delta \left\{ \exp[ik_c x] \int_{-\infty}^{\infty} v(x' - x) \exp[ik_c(x' - x)] A(T_i, X_i) dx' + cc \right\} \\ &= -\varepsilon \exp[ik_c x] \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{j!} \delta^{l+j+1} \partial_{X_i}^j A(T_i, X_i) \right. \\ & \quad \left. \times \int_{-\infty}^{\infty} \chi^j v(\chi) \exp[ik_c \chi] d\chi \right\} + cc,\end{aligned}\quad (5.42)$$

wobei der langwellige Anteil von $c_1(x, t)$ in einer Taylor-Reihe entwickelt wurde. Betrachtet man das normierte Gauß-förmige Paarwechselwirkungspotential $v(x) = (\pi r_0^2)^{-1/2} \exp(-x^2/r_0^2)$, so gilt für den Term erster Ordnung in Gl. (5.36)

$$V_1(\mathbf{r}, t) = \exp(-r_c^2 k_c^2/4) A(T_i, X_i) \exp(ik_c x) + cc. \quad (5.43)$$

Man beachte jedoch, daß die Entwicklung (5.42) auch Terme höherer Ordnung enthält.

Sammeln der Beiträge zweiter Ordnung in δ zur in Gl. (5.33) beschriebenen Dynamik ergibt die folgende lineare inhomogene Gleichung für c_2

$$\begin{aligned}
(\partial_t + 1 + \beta - \partial_x^2) c_2 &= -\partial_{T_1} c_1 + \varepsilon(2c_0 - 1) \exp(-r_c^2 k_c^2/4) \partial_x (c_1 \partial_x c_1) \\
&+ 2 \left\{ 1 - \varepsilon c_0(1 - c_0) \exp(-r_c^2 k_c^2/4) \right\} \partial_{X_1} (\partial_x c_1) \\
&+ \alpha^{-1} \exp(-\varepsilon c_0) \{ \varepsilon c_0 V_2 - c_2 + \varepsilon c_1 V_1 - \varepsilon^2 c_0 V_1^2/2 \} \\
&- \varepsilon c_0(1 - c_0) \partial_x^2 V_2.
\end{aligned} \tag{5.44}$$

Da diese Gleichung nur quadratische Nichtlinearitäten in c_1 enthält, ergibt sich der folgende allgemeine Lösungsansatz für c_2

$$c_2(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=-2}^2 \phi_j(T_1, T_2, \dots, X_1, X_2, \dots) \exp[ij k_c x], \tag{5.45}$$

während für den Term zweiter Ordnung in der Entwicklung (5.36) des Wechselwirkungspotentials gilt

$$\begin{aligned}
V_2(\mathbf{r}, t) &= \sum_{j=-2}^2 \phi_j \exp(ij k_c x) \int_{-\infty}^{\infty} v(x' - x) \exp[ij k_c(x' - x)] dx' \\
&+ \left\{ \partial_{X_1} A \exp(ik_c x) \int_{-\infty}^{\infty} (x' - x) v(x' - x) \exp[ik_c(x' - x)] dx' \right. \\
&\left. + cc \right\}.
\end{aligned} \tag{5.46}$$

Für die spezielle Wahl des binären Wechselwirkungspotentials $v(x) = (\pi r_0^2)^{-1/2} \exp(-x^2/r_0^2)$ gilt

$$\begin{aligned}
V_2(\mathbf{r}, t) &= \left\{ i r_c^2 L_{ad}^{-1} k_c/2 \exp(-r_c^2 k_c^2/4) \exp(ik_c x) \partial_{X_1} A + cc \right\} \\
&+ \{ \phi_0/2 + \phi_1 \exp(ik_c x) \exp(-r_c^2 k_c^2/4) \\
&+ \phi_2 \exp(2ik_c x) \exp(-r_c^2 k_c^2/4) + cc \}.
\end{aligned} \tag{5.47}$$

Projiziert man nun Gl. (5.44) auf die erste Fouriermode, d.h., betrachtet man nur Terme, die von x wie $\exp(ik_c x)$ abhängen, so erhält man die Lösbarkeitsbedingung („Fredholm-Alternative“)

$$-\gamma_{k_c} \phi_1 = -\partial_{T_1} A - 2ik_c L_{ad} \partial_{k^2} \gamma_k|_{k_c} \partial_{X_1} A, \quad (5.48)$$

woraus $\partial_{T_1} A = 0$ folgt, da $\gamma_{k_c} = \partial_{k^2} \gamma_k|_{k_c} = 0$ aufgrund der Definition des Bifurkationspunktes gilt. Analog erhält man aus der Betrachtung der zu $\exp(-ik_c x)$ proportionalen Terme die Bedingung $\partial_{T_1} A^* = 0$. Somit sind A und die ϕ_j unabhängig von T_1 und in jeweils niedrigster Ordnung in δ Funktionen von $X \equiv X_1$ und $T \equiv T_2$.

Setzt man den Ansatz (5.45) in Gl. (5.44) ein, so ergeben sich die Entwicklungskoeffizienten $\phi_0(T, \dots, X, X_2, \dots)$ und $\phi_2(T, \dots, X, X_2, \dots)$ zu

$$\begin{aligned} \phi_0 &= \alpha^{-1} \varepsilon \exp(-\varepsilon c_0) \exp(-r_c^2 k_c^2 / 4) [2 - \varepsilon c_0 \exp(-r_c^2 k_c^2 / 4)] \\ &\quad \times [1 + \beta - \alpha^{-1} \exp(-\varepsilon c_0) (\varepsilon c_0 - 1)]^{-1} |A|^2, \end{aligned} \quad (5.49)$$

und

$$\begin{aligned} \phi_2 &= \phi_{-2}^* = \left\{ -2\varepsilon k_c^2 L_{ad}^2 (2c_0 - 1) \exp(-r_c^2 k_c^2 / 4) + \alpha^{-1} \varepsilon \exp(-\varepsilon c_0) \right. \\ &\quad \times \left. \exp(-r_c^2 k_c^2 / 4) [1 - \varepsilon c_0 \exp(-r_c^2 k_c^2 / 4) / 2] \right\} \\ &\quad \times \left\{ 1 + \beta + 4k_c^2 L_{ad}^2 [1 - \varepsilon c_0 (1 - c_0) \exp(-r_c^2 k_c^2)] \right. \\ &\quad \left. - \alpha^{-1} \exp(-\varepsilon c_0) [\varepsilon c_0 \exp(-r_c^2 k_c^2) - 1] \right\}^{-1} \times A^2, \end{aligned} \quad (5.50)$$

während $\phi_1(T, \dots, X, X_2, \dots) = \phi_{-1}^*$ frei wählbar ist.

In der Ordnung δ^3 führt Einsetzen des allgemeinen Ansatzes $c_3(x, X, X_2, \dots, T, \dots)$ in Gl. (5.41) auf den folgenden Ausdruck für den Entwicklungsterm des Wechselwirkungspotentials V_3 aus Gl. (5.36)

$$V_3(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi r_c}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-(x' - x)^2 / r_c^2] c_3(x', X, X_2, \dots, T) dx'$$

$$\begin{aligned}
& + \left\{ \frac{r_c^2}{4L_{ad}^2} \left(1 - \frac{r_c^2 k_c^2}{2} \right) \exp(-r_c^2 k_c^2/4) \partial_X^2 A \exp(ik_c x) + cc \right\} \\
& + \left\{ ik_c L_{ad}^{-1} r_c^2 \partial_X \left[\phi_1 \exp(ik_c x) \exp(-r_c^2 k_c^2/4) / 2 \right. \right. \\
& \left. \left. + \phi_2 \exp(2ik_c x) \exp(-r_c^2 k_c^2) \right] + cc \right\}. \tag{5.51}
\end{aligned}$$

In dritter Ordnung ergibt sich (wiederum durch Projektion auf die erste Fourier-Komponente) die Lösbarkeitsbedingung (mit reellen Koeffizienten)

$$\frac{\partial A(T, X)}{\partial T} = \tilde{\mu} A + \nu |A|^2 A + D_A \frac{\partial^2 A}{\partial X^2}. \tag{5.52}$$

In dieser Amplitudengleichung für die aktive Mode ist der lineare Koeffizient immer positiv, denn es gilt

$$\tilde{\mu} = \frac{\varepsilon c_0}{4} \left\{ (1 - c_0) \exp(-r_c^2 k_c^2/4) L_{ad}^2 k_c^2 + \alpha^{-1} \exp(-\varepsilon c_0) \right\} r_c^2 k_c^2. \tag{5.53}$$

Für den Diffusionskoeffizienten ergibt sich

$$\begin{aligned}
D_A & = 1 + \varepsilon c_0 \exp(-r_c^2 k_c^2/4) \times \left\{ (1 - c_0) \left(-1 + \frac{5}{4} r_c^2 k_c^2 - \frac{1}{8} r_c^4 k_c^4 \right) \right. \\
& \quad \left. + \alpha^{-1} \exp(-\varepsilon c_0) \left(1 - \frac{1}{2} r_c^2 k_c^2 \right) \frac{r_c^2 L_{ad}^{-2}}{4} \right\} \\
& = -\frac{1}{2} \frac{d^2 \gamma_k}{dk^2} \Big|_{k_c}. \tag{5.54}
\end{aligned}$$

Da die Dispersion γ_k bei k_c ein Maximum hat, ist D_A ebenfalls immer positiv. Dies ist für den Koeffizienten des kubischen Terms in Gl. (5.52) anders: Er kann in Abhängigkeit von den Parametern sein Vorzeichen wechseln. Hat er ein negatives Vorzeichen, so liegt eine superkritische Turing-Bifurkation vor. In dem (der Bifurkation sehr nahen) Bereich, in dem die homogene Phase instabil ist, existiert eine stabile räumlich periodische stationäre Lösung, deren Amplitude proportional δ anwächst. Ist ν hingegen positiv, so ist der Übergang subkritisch, und der entstehende räumlich periodische Zustand ist instabil. In diesem Fall existiert typischerweise eine räumlich periodische Verteilung

mit großer Amplitude, die über eine sekundäre Bifurkation entsteht und in einem beschränkten Parameterbereich auch mit dem stabilen homogenen Profil koexistiert. Zur Beschreibung der nichtlinearen Dynamik der kritischen Moden reicht nun die kubische Ordnung in δ nicht mehr aus. Beiträge zur Dynamik, die von höherer Ordnung in δ sind, müssen dann berücksichtigt werden (siehe z.B. [219, 220, 221, 222] für die quintische komplexe Ginzburg-Landau-Gleichung). Für die Dynamik aus Gleichung (5.33) ergibt sich der folgende Ausdruck für den kubischen Koeffizienten in Gl. (5.52)

$$\begin{aligned}
\nu &= -\varepsilon L_{ad}^2 k_c^2 \exp(-r_c^2 k_c^2/4) - \varepsilon L_{ad}^2 k_c^2 (2c_0 - 1) \\
&\quad \times \{2 \exp(-r_c^2 k_c^2) - \exp(-r_c^2 k_c^2/4)\} \hat{\phi}_2 \\
&\quad - \alpha^{-1} \varepsilon^2 \exp(-\varepsilon c_0) \exp(-r_c^2 k_c^2/2) \{3 - \varepsilon c_0 \exp(-r_c^2 k_c^2/4)\} / 2 \\
&\quad - \varepsilon (2c_0 - 1) L_{ad}^2 k_c^2 \exp(-r_c^2 k_c^2/4) \hat{\phi}_0 - \alpha^{-1} \varepsilon \exp(-\varepsilon c_0) \\
&\quad \times \{(\varepsilon c_0 \exp(-r_c^2 k_c^2/4) - 1) \exp(-r_c^2 k_c^2) - \exp(-r_c^2 k_c^2/4)\} \hat{\phi}_2 \\
&\quad - \alpha^{-1} \varepsilon \exp(-\varepsilon c_0) \\
&\quad \times [1 + (1 - \varepsilon c_0) \exp(-r_c^2 k_c^2/4)] \hat{\phi}_0, \tag{5.55}
\end{aligned}$$

wobei wir $\hat{\phi}_0 = \phi_0/|A|^2$ und $\hat{\phi}_2 = \phi_2/A^2$ gesetzt haben.

Abbildung 5.8 (a) zeigt die Abhängigkeit des kritischen Wechselwirkungsradius r_c am Bifurkationspunkt von der dimensionslosen Ratenkonstante β in Abwesenheit thermischer Desorption für $\varepsilon = 5$. Jedem kritischen Wechselwirkungsradius entsprechen zwei Werte von β , die den beiden Grenzen des instabilen Bereichs in der Parameterebene (β, ε) entsprechen (vgl. Abb. 5.3). Bei Erreichen eines maximalen Wechselwirkungsradius verschwindet die Instabilität (siehe Kapitel 5.2). In Abb. 5.8 (b) ist die Abhängigkeit des kubischen Koeffizienten ν in Gl. (5.52) von β für $\varepsilon = 5$ und $\alpha^{-1} = 0$ dargestellt. Betrachtet man diese Abbildung zusammen mit (a), so erkennt man, daß die symmetriebrechende Bifurkation zu gestreiften Mikrostrukturen für sehr kleine Wechselwirkungsradien subkritisch ist ($\nu > 0$), während sie hinreichend nahe am maximalen Wechselwirkungsradius superkritisch ist. Abbildung 5.9 zeigt die Entwicklung dieser beiden Kurven bei gradueller Erhöhung der dimensionslosen Ratenkonstante α^{-1} der thermischen Desorption. Aus Abb. 5.9 (a) ist ersichtlich, daß der Wechselwirkungsradius am Bifurkationspunkt bei Erhöhung von α^{-1} größer

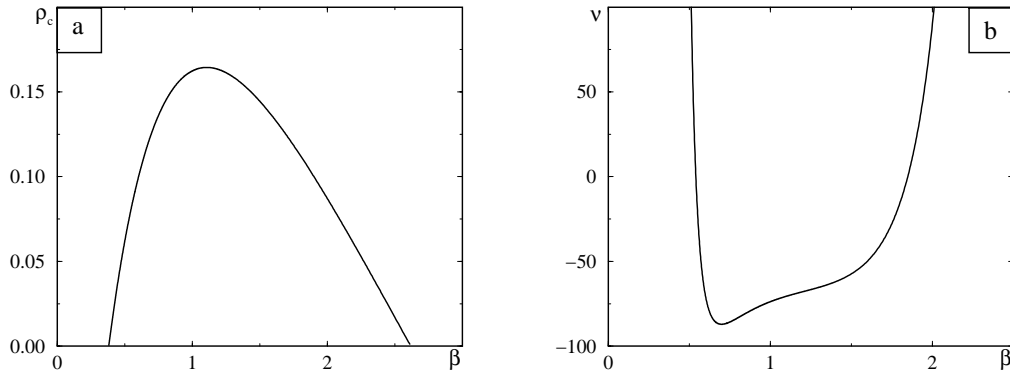


Abb. 5.8: (a) Abhängigkeit des dimensionslosen kritischen Wechselwirkungsradius $\rho_c = r_c/L_r$ von der dimensionslosen Ratenkonstante $\beta = k_r/k_a p_0$. (b) Abhängigkeit des kubischen Koeffizienten ν aus Gl. (5.52) von β . Für beide Kurven ist $\varepsilon = 5$, und thermische Desorption ist abwesend ($\alpha^{-1} = 0$).

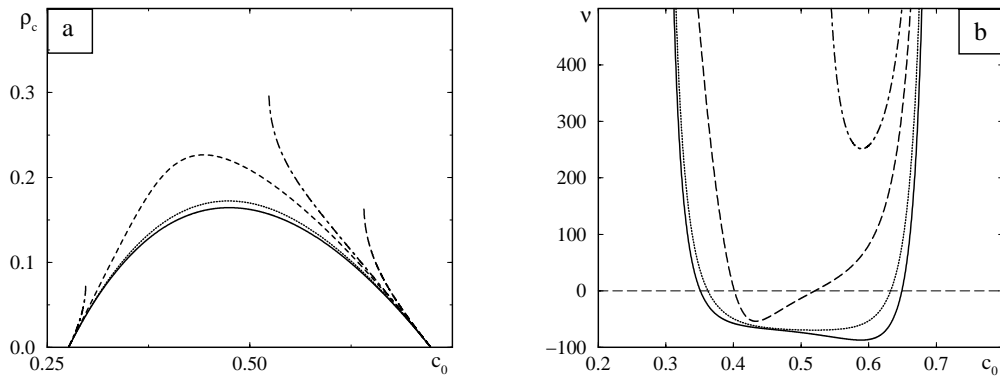


Abb. 5.9: (a) Abhängigkeit des dimensionslosen kritischen Wechselwirkungsradius $\rho_c = r_c/L_r$ von der Bedeckung der homogenen Phase an der Instabilität c_0 für $\varepsilon = 5$ und $\alpha^{-1} = 0$ (durchgezogene Linie), $\alpha^{-1} = 5$ (gepunktet), $\alpha^{-1} = 9$ (gestrichelt), $\alpha^{-1} = 10$ (strich-punktiert) und $\alpha^{-1} = 12$ (grob gestrichelt). Liegen zwei Kurven für einen bestimmten Wert von α^{-1} vor, so entspricht die linke Kurve der dünnen Phase und die rechte der dichten Phase. (b) Abhängigkeit des kubischen Koeffizienten ν aus Gl. (5.52) von c_0 für $\varepsilon = 5$ und $\alpha^{-1} = 0$ (durchgezogene Linie), $\alpha^{-1} = 5$ (gepunktet), $\alpha^{-1} = 9$ (gestrichelt) und $\alpha^{-1} = 10$ (strich-punktiert, im Bildausschnitt ist nur die Kurve für die dichte Phase zu sehen, die Kurve für die dünn besetzte Phase liegt bei höheren Werten von ν).

wird. Ist α^{-1} hinreichend groß, so daß ein Phasenübergang in der homogenen Bedeckung entstanden ist und $\varepsilon > \varepsilon_{cp}$ gilt, so entstehen zwei Kurven, wobei

die Kurve bei niedrigen β der Stabilitätsgrenze der dichten homogenen Phase entspricht, während die Stabilitätsgrenze der dünnen Phase bei höheren β liegt. Abbildung 5.9 (b) zeigt, daß der kubische Koeffizient ν aus Gl. (5.52) für festes c_0 bei Erhöhung von α^{-1} ansteigt, d.h., die Bifurkation subkritischer wird. Wie gezeigt, ist die Bifurkation bereits für alle Werte von β subkritisch, wenn bei Erhöhung von α^{-1} die dimensionslose Wechselwirkungsstärke ε den Wert des kritischen Punktes ε_{cp} überschreitet.

Wie wir im vorangegangenen Kapitel bereits gezeigt haben [vgl. Abb. (5.2)], kann die Turing-artige Bifurkation auch in dem Bereich auftreten, in dem zwei (bezüglich homogener Störungen) stabile homogene Zustände koexistieren, wenn die thermische Desorptionsrate im Vergleich zur Rate der Nichtgleichgewichtsreaktion hinreichend stark ist. Wir haben gesehen, daß bei der Annäherung der Turing-artigen Instabilität an die Grenzen dieses Bereichs, d.h. für $r_0 \rightarrow r_{max}$, die kritische Wellenlänge divergiert (d.h., $k_c \rightarrow 0$). Im Hinblick auf die Beobachtbarkeit in Experimenten ist die Frage interessant, ob in dieser Situation die an der Bifurkation entstehenden Muster im Gegensatz zu dem in Abb. 5.9 gezeigten Fall auch stabil sein können. Dies wäre gegeben, wenn der kubische Koeffizient ν in Gl. (5.52) negativ werden würde. Im Grenzfall $k_c L_{ad} \rightarrow 0$ gilt

$$\begin{aligned} \hat{\phi}_0 &= \alpha^{-1} \varepsilon \exp(-\varepsilon c_0) (2 - \varepsilon c_0) \\ &\quad \times [1 + \beta - \alpha^{-1} \exp(-\varepsilon c_0) (\varepsilon c_0 - 1)]^{-1}, \end{aligned} \quad (5.56)$$

und

$$\hat{\phi}_2 = \hat{\phi}_0 / 2, \quad (5.57)$$

und somit für ν im Limes $k_c L_{ad} \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \nu &= -\alpha^{-1} \varepsilon^2 \exp(-\varepsilon c_0) (3 - \varepsilon c_0) / 2 \\ &\quad + 1.5 \alpha^{-2} \varepsilon^2 \exp(-2\varepsilon c_0) (\varepsilon c_0 - 2)^2 \\ &\quad \times [1 + \beta - \alpha^{-1} \exp(-\varepsilon c_0) (\varepsilon c_0 - 1)]^{-1}. \end{aligned} \quad (5.58)$$

Da der letzte Faktor im zweiten Term auf der rechten Seite dieser Gleichung

gerade $\gamma_{k=0}^{-1}$ entspricht und die kritische Wellenzahl k_c Null erreicht, wenn die Stabilitätsgrenze mit der entsprechenden Koexistenzgrenze für homogene Phasen zusammenstößt [vgl. Gl. (5.14)], also $\gamma_{k=0}$ ebenfalls Null wird, divergiert eben dieser zweite Term für $k_c L_{ad} \rightarrow 0$. In diesem Grenzfall gilt somit immer $\nu > 0$, d.h., divergiert die Wellenlänge der ersten instabilen Mode, so ist die Bifurkation immer subkritisch. Somit müssen an der Bifurkation entstehende stationäre Strukturen, deren charakteristische Wellenlänge zu groß ist, ebenfalls instabil sein.

Die hier durchgeführte Analyse war auf streifenartige Muster mit einer einzelnen angeregten Mode beschränkt. Gekoppelte Amplitudengleichungen für drei angeregte Moden mit unterschiedlichen Richtungsvektoren wurden von J. Verdasca u. a. [210] im Rahmen der Cahn-Hilliard-Gleichung (5.19) mit der freien Energie (5.20) und dem Reaktionsterm (5.24) hergeleitet und detailliert untersucht. Diese Autoren fanden in Abhängigkeit von der Bedeckung der homogenen Phase an den Rändern des instabilen Bereichs jeweils subkritische Bifurkationen zu hexagonal-symmetrischen Mustern und im Innern dieses Bereichs hysteretische Übergänge zu Streifenmustern, die in den Amplitudengleichungen in der Mitte des instabilen Bereichs erscheinen. Das Auftreten von labyrinthischen Mustern in numerischen Simulationen für diesen Bereich weist auf eine transversale Instabilität der Streifenmuster hin.

5.4 Numerische Simulationen

5.4.1 Deterministische Dynamik

Die Langzeitdynamik des Systems (5.1) wurde in numerischen Simulationen untersucht. Im eindimensionalen System führt die Instabilität immer zur Bildung stationärer periodischer Strukturen. Abbildung 5.10 zeigt zwei charakteristische Beispiele für diese Muster. Die in Abb. 5.10 (a) gezeigte Struktur hat eine kleine Amplitude, und ihr Profil ist fast harmonisch. Deswegen kann sie durch die Näherung (5.15) beschrieben werden. Den in (a) gezeigten Mustertyp findet man in der direkten Nachbarschaft superkritischer Instabilitäten. Im Gegensatz dazu ist die in Abb. 5.10 (b) gezeigte Struktur durch zwei verschiedene Längenskalen charakterisiert, sie stellt eine periodische Anordnung von Domänen mit scharfen Grenzen dar. Die räumliche Periode der Domänen ist dabei wesentlich größer als der charakteristische Radius der Wechselwirkungen. Die Breite der Domänengrenzen entspricht aber ungefähr diesem Radius. Außerdem variiert die Bedeckung innerhalb dieser Grenzen beträchtlich. Dieser stark anharmonische Mustertyp kann deshalb nur mit Hilfe der vollen nicht-lokalen Gleichung (5.1) modelliert werden. Man erhält ihn fast im gesamten instabilen Bereich der Bifurkationsdiagramme aus Abschnitt 5.2. Abbildung 5.11 zeigt die Entstehung einer anharmonischen stationären Mikrostruktur aus

der infinitesimal gestörten homogenen Phase im eindimensionalen System. Am Anfang ist die Dynamik durch das lineare Wachstum der instabilsten Mode charakterisiert. Darauf folgt ein nichtlinearer Selektionsprozeß der instabilen Moden, bis das System schließlich auf den stationären räumlich periodischen Zustand relaxiert.

Innerhalb der Kuspensregion in Abb. 5.2 existieren zwei verschiedene homogene Phasen mit dichter bzw. dünner Bedeckung. Typischerweise ist eine der beiden Phasen stabil bezüglich inhomogener Störungen, während die andere in-

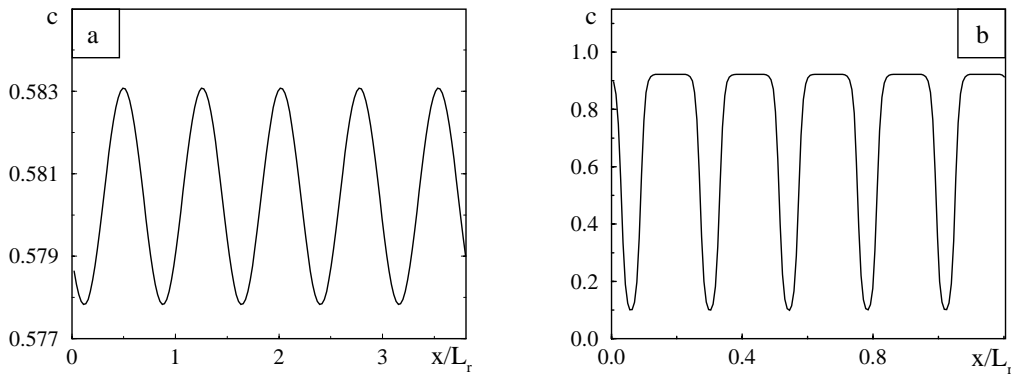


Abb. 5.10: Bedeckungsprofile stationärer Mikrostrukturen im eindimensionalen System für (a) $\alpha = 0.3846$, $\beta = 0.52$, $\varepsilon = 6$, $\rho_0 = 0.0447$, $L = 3.8 L_r$ und (b) $\alpha = 0.1$, $\beta = 0.2$, $\varepsilon = 6$, $\rho_0 = 0.0141$, $L = 1.15 L_r$.



Abb. 5.11: Zeitliche Entwicklung des in Abb. 5.10 gezeigten eindimensionalen Profils aus einer Anfangsbedingung mit leicht gestörter homogener Phase. Gezeigt ist ein Zeitraum von ungefähr $4k_{d,0}^{-1}$.

stabil ist. Es gibt jedoch kleine Parameterbereiche (Bereich VI in den Abb. 5.2 und 5.4), in denen die beiden homogenen Phasen instabil sind. Verschiedene Anfangsbedingungen führen dann zur Bildung unterschiedlicher Mikrostrukturen, die sich im eindimensionalen System durch ihre räumliche Periode unterscheiden, während im zweidimensionalen System auch Strukturen unterschiedlicher Morphologie koexistieren können. Abbildung 5.12 zeigt die Zeitentwicklung einer Anfangsbedingung, bei der in der einen Hälfte des Systems ein mikrostrukturierter Zustand mit charakteristischer Wellenzahl k_1 vorliegt und das System sich in der anderen Hälfte in einem Zustand mit Wellenzahl $k_2 \neq k_1$ befindet. Wie man aus Betrachtung von Abb. 5.13 erkennt, entwickelt sich das System zu einer vollkommen periodischen Struktur, deren Wellenzahl als arithmetisches Mittel von k_1 und k_2 gegeben ist. Die Bildung neuer und die Vernichtung alter Domänen mit erhöhter Bedeckung werden demnach unterdrückt. Dieses Verhalten erinnert stark an „frustrierte“ Zustände, wie sie in strukturbildenden Gleichgewichtssystemen endlicher Länge beobachtet wurden [14].

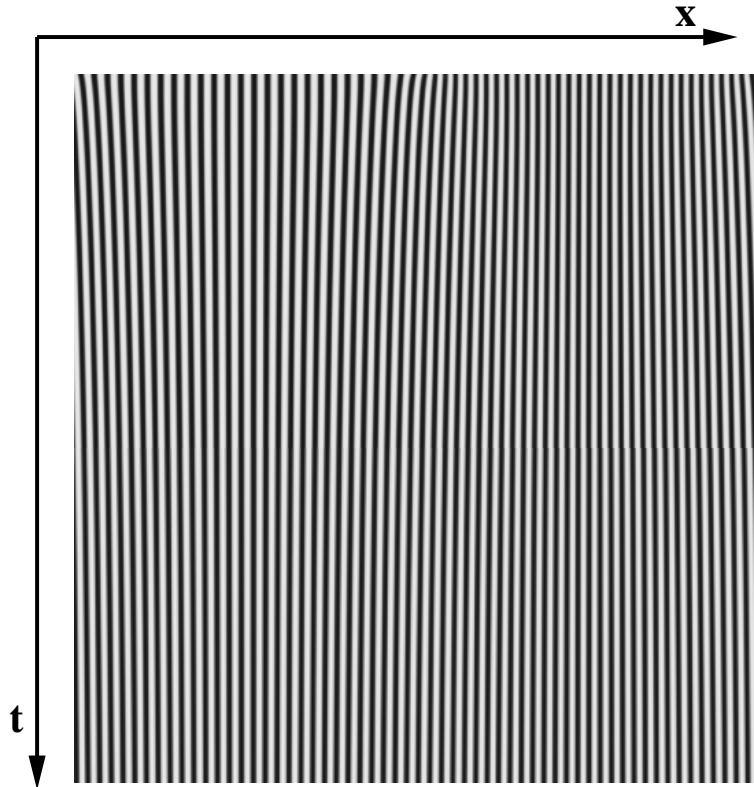


Abb. 5.12: Zeitentwicklung einer jeweils zur Hälfte in einer der beiden koexistierenden mikrostrukturierten Phasen befindlichen Anfangsverteilung im eindimensionalen System für $\alpha = 0.0807$, $\beta = 0.5$, $\varepsilon = 6.4$, $\rho_0 = 0.12$ und $L = 64L_r$. Die gezeigte Simulation erstreckt sich über den Zeitraum $T = 36538k_{d,0}^{-1}$.

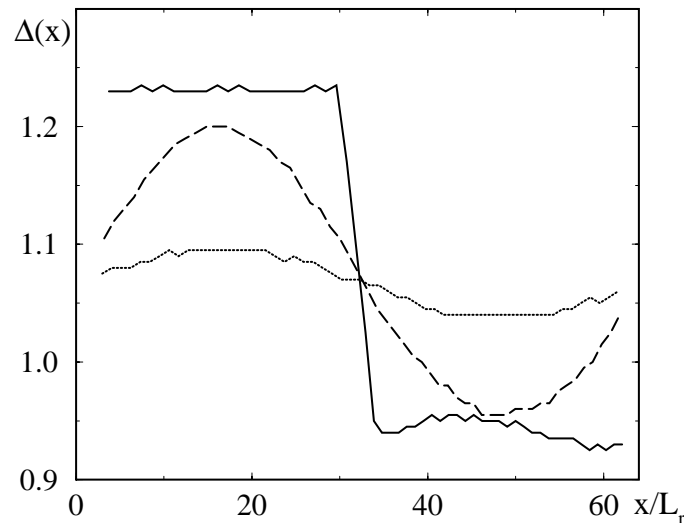


Abb. 5.13: Der charakteristische Abstand aufeinanderfolgender Maxima der Bedeckung in Einheiten von L_r $\Delta(x)$ ist über dem Ort zu den Zeitpunkten $t = 0$ (durchgezogene Linie), $t = 7692 k_{d,0}^{-1}$ (gestrichelte Linie) und $t = 36538 k_{d,0}^{-1}$ (gepunktete Linie) für die Simulation aus Abb. 5.12 dargestellt.

In zweidimensionalen Systemen führt die Instabilität zur Entwicklung räumlicher Muster, deren Struktur sich für lange Zeiten einer hexagonal-symmetrischen Anordnung kreisförmiger Domänen oder einer irregulären labyrinthischen Verteilung annähert. Die späte Entwicklungsphase anharmonischer Mikrostrukturen, in der die instabilen Moden nichtlinear interagieren, verläuft viel langsamer als im eindimensionalen System. Deshalb ist es in den bisher durchgeführten Simulationen noch nicht gelungen, den für $t \rightarrow \infty$ zu erwartenden, vollkommen symmetrischen Endzustand zu erreichen. Dennoch liegen die in Abb. 5.14 gezeigten Momentaufnahmen nahe genug an diesem Endzustand, um die wesentlichen morphologischen Klassen der entstehenden Muster zu unterscheiden.

Wird die dimensionslose Stärke ε der lateralen Wechselwirkung für feste Werte von α und β schrittweise erhöht, so findet man morphologische Übergänge von einer hexagonal-symmetrischen periodischen Anordnung dicht bedeckter Domänen vor einem dünn besetzten Hintergrund [Abb. 5.14 (a), (b)] über komplexe labyrinthische Phasen [Abb. 5.14 (c)] bis hin zu dem zu (a) inversen Domänengitter in Abb. 5.14 (d). Im eindimensionalen System sinkt die Wellenlänge bei Erhöhung von ε (vergleiche auch [14] für morphologische Selektion in Gleichgewichtssystemen). Für das in Abb. 5.15 gezeigte System wurden die Systemparameter so gewählt, daß es sich ähnlich zu dem in Abb.

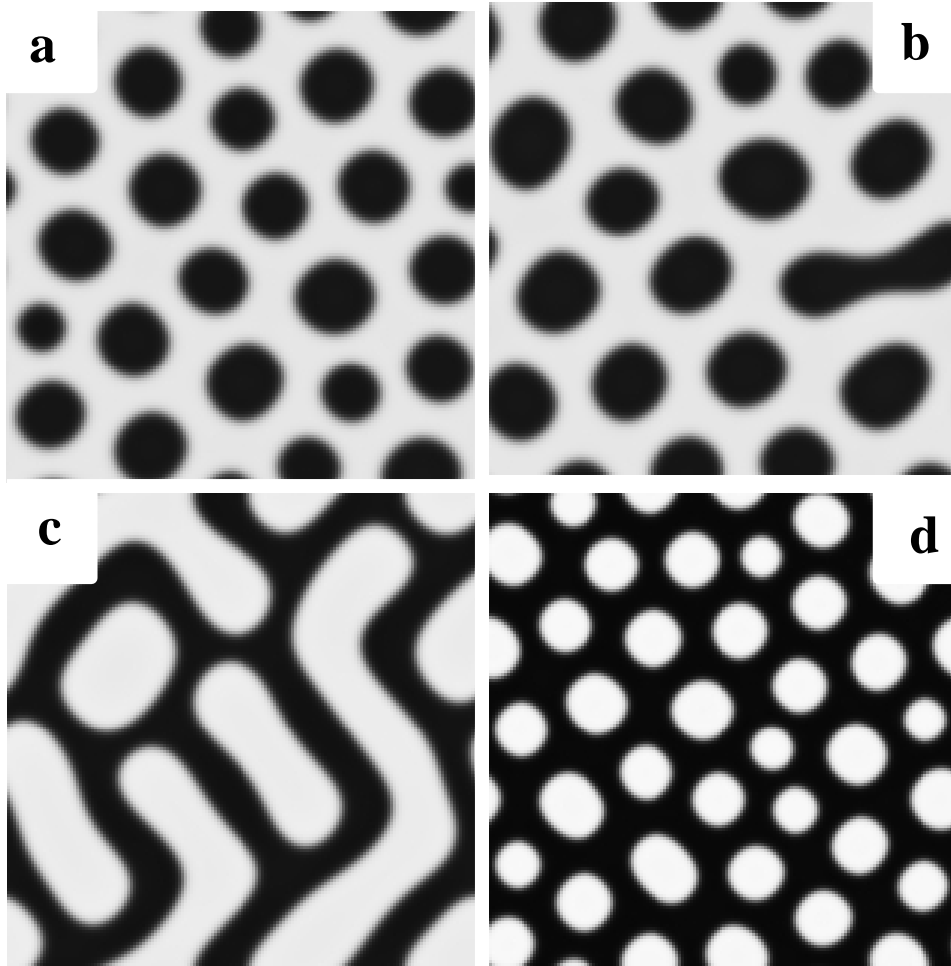


Abb. 5.14: Typische reaktionsinduzierte Mikrostrukturen in zwei-dimensionalen Systemen. Die dunkleren Bereiche entsprechen dicht besetzten Gebieten. Die Größe des Systems ist $L = 3.39L_r$, der dimensionslose Wechselwirkungsradius beträgt $\rho_0 = 0.042$. Des weiteren wurden $\alpha = 0.09$ und $\beta = 0.5$ gewählt. Die dimensionslose Stärke der lateralen Wechselwirkungen ist $\varepsilon = 6$ (a), $\varepsilon = 6.02$ (b), $\varepsilon = 6.4$ (c) und $\varepsilon = 8$ (d).

5.12 und Abb. 5.13 zeigten Fall in einem Parameterbereich befindet, in dem verschiedene mikrostrukturierte Phasen miteinander koexistieren. Zusätzlich zu unterschiedlichen charakteristischen Wellenlängen kann im zweidimensionalen System wie im hier gezeigten Fall auch die Morphologie der koexistierenden Muster verschieden sein. Abbildung 5.15 zeigt die zeitliche Entwicklung einer jeweils zur Hälfte in einer der beiden Phasen befindlichen Anfangsverteilung. In der sehr langsamen Entwicklung dominiert zunehmend die Phase mit der hexagonal-symmetrischen Anordnung kreisförmiger Domänen. Somit ist zu erwarten, daß sich diese Morphologie für $t \rightarrow \infty$ im ganzen System durchsetzt.

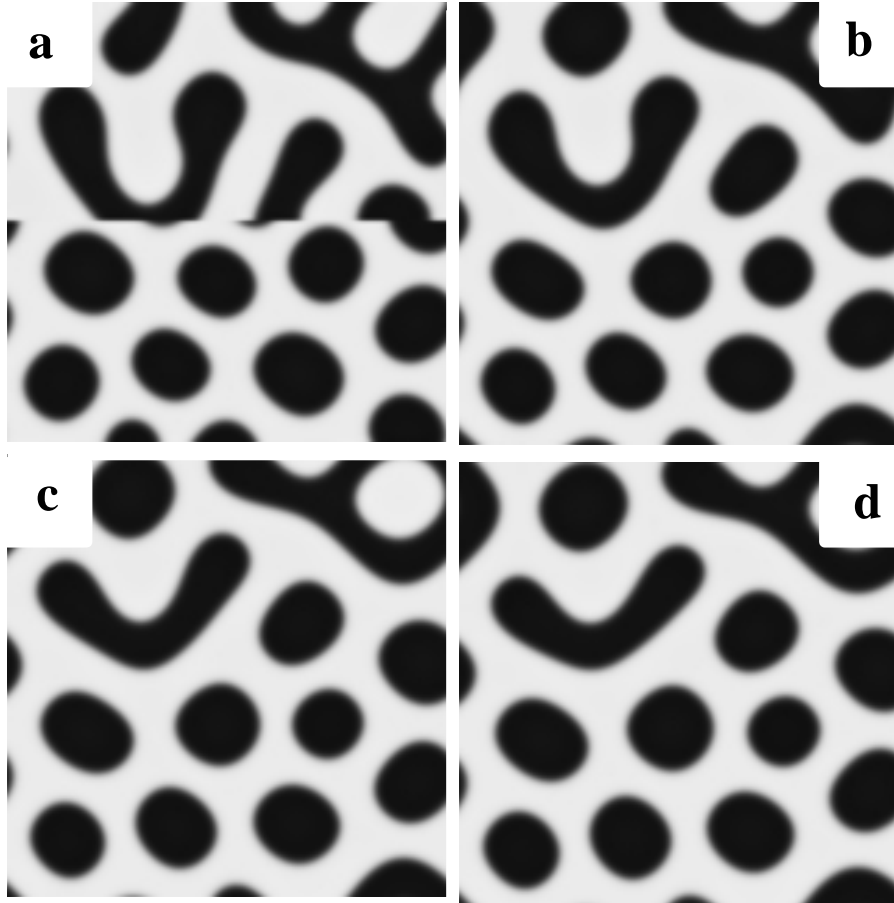


Abb. 5.15: Zeitliche Entwicklung einer jeweils zur Hälfte in einer der beiden koexistierenden mikrostrukturierten Phasen unterschiedlicher Morphologie befindlichen Anfangsverteilung im zweidimensionalen System. Als Parameter in Gl. (5.1) wurden $L = 3.21L_r$, $\rho_0 = 0.04$, $\alpha = 0.0806$, $\beta = 0.5$ und $\varepsilon = 6.4$ gewählt. Der Zustand des Systems ist zu den Zeitpunkten $t = 0$, $t = 78 k_{d,0}^{-1}$, $t = 228 k_{d,0}^{-1}$ und $t = 378 k_{d,0}^{-1}$ gezeigt; die Farbkodierung ist die gleiche wie in Abb. 5.14.

5.4.2 Stochastische Simulationen

Die Ausdehnung der in den beiden vorangegangenen Abbildungen gezeigten Systeme beträgt jeweils nur einige Diffusionslängen, d.h., die räumlichen Perioden der gezeigten Muster würden in einem typischen Experiment im Submikrometerbereich liegen. Bei Erniedrigung des Wechselwirkungsradius in Gl. (5.1) werden diese Perioden sogar noch kleiner [vgl. Gl. (5.9)]. Offensichtlich wird die stochastische Natur der Reaktions- und Diffusionsprozesse auf diesen Skalen wichtig. Da die volle mesoskopische Entwicklungsgleichung (5.1) internes Rauschen der dynamischen Prozesse auf charakteristischen Skalen größer als

die Boxlänge l_B der in Kapitel 3 durchgeführten „Coarse Graining“-Prozedur berücksichtigt, kann durch numerische Integration der stochastischen partiellen Differentialgleichung der Einfluß (hinreichend schwacher) statistischer Fluktuationen auf die Bildung der hier betrachteten Nanostrukturen untersucht werden.

Während im deterministischen Grenzfall die Dynamik nicht von der Größe eines Gitterplatzes $l_0 = \mu^{-1/2}$ abhängt, d.h., die Eigenschaften der Adsorbatsmuster unabhängig von absoluten Größen in Einheiten von l_0 sind, ist die Stärke der Fluktuationen in einer Mittelungsbox mesoskopischer Größe l_B invers proportional zur Anzahl der Teilchen in einer Box, d.h., proportional zum Verhältnis l_0^2/l_B^2 . Es ist zu berücksichtigen, daß für die Gültigkeit von Gl. (5.1) der in der Herleitung in Kapitel 3 verwendete Entwicklungsparameter $N_{\max} = (l_B/l_0)^d$ (wobei $d = 1, 2$ der Dimension des Systems entspricht) hinreichend groß sein muß, d.h., die internen Fluktuationen müssen hinreichend schwach sein ($l_0/l_B \ll 1$). In numerischen Simulationen kann die Feinheit des numerischen Gitters $\Delta x = L/N_{\text{Gitter}}$ als Boxgröße l_B eines entsprechenden Vergrößerungsprozesses aus Kapitel 3 definiert werden, wobei L die Systemlänge und N_{Gitter} die Anzahl der Punkte des numerischen Gitters in einer bestimmten Raumrichtung bezeichnen. Um den Kontinuumslikes (5.1) in den Simulationen korrekt zu erfassen, muß das Verhältnis l_B/r_0 hinreichend klein sein. Die Wahl der numerischen Diskretisierung Δx ist also gerade bei Simulationen für kleine Wechselwirkungsradien wie in Abb. 5.16 sehr eingeschränkt, da man dem Idealfall $l_0 \ll \Delta x \ll r_0$ möglichst nahe kommen sollte.

Die stochastische partielle Differentialgleichung (5.1) mit den Rauschtermen (5.4) wurde für ein zweidimensionales System numerisch integriert. Das System wurde über einem Gitter mit 160×160 Punkten diskretisiert. Das weiße Rauschen in Gl. (5.4) wurde an jedem Gitterpunkt unabhängig voneinander mit einem Gaußschen Zufallsgenerator bestimmt. Abbildung 5.16 zeigt eine typische stochastische Simulation dieses Typs. Dabei wurden die gleichen Systemparameter wie in der deterministischen Simulation für Abb. 5.14 (c) verwendet. Der zusätzliche Parameter μ in Gl. (5.4) beträgt $\mu = 2.2 \times 10^3 L_r^{-2}$. Da $\mu = l_0^{-2}$ gilt, können die charakteristischen Längenskalen des Systems in Einheiten der Gitterlänge l_0 angegeben werden. Im Fall von Abb. 5.16 gilt für die Diffusionslänge bezüglich der Reaktion $L_r \approx 149l_0$, die Systemgröße beträgt $L \approx 506l_0$ und der Wechselwirkungsradius $r_0 \approx 6l_0$. Man erinnere sich, daß die Gitterlängen für Metalloberflächen wie beispielsweise Platin typischerweise im Bereich von einem Ångström liegen, so daß das in Abb. 5.16 gezeigte System ungefähr 50 Nanometer groß ist. In dieser Abbildung zeigen die vier Momentaufnahmen die räumliche Verteilung des Adsorbats für aufeinanderfolgende Zeitpunkte, die jeweils $\Delta t = 15/k_{d,0}$ Zeiteinheiten auseinanderliegen. Obwohl die Fluktuationen schon relativ stark sind, haben sie keinen Einfluß auf die grundlegende Morphologie der Nichtgleichgewichtsstruktur. Abbildung 5.17 zeigt ein charakteristisches Querschnittsprofil für die letzte in Abb. 5.16

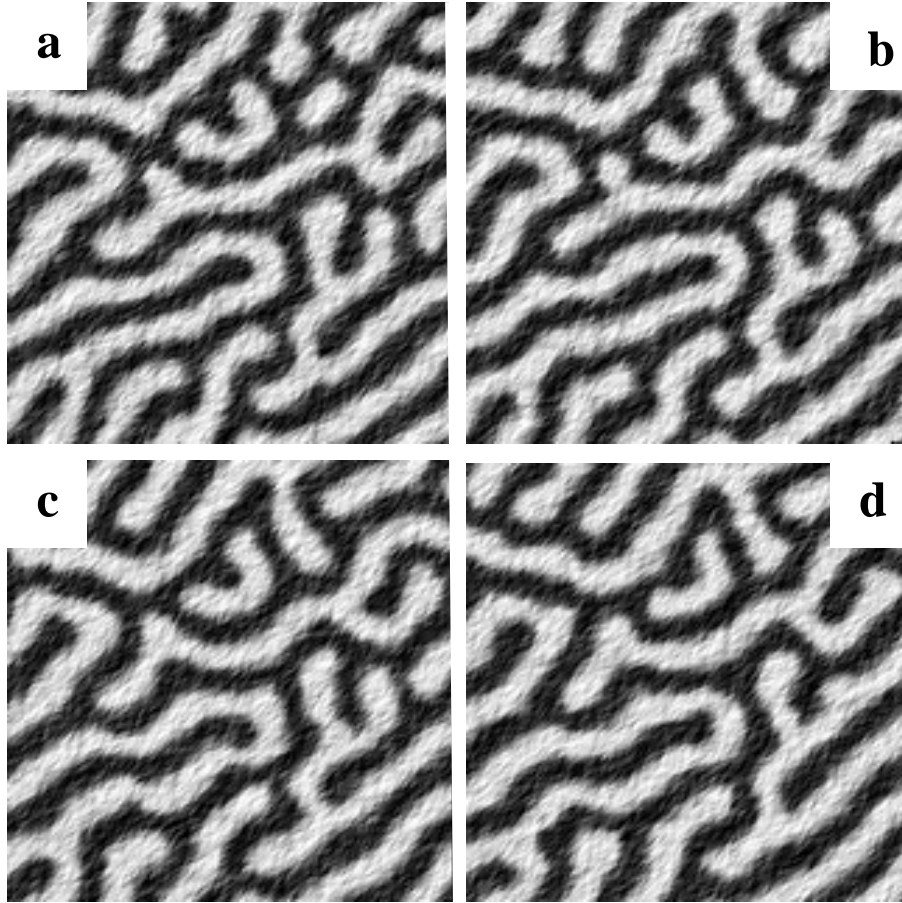


Abb. 5.16: Fluktuierende Verteilungen der Bedeckung, die durch numerische Integration der mesoskopischen Entwicklungsgleichung mit internen Fluktuationen für $\mu = 2.2 \times 10^4 L_r^{-2}$ erhalten wurden. Als Zeitintervall zwischen aufeinanderfolgenden Schnappschüssen wurde $\Delta t = 15/k_{d,0}$ gewählt. Die anderen Parameter und Bezeichnungen stimmen mit denen aus Abb. 5.14 (c) überein.

gezeigten Momentaufnahme. Man erkennt, daß aufgrund der Gegenwart von Fluktuationen das Muster nicht mehr strikt periodisch ist. Auch die Größe einzelner Domänen variiert nun. Ferner ist die Struktur durch das Rauschen auf der Skala der Boxgröße moduliert, die hier ca. 3 Gitterlängen beträgt.

Abbildung 5.18 zeigt charakteristische Verteilungen in zweidimensionalen stochastischen Systemen. Der Wechselwirkungsradius beträgt $r_0 \approx 20 l_0$ (a), $r_0 \approx 14 l_0$ (b), $r_0 \approx 9 l_0$ (c) und $r_0 \approx 6 l_0$ (d). Die Verhältnisse der anderen Längen wurden von Bild zu Bild entsprechend gewählt, d. h. für die Systemlänge gilt beispielsweise $L = 1687 l_0$ (a), $L = 1181 l_0$ (b), $L = 759 l_0$ (c) und $L = 506 l_0$ (d). Die charakteristische Skala des fluktuierenden Musters nimmt von (a) nach (d) hin ab. Dies ist eine Folge der Nichtlinearität des internen Rau-

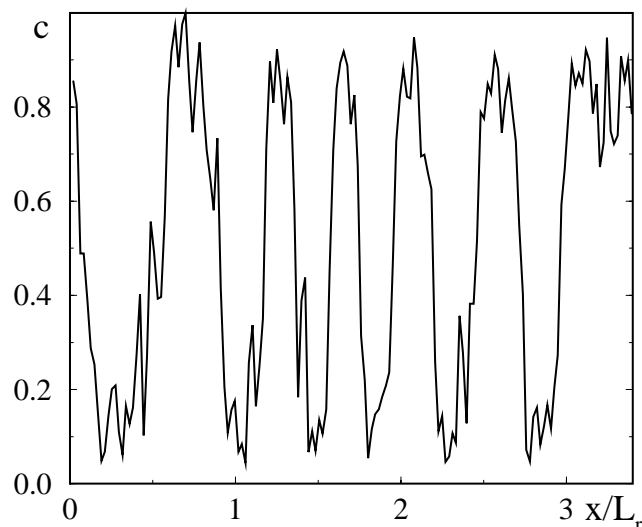


Abb. 5.17: Typisches Querschnittsprofil der Bedeckung aus dem Schnappschuß von Abb. 5.16 (d).

schens. Außerdem werden die Fluktuationen in der räumlichen Verteilung der Adsorbatmoleküle mit abnehmendem Wechselwirkungsradius sichtbarer. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Stärke der auf einen numerischen Gitterplatz einwirkenden Fluktuationen, die in zwei Dimensionen proportional zu $(l_0/l_B)^2$ ist, von (a) nach (d) zunimmt.

Bisher haben wir gezeigt, daß die homogene Phase im reaktiven Modell (5.1) instabil bezüglich periodisch modulierter Störungen werden kann (Kapitel 5.2). Die schwach nichtlineare Analyse in Kapitel 5.3 ergab, daß die entsprechende Bifurkation sub- oder superkritisch sein kann. Die in diesem Abschnitt dargestellten numerischen Simulationen zeigen, daß im hier betrachteten Modell stationäre Mikrostrukturen aufgrund der Konkurrenz der attraktiven lateralen Wechselwirkungen und der aktivierten Vernichtungsreaktion entstehen können. Ihre Morphologie ähnelt der von Turing-Mustern in Reaktions-Diffusions-Systemen und modulierten Gleichgewichtsphasen in thermodynamischen Systemen. Die hier untersuchten Muster bleiben auch bei Berücksichtigung von internen Fluktuationen erhalten. Im folgenden Abschnitt wird nun zusätzlich der Einfluß globaler Kopplung durch die Gasphase in der Modellgleichung (5.1) berücksichtigt.

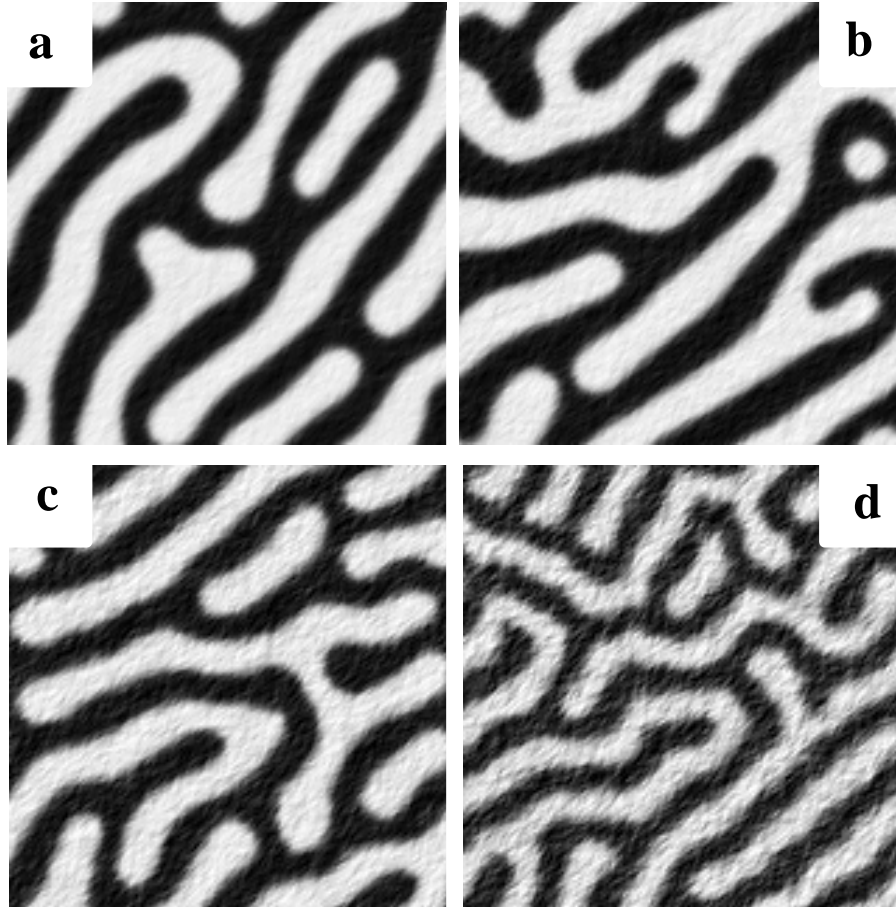


Abb. 5.18: Typische Schnappschüsse der zweidimensionalen Verteilung der Adsorbatmoleküle im stochastischen System für $\mu = 2.2 \times 10^5 L_r^{-2}$ (a), $\mu = 1.1 \times 10^5 L_r^{-2}$ (b), $\mu = 4.4 \times 10^4 L_r^{-2}$ (c) und $\mu = 2.2 \times 10^4 L_r^{-2}$ (d); alle anderen Parameter wurden wie in Abb. 5.16 gewählt.

5.5 Globale Kopplung durch die Gasphase

In den bisherigen Untersuchungen von wechselwirkenden Adsorbaten haben wir bisher einen zusätzlichen, sehr langreichweitigen Kopplungstyp vernachlässigt. Dieser basiert darauf, daß lokale Schwankungen der katalytischen Aktivität auf der Oberfläche zu Änderungen der lokalen Partialdrücke führen. Da diese lokalen Druckvariationen sich typischerweise im Vergleich zu den charakteristischen Zeitskalen der Adsorbatkinetik instantan ausgleichen, wechselwirken die adsorbierten Teilchen also zusätzlich indirekt über eine globale Kopplung durch die Gasphase. Betrachtet man beispielsweise die CO-Oxidation auf Platin, so beträgt die Geschwindigkeit eines Gasmoleküls sogar unter UHV-Bedingungen

schon ca. 1000 m s^{-1} , so daß eine effektive Synchronisation der Druckschwankungen in weniger als 10^{-3} s stattfindet [29, 30, 41, 223].

Der Einfluß globaler Kopplung auf die nichtlineare Kinetik chemischer Oberflächenreaktionen ist auch theoretisch untersucht worden [224, 225]. Dabei sind insbesondere die umfangreichen Studien von A. S. Mikhailov u. a. hervorzuheben, bei denen die komplexe Ginzburg-Landau-Gleichung mit globaler Kopplung verwendet worden ist [226, 227, 228, 229, 230]. Für eine einzelne reaktive Spezies wurde der Einfluß der globalen Gasphasenkopplung von I. G. Kevrekidis u. a. [224] analysiert. Diese Autoren beschränkten sich jedoch auf die Untersuchung homogen bedeckter Zustände. Sie verwendeten ein Modell mit zwei aneinander gekoppelten gewöhnlichen Differentialgleichungen für die Variablen Bedeckung und Partialdruck unter Berücksichtigung lateraler Wechselwirkungen. Sie konnten zeigen, daß das System bei geeigneter Wahl der Parameter homogene Oszillationen zeigt. Über die Stabilität dieser Oszillationen konnten sie jedoch keine Aussage machen, da sie in ihrem Modell weder räumliche Kopplungen für inhomogene Verteilungen durch Diffusion und laterale Wechselwirkungen noch Fluktuationen berücksichtigten. Eine vollständige Beschreibung des in [224] untersuchten Systems wird durch die Erweiterung des bisher untersuchten Einvariablenmodells (5.1) möglich, wobei zusätzlich die Dynamik des Partialdrucks berücksichtigt wird. In den folgenden Unterabschnitten wird gezeigt, daß die besagten homogenen Oszillationen nur für kleine Systeme stabil sein können. Im unendlich ausgedehnten System hingegen koexistieren sie immer mit einem mikrostrukturierten stationären Zustand, der sich bei Gegenwart von Oberflächendefekten oder Fluktuationen durchsetzt. In endlichen Systemen können die superkritische Hopf-Bifurkation, in der die homogenen Oszillationen entstehen, und die Turing-artige Instabilität des homogenen Zustands gleichzeitig einsetzen, so daß man eine dem Turing-Hopf-Punkt in klassischen Reaktions-Diffusions-Systemen ähnliche Bifurkation der Kodimension Zwei erhält [231, 232]. In der Nähe dieses Punktes treten auch Mixed-Mode-Oszillationen auf, ähnlich denen, die bereits im Brusselator [231, 232, 233, 234] oder auch im Oregonator [235] beobachtet wurden.

5.5.1 Modellierung der Gasphasenkopplung

Nun soll die globale Kopplung adsorbierter Teilchen durch die Gasphase in das bisherige Modell (5.1) einbezogen werden. Ist die Bedeckung heterogen, so wird auch das Adsorptions- und Desorptionsverhalten der adsorbierten Substanz ortsabhängig sein. Dies wiederum führt zu lokalen Schwankungen des Partialdrucks, die sich jedoch nahezu instantan ausgleichen, da die mittlere freie Weglänge der Teilchen in der Gasphase wesentlich größer ist als auf der Katalysatoroberfläche. Der Partialdruck kann deshalb als homogene dynamische Variable angesehen werden. Neben der Abhängigkeit des Partialdrucks von

den mittleren Adsorptions- und Desorptionsraten ist jedoch auch die Wechselwirkung mit der äußeren Umgebung zu berücksichtigen. Der Reaktor ist offen in dem Sinne, daß fortwährend Teilchen zu- und abgepumpt werden.

Für die zeitliche Änderung des Partialdrucks ergibt sich der folgende Ansatz

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{p_0 - p}{\tau_r} + p^* \langle k_{d,0} c \exp(U(\mathbf{r})/k_B T) - k_a p(1 - c) \rangle. \quad (5.59)$$

Betrachten wir zunächst den ersten Term auf der rechten Seite dieser Gleichung, der Druckänderungen aufgrund von Zu- und Abfluß beschreibt. Hierbei ist τ_r die Verweilzeit der Teilchen im Reaktor; p_0/τ_r entspricht dann der Zufußrate, während p/τ_r die Abfußrate darstellt, die sich zusammensetzt aus der Pumprate $1/\tau_r$ und dem Druck $p(t)$ im Inneren des Flußreaktors. Der andere Term auf der rechten Seite von Gl. (5.59) berücksichtigt die Druckänderung \dot{p}_{int} im Inneren des Gasbehälters, die proportional zur die Oberfläche netto verlassenden Teilchenmenge ist (vgl. Kapitel 4.3). In diesem Term bezeichnen $\langle \dots \rangle$ die räumliche Mittelung über die Oberfläche und p^* die Druckänderung, die die Desorption einer vollbesetzten Oberfläche verursachen würde. Die Dynamik der lokalen Teilchenbedeckung $c(\mathbf{r}, t)$ ist durch Gl. (5.1) mit p anstelle von p_0 gegeben

$$\begin{aligned} \partial_t c &= k_a p(1 - c) - k_{d,0} c \exp[U(\mathbf{r})/k_B T] - k_r c \\ &+ D \Delta c + \frac{D}{k_B T} \nabla [c(1 - c) \nabla U(\mathbf{r})] + \xi(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (5.60)$$

mit ansonsten den gleichen Notationen wie in Gl. (5.1). Die Dynamik des aus Gl. (5.59) und Gl. (5.60) gebildeten Modells ist eindeutig durch die dimensionslosen Parameter $\mu_r = k_r/k_{d,0}$, $\gamma_\tau = (\tau_r k_{d,0})^{-1}$, $\tilde{p}_0 = k_a k_{d,0}^{-1} p_0$, $\tilde{p}^* = k_a k_{d,0}^{-1} p^*$, ε und ρ_0 charakterisiert.

5.5.2 Oszillationen und Bifurkationsdiagramme

Betrachten wir zunächst homogene stationären Lösungen (c_f, p_f) des Modells (5.59, 5.60). Man erhält c_f als Lösung der transzendenten Gleichung

$$h(c_f) = k_a p_0(1 - c_f) - k_{d,0} c_f e^{-\varepsilon c_f} - k_r c_f [1 + k_a \tilde{p}^* \tau_r (1 - c_f)] = 0. \quad (5.61)$$

Der stationäre Partialdruck ist linear von der Lösung dieser Gleichung abhängig

$$p_f = p_0 - k_r \tau_r \tilde{p}^* c_f. \quad (5.62)$$

Gleichung (5.61) hat je nach Wahl der Parameter entweder eine (bezüglich homogener Störungen stabile) Lösung oder drei Lösungen. Die Grenzen des Bereichs, in dem mehr als eine homogene Lösung existiert, entsprechen Sattel-Knoten-Bifurkationen und sind durch die Bedingungen $h(c_f) = 0$ und $h'(c_f) = 0$ gegeben. Es läßt sich wiederum zeigen, daß für das Auftreten eines solchen Bereichs $\varepsilon > 4$ gelten muß.

Nun kann wieder die Stabilität der so erhaltenen stationären homogenen Lösungen bezüglich infinitesimaler, homogener und inhomogener Störungen untersucht werden. Der Einfachheit halber beschränken wir uns wieder auf die Untersuchung von quasi-eindimensionalen Störungen. Für die Bedeckung wird im Gleichungssystem (5.59, 5.60) der Ansatz $c = c_f + \delta c(x, t)$ mit $\delta c(x, t) = \delta c_0 \exp(\gamma_k t + ikx)$ verwendet. Für den ortsunabhängigen Druck setzt man $p(t) = p_f + \delta p(t)$ mit $\delta p(t) = \delta p_0 \exp(\gamma_k t)$ an. Für die Linearisierung von (5.59, 5.60) ergibt sich

$$\begin{aligned} \gamma_k \delta c &= - \left[k_a p_f + k_r + k_{d,0} \exp(-\varepsilon c_f) \{1 - \varepsilon c_f \exp(-r_0^2 k^2 / 4)\} \right] \delta c \\ &\quad + k_a (1 - c_f) \delta p - D k^2 \left[1 - \varepsilon c_f (1 - c_f) \exp(-r_0^2 k^2 / 4) \right] \delta c, \\ \gamma_k \delta p &= p^* \left[k_a p_f + k_{d,0} \exp(-\varepsilon c_f) \{1 - \varepsilon c_f \exp(-r_0^2 k^2 / 4)\} \right] \delta_{k,0} \delta c \\ &\quad + \left[-\tau_r^{-1} - k_a p^* (1 - c_f) \right] \delta p, \end{aligned} \quad (5.63)$$

so daß man für die Wachstumsrate den folgenden Ausdruck erhält

$$\begin{aligned} \gamma_k &= -k_a p_0 - k_r + k_{d,0} \exp(-\varepsilon c_f) [\varepsilon c_f \exp(-r_0^2 k^2 / 4) - 1] \\ &\quad - D k^2 \left[1 - \varepsilon c_f (1 - c_f) \exp(-r_0^2 k^2 / 4) \right] \\ &\quad + k_a p^* (1 - c_f) \left[k_a p_f + k_{d,0} \exp(-\varepsilon c_f) \{1 - \varepsilon c_f \exp(-r_0^2 k^2 / 4)\} \right] \\ &\quad \times [\gamma_k + \tau_r^{-1} + k_a p^* (1 - c_f)]^{-1} \delta_{k,0}. \end{aligned} \quad (5.64)$$

Man erkennt sofort, daß dieser Ausdruck für $k \neq 0$ formal mit der in Abwesenheit der Gasphasenkopplung hergeleiteten Gleichung (5.6) übereinstimmt, so daß auch hier die zur Bildung stationärer Mikrostrukturen führende Turingartige Bifurkation auftreten kann. Man beachte jedoch, daß die Lage des homogenen Zustands durch die Gasphasenkopplung verschoben wird. Setzt man c_f anstelle von c_0 in den Formeln (5.7) - (5.9) ein, so bleiben diese Ausdrücke

für die kritische Wellenlänge und den maximalen Wechselwirkungsradius jedoch weiterhin gültig.

Für $k = 0$ hat die Dispersionsrelation eine Sprungstelle, was typisch für Systeme mit globaler Kopplung ist. In Gl. (5.64) tritt ein zusätzlicher Term auf, der durch die globale Kopplung hervorgerufen wird. Dieser Term hängt von $\gamma_{k=0}$ selbst ab, so daß die Wachstumsrate für $k = 0$ als Lösung einer quadratischen Gleichung gegeben ist und auch imaginär werden kann. Tatsächlich kann der Realteil von $\gamma_{k=0}$ sein Vorzeichen wechseln, wobei der Imaginärteil einen endlichen Wert annimmt. Dies ist gleichbedeutend mit dem Ausreten einer Hopf-Bifurkation (siehe z.B. [236]), bei der ein homogener Grenzzyklus entsteht. Bei einer subkritischen Hopf-Bifurkation ist der entstehende Grenzzyklus instabil, bei einer superkritischen Instabilität stabil. Im Parameterraum erhält man die Grenzen des Hopf-instabilen Bereichs aus der Gleichung

$$-k_a p_f - k_r + k_{d,0}(\varepsilon c_f - 1) \exp(-\varepsilon c_f) - \tau_r^{-1} - k_a p^*(1 - c_f) = 0, \quad (5.65)$$

zusammen mit den Bestimmungsgleichungen (5.61) und (5.62) für c_f und p_f . Gleichzeitig muß die folgende Ungleichung erfüllt sein

$$k_a p^*(1 - c_f) - (\tau_r k_r)^{-1} [-k_a p_f - k_r + k_{d,0}(\varepsilon c_f - 1) \exp(-\varepsilon c_f)] \geq 0. \quad (5.66)$$

Abbildung 5.19 zeigt das Bifurkationsverhalten von (c_f, p_f) bezüglich homogener Störungen in der Parameterebene $(k_a p_0/k_{d,0}, \varepsilon)$. Die durchgezogenen Linien entsprechen Sattel-Knoten-Bifurkationen. In der Gegenwart von Gasphasenkopplung ist der erzeugte Knoten instabil, während er in ihrer Abwesenheit stabil ist und zu bistabilem Verhalten führt. Die strich-punktierten Linien entsprechen Hopf-Bifurkationen. Innerhalb der Kuspensregion sind sie typischerweise subkritisch, während sie außerhalb superkritisch sind, so daß im letzteren Fall homogene Oszillationen zu erwarten sind. Aus Abb. 5.19 (a) ist ersichtlich, daß der Hopf-instabile Bereich innerhalb des Turing-instabilen Bereichs liegt. Daß langwellige Moden immer instabil sind, wenn der homogene Zustand Hopf-instabil wird, erkennt man durch Betrachtung des Grenzwertes $\gamma_{k \rightarrow 0} = -k_a p_f - k_r + k_{d,0}(\varepsilon c_f - 1) \exp(-\varepsilon c_f)$, der bei Erfüllen von Gleichung (5.65) immer positiv sein muß. Abbildung 5.20 zeigt den typischen Verlauf der Dispersion bei einer Hopf-Bifurkation. Man erkennt deutlich den Sprung der Dispersion bei $k = 0$.

Integriert man die homogenen Bewegungsgleichungen, die man aus (5.59) und (5.60) erhält, numerisch, so beobachtet man, abhängig vom Verhältnis der charakteristischen Zeitskalen von c und p , zwei verschiedene Typen von Oszillationen.

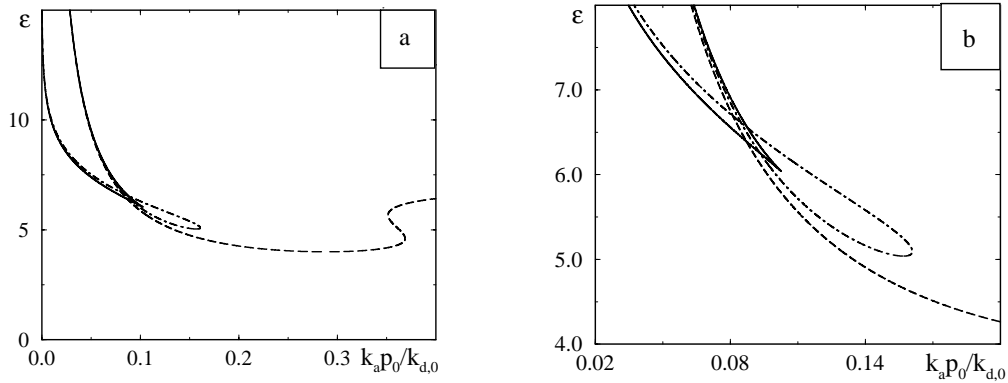


Abb. 5.19: (a) Bifurkationsdiagramm für homogene stationäre Zustände. Die durchgezogenen Linien entsprechen Sattel-Knoten-Bifurkationen, die strichpunktierten Linien Hopf-Bifurkationen und die gestrichelten Linien Turing-artigen Instabilitäten. (b) zeigt den Bereich um die Kuspse aus (a) in Vergrößerung. Als Parameter wurden gewählt: $\varepsilon = 14$, $p^* = 0.4 p_0$, $\tau_r = 30.1 (k_a p^*)^{-1}$ und $k_r = 0.033 k_a p_0$.

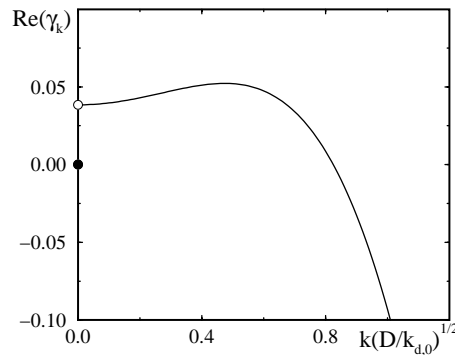


Abb. 5.20: Dispersionsrelation $\text{Re}(\gamma_k)$ vs. $k(D/k_{d,0})^{1/2}$ für $r_0 = (D/k_{d,0})^{1/2}$, $\varepsilon = 5.1$, $k_a p_0 = 0.146 k_{d,0}$, $p^* = 0.225 p_0$, $\tau_r = 30.1 (k_a p^*)^{-1}$ und $k_r = 0.033 k_a p_0$.

Für sehr kleine Werte des dimensionslosen Parameters $\gamma_\tau = (\tau_r k_{d,0})^{-1}$ ist die Dynamik des Drucks wesentlich langsamer als die der Bedeckung, und für c sind sehr langsame Relaxationsoszillationen die Folge [Abb. 5.21 (a)]. Je größer man γ wählt, desto mehr gleichen sich die Zeitskalen der beiden Variablen an. Die Oszillationen werden schneller und sinoidaler [Abb. 5.21 (b)]. In der direkten Nähe zur Hopf-Bifurkationen findet man, wie aufgrund von entsprechenden Amplitudengleichungen zu erwarten [189], auch bei stark unterschiedlichen Zeitskalen schnelle, harmonische Oszillationen, die jedoch bei Entfernen vom Bifurkationspunkt in einer sogenannten Canard-Explosion [237]

in großamplitudige Relaxationsoszillationen übergehen. Abbildung 5.22 veranschaulicht diese plötzliche Änderung der Oszillationsamplitude bei Erhöhen des Bifurkationsparameters.

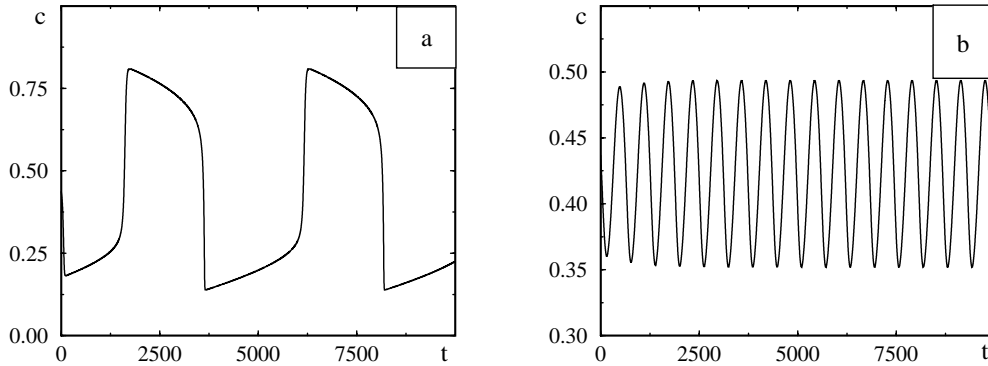


Abb. 5.21: Oszillationen der homogenen Bedeckung im Gleichungssystem (5.59), (5.60) für $\tau_r^{-1} = 3 \times 10^{-7} k_{d,0}$ (a) und $\tau_r^{-1} = 3 \times 10^{-3} k_{d,0}$ (b), $k_a p_0 = 0.155 k_{d,0}$, $\varepsilon = 5.1$ und die übrigen Parameter wie in Abb. 5.20.

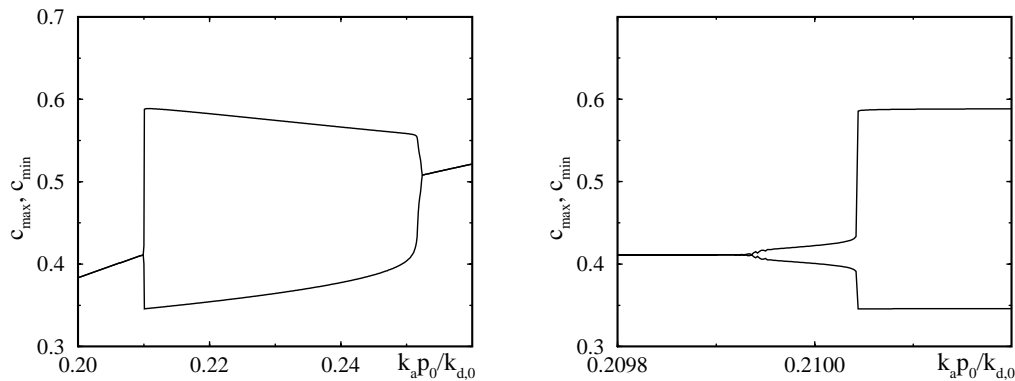


Abb. 5.22: Das linke Bild zeigt die Änderung der Oszillationsamplitude bei Erhöhung des dimensionslosen Parameters $k_a p_0 / k_{d,0}$ für konstantes $\varepsilon = 4.3$. Das rechte Bild zeigt als Ausschnitt die Entstehung des Grenzzyklus direkt hinter der linken Hopf-Bifurkation. Die Systemparameter wurden bis auf $p^* = 0.001 p_0$ wie in Abb. 5.20 gewählt.

5.5.3 Musterbildung im deterministischen System

Aus dem in Abb. 5.20 gezeigten Verlauf der Dispersion an der Hopf-Bifurkation ist ersichtlich, daß im unendlich ausgedehnten System homogene Oszillationen immer mit mikrostrukturierten stationären Zuständen koexistieren. Anders verhält es sich in endlichen Systemen der Länge L , bei denen die Wellenzahlen $k_n = 2\pi n/L$ der möglichen Moden diskret sind. Ist die Systemlänge hinreichend klein, so werden trotz Hopf-Instabilität alle im System möglichen heterogenen Moden ausgeblendet. Erhöht man die Systemlänge, so wird bei Erreichen eines kritischen Wertes L_{cr} zunächst die Dispersion für die erste Mode mit Wellenzahl k_1 positiv und dann sukzessiv die Moden mit höheren Wellenzahlen. Betrachtet man L neben den übrigen Systemparametern als weiteren Bifurkationsparameter, so entspricht der Übergang bei L_{cr} bei gleichzeitiger Hopf-Bifurkation einem Kodimension-2-Punkt, der mathematisch einer Turing-Hopf-Bifurkation ähnelt, wie sie in Reaktions-Diffusions-Systemen untersucht wurde [231]. Aus diesen Forschungen sind zwei wesentliche Szenarien bekannt. Zum einen können in der Nähe von L_{cr} stabile „Mixed-Moden“ auftreten, bei denen das System zwischen räumlich homogenen und heterogenen Zuständen oszilliert. Im zweiten Fall ist die gemischte Mode instabil; nahe L_{cr} koexistieren der homogene Grenzzyklus und die stationären räumlich periodischen Muster (vgl. Abb. 5.23).

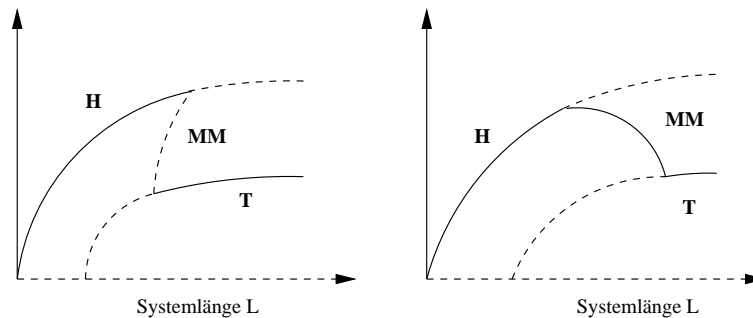


Abb. 5.23: Skizzierung der beiden Mixed-Mode-Szenarien nach A. de Witt u. a. [231]. Die durchgezogenen Linien entsprechen stabilen Zuständen, während gestrichelte Äste instabil sind. Im links gezeigten Bifurkationsdiagramm ist die Mixed-Mode-Oszillation instabil, während man für den rechts gezeigten Fall stabile Mixed-Moden erwartet.

Wie bereits erwähnt, koexistieren in hinreichend großen Systemen die homogenen Oszillationen immer mit stationären räumlich periodischen Zuständen. Nun wollen wir untersuchen, welches der beiden Muster sich letztlich im Langzeitverhalten durchsetzt. Dazu simulieren wir ein eindimensionales System hinreichend großer Länge L , so daß im Hopf-instabilen Bereich mehrere räumliche Moden aktiv sind. Geht man dabei von homogenen Anfangsbedingungen aus, wobei die Bedeckung in der Nähe des (instabilen) homogenen Zustands gewählt

wird, so setzen sich Turing-artige Muster am Rand des Hopf-instabilen Bereichs in der Parameterebene $(k_a p_0/k_{d,0}, \varepsilon)$ (vgl. Abb. 5.19) durch, während man in der Mitte dieses Bereichs für $t \rightarrow \infty$ homogene Oszillationen findet. Letzteres Gebiet schrumpft bei Erhöhung der Systemlänge, so daß schließlich für sehr große L homogene Oszillationen vollständig unterdrückt werden und man nur noch stationäre Muster findet. Da die Dynamik des Systems außerdem entscheidend von der Wahl der Anfangsbedingungen abhängt, impliziert dieses Ergebnis nur, daß der Attraktionsbereich des homogenen Grenzzyklus bei Erhöhung der Systemlänge schrumpft. Tatsächlich bevorzugt die in diesem Zusammenhang getroffene Wahl der Anfangsbedingungen die Bildung stationärer räumlich periodischer Muster. Im folgenden Abschnitt werden wir jedoch diskutieren, wie die Gegenwart von Oberflächendefekten und/oder Fluktuationen in Systemen mit $L > L_{cr}$ den Attraktionsbereich der homogenen Oszillationen dramatisch verkleinert, so daß in realistischen Systemen die Beobachtung homogener Schwingungen nicht zu erwarten ist.

Wenden wir uns jedoch zunächst wieder der Untersuchung des deterministischen Grenzfalls zu. Untersucht man das längenabhängige Bifurkationsszenario für verschiedene Werte der Systemparameter im Hopf-instabilen Bereich der Parameterebene $(k_a p_0/k_{d,0}, \varepsilon)$, so findet man tatsächlich die beiden in Abb. 5.23 dargestellten Fälle (vgl. Abb. 5.24). An der Rändern des Hopf-instabilen

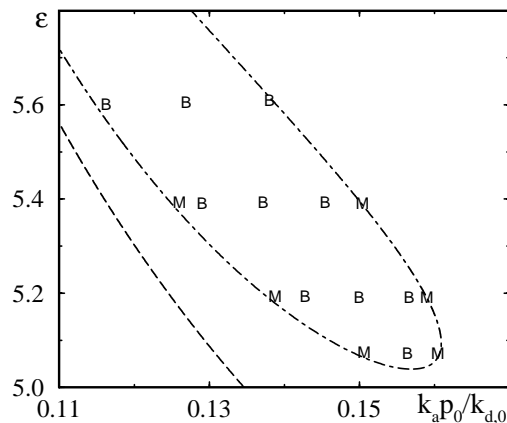


Abb. 5.24: „Landkarte“ innerhalb des Hopf-instabilen Bereichs in der Parameterebene $(k_a p_0/k_{d,0}, \varepsilon)$ für die beiden längenabhängigen Bifurkationsszenarien aus Abb. 5.23. Parameterwerte für die man das bistabile Szenario mit instabilen gemischten Moden beobachtet, sind mit B markiert, während Punkte, an denen stabile Mixed-Mode-Oszillationen gefunden werden, mit M markiert sind. Die Parameter wurden wie folgt gewählt: $r_0 = 0.95 (D/k_{d,0})^{1/2}$, $p^* = 0.225 p_0$, $\tau_r = 30.1 (k_a p^*)^{-1}$ und $k_r = 0.033 k_a p_0$.

Bereichs beobachtet man überwiegend das Szenario mit stabilen Mixed-Moden, während im Inneren dieses Bereichs immer der bistabile Fall mit instabilen Mixed-Moden auftritt. Beim Bifurkationsszenario mit stabilen Mixed-Moden erhält man - bei sukzessiver Erhöhung der Systemlänge - homogene Oszillationen, stabile Mixed-Mode-Oszillationen, bei denen das System zwischen einem

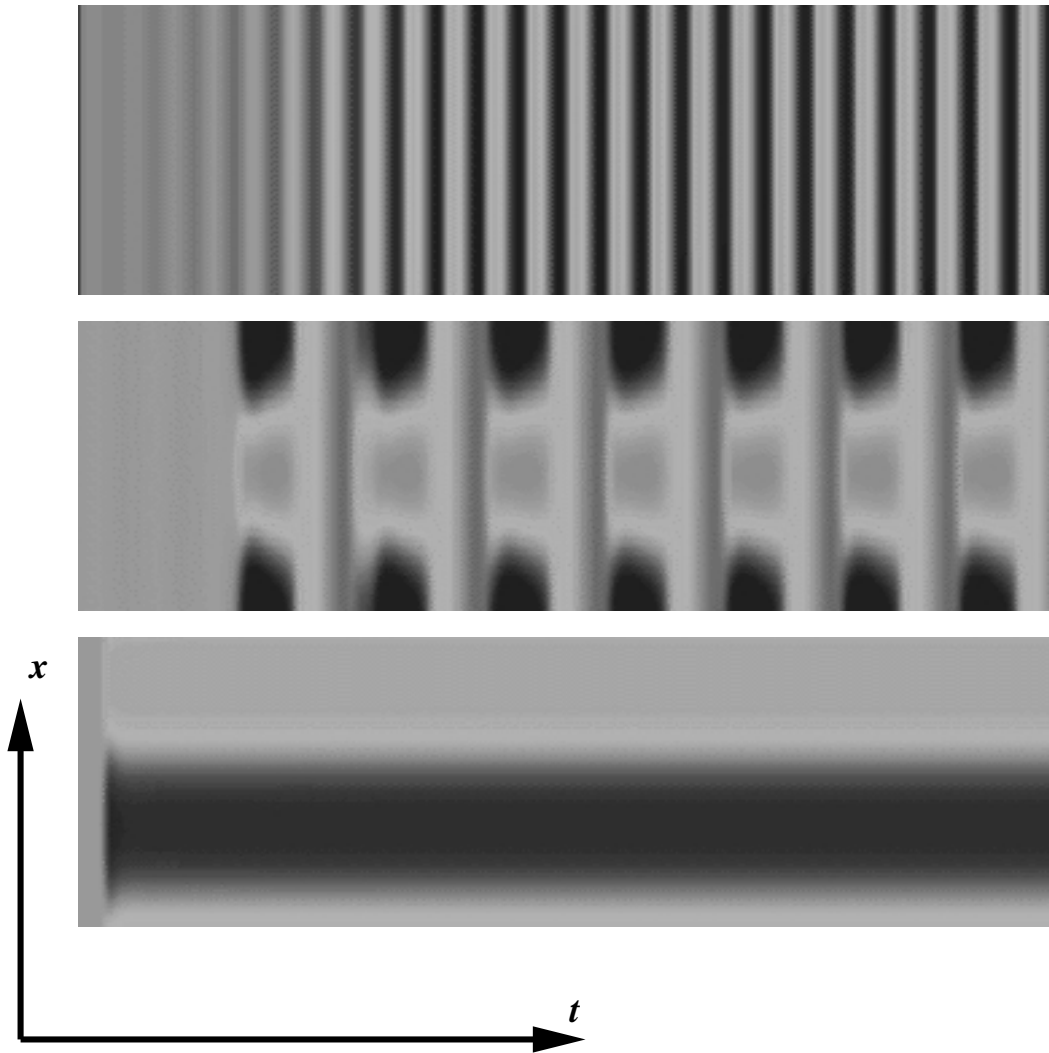


Abb. 5.25: Hier sind von oben nach unten eindimensionale Simulationen dargestellt, die den längenabhängigen Übergang von homogenen Oszillationen zu Turing-artigen Mustern über eine stabile Mixed-Mode illustrieren. Dabei entsprechen dunkle Bereiche einer erhöhten Bedeckung, während die Bedeckung in den hellen Bereichen geringer ist. Die Integrationszeit betrug jeweils $400 k_{d,0}^{-1}$. Die Systemlängen betragen, von oben nach unten, $L = 6 (D/k_{d,0})^{1/2}$, $L = L_{cr} = 7.222 (D/k_{d,0})^{1/2}$ und $L = 8 (D/k_{d,0})^{1/2}$. Für die übrigen Systemparameter gilt: $r_0 = 0.95 (D/k_{d,0})^{1/2}$, $\varepsilon = 5.1$, $k_a p_0 = 0.148 k_{d,0}$, $p^* = 0.4 p_0$, $\tau_r = 30.1 (k_a p^*)^{-1}$ und $k_r = 0.033 k_a p_0$.

homogenen und einem durch die erste Mode modulierten Zustand oszilliert, und schließlich ein stationäres Muster mit Wellenzahl $k_1 = 2\pi/L$ (siehe Abb. 5.25). Wie für die homogenen Schwingungen findet man in Abhängigkeit vom Verhältnis der charakteristischen Zeitskalen von Druck und Bedeckung entweder Mixed-Mode-Oszillationen mit nahezu sinoidal oszillierender mittlerer Bedeckung oder solche, bei denen die mittlere Bedeckung Relaxationsoszillationen zeigt. Für bestimmte Parameter findet man auch Mixed-Mode-Oszillationen, bei denen das System zwischen zwei inhomogenen Zuständen mehrere homogene Oszillationszyklen durchläuft [siehe Abb. 5.26 (a)]. Außerdem beobachtet man für vergleichsweise kleine Werte von ε und Systemlängen, die geringfügig kleiner als L_{cr} sind, ein Periodenverdopplungsszenario für die gemischten Moden. Abbildung 5.26 (b) zeigt eine Mixed-Mode-Oszillation der Periode Zwei. Abschließend sei noch erwähnt, daß von F. Ulmar [155] auch Simulationen im zweidimensionalen System durchgeführt wurden, die das hier für eindimensionale Systeme beschriebene Bifurkationsverhalten qualitativ bestätigen.

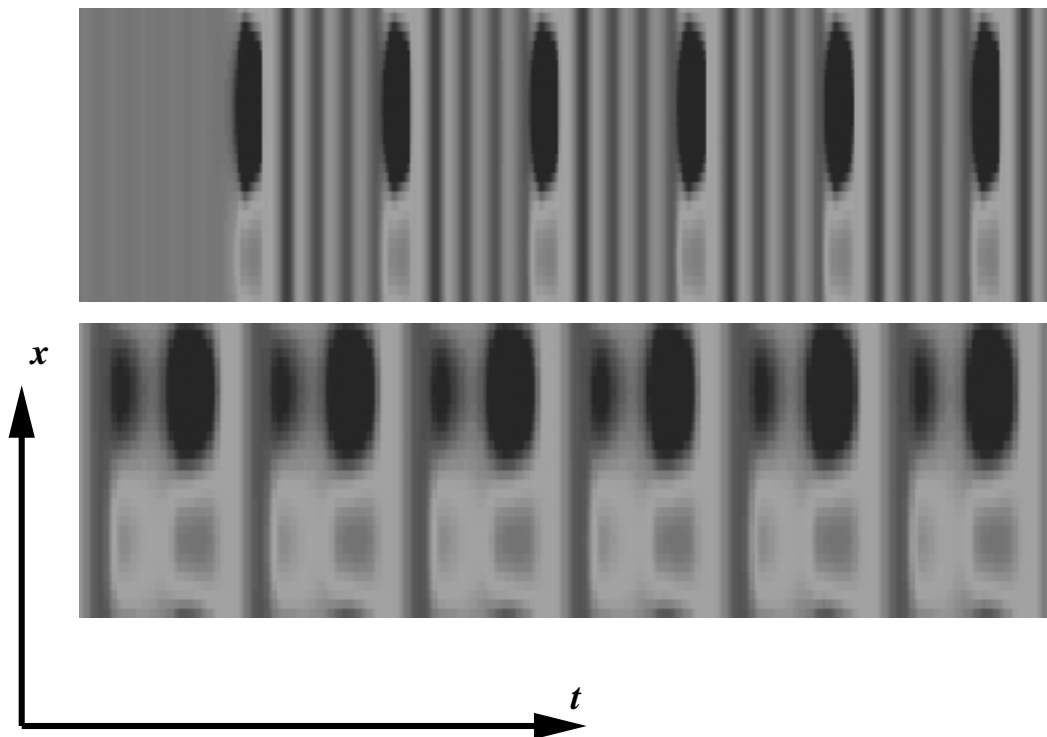


Abb. 5.26: Das obere Bild zeigt Mixed-Moden mit mehreren homogenen Oszillationszyklen zwischen zwei aufeinanderfolgenden inhomogenen Zuständen. Hierbei wurden $r_0 = 0.95 (D/k_{d,0})^{1/2}$, $k_a p_0 = 0.146 k_{d,0}$, $\varepsilon = 14$, $p^* = 0.4 p_0$, $\tau_r = 30.1 (k_a p^*)^{-1}$, $k_r = 0.033 k_a p_0$ und $L = 7.224 (D/k_{d,0})^{1/2}$ gewählt. Das untere Bild zeigt Mixed-Mode-Oszillationen mit Periode zwei für $L = 6.72 (D/k_{d,0})^{1/2}$, $\varepsilon = 5.04$, $k_a p_0 = 0.156 k_{d,0}$ und die anderen Parameter wie oben.

5.5.4 Oberflächendefekte und Fluktuationen

Nun wollen wir uns der Untersuchung realistischer Situationen zuwenden. Die in typischen Experimenten verwendeten Platineinkristalle sind einige Millimeter groß. Somit übertrifft dann die Systemlänge die größten bei der Musterbildung relevanten Längenskalen, die Diffusionslängen um drei Größenordnungen. Deshalb ist die Beobachtung der soeben untersuchten Mixed-Moden, die für Systemlängen der Größenordnung Diffusionslänge oder kleiner auftreten, in diesen Experimenten nicht zu erwarten. Für große Systeme mit $L > L_{cr}$ existiert der homogene Grenzzyklus jedoch weiterhin, allerdings in Koexistenz mit stationären Mikrostrukturen. Es bleibt also die Frage zu klären, welches der beiden Muster sich für lange Zeiten durchsetzen, insbesondere wenn, wie in Experimenten auch, die Oberfläche Heterogenitäten aufweist und interne Fluktuationen auf die Dynamik einwirken.

Typische Katalysatoroberflächen haben Bereiche, in denen der Haftkoeffizient für auftreffende Adsorbateilchen aufgrund von Gitterbaufehlern, Stufen oder ähnlichem gegenüber dem mittleren Haftkoeffizienten erhöht oder erniedrigt ist. Solche Oberflächendefekte können grob durch den folgenden ortsabhängigen Ansatz für den Ratenkoeffizient der Adsorption $k_a(\mathbf{r}) = [1 + \alpha_a(\mathbf{r})] \langle k_a \rangle$ in dem Gleichungssystem (5.59), (5.60) modelliert werden, wobei $\alpha_a(\mathbf{r})$ das Profil der Defekte mit beschreibt, wobei $\langle \alpha_a \rangle = 0$. Numerische Simulationen für das heterogene System mit verschiedenen Defektprofilen [155] zeigen, daß Systeme mit Längen $L > L_{cr}$ äußerst empfindlich auf die Defekte reagieren: Der Attraktionsbereich der homogenen Oszillationen schrumpft schlagartig schon dann, wenn der Ratenkoeffizienten der Adsorption (im Sinne der zur Verfügung stehenden Computergenauigkeit) infinitesimal moduliert ist. Für Experimente erwartet man deshalb die Verdrängung homogener Oszillationen durch stationäre Turing-artige Muster aufgrund der (immer vorhandenen) natürlichen Rauheit der Oberfläche. Abbildung 5.27 veranschaulicht den soeben geschilderten Sachverhalt: Im homogen oszillierenden System wird nach einer bestimmten Zeit die zunächst homogene Ratenkonstante der Adsorption durch eine modulierte ersetzt. Nahezu instantan stirbt die Oszillation ab, und es bilden sich Turing-artige Mikrostrukturen aus.

Die Wirkung der internen Fluktuationen, die durch die Berücksichtigung der Terme aus Gl. (5.4) in Gl. (5.60) modelliert werden können, ist mit der von Oberflächendefekten vergleichbar. Für $L > L_{cr}$ setzen sich wiederum stationäre periodisch modulierte Muster gegenüber homogenen Oszillationen durch. Es sei jedoch bemerkt, daß für Systeme mit $L < L_{cr}$, d.h., wenn nur ein oszillatorisches Muster, jedoch kein stationäres existiert, auch bei Gegenwart von Defekten und/oder Fluktuationen Oszillationen beobachtet werden können. Wie aus Abb. 5.28 ersichtlich, führen die Fluktuationen jedoch zu stark unregelmäßigen Oszillationen. Außerdem ist zu beachten, daß durch die globale Kopplung über

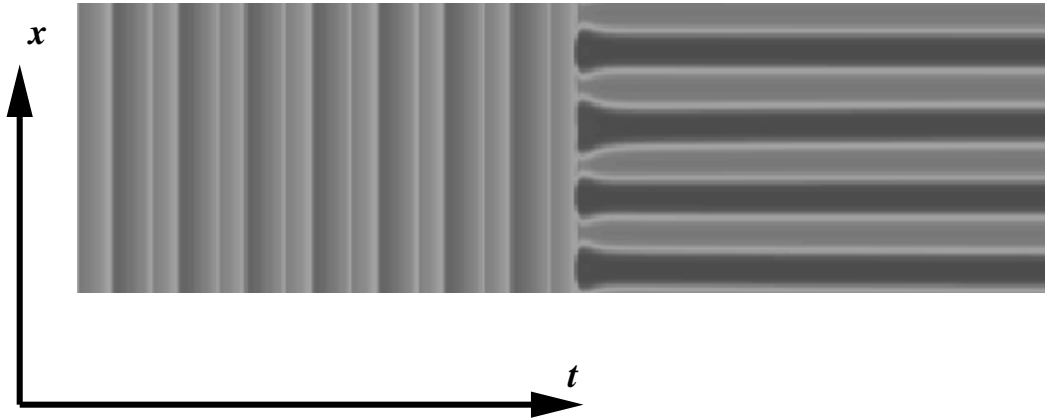


Abb. 5.27: In dieser Simulation wird ein System der Länge $L = 60 (D/k_{d,0})^{1/2} \gg L_{cr}$ betrachtet. Nach der Hälfte des hier dargestellten Zeitraums werden in dem homogen oszillierenden System Defekte „angeschaltet“. Dies hat zur Folge, daß die homogenen Oszillationen unterdrückt werden und sich ein Turing-artiges Muster herausbildet. Als Defektprofil wurden 20 zufällig verteilte Defekte gewählt, für die der Ratenkoeffizient der Adsorption maximal 0.1 % um seinen Mittelwert schwankte. Für die Systemparameter wurde gewählt: $p^* = 0.225 p_0$, $\varepsilon = 5.4$, $\langle k_a \rangle p_0 = 0.2 k_{d,0}$ und die übrigen Parameter wurden wie in Abb. 5.26 gewählt.

die Gasphase verursachten Oszillationen nur für Oberflächen sehr kleiner Ausmaße zu beobachten wären, da L_{cr} typischerweise im Submikrometerbereich liegen dürfte. Zusätzlich darf der Reaktor, in dem sich die Oberfläche befindet, nicht zu groß sein, sonst werden der Parameter p^* in Gl. (5.59) und damit auch der oszillatorische Bereich in der Parameterebene ($k_a p_0 / k_{d,0}$, ε) zu klein. Schließlich sei auch noch erwähnt, daß von uns - im Hinblick auf mikrostrukturierte Oberflächen - auch Simulationen mit zwei verschiedenen, über eine gemeinsame Gasphase gekoppelten Mikroreaktoren identischer Länge $L < L_{cr}$ durchgeführt wurden. Dabei führt die Gegenwart von Fluktuationen in beiden Reaktoren zu homogenen Verteilungen mit unterschiedlicher Bedeckung. Auch in diesem Fall werden somit Oszillationen durch Fluktuationen unterdrückt.

Als Fazit unserer Untersuchungen läßt sich schließen, daß im Gegensatz zu den Vorhersagen von I. G. Kevrekidis u. a. [224] durch Gasphasenkopplung in einem reaktiven Einvariablenmodell induzierte homogene Oszillationen in realistischen Experimenten nur sehr schwer zu beobachten sein werden. Statt dessen erwartet man stationäre Mikrostrukturen wie schon bei Vernachlässigung der globalen Kopplung.

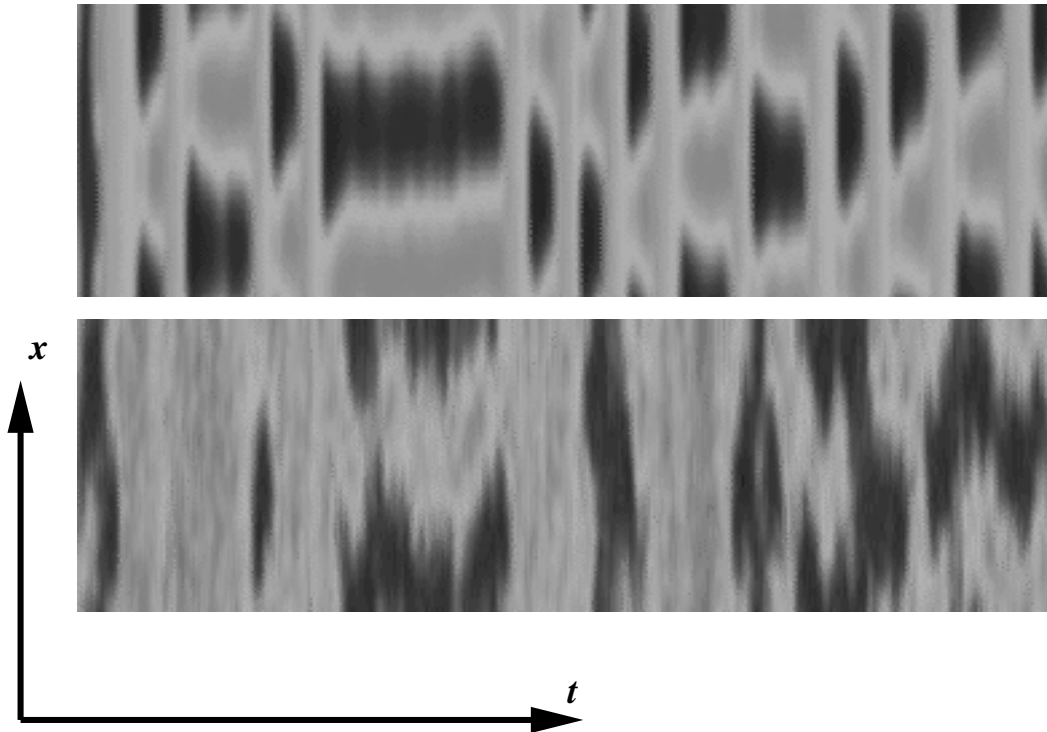


Abb. 5.28: Verrauschte Mixed-Mode-Oszillationen im fluktuierenden System für $\mu = 2 \times 10^4 (D/k_{d,0})^{-1/2}$ (oberes Bild) und $\mu = 210 (D/k_{d,0})^{-1/2}$ (unteres Bild). Des weiteren wurden $L = 7.22 (D/k_{d,0})^{1/2}$, $\varepsilon = 5.1$, $k_a p_0 = 0.13 k_{d,0}$ und die übrigen Parameter wie in Abb. 5.27 gewählt. Die Integrationsdauer betrug $2.2 \times 10^4 k_{d,0}^{-1}$.

Kapitel 6

Laufende Wellen auf der Nanoskala

6.1 Einleitende Bemerkungen

Laufende Wellen treten in einer Vielzahl von räumlich ausgedehnten Nichtgleichgewichtssystemen auf. Besonderes Interesse wurde Spiralwellen entgegengebracht, wie sie beispielsweise in der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion [238, 239, 240], bei Herzfibrillation [241], der Aggregationsphase des Schleimpilzes *Dictyostelium Discoideum* [242] oder auch in der heterogenen Katalyse [46] beobachtet werden. Solche und andere bewegte Strukturen wie Zielscheibenmuster [22] und solitäre Wellen [47] wurden theoretisch insbesondere für zweidimensionale Geometrien im Rahmen von zwei-komponentigen Reaktions-Diffusions-Systemen untersucht [12, 243, 244, 245].

In ihrem perspektivischen Artikel [246] wiesen A. S. Mikhailov und G. Ertl auf die Möglichkeit der selbstorganisierten Bildung von Nichtgleichgewichtsstrukturen in sogenannter „weicher Materie“, d.h., kondensierten molekularen Systemen, unter dem Einfluß äußerer Aktivierung hin. Stationäre Strukturen dieses Typs haben wir bereits eingehend im vorangegangenen Kapitel untersucht. Wie in [246] dargestellt, wurde kürzlich eine experimentelle Beobachtung gemacht, bei der laufende Wellen in einem System dieser Klasse gefunden wurden. Dabei handelt es sich um dünne Langmuir-Blodgett-Filme, die im thermodynamischen Gleichgewicht räumlich modulierte Phasen und unter dem Einfluß lichtinduzierter trans-cis-Isomerisationen bewegte Muster zeigen [247]. Es wurden sowohl periodische Wellenzüge als auch solitäre laufende Wellen beobachtet. Laufende Wellen wurden auch bei der bereits in Kapitel 2 vorgestellten Bildung von Natriumnitrat-Kristallen aus Salpetersäure auf einer einkristallinen Kochsalzoberfläche [37] und als langlebige metastabile Zustände in Modellen für Polymermischungen gefunden [248].

Laufende Wellen können auch direkt vom stationären homogenen Zustand

abzweigen, wobei letzterer in einer Hopf-Bifurkation mit gebrochener Translationssymmetrie (die im folgenden Text oft als *Wellenbifurkation* bezeichnet wird) seine Stabilität wechselt. Solche Hopf-Bifurkationen für Moden mit nichtverschwindenden Wellenzahlen wurden in vielen Systemen gefunden, in denen sie zur Bildung von laufenden oder stehenden Wellen führen, so unter anderem bei der Konvektion von binären Flüssigkeiten. Für dieses Beispiel seien insbesondere die Pionierstudien von M. C. Cross [249] auf theoretischer und P. Kolodner [250, 251] auf experimenteller Seite hervorgehoben. Ferner wurden Wellenbifurkationen in elektrisch getriebenen nematischen Flüssigkristallen [252, 253] und drei-komponentigen Reaktions-Diffusions-Systemen [254] untersucht. Analytisch wurden die bei der Bifurkation entstehenden Muster im Rahmen von schwach nichtlinearen Amplitudengleichungen untersucht [189, 255, 256, 257, 258, 259, 260]. Diese Analyse führt auf gekoppelte, in Abhängigkeit vom speziellen System, lokale oder nichtlokale Ginzburg-Landau-Gleichungen für die Amplituden links- und rechtslaufender Wellen. Mit ihrer Hilfe kann entschieden werden, ob bei der Bifurkation stehende Wellen oder laufende Wellenzüge entstehen und ob diese bezüglich modulierter Störungen stabil oder instabil sind. In [261, 262, 263, 264, 265] und anderen Publikationen wurde gezeigt, daß additives Rauschen in lokalen gekoppelten Ginzburg-Landau-Gleichungen zur Bildung raumzeitlicher Muster führen und den Selektionsprozeß zwischen verschiedenen Mustertypen beeinflussen kann.

In diesem Kapitel wird zunächst untersucht, ob durch eine geeignete Nichtgleichgewichtsreaktion laufende Wellen in attraktiv wechselwirkenden Adsorbaten auf Einkristalloberflächen induziert werden können. Dazu konstruieren wir zuerst ein Zweivariablenmodell für wechselwirkende Adsorbatteilchen unter dem Einfluß einer durch zusätzliche Aktivierungsenergie (z.B. zugeführt durch Licht oder eine dritte Teilchensorte) induzierten binären Vernichtungsreaktion. Die anschließend durchgeführte lineare Stabilitätsanalyse zeigt, daß in diesem Modell unter geeigneten Annahmen tatsächlich eine Hopf-Bifurkation bezüglich Störungen mit endlicher Wellenzahl auftreten kann. Es folgt eine detaillierte Analyse des Bifurkationsverhaltens und eines Kodimension-2-Punktes, bei dem die Wellenbifurkation und eine Turing-artige Instabilität des stationären homogenen Zustands simultan auftreten. Das Selektionsverhalten und die Stabilität der an der Wellenbifurkation entstehenden Muster wird im folgenden Abschnitt analytisch im Rahmen von schwach nichtlinearen Amplitudengleichungen untersucht. Außerdem wird geklärt, unter welchen Bedingungen die Bifurkation sub- bzw. superkritisch ist. Die so erhaltenen Ergebnisse werden anschließend in numerischen Simulationen im deterministischen System überprüft. Ferner wird schließlich der Einfluß internen Rauschens auf die Musterbildung durch numerische Integration der mesoskopischen Entwicklungsgleichung untersucht.

6.2 Zweivariablensystem mit attraktiven Adsorbatwechselwirkungen

6.2.1 Modellierung

Im folgenden wollen wir die bisherigen Überlegungen für eine einzelne Spezies auf eine Situation verallgemeinern, in der zwei verschiedene Spezies U und V auf der Oberfläche adsorbieren und entsprechend dem Reaktionsschema $U + V \rightarrow 0$ miteinander zu einem Produkt reagieren, das die Oberfläche sofort verläßt. Die Reaktion verlaufe im Nichtgleichgewicht, d.h., sie sei durch äußere Energiezufuhr aktiviert, und ihre Ratenkonstante sei von den lateralen Wechselwirkungen unabhängig. Wir nehmen vereinfachend an, daß die Teilchen der Sorten U bzw. V verschiedene Typen von Adsorptionsplätzen besetzen. Wie sich im Rahmen der hier entwickelten Analyse zeigen läßt, ist diese Annahme nicht notwendig für das Auftreten der hier diskutierten Muster. Wir nehmen ferner an, daß sich die Oberfläche in einem offenen Gasreaktor befindet, in dem die Partialdrücke der Teilchen konstant gehalten werden. Beide Spezies werden somit durch Adsorption aus der Gasphase die ganze Zeit auf die Oberfläche nachgeliefert. Der Einfluß langreichweitiger Kopplungen adsorbierter Teilchen durch die Gasphase wird in der folgenden Analyse vernachlässigt. Des weiteren seien adsorbierte Teilchen der Sorte V im Vergleich zu denen der Sorte U sehr stark an die Oberfläche gebunden, d.h., stark chemisorbiert. Während die relativ schwach an die Oberfläche gebundenen U -Teilchen thermisch desorbieren können und sehr beweglich sind, verläßt ein adsorbiertes V -Teilchen seinen Platz im Vergleich zur (stark exothermen) Reaktion nur sehr selten über einen dieser Prozesse. In den meisten der unten durchgeführten Rechnungen werden wir sogar voraussetzen, daß ein adsorbierter Partikel der Sorte V seinen Platz ausschließlich über die Reaktion mit einem benachbarten U -Teilchen verlassen kann. Außerdem berücksichtigt das folgende Modell attraktive Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen. Hier nehmen wir an, daß sich Teilchen der Sorte U so stark anziehen, daß dieses Adsorbat in Abwesenheit der Spezies V einen Phasenübergang erster Ordnung vollziehen kann. Die Partikel der Spezies V werden von U -Teilchen angezogen, wechselwirken jedoch nicht untereinander. Unter den gegebenen Voraussetzungen werden somit sowohl die thermischen Desorptions- als auch die Hüpfraten der U -Teilchen zu benachbarten Adsorptionsplätzen durch die jeweils auf sie wirkenden lateralen Wechselwirkungen mit umgebenden Teilchen aktiviert. Die durch äußere Energiezufuhr aktivierte Reaktion kann hingegen als unabhängig von den Adsorbatwechselwirkungen betrachtet werden. Unter Annahme linearer Übergangsraten ergibt sich somit die folgende mesoskopische Entwicklungsgleichung für die fluktuierenden Bedeckungen u und v

$$\begin{aligned}
\partial_t u &= k_{ad}^u p_u (1 - u) - k_{des}^u u \exp[W(\mathbf{r})/k_B T] - k_r uv \\
&\quad + D_u \Delta u + D_u (k_B T)^{-1} \nabla [u(1 - u) \nabla W(\mathbf{r})] + \xi_u(\mathbf{r}, t), \\
\partial_t v &= k_{ad}^v p_v (1 - v) - k_{des}^v v \exp[\widetilde{W}(\mathbf{r})/k_B T] - k_r uv \\
&\quad + D_v \Delta v + D_v (k_B T)^{-1} \nabla (v(1 - v) \nabla \widetilde{W}(\mathbf{r})) + \xi_v(\mathbf{r}, t). \tag{6.1}
\end{aligned}$$

Hierbei sind k_{ad}^u und k_{ad}^v die Haftkoeffizienten der Spezies U und V , p_u und p_v sind die entsprechenden Partialdrücke der Teilchen in der Gasphase. Die Ratenkonstanten der Desorption von U - bzw. V -Teilchen in Abwesenheit lateraler Wechselwirkungen entsprechen k_{des}^u bzw. k_{des}^v , D_u und D_v sind die jeweiligen Diffusionskonstanten, k_r bezeichnet die Ratenkonstante für die Reaktion, und T ist die Temperatur. Es sei bemerkt, daß unter den obigen Annahmen $D_u \gg D_v$ und $k_{des}^u \gg k_{des}^v$ gilt. Die lokalen Oberflächenpotentiale $W(\mathbf{r})$ und $\widetilde{W}(\mathbf{r})$ ergeben sich aus den attraktiven paarweisen Wechselwirkungen eines adsorbierten U - bzw. V -Teilchens mit umliegenden Molekülen. Da Partikel der Sorte U mit umliegenden Teilchen beider Sorten wechselwirken, gilt $W(\mathbf{r}) = \int w_{uu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') u(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \int w_{uv}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') v(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$. Da die V -Teilchen nur die Anziehung benachbarter Moleküle der anderen Spezies spüren, ist $\widetilde{W}(\mathbf{r}) = \int w_{uv}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') u(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$. Für die in diese Ausdrücke eingehenden Paarpotentiale $w_{uu}(\mathbf{r})$ und $w_{uv}(\mathbf{r})$ wählen wir als einfache Näherung Gauß-förmige Profile der Form $w_{uu}(\mathbf{r}) = -\left(w_{uu}^0/(\pi r_1^2)^{d/2}\right) \exp(-r^2/r_1^2)$ und $w_{uv}(\mathbf{r}) = -\left(w_{uv}^0/(\pi r_2^2)^{d/2}\right) \exp(-r^2/r_2^2)$, wobei $d = 1, 2$ die Raumdimension des Systems bezeichnet. Außerdem sind w_{uu}^0 und w_{uv}^0 die entsprechenden Wechselwirkungsstärken, die im allgemeinen verschieden sind; r_1 und r_2 bezeichnen die entsprechenden Wechselwirkungsradien. Im folgenden werden wir ausschließlich den Fall gleicher Wechselwirkungsradien betrachten, wobei wir die charakteristische Wechselwirkungslänge $r_0 \equiv r_1 = r_2$ definieren.

Die Zufallsterme $\xi_u(\mathbf{r}, t)$ und $\xi_v(\mathbf{r}, t)$ in den mesoskopischen Gleichungen (6.1) berücksichtigen das interne Rauschen der Adsorptions-, Desorptions-, Reaktions- und Diffusionsprozesse, die, wie wir in Kapitel 3.2 bereits gesehen haben, als diskrete stochastische Prozesse auf dem zugrunde liegenden Gitter definiert sind und durch die mikroskopische Mastergleichung für die gemeinsame Wahrscheinlichkeitsverteilung beschrieben werden. Verallgemeinert man die in Kapitel 3.3 für eine einzelne Spezies durchgeführte Herleitung der mesoskopischen Grundgleichungen auf zwei Variablen, so erhält man

$$\begin{aligned}
\xi_u(\mathbf{r}, t) &= \mu^{-1/2} \sqrt{k_{ad}^u (1-u)} f_{ad}(\mathbf{r}, t) \\
&\quad + \mu^{-1/2} \sqrt{k_{des}^u u \exp[W(\mathbf{r})/k_B T]} f_{des}(\mathbf{r}, t) \\
&\quad + \mu^{-1/2} \left\{ \sqrt{k_r u v} q_{reac}(\mathbf{r}, t) + \nabla \left(\sqrt{D_u u (1-u)} \mathbf{f}(\mathbf{r}, t) \right) \right\}, \\
\xi_v(\mathbf{r}, t) &= \mu^{-1/2} \sqrt{k_{ad}^v (1-v)} g_{ad}(\mathbf{r}, t) \\
&\quad + \mu^{-1/2} \sqrt{k_{des}^v v \exp[\tilde{W}(\mathbf{r})/k_B T]} g_{des}(\mathbf{r}, t) \\
&\quad + \mu^{-1/2} \left\{ \sqrt{k_r u v} q_{reac}(\mathbf{r}, t) + \nabla \left(\sqrt{D_v v (1-v)} \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) \right) \right\}. \quad (6.2)
\end{aligned}$$

Hierbei sind die Rauschterme der Reaktion in beiden Ausdrücken identisch, da jede einzelne Vernichtungsreaktion die Anzahl der Teilchen beider Spezies gleichermaßen ändert. Die Rauschterme \mathbf{f} , \mathbf{g} , f_{ad} , f_{des} , g_{ad} , g_{des} und q_{reac} beschreiben voneinander unabhängiges weißes Rauschen der Intensität Eins, d.h., es gilt

$$\begin{aligned}
\langle f_{ad}(\mathbf{r}, t) f_{ad}(\mathbf{r}', t') \rangle &= \langle f_{des}(\mathbf{r}, t) f_{des}(\mathbf{r}', t') \rangle = \langle g_{ad}(\mathbf{r}, t) g_{ad}(\mathbf{r}', t') \rangle = \\
\langle g_{des}(\mathbf{r}, t) g_{des}(\mathbf{r}', t') \rangle &= \langle q_{reac}(\mathbf{r}, t) q_{reac}(\mathbf{r}', t') \rangle = \langle f_x(\mathbf{r}, t) f_x(\mathbf{r}', t') \rangle = \\
\langle f_y(\mathbf{r}, t) f_y(\mathbf{r}', t') \rangle &= \langle g_x(\mathbf{r}, t) g_x(\mathbf{r}', t') \rangle = \langle g_y(\mathbf{r}, t) g_y(\mathbf{r}', t') \rangle = \\
&= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'), \\
\langle f_x(\mathbf{r}, t) f_y(\mathbf{r}', t') \rangle &= \langle g_x(\mathbf{r}, t) g_y(\mathbf{r}', t') \rangle = 0. \quad (6.3)
\end{aligned}$$

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln bezeichnet der Parameter μ in den Gleichungen (6.2) die Anzahl der Adsorptionsplätze pro Einheitsfläche der Substratoberfläche. Er charakterisiert deshalb die mikroskopische Natur der Dynamik. Die Stärke der Fluktuationen ist proportional zur atomaren Gitterlänge $l_0 = 1/\sqrt{\mu}$. Wie bereits in Kapitel 3 dargelegt, sind die mesoskopischen Gleichungen (6.1) strikt nur dann gültig, wenn die Wechselwirkung sich über hinreichend viele Adsorptionsplätze erstreckt, d.h., wenn gilt $r_0 \gg l_0$.

6.2.2 Reskaliertes Modell

Für die Durchführung von numerischen Simulationen ist es hilfreich, die Anzahl der die Dynamik charakterisierenden Parameter durch geeignetes Umskalieren der Orts- und Zeitkoordinaten zu reduzieren. Dabei werden die Zeit in Einheiten der charakteristischen Zeit für die Adsorption eines U -Teilchens und die Ortskoordinaten in Einheiten der charakteristischen Länge $L_{ad} \equiv D_u^{1/2} (k_{ad}^u p_u)^{-1/2}$ gemessen. Das hier untersuchte System ist dann durch den folgenden Satz dimensionsloser Parameter charakterisiert: $\alpha = k_{ad}^u p_u / k_{des}^u$, $\kappa = k_r / k_{ad}^u p_u$, $\psi = k_{des}^v / k_{ad}^u p_u$, $\delta_D = D_v / D_u$, $\beta = k_{ad}^v p_v / k_r$, $\varepsilon = w_{uu}^0 / k_B T$, $\varepsilon' = w_{uv}^0 / k_B T$ und $\rho_0 = r_0 / L_r$. Das in den Gleichungen (6.1) aufgestellte Modell kann nach diesen Umskalierungen wie folgt ausgedrückt werden

$$\begin{aligned}
\partial_t u &= (1 - u) - \alpha^{-1} u \exp[-\varepsilon \Phi_u(\mathbf{r}) - \varepsilon' \Phi_v(\mathbf{r})] - \kappa u v \\
&\quad + \Delta u - \nabla \{u(1 - u) \nabla [\varepsilon \Phi_u(\mathbf{r}) + \varepsilon' \Phi_v(\mathbf{r})]\} + \tilde{\xi}_u(\mathbf{r}, t), \\
\partial_t v &= \beta \kappa (1 - v) - \psi v \exp[-\varepsilon' \Phi_u(\mathbf{r})] - \kappa u v \\
&\quad + \delta_D \Delta v - \delta_D \varepsilon' \nabla [v(1 - v) \nabla \Phi_u(\mathbf{r})] + \tilde{\xi}_v(\mathbf{r}, t), \tag{6.4}
\end{aligned}$$

wobei bei Gleichheit der Wechselwirkungsradien die normierten Wechselwirkungen mit umliegenden Teilchen der Sorte U bzw. V (bei Gauß-förmiger Paarwechselwirkung) im zweidimensionalen System gegeben sind als $\Phi_u(\mathbf{r}) = \pi^{-1} r_0^{-2} \int d\mathbf{r}' \exp(-(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 / r_0^2) u(\mathbf{r}')$ und $\Phi_v(\mathbf{r}) = \pi^{-1} r_0^{-2} \int d\mathbf{r}' \exp(-(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 / r_0^2) v(\mathbf{r}')$. Für die Rauschsterme in den Gleichungen (6.4) gilt folgender Zusammenhang mit den Gleichungen (6.2): $\tilde{\xi}_{u,v}(\mathbf{r}, t) = (k_{ad}^u p_u)^{-1} \xi_{u,v}(\mathbf{r}, t)$.

6.3 Bifurkationsanalyse im deterministischen System

In diesem Abschnitt soll zunächst wieder der Einfluß von Fluktuationen vernachlässigt werden. Verhalten sich beide Adsorbate wie ideale Gase, d.h., sind laterale Wechselwirkungen abwesend, so relaxiert das System auf einen homogenen Gleichgewichtszustand. Untersucht man Anzahl und Stabilität der homogenen Lösungen der Gleichungen (6.1), so findet man ähnlich zu den in den Kapiteln 4.3 und 5 behandelten Systemen einen bistabilen Bereich, wenn die

Wechselwirkung zwischen U -Teilchen attraktiv und stark genug ist (vgl. durchgezogene Kurven in Abb. 5.2). In Anlehnung an die in Kapitel 5.2 durchgeführte Analyse läßt sich die Stabilität homogener Lösungen bezüglich infinitesimaler Störungen in Form ebener Wellen untersuchen. Hierbei wollen wir uns ebenfalls auf ein eindimensionales System beschränken.

6.3.1 Homogene Lösungen

Die Bedeckungen im homogenen Gleichgewicht $u = u_0$ und $v = v_0$ ergeben sich als Lösungen der folgenden transzendenten Gleichung

$$1 - u - \alpha^{-1}u \exp(-\varepsilon u - \varepsilon' v_0(u)) - \kappa u v_0(u) = 0, \quad (6.5)$$

wobei

$$v_0(u) = \frac{\beta}{\beta + \psi \exp(-\varepsilon' u) / \kappa + u}. \quad (6.6)$$

Ähnlich zu den bisher behandelten Modellen ergibt sich hier, daß das homogene System entweder monostabil oder bistabil sein kann. Wiederum ist die Abhängigkeit der thermischen Desorption adsorbierter U -Teilchen von den zwischen ihnen wirkenden attraktiven Wechselwirkungen für die Bistabilität verantwortlich.

6.3.2 Linearisierung

In den reskalierten Gleichungen (6.4) läßt sich wie in der in Kapitel 5.2 durchgeführten Analyse die linearisierte Dynamik infinitesimaler räumlich periodischer Störungen des homogenen Zustandes betrachten. Setzt man für die Bedeckungen $u = u_0 + \delta u \exp(\gamma_k t + ikx)$ und $v = v_0 + \delta v \exp(\gamma_k t + ikx)$ an, so ergibt sich aus der Linearisierung von Gleichung (6.4) das Eigenwertproblem

$$\gamma_k \begin{pmatrix} \delta u \\ \delta v \end{pmatrix} = \mathcal{J}(k) \begin{pmatrix} \delta u \\ \delta v \end{pmatrix}. \quad (6.7)$$

Für die Linearisierungsmatrix bezüglich homogener Störungen $\mathcal{J}^0 = \mathcal{J}(k = 0)$ gilt

$$\mathcal{J}^0 = \begin{pmatrix} -1 - \kappa v_0 + \alpha^{-1}(\varepsilon u_0 - 1)e^{-\varepsilon u_0 - \varepsilon' v_0} & \alpha^{-1}\varepsilon' u_0 e^{-\varepsilon u_0 - \varepsilon' v_0} - \kappa u_0 \\ \psi \varepsilon' v_0 e^{-\varepsilon' u_0} - \kappa v_0 & -\beta \kappa - \psi e^{-\varepsilon' u_0} - \kappa u_0 \end{pmatrix} \quad (6.8)$$

Im allgemeinen Fall für $k \neq 0$ berechnen sich die Elemente der Matrix $\mathcal{J}(k)$ wie folgt aus den Matrixelementen von \mathcal{J}^0

$$\begin{aligned}
\mathcal{J}_{11}(k) &= \mathcal{J}_{11}^0 - L_{ad}^2 k^2 (1 - \varepsilon u_0 (1 - u_0)) \\
&\quad - \varepsilon u_0 [\alpha^{-1} e^{-\varepsilon u_0 - \varepsilon' v_0} + L_{ad}^2 k^2 (1 - u_0)] [1 - \exp(-r_0^2 k^2 / 4)], \\
\mathcal{J}_{12}(k) &= \mathcal{J}_{12}^0 - \alpha^{-1} \varepsilon' u_0 e^{-\varepsilon u_0 - \varepsilon' v_0} [1 - \exp(-r_0^2 k^2 / 4)] \\
&\quad + \varepsilon' L_{ad}^2 k^2 u_0 (1 - u_0) \exp(-r_0^2 k^2 / 4), \\
\mathcal{J}_{21}(k) &= \mathcal{J}_{21}^0 - \psi \varepsilon' v_0 e^{-\varepsilon' u_0} [1 - \exp(-r_0^2 k^2 / 4)] \\
&\quad + \delta_D \varepsilon' L_{ad}^2 k^2 v_0 (1 - v_0) \exp(-r_0^2 k^2 / 4), \\
\mathcal{J}_{22}(k) &= \mathcal{J}_{22}^0 - \delta_D L_{ad}^2 k^2. \tag{6.9}
\end{aligned}$$

Die Eigenwerte γ_k^\pm von $\mathcal{J}(k)$ lassen sich aus der allgemeinen Formel für 2×2 -Matrizen berechnen

$$\gamma_k^\pm = \frac{\text{tr}[\mathcal{J}(k)]}{2} \pm \sqrt{\frac{\text{tr}^2[\mathcal{J}(k)]}{4} - \det[\mathcal{J}(k)]}, \tag{6.10}$$

wobei $\text{tr}[\mathcal{J}(k)]$ und $\det[\mathcal{J}(k)]$ die Spur bzw. die Determinante von $\mathcal{J}(k)$ bezeichnen. Die Eigenwerte sind entweder beide reell oder beide komplex. Instabilitäten entsprechen Parameterwerten, für die die erste instabile Mode k_w die Bedingungen $\text{Re}(\gamma_{k_w}) = 0$ und $d\text{Re}(\gamma_k)/dk^2(k_w) = 0$ erfüllt. Im Fall reeller Eigenwerte ergibt sich wieder eine Turing-artige Bifurkation aus der stationäre inhomogene Muster folgen, wie sie bereits in Kapitel 5 untersucht wurden. In der hier vorliegenden Situation können die Eigenwerte am Bifurkationspunkt jedoch auch komplex sein. Für endliche r_0 läßt sich die Dispersionsrelation, d.h., γ_k^\pm als Funktion von k , nur numerisch berechnen. Abbildung 6.1 zeigt das Spektrum des größten Realteils und des Imaginärteils der Eigenwerte γ_k für eine typische Situation kurz nach dem Passieren der Instabilität. Man erkennt, daß im Gegensatz zur gewöhnlichen Turing-artigen Bifurkation die instabilste Mode mit einer endlichen Frequenz oszilliert. Dies ist kennzeichnend für eine

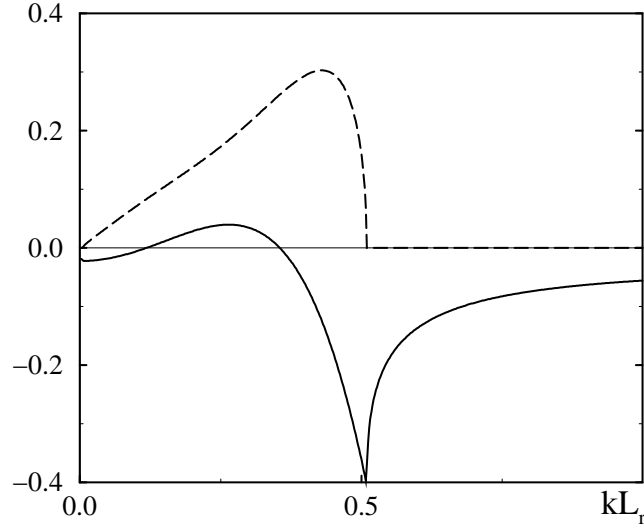


Abb. 6.1: Dispersionsrelation für $\varepsilon = 5$, $\varepsilon' = 3$, $\beta = 3$, $\kappa = 1$, $\alpha = 0.01$ und $r_0 = 0.01 L_r$. Die durchgezogene Linie zeigt $\text{Re}(\gamma_k)$ und die gestrichelte Linie den Imaginärteil von γ_k als Funktionen der dimensionslosen Wellenzahl kL_r .

Wellenbifurkation. Im folgenden betrachten wir zunächst der Einfachheit halber den Grenzfall, in dem V -Teilchen die Oberfläche nur über eine Reaktion mit einem U -Partikel verlassen können, d.h., weder desorbieren noch sich auf der Oberfläche bewegen können ($\psi = \delta_D = 0$).

Sind die Eigenwerte mit dem größten Realteil komplex, so gilt für die erste instabile Mode $\text{Re}[\gamma(k_w)] = \text{tr}[\mathcal{J}(k_w)]/2$ bzw. an der Wellenbifurkation $\text{tr}[\mathcal{J}(k_w)] = 0$ und $d\text{tr}[\mathcal{J}(k)]/dk^2(k_w) = 0$. Letztere Bedingung läßt sich nach $\exp[-r_0^2 k_w^2/4]$ auflösen und in $\text{tr}[\mathcal{J}(k_w)] = 0$ einsetzen, so daß sich ein quadratisches Polynom für das Quadrat der Wellenzahl der ersten instabilen Mode k_w^2 ergibt. Man erhält

$$L_{ad}^2 k_w^2 = -\frac{1}{u_0} - \kappa(\beta + u_0) + \frac{\kappa}{2} \left(\frac{v_0}{1 - u_0} + \beta + u_0 \right) \times \left(1 + \sqrt{1 + \frac{16(1 - u_0)}{\rho_0^2[\beta + v_0 + (1 - \beta)u_0 - u_0^2]}} \right), \quad (6.11)$$

wobei $\rho_0 = r_0/L_r$ den dimensionslosen Wechselwirkungsradius bezeichnet; $L_r = \sqrt{D_u/k_r}$ ist die charakteristische Diffusionslänge bezüglich der Reaktion.

Um ein qualitatives Bild der hier betrachteten Instabilität zu gewinnen, ist es hilfreich, zunächst den Grenzfall $\rho_0 \rightarrow 0$ zu betrachten. Für $\rho_0 = 0$ gilt

$\text{tr}[\mathcal{J}(k)] = \text{tr}[\mathcal{J}^0] - k^2 D_{eff}(u_0)$ und $\det[\mathcal{J}(k)] = \det[\mathcal{J}^0] - k^2 [D_{eff}(u_0) \mathcal{J}_{22}^0 + \varepsilon' u_0 (1 - u_0) \mathcal{J}_{21}^0]$. Dies bedeutet, daß die homogene Phase nur instabil bezüglich kurzweiliger Fluktuationen werden kann, wenn die Bedingung $D_{eff}(u_0) < 0$ erfüllt. Dies ist nur für $\varepsilon > 4$ möglich, d.h., wenn die attraktive Wechselwirkung zwischen adsorbierten U -Teilchen im Vergleich zur thermischen Energie $k_B T$ so groß ist, daß das reine U -Adsorbat in Abwesenheit von V -Teilchen einen Phasenübergang zeigt. Für endliche $\rho_0 \ll 1$ ist der Übergang folglich durch die Bedingung $D_{eff}(u_0) = O(\rho_0)$ bestimmt, d.h., es gilt $u_0 = u_D + O(\rho_0)$, wobei $u_D \equiv (1 \pm \sqrt{1 - 4/\varepsilon})/2$ und u_0 gleichzeitig Gleichung (6.5) erfüllt. Daß dieser Übergang einer Welleninstabilität der homogenen Phase entspricht, ergibt sich daraus, daß dann für $\psi = 0$ und große k $\det[\mathbf{J}(k)] > 0$ gilt. Es sei bemerkt, daß für endliche ψ im Limes $\rho_0 \rightarrow 0$ die Determinante am Übergang nur dann positiv ist, wenn ε' einen kritischen Wert überschreitet. Abbildung 6.2 zeigt das Bifurkationsdiagramm in der Parameterebene (α, ε) im Grenzfall $\rho_0 = 0$ für verschiedene Werte der reskalierten Ratenkonstante der Reaktion $\kappa = k_r/k_{ad}^u \rho_u$. In Abwesenheit der Vernichtungsreaktion ($\kappa = 0$) ist die homogene Phase immer stabil bezüglich inhomogener Störungen [Abb. 6.2 (a)]. Ähnlich zum einkomponentigen reaktiven Modell (vgl. Abb. 5.2) wird bei Erhöhung von κ die Kusppe des bistabilen Bereichs zu höheren Werten von ε und niedrigeren Werten von α hin verschoben. Für kleine κ entwickelt sich die Region, in der der homogene stationäre Zustand instabil bezüglich inhomogener Störungen ist, zuerst um diese Kusppe herum [Abb. 6.2 (b)]. Nach Überschreiten eines kritischen Schwellwertes [Abb. 6.2 (c)] füllt die instabile Region schließlich einen großen Teil der Ebene (α, ε) aus [Abb. 6.2 (d)].

Im Grenzfall sehr kleiner Wechselwirkungsradien läßt sich die Wellenzahl der instabilsten Störungsmode am Bifurkationspunkt entwickeln als $L_r k_w = \sqrt{\varphi_w/\rho_0} [1 + O(\rho_0)]$, wobei $\varphi_w = 2 [v_D/(1 - u_D) + \beta + u_D]^{1/2}$ mit $v_D = \beta/(\beta + u_D)$. Die Wellenlänge an der Bifurkation λ_w läßt sich somit in erster Näherung wie folgt ausdrücken

$$\lambda_w = 2^{1/2} \pi [v_D/(1 - u_D) + \beta + u_D]^{-1/4} (r_0 L_r)^{1/2}. \quad (6.12)$$

Im Gegensatz zur klassischen Wellenbifurkation, wie sie von Turing für dreikomponentige Reaktions-Diffusions-Systeme beschrieben wurde und in der die Wellenlänge der ersten instabilen Mode an der Instabilität als Kombination der kinetischen Diffusionslängen gegeben ist, ist hier die Wellenlänge der ersten instabilen Mode durch eine Kombination der Diffusionslänge (einer kinetischen Größe) und des Wechselwirkungsradius (einer energetischen Größe) gegeben. Im hier vorliegenden Fall basiert die Wellenbifurkation auf der Konkurrenz von zwei (kurzreichweitigen) attraktiven Wechselwirkungen und der Reaktions-Diffusions-Kinetik der Adsorbate.

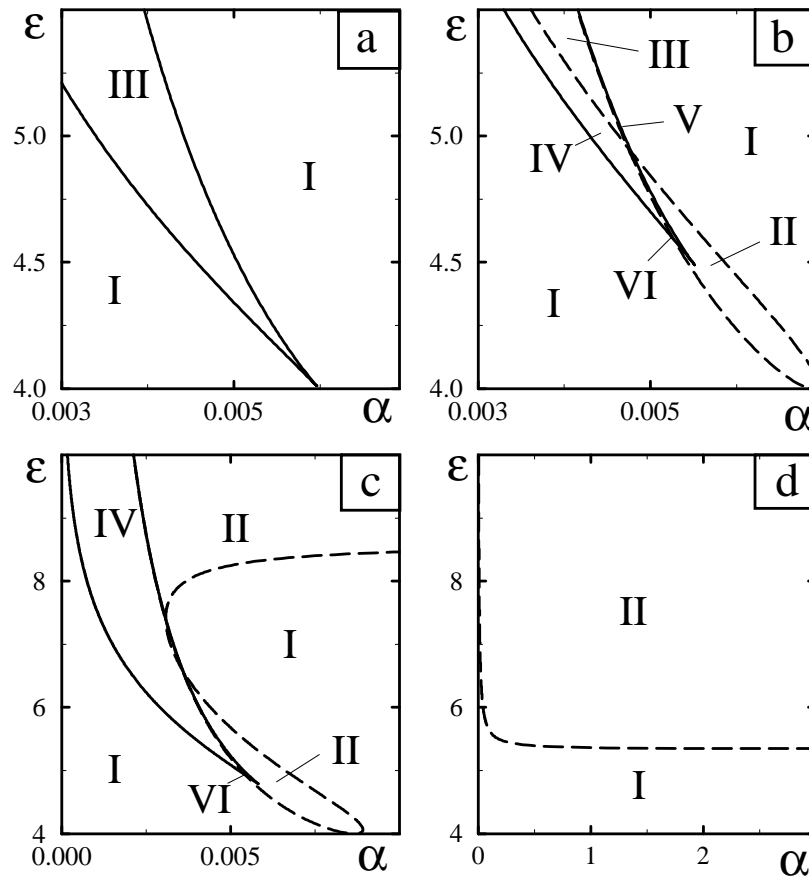


Abb. 6.2: Bifurkationsdiagramme in der Parameterebene (α, ε) für $\varepsilon' = 3$ und ein konstantes Verhältnis $\beta/\kappa = 3$ und $\kappa = 0$ (a), $\kappa = 0.1$ (b), $\kappa = 0.162$ (c), $\kappa = 4$ (d). Innerhalb der Kuspensregion (durchgezogene Kurve) existieren zwei homogene Zustände. Die gestrichelte Linie entspricht der Wellenbifurkation im Limes $\rho_0 \rightarrow 0$. In den markierten Bereichen hat das System eine homogene Phase (I), eine Sorte laufender Wellen (II), zwei homogene Phasen (III), eine homogene Phase niedriger Bedeckung und eine Sorte laufender Wellen (IV), eine homogene Phase hoher Bedeckung und eine Sorte laufender Wellen (V) und zwei verschiedene Sorten laufender Wellen (VI).

Abbildung 6.3 zeigt die Abhängigkeit der in der Näherung (6.12) berechneten dimensionslosen Wellenlänge an der Instabilität $\lambda_w (r_0 L_r)^{-1/2}$ von den dimensionslosen Parametern. Je nach Wahl der anderen Parameter kann sie mit steigendem ε entweder ansteigen [Abb. 6.3 (a)] oder abfallen [Abb. 6.3 (b)]. Abbildung 6.3 (c) zeigt die typische Abhängigkeit von der dimensionslosen Ratenkonstante κ für die Reaktion: Ist sie klein genug, so liegt $\lambda_w (r_0 L_r)^{-1/2}$ bei einem endlichen konstanten Wert. Bei Annäherung an einen kritischen Schwellwert κ_c wird schließlich die Kuspensregion erreicht, d.h.,

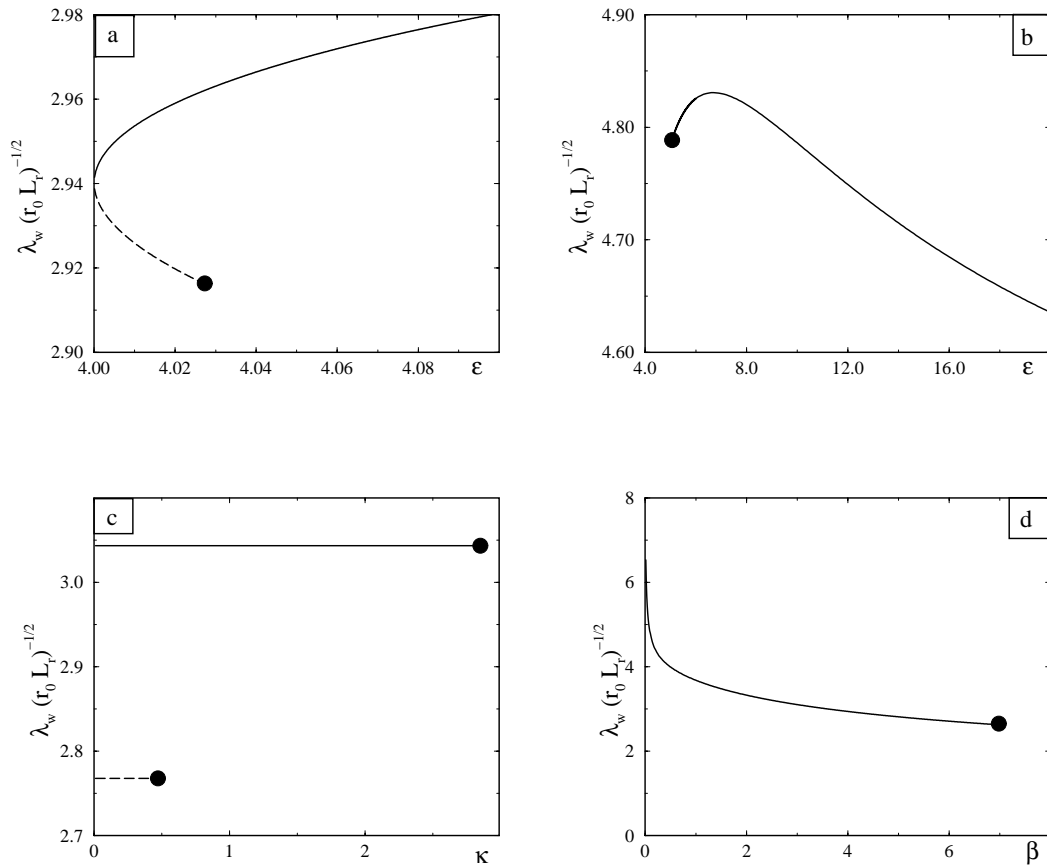


Abb. 6.3: Reskalierte Wellenlänge am Punkt der Wellenbifurkation $\lambda_w(L_r r_0)^{-1/2}$ gemäß der Näherung (6.12) in Abhängigkeit von den dimensionslosen Parametern; (a) und (b) zeigen sie als Funktion von ε für $\beta = 3$ und $\kappa = 1$ (a), und $\beta = 0.1$ und $\kappa = 10$ (b); in (c) ist ihre Abhängigkeit von κ für $\varepsilon = 5$ und $\beta = 3$ dargestellt; (d) zeigt die Abhängigkeit der kritischen Wellenlänge vom Parameter β für $\kappa = 8$ und $\varepsilon = 10$. Die dunklen Punkte markieren die Endpunkte der Instabilität im Parameterraum, die gestrichelten Linien entsprechen den Werten an der Instabilität der dichten homogenen Phase.

für $\kappa > \kappa_c$ ist die homogene Phase immer stabil [vgl. Abb. 6.2 (d)]. Ein ähnliches Verhalten läßt sich im Verlauf von $\lambda_w(r_0 L_r)^{-1/2}$ als Funktion des dimensionslosen Parameters $\beta = k_{ad}^v p_v / k_r$ beobachten. Zunächst sinkt sie für steigendes β , bis sie bei Erreichen eines kritischen Wertes verschwindet.

Ähnlich der in Kapitel 5 untersuchten Turing-artigen Instabilität verschwindet die Wellenbifurkation, wenn der Radius der attraktiven Paarwechselwirkungen zwischen adsorbierten Teilchen zu groß wird. Wiederum gibt es abhängig vom dimensionslosen Wechselwirkungsparameter zwei verschiedene Szenarien

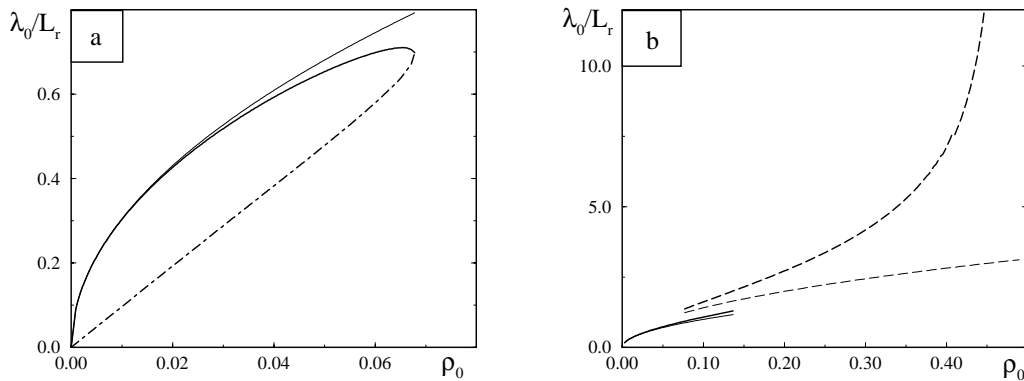


Abb. 6.4: Abhängigkeit der dimensionslosen Wellenlänge λ_w/L_r , bzw. λ_t/L_r am Punkt der Instabilität vom dimensionslosen Wechselwirkungsradius $\rho_0 = r_0/L_r$ für $\beta = \varepsilon' = 3$, $\kappa = 1$ und $\varepsilon = 5$ (a), bzw. $\varepsilon = 9$ (b). In (a) ist die Situation unterhalb der Kuspse des bistabilen Bereichs gezeigt. Die dicken Linien bezeichnen die Werte von λ_w/L_r aus Gl. (6.11) an den beiden Grenzen des instabilen Bereichs; die gestrichelte Linie entspricht dabei der bei höheren Werten von α liegenden Wellenbifurkation. Die dünne Linie stellt den Wert von λ_w/L_r gemäß der Näherung (6.12) dar. In (b) liegt ε oberhalb der Kuspse des bistabilen Bereichs. Die dicken Linien zeigen die Werte von λ_w/L_r (durchgezogene Linie) und λ_t/L_r (gestrichelte Linie) aus den Gl. (6.11) und (6.13) an der Instabilität der dünn besetzten homogenen Phase. Die dünnen Linien entsprechen den jeweiligen Näherungen (6.12) und (6.14).

für das Verschwinden der Instabilität. Unterhalb der Kuspse des multistabilen Bereichs gibt es nur einen stationären homogenen Zustand, der in der Parameterebene (α, ε) für festes ε zwischen zwei Grenzen bezüglich modulierter Störungen instabil wird, wenn der Wechselwirkungsradius hinreichend klein ist. Die Abhängigkeit der kritischen Wellenlängen am Punkt der Wellenbifurkation vom dimensionslosen Wechselwirkungsradius $\rho_0 = r_0/L_r$ gemäß Gleichung (6.11) ist in Abb. 6.4 (a) für $\varepsilon = 5$ durch die dicken Linien dargestellt. Wiederum verschmelzen bei Annäherung an einen kritischen Wert ρ'_c die beiden Stabilitätsgrenzen der homogenen Phase. An diesem Punkt nehmen die kritischen Wellenlängen einen gemeinsamen endlichen Wert an. Für größere Wechselwirkungsradien ist die Instabilität abwesend.

Anders verhält es sich oberhalb der Kuspse des bistabilen Bereichs der homogenen Phase. In der Parameterebene (α, ε) (siehe auch Abb. 6.2) ist der instabile Bereich einer der beiden koexistierenden homogenen Phasen für festes ε dann durch eine Stabilitätsgrenze und die Existenzgrenze der homogenen Phase begrenzt. Die dicken Linien in Abb. 6.4 (b) zeigen die Abhängigkeit der kritischen Wellenlänge an der Stabilitätsgrenze für die dünn besetzte Phase vom dimensionslosen Wechselwirkungsradius ρ_0 gemäß Gleichung (6.11), die

dünnen Linien entsprechen der Näherung (6.12). Für kleine ρ_0 handelt es sich bei der Instabilität um eine Wellenbifurkation [durchgezogene Linie in Abb. 6.4 (b)]. Diese Bifurkation verschwindet bei einem endlichen Wert der kritischen Wellenlänge, wenn der Wechselwirkungsradius zu groß wird.

Eine genauere Analyse der Linearisierung (6.7) ergibt jedoch, daß für hinreichend große Wechselwirkungsradien neben der bisher in diesem Kapitel untersuchten Hopf-Bifurkation für modulierte Störungen auch eine Heugabel-Bifurkation des Turing-Typs auftritt. Formal entspricht sie der im vorangegangenen Kapitel untersuchten Instabilität. Tatsächlich reduziert sich das hier untersuchte Zweivariablenmodell (6.1) im Grenzfall $\beta \rightarrow \infty$ und $\varepsilon' \rightarrow 0$ auf das in Kapitel 5 ausführlich analysierte Einvariablenmodell (5.1). In der Linearisierung (6.7) tritt die Turing-artige Bifurkation auf, wenn die Determinante der Jakobi-Matrix hinreichend klein bzw. negativ wird, so daß die Eigenwerte γ_k aus Gl. (6.10) für die erste instabile Mode am Punkt der Instabilität der homogenen Phase reell sind. Die charakteristische Wellenzahl der instabilsten Mode am Bifurkationspunkt ist gegeben als

$$L_{ad}^2 k_t^2 = -\frac{1}{u_0} - \frac{\kappa}{\beta} u_0 v_0^2 + \frac{\kappa}{2} \left(\frac{v_0}{1-u_0} - \frac{u_0 v_0^2}{\beta} \right) \times \left(1 + \sqrt{1 + \frac{16(1-u_0)}{\rho_0^2 [v_0 - (1-u_0)u_0 v_0^2 / \beta]}} \right). \quad (6.13)$$

Wie zu erwarten, konvergiert dieser Ausdruck im Grenzfall $\beta \rightarrow \infty$ und $\varepsilon' \rightarrow 0$ gegen die Gl. (5.7) aus Kapitel 5, wenn man berücksichtigt, daß $\kappa = L_{ad}^2 / L_r^2$. Es sei noch bemerkt, daß oberhalb der Kuppe des bistabilen Bereichs wie im in Kapitel 5 untersuchten Modell die Turing-artige Bifurkation verschwindet und die kritische Wellenlänge divergiert, wenn der Wechselwirkungsradius einen kritischen Wert erreicht.

Betrachtet man hingegen den Grenzfall $\rho_0 \rightarrow 0$ für endliche Werte von β und ε' , so ergibt sich analog zu den Näherungen (5.9) und (6.12)

$$\lambda_t = 2^{1/2} \pi \left[v_D / (1 - u_D) - \frac{u_D v_D^2}{\beta} \right]^{-1/4} (r_0 L_r)^{1/2}. \quad (6.14)$$

Für $\beta \rightarrow \infty$ ergibt sich die Näherung (5.9) aus Kapitel 5. Man beachte ferner, daß die Wellenlängen für unter Umständen gleichzeitig auftretende Turing- und Wellenbifurkationen im allgemeinen verschieden sind.

6.3.3 Bifurkationsdiagramme

Das ε' -abhängige Szenario des Übergangs von einer Wellenbifurkation hin zu einer Turing-artigen Instabilität läßt sich analytisch sehr einfach im Grenzfall $\rho_0 \ll 1$ untersuchen. In der Parameterebene (α, ε') findet man für festes ε , daß die Wellenbifurkation nur oberhalb eines kritischen Wertes $\varepsilon'_{crit,w}$ existiert. Außerdem findet man unterhalb eines zweiten Schwellwerts $\varepsilon'_{crit,t} > \varepsilon'_{crit,w}$ eine Turing-artige Instabilität. Ferner gibt es einen weiteren kritischen Wert ε'_{t-w} , für den beide Instabilitäten der homogenen Phase gleichzeitig eintreten. Oberhalb von ε'_{t-w} wird der stationäre homogene Zustand zuerst instabil bezüglich oszillierender Modulationen. Unterhalb dieses Schwellwerts tritt zuerst die Turing-artige Bifurkation auf. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 6.5 für $\varepsilon = 5$ dargestellt: Im Grenzfall $\rho_0 \rightarrow 0$ wird die homogene Phase immer in einer

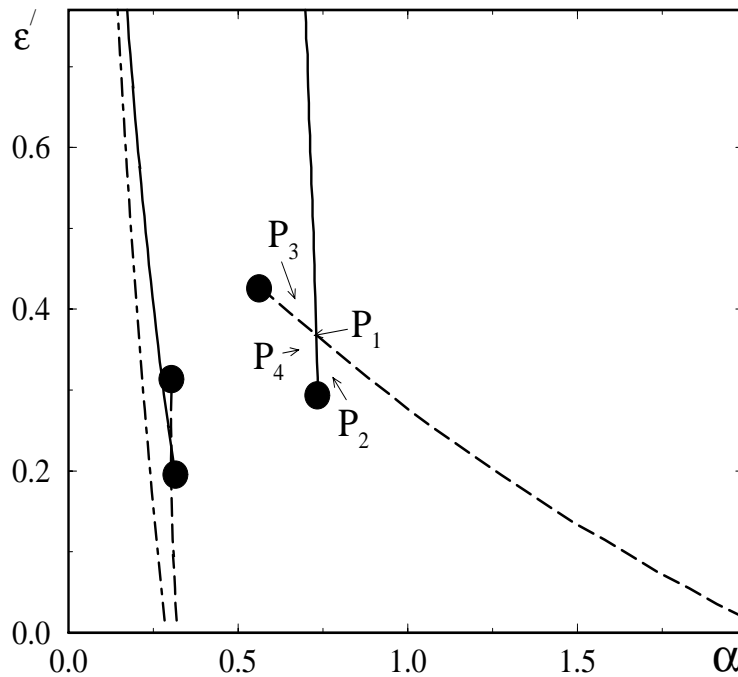


Abb. 6.5: Bifurkationsdiagramme in der Ebene (α, ε') für $\beta = 3$, $\kappa = 1$ und $\varepsilon = 4.2$. Die strichpunktiierte Linie bezeichnet die Wellenbifurkation im Limes $\rho_0 \rightarrow 0$ (in diesem Grenzfall ist die homogene Phase rechts von der strichpunktiierten Linie instabil). Für $r_0 = 0.025(D/k_{des}^u)^{1/2}$ entspricht die gestrichelte Linie einer Turing-artigen Bifurkation, die durchgezogene einer Wellenbifurkation der homogenen Phase. Letztere ist instabil in dem durch diese Linien begrenzten Bereich.

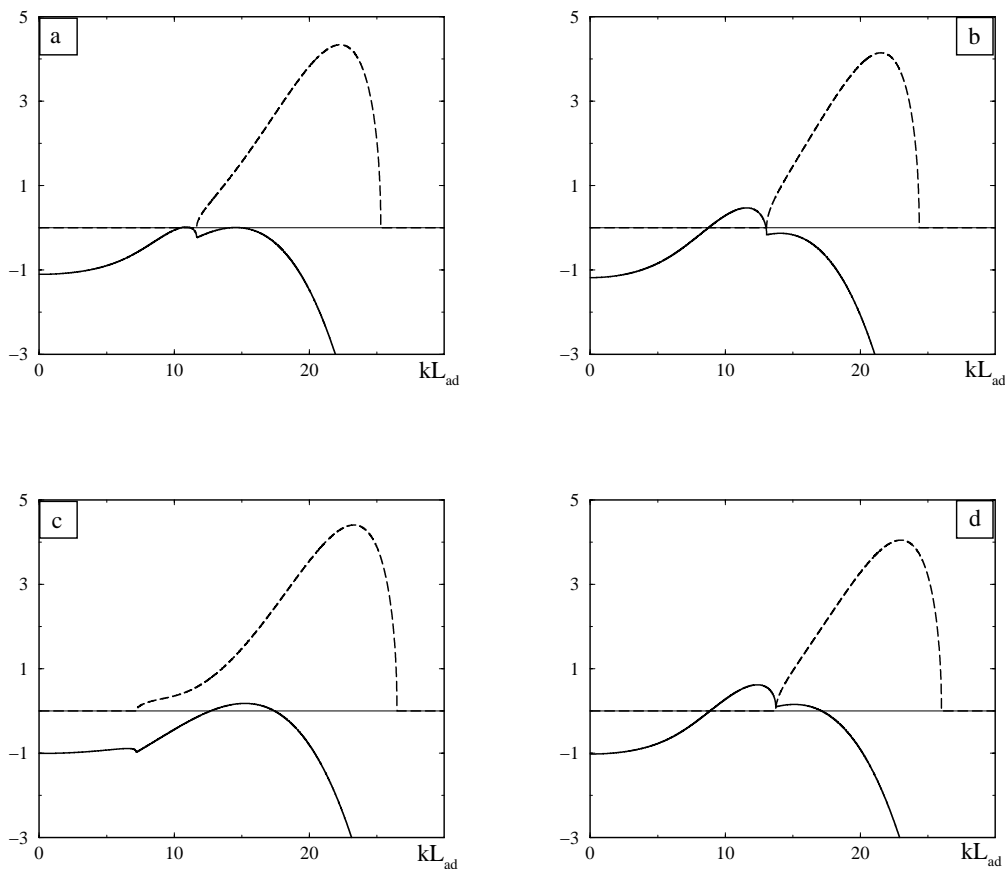


Abb. 6.6: Dispersionsrelationen an den Punkten P_1 bis P_4 der vorhergehenden Abbildung für $\beta = 3$, $\kappa = 1$, $\varepsilon = 4.2$ und $r_0 = 0.025(D/k_{des}^u)^{1/2}$. P_1 entspricht $\alpha = 0.73$ und $\varepsilon' = 0.368$, P_2 entspricht $\alpha = 0.78$ und $\varepsilon' = 0.315$, P_3 entspricht $\alpha = 0.667$ und $\varepsilon' = 0.415$, und P_4 $\alpha = 0.679$ und $\varepsilon' = 0.346$. Die durchgezogene Linie zeigt den größeren Realteil der Eigenwerte γ_k , die gestrichelte Linie ihren Imaginärteil.

Wellenbifurkation instabil. Für endliche Werte des Wechselwirkungsradius findet man bei hinreichend kleinen Werten von ε' eine Turing-artige Instabilität (gestrichelte Linie). Für große Werte von ε' findet man nur noch die Wellenbifurkation (durchgezogene Linie). Abbildung 6.6 zeigt die Dispersionsrelationen an den Punkten P_1 bis P_4 in Abb. 6.5 (a)-(d). In (a) ist die Situation der Kodimension Zwei gezeigt, bei der gerade sowohl Wellen- als auch Turing-artige Bifurkation auftreten. Es läßt sich zeigen, daß in diesem Fall die Wellenlänge der ersten instabilen Mode an der Turing-artigen Bifurkation immer größer ist als die kritische Wellenlänge an der Wellenbifurkation [vgl. Abb. 6.4 (b)]. In in Abb. 6.6 (b) gezeigten Fall sind nur stationäre Moden instabil, in (c) nur oszillatorische. Abbildung 6.6 (d) zeigt den Fall, in dem beide Typen von Moden

instabil sein können.

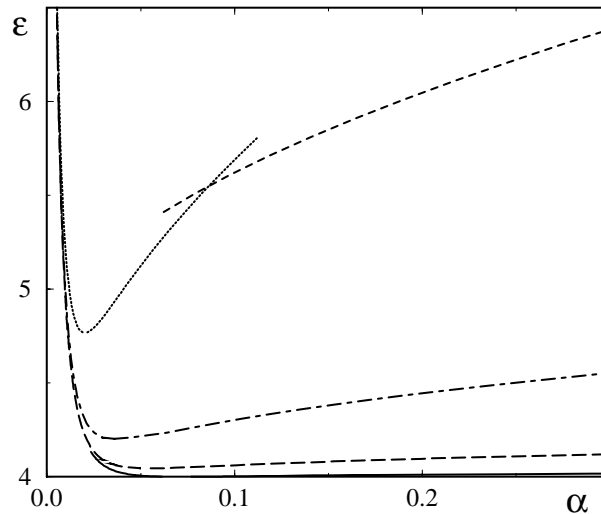


Abb. 6.7: Bifurkationsdiagramme in der Ebene (α, ε) für $\beta = \varepsilon' = 3$, $\kappa = 1$ und verschiedene Werte des Wechselwirkungsradius r_0 . Die durchgezogene Linie zeigt die Wellenbifurkation im Limes $r_0 \rightarrow 0$ (vgl. Abb. 6.2), für $r_0 = 0.02(D/k_{des}^u)^{1/2}$ ist diese Instabilität durch die weit gestrichelte Linie dargestellt, für $r_0 = 0.1(D/k_{des}^u)^{1/2}$ durch die strichpunktierte Linie und für $r_0 = 0.5(D/k_{des}^u)^{1/2}$ durch die gepunktete Linie. Die eng gestrichelte Linie entspricht einer Turing-artigen Bifurkation für $r_0 = 0.5(D/k_{des}^u)^{1/2}$.

Abbildung 6.7 zeigt das Übergangsszenario aus einer anderen Perspektive: Im dargestellten Bifurkationsdiagramm in der Parameterebene (α, ε) sind Instabilitäten der homogenen Phase für verschiedene Werte des Wechselwirkungsradius r_0 abgebildet. Für hinreichend kleine Wechselwirkungsradien (siehe durchgezogene Linie für $r_0 \rightarrow 0$, weit gestrichelte Linie für $r_0 = 0.02(D/k_{des}^u)^{1/2}$ und strichpunktierte Linie für $r_0 = 0.1(D/k_{des}^u)^{1/2}$) wird die homogene Phase immer über eine Wellenbifurkation instabil. Der instabile Bereich verschiebt sich bei Erhöhung von r_0 zu höheren Werten von ε hin, in α -Richtung zieht er sich zusammen. Für hinreichend große r_0 kann die homogene Phase auch über eine Turing-artige Bifurkation instabil werden. Diese ist für $r_0 = 0.5(D/k_{des}^u)^{1/2}$ als eng gestrichelte Linie dargestellt, die gepunktete Linie entspricht der Wellenbifurkation für denselben Wert von r_0 . Während an der linken Seite des instabilen Bereichs die homogene Phase durch eine Wellenbifurkation instabil wird, unterläuft sie bei vergleichsweise hohen Werten von α eine Turing-artige Instabilität.

Die kritischen Werte von ε' können für $\rho_0 \ll 1$ leicht aus den Bedingungen

für das Auftreten der jeweiligen Bifurkationen errechnet werden. In niedrigster Ordnung von ρ_0 gilt am Punkt der Wellenbifurkation $\text{tr}[\mathbf{J}(k_w)] = O(\rho_0)$, was wie folgt ausgedrückt werden kann

$$D_{eff}(u_0) = -\varphi_w \rho_0 / 2 + O(\rho_0^2), \quad (6.15)$$

mit $\varphi_w = 2 [v_D / (1 - u_D) + \beta + u_D]^{1/2}$. An der Wellenbifurkation muß außerdem $\det[\mathbf{J}(k_w)] > 0$ erfüllt sein. Sie hört auf zu existieren, wenn für die Determinante der Jakobi-Matrix aus Gl. (6.9) $\det[\mathbf{J}(k_w)] = O(\rho_0)$ gilt. Dies führt auf den folgenden Ausdruck für $\varepsilon'_{crit,w}$ in niedrigster Ordnung von ρ_0

$$\varepsilon'_{crit,w} = \varepsilon (\beta^2 v_D^{-3} + u_D) (k_w L_r)^{-2}, \quad (6.16)$$

wobei $k_w = 2\pi/\lambda_w$ mit λ_w aus Gl. (6.12). Die Turing-artige Bifurkation ist für $\rho_0 \ll 1$ durch die Bedingungen $\det[\mathbf{J}(k_t)] = O(\rho_0)$ und $d\det[\mathbf{J}(k_t)]/dk^2 = O(\rho_0^2)$ bestimmt. Außerdem muß die Spur von $\mathbf{J}(k_t)$ negativ sein. Die Turing-Bifurkation verschwindet, wenn $\text{tr}[\mathbf{J}(k_t)] = O(\rho_0)$. Dies ergibt für $\varepsilon'_{crit,t}$ in niedrigster Ordnung von ρ_0

$$\varepsilon'_{crit,t} = \varepsilon (\beta^2 v_D^{-3} + u_D) (k_t L_r)^{-2}, \quad (6.17)$$

mit $k_t = 2\pi/\lambda_t$ und λ_t aus der Näherung (6.14).

In der Parameterebene (α, ε') liegt zwischen $\varepsilon'_{crit,t}$ und $\varepsilon'_{crit,w}$ ein Bereich, in dem sowohl die Wellenbifurkation als auch die Turing-artige Instabilität der homogenen Phase auftreten. Beim kritischen Wert ε'_{t-w} treten beide Instabilitäten der homogenen Phase gleichzeitig auf. Er errechnet sich aus der gleichzeitigen Erfüllung der Bedingungen $\text{tr}[\mathbf{J}(k_w)] = O(\rho_0)$, $d\text{tr}[\mathbf{J}(k_w)]/dk^2 = O(\rho_0^2)$, $\det[\mathbf{J}(k_t)] = O(\rho_0)$ und $d\det[\mathbf{J}(k_t)]/dk^2 = O(\rho_0^2)$. In niedrigster Ordnung von ρ_0 gilt

$$\varepsilon'_{t-w} = 2\varepsilon (\beta^2 v_D^{-3} + u_D) L_r^{-2} (k_w^2 + k_t^2)^{-1}. \quad (6.18)$$

Es sei bemerkt, daß im Grenzfall $\rho_0 \ll 1$ immer $\varepsilon'_{crit,w} < \varepsilon'_{t-w} < \varepsilon'_{crit,t}$ gilt.

Abbildung 6.8 zeigt die Abhängigkeit der kritischen Werte von ε'/ρ_0 im Limes $\rho_0 \ll 1$ von den übrigen Systemparametern gemäß den Gleichungen (6.16)-(6.18). Der Endpunkt der Turing-Bifurkation $\varepsilon'_{crit,t}$ ist durch die strichpunktierte Linie dargestellt, ε'_{t-w} durch die gestrichelte Linie und $\varepsilon'_{crit,w}$ durch die

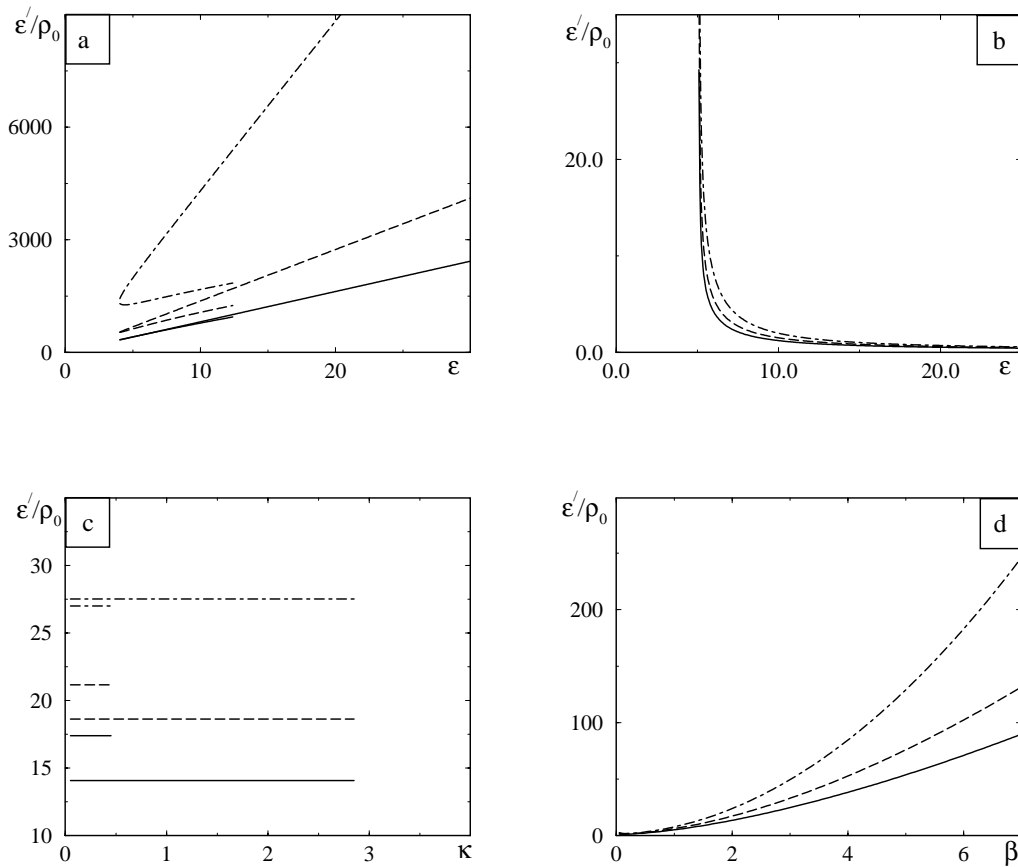


Abb. 6.8: Abhängigkeit der kritischen Werte von ε'/ρ_0 im Limes $\rho_0 \ll 1$ von den übrigen Systemparametern gemäß den Gl. (6.16)-(6.18). Der Endpunkt der Turing-Bifurkation $\varepsilon'_{crit,t}$ ist durch die strichpunktierte Linie dargestellt, ε'_{t-w} durch die gestrichelte Linie und $\varepsilon'_{crit,w}$ durch die durchgezogene Linie; (a) und (b) zeigen die Abhängigkeit von ε für $\kappa = 0.1$ und $\beta = 30$ bzw. $\kappa = 10$ und $\beta = 0.1$; (c) zeigt den typischen Verlauf mit κ für $\varepsilon = 5$ und $\beta = 3$; in (d) ist die Abhängigkeit der kritischen Werte von ε'/ρ_0 von β für $\kappa = 8$ und $\varepsilon = 10$ dargestellt.

durchgezogene Linie. In Abb. 6.8 (a) ist ihre typische Abhängigkeit von ε für relativ kleine Reaktionsraten dargestellt ($\kappa = 0.1$, $\beta = 30$). Der untere Zweig entspricht jeweils der Instabilität bei höheren Bedeckungen der homogenen Phase, der obere der Wellenbifurkation einer vergleichsweise dünn bedeckten homogenen Phase. Die kritischen Werte von ε' steigen mit ε an. Im Vergleich dazu sinken diese kritischen Werte mit steigendem ε für den in (b) gezeigten Fall vergleichsweise hoher Reaktionsraten ($\kappa = 10$, $\beta = 0.1$). Abbildung 6.8 (c) zeigt, daß die kritischen Werte nicht von der dimensionslosen Ratenkonstante $\kappa = k_r/k_{ad}^u p_u$ abhängen. Bei Erreichen kritischer Werte von κ verschwindet die

Wellenbifurkation. Ferner zeigt Abb. 6.8 (d), daß die kritischen Schwellwerte von ε' bei Erhöhung von β ansteigen.

Zusammenfassend läßt sich zunächst schließen, daß im Zweivariablenmodell (6.1) eine Wellenbifurkation auftritt, wenn der Wechselwirkungsradius im Vergleich zur charakteristischen Diffusionslänge der Reaktion hinreichend klein ist, bzw. wenn die Stärke der Wechselwirkung zwischen verschiedenen Teilchen ε' einen kritischen Wert überschreitet. Für zu kleine Werte von ε' verschwindet diese Bifurkation; die homogene Phase kann jedoch über eine Turing-artige Bifurkation instabil werden. Das entsprechende Übergangsszenario wurde diskutiert. Außerdem wurde gezeigt, daß die charakteristischen Wellenlängen der an der Wellenbifurkation entstehenden Muster wesentlich kleiner als die Diffusionslänge der Reaktion werden können, wie es schon für die im vorangegangenen Kapitel analysierten Mikrostrukturen der Fall war. Im folgenden Abschnitt werden wir mittels einer schwach nichtlinearen Analyse eingehender untersuchen, welche Muster in der Nähe der Wellenbifurkation zu erwarten sind.

6.4 Schwach nichtlineare Analyse

In diesem Abschnitt werden die Koeffizienten der schwach nichtlinearen Amplitudengleichungen, die die Musterbildung in der Nähe superkritischer Bifurkationen beschreibt, analytisch berechnet und deren Auswirkungen auf Selektion und Stabilität der entstehenden Strukturen betrachtet. Der folgenden mathematischen Analyse liegt das reskalierte Modell (6.4) im deterministischen Grenzfall mit $\psi = \delta_D = 0$ (Grenzfall sehr stark gebundener V -Teilchen) zugrunde. Der Einfachheit halber werden wir uns im folgenden auf den Grenzfall beschränken, in dem die Teilchen der Spezies U ebenfalls vertikal so stark an die Substratoberfläche gebunden sind, daß der Term in Gl. (6.4), der die thermische Desorption dieser Spezies beschreibt, vernachlässigt werden kann (d.h., $\alpha^{-1} = 0$). Die U -Teilchen können sich jedoch noch entlang der Oberfläche bewegen.

Wie bei unserer Untersuchung der Turing-Instabilität in Kapitel 5.3 wählen wir den dimensionslosen Bifurkationsparameter r_0^2/L_{ad}^2 . Der homogene stationäre Zustand wird instabil bezüglich inhomogener Störungen, wenn der Wechselwirkungsradius den kritischen Wert r_c unterschreitet, der sich als Lösung der Gleichung

$$\text{tr}\mathcal{J}^0 - (k_w L_{ad})^2 \{1 - \varepsilon u_0(1 - u_0) \exp[-r_c^2 k_w^2/4]\} = 0 \quad (6.19)$$

ergibt, wobei

$$(k_w L_{ad})^2 = \text{tr}\mathcal{J}^0/2 \left\{ 1 + \sqrt{1 - 16L_{ad}^2/[\text{tr}\mathcal{J}^0 r_c^2]} \right\}, \quad (6.20)$$

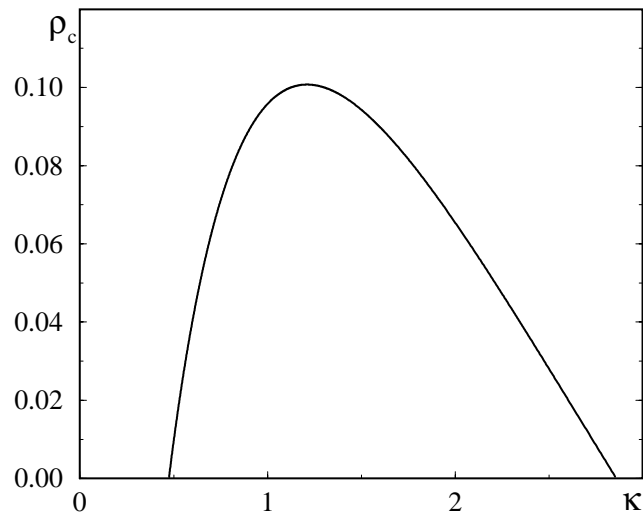


Abb. 6.9: Abhängigkeit des dimensionslosen kritischen Wechselwirkungsradius $\rho_c = r_c/L_r$ von der dimensionslosen Ratenkonstanten $\kappa = k_r/k_{ad}^u p_u$ für $\varepsilon' = \beta = 3$, $\varepsilon = 5$ und $\alpha^{-1} = 0$.

und $\text{tr}\mathcal{J}^0 = -1 - \kappa v_0 - \beta\kappa - \kappa u_0$. Die Abhängigkeit von r_c/L_{ad} von dem Reaktionsparameter $\kappa = k_r/k_{ad}^u p_u$ ist in Abb. 6.9 für den Fall $k_{des}^u = 0$ dargestellt. Wie für stationäre Mikrostrukturen im Fall von Abb. 5.8 entsprechen jedem kritischen Wechselwirkungsradius zwei verschiedene Werte von κ , die die beiden Grenzen des instabilen Bereichs in der Parameterebene (κ, ε) ergeben. Bei Erreichen eines maximalen Wechselwirkungsradius verschwindet die Instabilität (vgl. Abb. 6.4).

Als Entwicklungsparameter für die Amplitude der am Bifurkationspunkt entstehenden räumlich periodischen Muster wählen wir wiederum $\delta = (r_c^2 - r_0^2)^{1/2}/r_c$. Die Bedeckungen $u(\mathbf{r}, t)$ und $v(\mathbf{r}, t)$ können um den stationären homogenen Zustand entwickelt werden

$$\begin{aligned}
 u(\mathbf{r}, t) &= u_0 + \delta u_1 + \delta^2 u_2 + \delta^3 u_3 + \dots, \\
 v(\mathbf{r}, t) &= v_0 + \delta v_1 + \delta^2 v_2 + \delta^3 v_3 + \dots.
 \end{aligned}
 \tag{6.21}$$

In dieser Gleichung sind u_0 und v_0 die Bedeckungen der homogenen Phase; u_1 und v_1 sind durch Linearkombinationen der instabilen Moden bestimmt,

während die Koeffizienten höherer Ordnung nichtlineare Kopplungen dieser Moden berücksichtigen. Für das nichtlokale Wechselwirkungspotential $W(\mathbf{r})$ setzen wir allgemein an:

$$W(\mathbf{r}, t)/k_B T = \left[-\varepsilon u_0 - \varepsilon' v_0 + \delta V_1 + \delta^2 V_2 + \delta^3 V_3 + \dots \right]. \quad (6.22)$$

Um zu vereinfachen, wird die nun folgende schwach nichtlineare Analyse wieder auf quasi-eindimensionale Muster beschränkt (d.h., $m = 1$ kritische Wellenvektoren in 2d, vgl. die Diskussion in Kapitel 5.3). Für die räumliche und die zeitliche Koordinate wird die folgende Hierarchie langsamer Skalen angesetzt

$$\begin{aligned} X_1 &= \delta x, X_2 = \delta^2 x, \dots, \\ T_1 &= \delta t, T_2 = \delta^2 t, \dots. \end{aligned} \quad (6.23)$$

Entsprechend lassen sich die in Gleichung (6.4) auftretenden Differentialoperatoren entwickeln

$$\begin{aligned} \partial_t &\rightarrow \partial_t + \delta \partial_{T_1} + \delta^2 \partial_{T_2} + \dots, \\ \partial_x &\rightarrow \partial_x + \delta \partial_{X_1} + \delta^2 \partial_{X_2} + \dots. \end{aligned} \quad (6.24)$$

Hierbei ist zu beachten, daß der hier durchgeführten Analyse das dimensionslose Modell (6.4) zugrunde liegt, d.h., die Zeit wird in Einheiten von $(k_{ad}^u p_u)^{-1}$ gemessen und die räumliche Koordinate in Einheiten von $L_{ad} = (D/k_{ad}^u p_u)^{1/2}$.

In linearer Ordnung in δ ergibt sich als Beitrag zur durch Gl. (6.4) beschriebenen Dynamik für den Grenzfall $\psi = \delta_D = a^{-1} = 0$

$$\begin{aligned} \partial_t u_1 &= -(1 + \kappa v_0) u_1 - \kappa u_0 v_1 + \partial_x^2 u_1 + u_0 (1 - u_0) \partial_x^2 V_1, \\ \partial_t v_1 &= -\kappa(\beta + u_0) v_1 - \kappa v_0 u_1. \end{aligned} \quad (6.25)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist als Überlagerung rechtslaufender und linkslaufender Wellen mit komplexen Amplituden $A(T_1, T_2, \dots, X_1, X_2, \dots)$ bzw. $B(T_1, T_2, \dots, X_1, X_2, \dots)$ gegeben. Sie läßt sich allgemein als Linearkombination

der kritischen Moden ansetzen

$$\begin{aligned} (u_1(\mathbf{r}, t), v_1(\mathbf{r}, t))^t &= \{A \exp[i(k_c x - \omega_c t)] \mathbf{e}\mathbf{v}_- + B \exp[i(k_c x + \omega_c t)] \mathbf{e}\mathbf{v}_+\} \\ &+ cc. \end{aligned} \quad (6.26)$$

Hierbei bezeichnet t die Transposition eines Vektors und $\mathbf{e}\mathbf{v}_\pm$ sind das Paar komplexer Eigenvektoren der Linearisierungsmatrix \mathcal{J}^0 [siehe Gl. (6.8)] zu den kritischen Eigenwerten $\pm i\omega_c$ mit $\omega_c^2 = \det \mathcal{J}^0$. Ein solches Paar ist $(\mathbf{e}\mathbf{v}_\pm)^t = (1, P \mp iQ)$ mit $P = -\mathcal{J}_{21}^0 \mathcal{J}_{22}^0 / [(\mathcal{J}_{22}^0)^2 + \omega_c^2]$ und $Q = \mathcal{J}_{21}^0 \omega_c / [(\mathcal{J}_{22}^0)^2 + \omega_c^2]$. Die rechtslaufenden und linkslaufenden Elementarwellen in Gl. (6.26) können sich entweder zu stehenden Wellen ($A = B = A_0(T_2)$) oder in eine Richtung laufenden Wellenzügen ($A = A_0(T_2)$ und $B = 0$ oder $B = B_0(T_2)$ und $A = 0$) überlagern. Welcher von beiden Wellentypen stabil bzw. instabil ist, kann nur durch Berücksichtigung nichtlinearer Kopplungen zwischen den Amplituden A und B entschieden werden. Dazu werden nun sukzessive Beiträge quadratischer und kubischer Ordnung in δ zur Dynamik in Gl. (6.4) berücksichtigt. Dies mündet in die Herleitung der nichtlinearen Amplitudengleichungen für A und B , die man als Lösbarkeitsbedingung in dritter Ordnung in δ (die sogenannte Fredholm-Alternative) erhält [259, 260]. Zunächst betrachten wir eingehender die Entwicklungskoeffizienten V_j aus Gl. (6.22). Diese lassen sich iterativ aus dem folgenden Ausdruck berechnen, den man durch Einsetzen der Entwicklung (6.21) in die Definition von $W(\mathbf{r}, t)$ erhält

$$\begin{aligned} W(\mathbf{r}, t)/k_B T &= -\varepsilon u_0 - \varepsilon_2 v_0 - \sum_{j=1}^{\infty} \delta^j \int_{-\infty}^{\infty} \{\varepsilon v_{r_c}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) u_j(\mathbf{r}', t) \\ &+ \varepsilon' v_{\rho r_c}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) v_j(\mathbf{r}', t)\} d\mathbf{r}', \end{aligned} \quad (6.27)$$

wobei $\rho = r_1/r_0$ und $v_\zeta(r) = \exp(-r^2/\zeta^2)/(\pi\zeta^2)^{d/2}$ im System mit $d = 1, 2$ Dimensionen das auf Eins normierte Paarwechselwirkungspotential bezeichnet. Für den Term erster Ordnung in Gl. (6.22) erhält man durch Entwicklung der langwelligen Anteile in den in Gl. (6.27) auftretenden Integranden

$$V_1(\mathbf{r}, t) = -\varepsilon \exp(-r_c^2 k_c^2/4) u_1 - \varepsilon' \exp(-\rho^2 r_c^2 k_c^2/4) v_1. \quad (6.28)$$

Sammeln der Beiträge zweiter Ordnung in δ zur in Gl. (6.4) beschriebenen Dynamik ergibt das folgende lineare, inhomogene Gleichungssystem für $u_2(x, t)$

und $v_2(x, t)$

$$\begin{aligned}
& \left(\partial_t + 1 + \kappa v_0 - \partial_x^2 \right) u_2 + \kappa u_0 v_2 - c_0(1 - c_0) \partial_x^2 V_2 \\
= & -c_g \{ \partial_{X_1} A \exp[i(k_c x - \omega_c t)] - \partial_{X_1} B \exp[i(k_c x + \omega_c t)] + cc \} \\
& - \partial_{T_1} u_1 - \kappa u_1 v_1 + (1 - 2u_0) \partial_x (u_1 \partial_x V_1), \\
& \kappa v_0 u_2 + (\partial_t + \kappa \beta + \kappa u_0) v_2 \\
= & -c_g \{ (P + iQ) \partial_{X_1} A \exp[i(k_c x - \omega_c t)] \\
& - (P - iQ) \partial_{X_1} B \exp[i(k_c x + \omega_c t)] + cc \} - \partial_{T_1} v_1 - \kappa u_1 v_1, \quad (6.29)
\end{aligned}$$

wobei $c_g = d\omega/dk|_{k_c}$ die Gruppengeschwindigkeit der ebenen Wellen bezeichnet. Da diese Gleichung nur quadratische Nichtlinearitäten in c_1 enthält, ergibt sich der folgende allgemeine Lösungsansatz für die Entwicklungsterme zweiter Ordnung in (6.21):

$$\begin{aligned}
u_2(x, t) &= \phi_0/2 + \phi_{A1} \exp[i(k_c x - \omega_c t)] + \phi_{B1} \exp[i(k_c x + \omega_c t)] \\
&+ \phi_{A2} \exp[2i(k_c x - \omega_c t)] + \phi_{B2} \exp[2i(k_c x + \omega_c t)] \\
&+ \phi_3 \exp[2ik_c x] + \phi_4 \exp[2i\omega_c t] + cc, \\
v_2(x, t) &= \psi_0/2 + \psi_{A1} \exp[i(k_c x - \omega_c t)] + \psi_{B1} \exp[i(k_c x + \omega_c t)] \\
&+ \psi_{A2} \exp[2i(k_c x - \omega_c t)] + \psi_{B2} \exp[2i(k_c x + \omega_c t)] \\
&+ \psi_3 \exp[2ik_c x] + \psi_4 \exp[2i\omega_c t] + cc, \quad (6.30)
\end{aligned}$$

während für den Term zweiter Ordnung in der Entwicklung (6.22) des Wechselwirkungspotentials gilt

$$\begin{aligned}
V_2(x, t) = & -\varepsilon\{\phi_0/2 + \phi_4 \exp[2i\omega_c t] + \exp[-r_c^2 k_c^2/4]\phi_{A1} \exp[i(k_c x - \omega_c t)] \\
& + \exp[-r_c^2 k_c^2/4]\phi_{B1} \exp[i(k_c x + \omega_c t)] \\
& + \exp[-r_c^2 k_c^2](\phi_{A2} \exp[2i(k_c x - \omega_c t)] + \phi_{B2} \exp[2i(k_c x + \omega_c t)]) \\
& + \exp[-r_c^2 k_c^2] \phi_3 \exp[2ik_c x] + cc\} \\
& -\varepsilon'\{\psi_0/2 + \psi_4 \exp[2i\omega_c t] + \exp[-\rho^2 r_c^2 k_c^2/4] \\
& \times \psi_{A1} \exp[i(k_c x - \omega_c t)] \\
& + \exp[-\rho^2 r_c^2 k_c^2/4] \psi_{B1} \exp[i(k_c x + \omega_c t)] \\
& + \exp[-\rho^2 r_c^2 k_c^2] \\
& \times (\psi_{A2} \exp[2i(k_c x - \omega_c t)] + \psi_{B2} \exp[2i(k_c x + \omega_c t)]) \\
& + \exp[-\rho^2 r_c^2 k_c^2] \psi_3 \exp[2ik_c x] + cc\} \\
& -i\varepsilon r_c^2 L_{ad}^{-1} k_c/2 \exp[-r_c^2 k_c^2/4] \partial_{X_1} u_1 \\
& -i\varepsilon' \rho^2 r_c^2 L_{ad}^{-1} k_c/2 \exp[-\rho^2 r_c^2 k_c^2/4] \partial_{X_1} v_1. \tag{6.31}
\end{aligned}$$

Projiziert man nun Gleichung (6.29) auf die ersten Moden der rechts- bzw. linkslaufenden Wellen, d.h., betrachtet man nur Terme proportional zu $\exp[+ik_c x \pm i\omega_c t]$, so erhält man die Lösbarkeitsbedingung (Fredholm-Alternative)

$$\partial_{T_1} A + c_g \partial_{X_1} A = 0,$$

$$\partial_{T_1} B - c_g \partial_{X_1} B = 0, \tag{6.32}$$

so daß man $A = A(\xi, T_2, X_2)$ und $B = B(\eta, T_2, X_2)$ mit den mitbewegten Koordinaten $\xi = c_g T_1 - X_1$ und $\eta = c_g T_1 + X_1$ für die Beschreibung der Dynamik auf Zeitskalen $t = O(\delta^{-2})$ erhält.

Die Koeffizienten ϕ_{A1} , ψ_{A1} , ϕ_{B1} und ψ_{B1} sind beliebig. Für die in der weiter unten betrachteten Lösbarkeitsbedingung kubischer Ordnung relevanten Koeffizienten in (6.30) ergibt sich durch Einsetzen in Gleichung (6.29)

$$\begin{aligned}\phi_0 &= -\frac{2\kappa\beta P}{\beta + u_0 + \beta\kappa\nu_0} (|A|^2 + |B|^2), \\ \psi_0 &= \phi_0/\kappa\beta\end{aligned}\tag{6.33}$$

und

$$\begin{aligned}(\phi_{A2}, \psi_{A2}) &= A^2/\overline{B}^2(\overline{\phi}_{B2}, \overline{\psi}_{B2}) \\ &= -(\mathcal{J}(2k_c) + 2i\omega_c\mathcal{E})^{-1} \\ &\quad \times (H_1 + H_2(P + iQ), -\kappa(P + iQ))^t A^2,\end{aligned}\tag{6.34}$$

wobei wir die Platzhalter $H_1 = 2\varepsilon(1 - 2u_0)k_c^2L_{ad}^2 \exp(-r_c^2k_c^2/4)$ und $H_2 = 2\varepsilon'(1 - 2u_0)k_c^2L_{ad}^2 \exp(-\rho^2r_c^2k_c^2/4) - \kappa$ eingeführt haben; \mathcal{E} bezeichnet die Einheitsmatrix, und $\mathcal{J}(2k_c)$ ist die Linearisierungsmatrix für ebene Wellen mit Wellenzahl $2k_c$, deren Matrixelemente als $\mathcal{J}_{11}(2k_c) = -1 - \kappa\nu_0 + 4k_c^2L_{ad}^2\{\varepsilon u_0(1 - u_0) \exp[-r_c^2k_c^2] - 1\}$, $\mathcal{J}_{12}(2k_c) = -\kappa u_0 + 4\varepsilon' u_0(1 - u_0)k_c^2L_{ad}^2 \exp[-\rho^2r_c^2k_c^2]$, $\mathcal{J}_{21}(2k_c) = \mathcal{J}_{21}^0$ und $\mathcal{J}_{22}(2k_c) = \mathcal{J}_{22}^0$ gegeben sind.

In der Ordnung δ^3 führt Einsetzen des allgemeinen Ansatzes $c_3(x, X_1, X_2, \dots, t, T_1, T_2, \dots)$ in Gleichung (6.27) für das Potential $V_3(x, t)$ auf einen zu Gleichung (5.51) aus Kapitel 5.3 analogen Ausdruck. Betrachtet man ferner die Beiträge dritter Ordnung in δ zur Dynamik (6.4) und projiziert diese auf die ersten Moden, d.h., diejenigen, welche proportional zu $\exp[i(k_c x - \omega_c t)]$ bzw. $\exp[i(k_c x + \omega_c t)]$ sind, so erhält man eine Lösbarkeitsbedingung, die gekoppelten nichtlinearen Differentialgleichungen für die Amplituden A und B entspricht. Die Größenordnung der zuvor eingeführten Gruppengeschwindigkeit c_g bestimmt dabei, ob die Dynamik der Amplituden durch lokale oder nichtlokale komplexe Ginzburg-Landau-Gleichungen beschrieben wird. Wenn $c_g = O(\delta)$ gilt, wird die Dynamik durch gekoppelte partielle Differentialgleichungen beschrieben, wie sie in [255, 257, 189, 258] eingehend untersucht worden sind. Typischerweise ist die Gruppengeschwindigkeit jedoch endlich. Dann müssen die lokalen Ginzburg-Landau-Gleichungen modifiziert werden, wie von E. Knobloch gezeigt wurde [259, 260, 266]. Dann ist die Dynamik von A an das mittlere B -Feld gekoppelt. Man erhält dann die folgende

Integro-Differentialgleichung

$$\begin{aligned}\frac{\partial A}{\partial T} &= \tilde{\mu}A + \frac{\chi}{L_B} \int_0^{L_B} |B|^2 d\eta A + \theta |A|^2 A + \gamma \frac{\partial^2 A}{\partial \xi^2}, \\ \frac{\partial B}{\partial T} &= \tilde{\mu}B + \frac{\bar{\chi}}{L_A} \int_0^{L_A} |A|^2 d\xi B + \bar{\theta} |B|^2 B + \bar{\gamma} \frac{\partial^2 B}{\partial \eta^2},\end{aligned}\quad (6.35)$$

wobei $T \equiv T_2$ und L_A und L_B die Perioden von A und B bezüglich der mitbewegten Koordinaten ξ und η bezeichnen. In dieser Gleichung sind $\tilde{\mu} = \tilde{\mu}_r + i\tilde{\mu}_i$, $\chi = \chi_r + i\chi_i$, $\theta = \theta_r + i\theta_i$ und $\gamma = \gamma_r + i\gamma_i$ komplexe Koeffizienten.

Es läßt sich nun zeigen, daß die Gruppengeschwindigkeit für das hier untersuchte System (6.4) im allgemeinen nicht beliebig klein werden kann, d.h., für infinitesimal kleine δ kann die für die Anwendbarkeit der lokalen Ginzburg-Landau-Gleichungen notwendige Bedingung $c_g = O(\delta)$ nicht erfüllt werden. Für die Gruppengeschwindigkeit gilt hier

$$c_g = Dk_r v_0 \frac{\varepsilon' k_c}{\varepsilon \omega_c}. \quad (6.36)$$

Hierbei bezeichnet v_0 die homogene stationäre Bedeckung der V -Teilchen am Bifurkationspunkt. Es sei bemerkt, daß diese Gleichung sowohl in Abwesenheit als auch bei Gegenwart thermischer Desorption der U -Teilchen und für beliebige Werte des kritischen Wechselwirkungsradius gültig bleibt. Gemäß Gleichung (6.36) ist die Gruppengeschwindigkeit invers proportional zur Phasengeschwindigkeit $c_p = \omega_c/k_c$. Der Proportionalitätsfaktor ist durch die Bedingung für das Auftreten einer Wellenbifurkation ($\omega_c^2 > 0$) nach unten beschränkt. Aus dieser Bedingung folgt im Fall gleicher Wechselwirkungsradien (d.h., für $\rho = 1$)

$$v_0 \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} > \frac{k_r [(k_{ad}^v p_v / k_r + u_0)^2 + u_0 v_0]}{k_{ad}^u p_u + k_{ad}^v p_v + k_r (v_0 + u_0) - k_{des}^u (\varepsilon u_0 - 1) e^{-\varepsilon u_0 - \varepsilon' v_0} + Dk_c^2}, \quad (6.37)$$

wobei u_0 und v_0 wiederum die stationären homogenen Bedeckungen an der Instabilität bezeichnen. Die Gruppengeschwindigkeit aus Gl. (6.36) nimmt somit für das hier analysierte System immer einen endlichen Wert an. Nahe genug am Bifurkationspunkt (d.h., für $\delta \rightarrow 0$) wird somit c_g immer $O(1)$, so daß dann die nichtlokale Amplitudengleichung (6.35) die Dynamik (6.4) korrekt beschreibt.

Die Koeffizienten von Gleichung (6.35) werden durch die spezifische Modellgleichung (6.4) bestimmt. Das Vorzeichen von $\text{Re}(\theta)$ entscheidet, ob die Wellenbifurkation subkritisch ($\text{Re}(\theta) > 0$) oder superkritisch ($\text{Re}(\theta) < 0$) ist. Entsprechend entstehen am Bifurkationspunkt der homogenen Phase stabile oder instabile raumzeitliche Muster. Die Selektionskriterien, die entscheiden, ob laufende oder stehende Wellen oder gar turbulente Muster auftreten, können ebenfalls mit Hilfe der Koeffizienten von Gleichung (6.35) formuliert werden. Wie von E. Knobloch gezeigt wurde [259, 260, 266], sind laufende ebene Wellenzüge stabil bezüglich homogener Störungen ihrer Amplitude, wenn $\text{Re}(\theta) < 0$ und $\text{Re}(\theta - \chi) > 0$. Wenn die Bedingungen $\text{Re}(\theta + \chi) < 0$ und $\text{Re}(\theta - \chi) < 0$ erfüllt sind, dann sind stehende Wellen stabil bezüglich homogener Störungen ihrer Amplitude. Beide Wellentypen werden instabil bezüglich modulierter Störungen ihrer Amplitude, wenn $\text{Re}(\theta\bar{\gamma})$ positiv wird. Es sei noch bemerkt, daß von E. Knobloch auch gezeigt wurde [260, 266], daß diese Stabilitätskriterien sich von denen der lokalen Ginzburg-Landau-Gleichungen nur im Kriterium für die modulatorische Stabilität stehender Wellen unterscheiden.

Für den linearen Koeffizienten in Gleichung (6.35) gilt

$$\begin{aligned} \tilde{\mu} &= u_0(1 - u_0) L_{ad}^2 r_c^2 k_c^4 (Q + iP)(8Q)^{-1} \\ &\times \{ \varepsilon \exp(-r_c^2 k_c^2/4) + \varepsilon_2 \rho^2 (P + iQ) \exp(-\rho^2 r_c^2 k_c^2/4) \}. \end{aligned} \quad (6.38)$$

Es läßt sich leicht zeigen, daß Real- und Imaginärteil von $\tilde{\mu}$ immer positiv sind. $\text{Re}(\tilde{\mu})$ entspricht der Wachstumsrate der Amplitude der ersten instabilen Mode und $\text{Im}(\tilde{\mu})$ der kritischen Frequenz ω_c . Für den Transportkoeffizienten γ in Gleichung (6.35) ergibt sich

$$\begin{aligned} \gamma &= (Q + iP)(2Q)^{-1} u_0(1 - u_0) \{ \varepsilon \exp(-r_c^2 k_c^2/4) (r_c^2 k_c^2 - r_c^4 k_c^4/8) \\ &\quad + \varepsilon' \exp(-\rho^2 r_c^2 k_c^2/4) (-1 + 5\rho^2 r_c^2 k_c^2/4 - \rho^4 r_c^4 k_c^4/8) (P + iQ) \} \\ &= -(Q + iP)(4Q)^{-1} \left\{ \frac{d^2 \mathcal{J}_{11}(k)}{dk^2} \Big|_{k_c} + (P + iQ) \frac{d^2 \mathcal{J}_{12}(k)}{dk^2} \Big|_{k_c} \right\}. \end{aligned} \quad (6.39)$$

Da die Spur der Jakobi-Matrix $\mathcal{J}(k)$ bei k_c ein Maximum besitzt, ist leicht einsehbar, daß der Realteil von γ , der die Diffusion der beiden Felder A und B charakterisiert, immer positiv sein muß. Der Imaginärteil von γ beschreibt die Dispersion dieser beiden Felder.

Der Realteil des Koeffizienten θ entscheidet, ob die hier untersuchte Wellenbifurkation sub- oder superkritisch ist. Während an einer superkritischen

Bifurkation entweder laufende oder stehende Wellen erzeugt werden, die bezüglich homogener Störungen ihrer Amplituden stabil sind, erwartet man im subkritischen Fall wie schon für die stationären Mikrostrukturen aus Kapitel 5 typischerweise ein Muster mit großer Amplitude, das über eine sekundäre Bifurkation entsteht und in einem beschränkten Parameterbereich auch mit dem stabilen homogenen Profil koexistiert. Zur Beschreibung dieser großamplitudigen Muster müssen dann wiederum Terme höherer als kubischer Ordnung in δ in die Dynamik (6.35) einbezogen werden. Außerdem sei bemerkt, daß die Stabilitätskriterien der entstehenden Muster sowohl bezüglich homogener wie modulierter Störungen von θ abhängen. Für die Dynamik aus Gleichung (6.35) ergibt sich der folgende Ausdruck für den kubischen Koeffizienten θ

$$\begin{aligned}
\theta = & (Q + iP)(2Q)^{-1}L_{ad}^2\{-\varepsilon k_c^2 \exp[-r_c^2 k_c^2/4] \\
& -(P + 3iQ) \varepsilon_2 k_c^2 \exp[-\rho^2 r_c^2 k_c^2/4] \\
& -\varepsilon(2u_0 - 1) k_c^2 [\exp[-r_c^2 k_c^2/4] \phi_0 \\
& +(2 \exp[-r_c^2 k_c^2] - \exp[-r_c^2 k_c^2/4])\phi_{A2}] \\
& -\varepsilon_2(2u_0 - 1) k_c^2 [2 \exp[-\rho^2 r_c^2 k_c^2] \psi_{A2} + \exp[-\rho^2 r_c^2 k_c^2/4] \\
& \times ((P + iQ)\phi_0 - (P - iQ)\phi_{A2})] \\
& -\kappa(1 - (P - iQ)^{-1})L_{ad}^{-2} \\
& \times [\psi_{A2} + \psi_0 + (P + iQ)\phi_0 + (P - iQ)\phi_{A2}]\}. \tag{6.40}
\end{aligned}$$

Für den nichtlinearen Kopplungskoeffizienten χ in Gleichung (6.35) gilt

$$\begin{aligned}
\chi = & (Q + iP)(2Q)^{-1}L_{ad}^2\{-2\varepsilon k_c^2 \exp[-r_c^2 k_c^2/4] \\
& -2(P - iQ) \varepsilon_2 k_c^2 \exp[-\rho^2 r_c^2 k_c^2/4] \\
& -\varepsilon(2u_0 - 1) k_c^2 [\exp[-r_c^2 k_c^2/4] \phi_0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\varepsilon_2(2u_0 - 1)k_c^2 \exp[-\rho^2 r_c^2 k_c^2/4](P + iQ)\phi_0 \\
& -\kappa(1 - (P - iQ)^{-1})L_{ad}^{-2}[\psi_0 + (P + iQ)\phi_0]\}. \tag{6.41}
\end{aligned}$$

Sein Realteil beeinflusst die Selektion der entstehenden Muster.

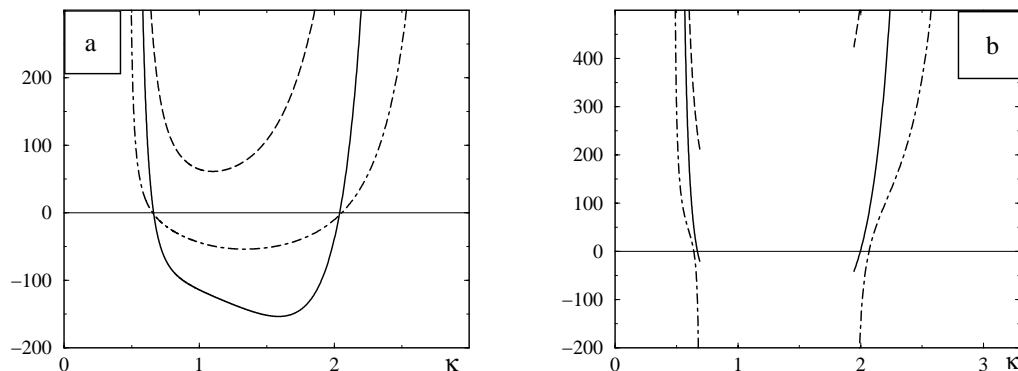


Abb. 6.10: Typischer Verlauf von $\text{Re}(\theta)$ (durchgezogene Linie), $\text{Re}(\theta - \chi)$ (gestrichelte Linie) und $\text{Re}(\theta\bar{\gamma})$ (strichpunktierte Linie) am Bifurkationspunkt, die aus den Gl. (6.39), (6.40) und (6.41) berechnet wurden, in Abhängigkeit von der dimensionslosen Ratenkonstanten $\kappa = k_r/k_{ad}^u p_u$ für $\varepsilon' = 3$ (a) und $\varepsilon' = 1$ (b) und $\varepsilon = 5$ und $\beta = 3$.

Die für Selektion und Stabilität der an der Bifurkation entstehenden Muster relevanten Koeffizientenkombinationen sind in Abbildung 6.10 dargestellt. Sie zeigt den typischen Verlauf von $\text{Re}(\theta)$ (durchgezogene Linie), $\text{Re}(\theta - \chi)$ (gestrichelte Linie) und $\text{Re}(\theta\bar{\gamma})$ (strichpunktierte Linie) am Bifurkationspunkt in Abhängigkeit von der dimensionslosen Ratenkonstanten $\kappa = k_r/k_{ad}^u p_u$ für $\varepsilon' = 3$ (a) und $\varepsilon' = 1$ (b). In der in (a) gezeigten Situation wird der Punkt der Kodimension Zwei, der durch Gleichung (6.37) bestimmt ist, für keinen Wert von κ erreicht. Man erkennt, daß in diesem Fall außer in kleinen Teilintervallen an den beiden Enden des instabilen Intervalls die Bifurkation superkritisch ist ($\text{Re}(\theta) < 0$). Außerdem gilt im superkritischen Bereich immer $\text{Re}(\theta - \chi) > 0$, d.h., laufende Wellenzüge sind in diesem Teilintervall stabil bezüglich homogener Störungen ihrer Amplitude. Es kann allgemein gezeigt werden [260, 266], daß dies die gleichzeitige Stabilität von an der Bifurkation eventuell entstandenen stehenden Wellen ausschließt. Außerdem ist die Koeffizientenkombination $\text{Re}(\theta\bar{\gamma})$ in dem superkritischen Teilintervall immer negativ, was bedeutet, daß die erzeugten laufenden Wellenzüge ebenfalls stabil bezüglich periodisch modulierter Störungen ihrer Amplitude sind. Aus dem Vergleich mit Abb. 6.9 erkennt man, daß die Wellenbifurkation subkritisch verläuft, wenn der kritische Wechselwirkungsradius sehr klein wird. Die charakteristische Periode der entstehenden

Wellenzüge, die im Grenzfall $\rho_0 \rightarrow 0$ durch Gleichung (6.12) gegeben ist, kann also nicht beliebig klein werden. In der in Abb. 6.10 (b) gezeigten Situation existiert die Wellenbifurkation nur noch in zwei unzusammenhängenden Teilintervallen von κ . Die durch Gleichung (6.37) gegebenen Kodimension-2-Punkte liegen bei κ_- und κ_+ . Dazwischen kann die homogene Phase nur durch eine Turing-artige Bifurkation instabil werden, nicht jedoch durch eine Wellenbifurkation. In den Teilintervallen mit Wellenbifurkation ist die Instabilität wiederum nur dann superkritisch, wenn der Wechselwirkungsradius hinreichend groß ist. In den superkritischen Bereichen werden wiederum laufende Wellenzüge selektiert, die bezüglich homogener und modulierter Störungen ihrer Amplitude stabil sind.

Abschließend sei nochmals bemerkt, daß wir uns in dieser Fallanalyse der Dynamik in der direkten Umgebung des Bifurkationspunktes auf den Spezialfall beschränkt haben, in dem Diffusion der Spezies V und thermische Desorption sowohl von U als auch von V vernachlässigt worden sind. Außerdem wurde nur der Fall analysiert, in dem Moden nur in eine einzige Raumrichtung angeregt werden können, d.h., es handelte sich hier um quasi-eindimensionale Systeme. Im folgenden Abschnitt werden die für ein unendliches System erhaltenen analytischen Ergebnisse in numerischen Simulationen mit endlicher Systemlänge untersucht.

6.5 Numerische Simulationen

Die Modellgleichungen (6.4) wurden in Simulationen mit periodischen Randbedingungen im deterministischen Grenzfall und unter Berücksichtigung der Fluktuationsterme aus Gleichung (6.2) numerisch in dem Parameterbereich integriert, in dem die homogene Phase instabil bezüglich räumlich modulierter Störungen ist und ε' die Ungleichung (6.37) erfüllt.

Abbildung 6.11 zeigt die zeitliche Entwicklung der Bedeckung $u(x, t)$ in eindimensionalen Simulationen des deterministischen Systems aus einer nahezu homogenen Anfangsbedingung. Die Parameter wurden so gewählt, daß die instabilen Fouriermoden oszillieren. Hinreichend nahe an der Instabilität der homogenen Phase findet man nach einem durch nichtlineare Interaktion verschiedener Moden gekennzeichneten Transienten laufende Wellenmuster (oberes Bild). Für vergleichsweise kleine Wechselwirkungsradien, d.h., wenn das System sich weit im instabilen Bereich befindet, bilden sich stehende Wellen aus (unteres Bild). Wie aus Abb. 6.12 ersichtlich, ist das Profil des laufenden Wellenzugs fast harmonisch [Abb. 6.12 (a)], während es für die stehende Welle stark anharmonisch ist [Abb. 6.12 (b)].

In Abb. 6.13 ist die Zeitentwicklung der Adsorbatbedeckung der Spezies U in einer typischen zweidimensionalen Simulation in Gegenwart thermischer

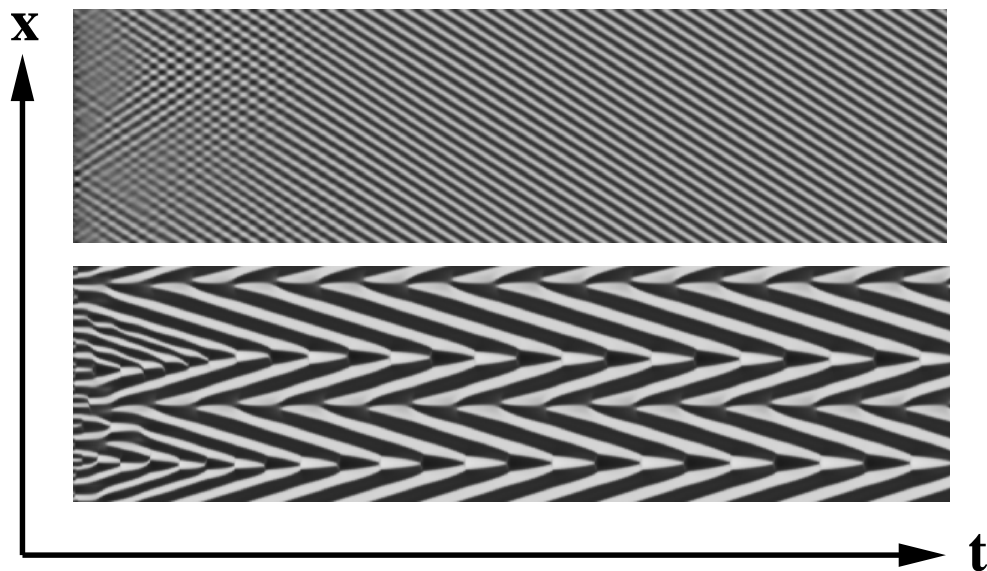


Abb. 6.11: Zeitliche Entwicklung der Bedeckung $u(x, t)$ in eindimensionalen numerischen Simulationen der Modellgleichung (6.4) im deterministischen Grenzfall für $\varepsilon = 5$, $\varepsilon' = 3$, $\beta = 3$, $\kappa = 1$, $\alpha = 0.5$ und $r_0 = 0.089 L_r$ in einem System der Länge $L = 17.54 L_r$ (oberes Bild) bzw. $r_0 = 0.014 L_r$ und $L = 3.89 L_r$ (unteres Bild), wobei als Anfangsbedingung die (instabile) homogene Phase leicht gestört wurde. Gezeigt ist ein Zeitraum $T = 77/k_r$ (oben) bzw. $T = 8.1/k_r$ (unten), dunkle Bereiche entsprechen dicht bedeckten Gebieten.

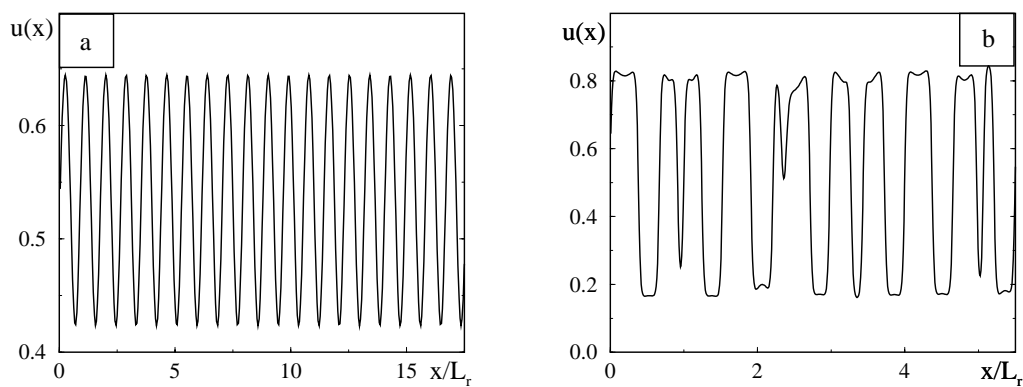


Abb. 6.12: Eindimensionale Profile, die nach hinreichend langer Simulation von Gleichung (6.4) mit periodischen Randbedingungen erhalten wurden. In (a) ist der Querschnitt für das obere Bild aus Abb. 6.11 dargestellt, (b) zeigt das Profil für das untere Bild der gleichen Abbildung.

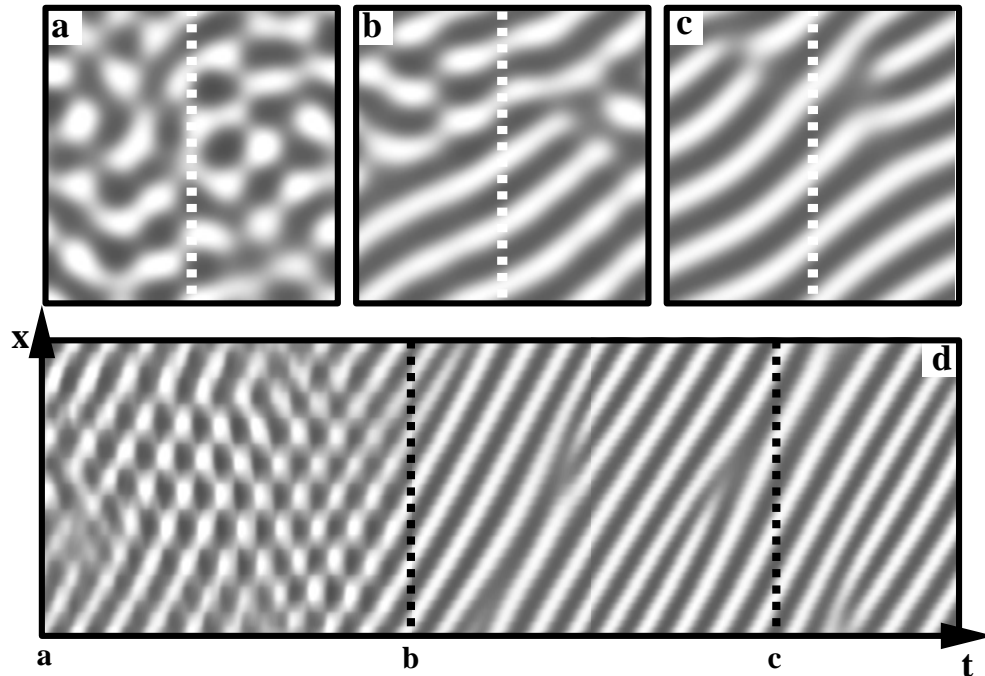


Abb. 6.13: Entwicklung laufender Wellenzüge für $\varepsilon = 5$, $\varepsilon' = 3$, $\beta = 3$, $\kappa = 1$, $\alpha = 0.5$ und $r_0 = 0.07 L_r$ in einem deterministischen System der Länge $L = 4.24 L_r$ mit periodischen Randbedingungen. Die zweidimensionalen Momentaufnahmen (a), (b) und (c) entsprechen den Zeitpunkten $t = 9/k_r$ (a), $t = 22.5/k_r$ (b) und $t = 36/k_r$ (c). In (d) ist die Zeitentwicklung für das Intervall $9/k_r < t < 42.5/k_r$ nach Beginn der Simulation mit einer fast homogenen Anfangsbedingung im eindimensionalen Querschnitt dargestellt, der in (a)-(c) durch die gestrichelte vertikale Linie markiert ist. Dunklere Bereiche entsprechen höheren Werten der lokalen Oberflächenbedeckung der Spezies U .

Desorption der U -Teilchen, jedoch in Abwesenheit stochastischer Fluktuationen dargestellt. Als Anfangsbedingung wurde die schwach irregulär gestörte instabile homogene Phase gewählt, die Randbedingungen sind periodisch. Die drei Momentaufnahmen (a,b,c) zeigen die Verteilung der Bedeckung $u(x, y, t)$ für das gesamte System zu aufeinanderfolgenden Zeitpunkten. Um die Dynamik des Musters darzustellen, zeigt Abb. 6.13 (d) die Zeitentwicklung in dem eindimensionalen Querschnitt, der den gestrichelten Linien in (a)-(c) entspricht. Man erkennt, daß in der frühen Phase der Entwicklung aus dem instabilen homogenen Zustand heraus irregulär verformte stehende Wellen den Transienten bestimmen. Später jedoch entwickeln sich daraus Wellenzüge laufender, nahezu planarer Wellen, die sich mit einer konstanten Geschwindigkeit fortbewegen. Die Wellenzüge bilden ein periodisches Muster, das punktartige Defekte enthält. Solche ebenen Wellenzüge mit lokalisierten Störstellen sind beispiels-

weise auch aus experimentellen Untersuchungen in getriebenen nematischen Flüssigkristallen bekannt [267]. In der hier gezeigten Simulation wurde der Wechselwirkungsradius $r_0 = 0.07L_r$ gewählt, die charakteristische Wellenlänge des Musters beträgt ca. $0.75L_r$. Sie ist also, obwohl in diesem Fall wesentlich größer als der Wechselwirkungsradius, noch immer kleiner als die charakteristische Diffusionslänge der Reaktion.

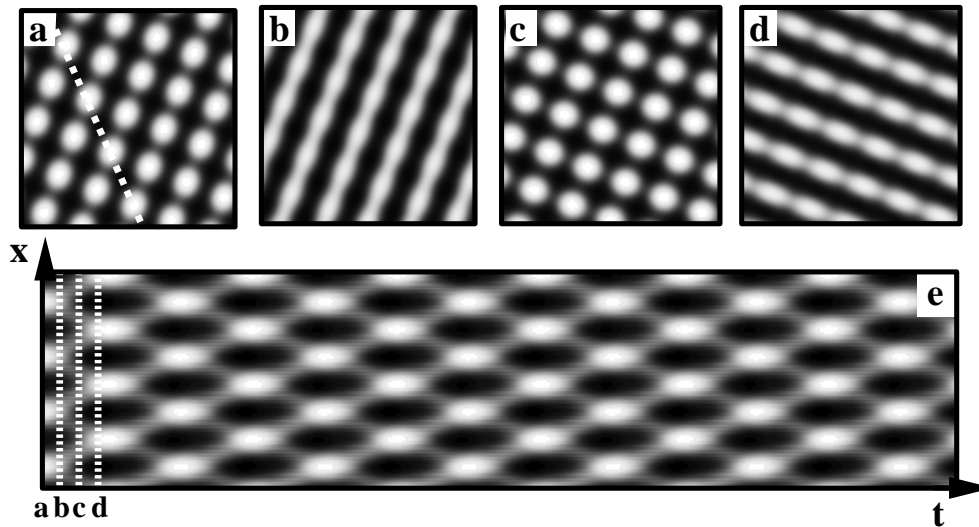


Abb. 6.14: Stehende Wellen in einem zweidimensionalen System der Länge $L = 4.24L_r$ in Abwesenheit thermischer Desorption von adsorbierten U -Partikeln (für $k_{des}^u = 0$); die anderen Parameter und die Farbkodierung wurden wie in Abbildung 6.13 gewählt. Zwischen den Momentaufnahmen der Bedeckung $u(x, y, t)$, die in (a)-(d) gezeigt sind, liegt jeweils ein Zeitintervall $\Delta t = 0.16k_r^{-1}$; in (e) ist die Zeitentwicklung in dem in (a) markierten eindimensionalen Querschnitt über einen Zeitraum $t = 8.8k_r^{-1}$ dargestellt

Abbildung 6.14 zeigt eine stabile stehende Welle in einem zweidimensionalen System für den Fall, daß die thermische Desorption von adsorbierten U -Partikeln vernachlässigt werden kann (d.h., für $k_{des}^u = 0$). Das System oszilliert zwischen zwei zueinander orthogonalen und räumlich periodischen Streifenmustern, wie aus den in (a)-(d) gezeigten Momentaufnahmen von $u(x, y, t)$ ersichtlich ist. In der Zeitentwicklung eines geeigneten eindimensionalen Querschnittsprofils (e) erkennt man deutlich die Knoten und Bäuche der stehenden Welle.

Da es sich auch bei den laufenden Wellenzügen wie schon bei den im vorangegangenen Kapitel untersuchten stationären Mustern um Strukturen handelt, die sehr viel kleiner sein können als die charakteristische Diffusionslänge (die selbst im Submikrometerbereich liegen kann) haben wir die mesoskopische Entwick-

lungsgleichung (6.4) auch mit dem internen Rauschen aus Gl. (6.2) numerisch integriert.

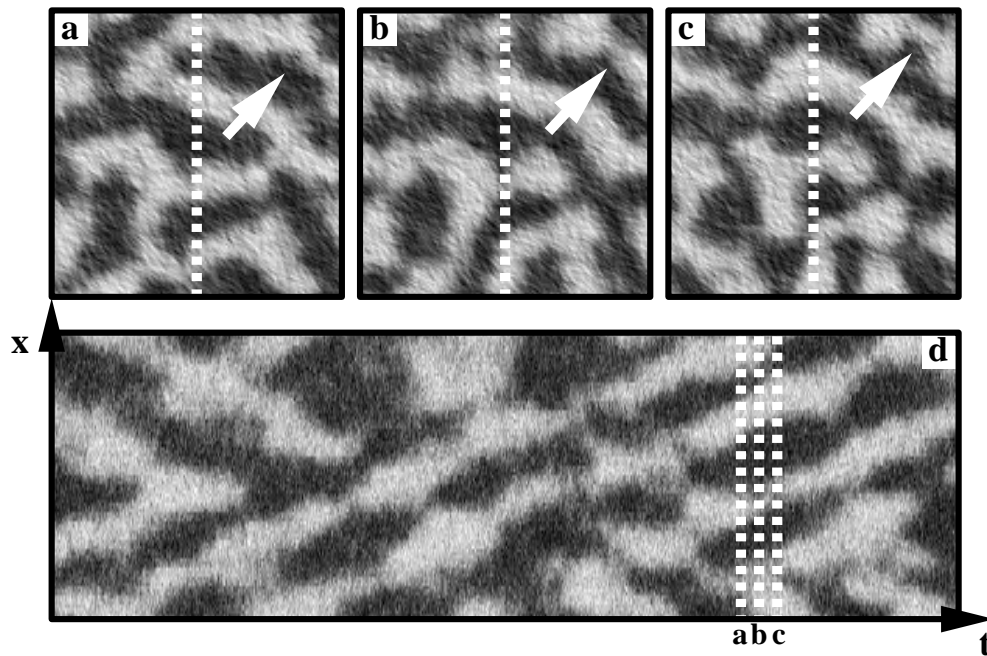


Abb. 6.15: Fluktuierende laufende Wellenfragmente im zweidimensionalen System der Länge $L = 1.7 L_r$ mit $\mu = 1.07 \times 10^5 L_r^{-2}$, $\varepsilon = 5$, $\varepsilon' = 3$, $\beta = 3$, $\kappa = 1$, $\alpha = 0.08$ und $r_0 = 0.028 L_r$. Die numerische Diskretisierung beträgt $\Delta x = 0.014 L_r$. Dunkle Bereiche entsprechen einer erhöhten lokalen Bedeckung der Spezies U . Zwischen den Momentaufnahmen (a), (b) und (c) liegt jeweils ein Zeitintervall $\Delta t = 0.07 k_r^{-1}$. Die Zeitentwicklung im eindimensionalen Querschnitt (d) ist über einen Zeitraum $t = 3.6 k_r^{-1}$ gezeigt.

Abbildung 6.15 zeigt die Verteilungen der fluktuierenden Bedeckung $u(x, y, t)$ im asymptotischen statistischen Regime, die man durch numerische Integration des zweidimensionalen Systems erhält. Im stochastischen System können alle Längenskalen in Einheiten der Größe eines Adsorptionsplatzes $l_0 = \mu^{-1/2}$ angegeben werden. In der gezeigten Simulation beträgt der Wechselwirkungsradius nur 9 Gitterlängen, die laterale Systemlänge beträgt $L = 555 l_0$ und die charakteristische Diffusionslänge $L_r = 327 l_0$. Man findet, daß auf solch kleinen Längenskalen die internen Fluktuationen einen starken Einfluß auf den raumzeitlichen Strukturbildungsprozeß ausüben. Die einzelnen Streifen brechen in kleine Fragmente auf, die ein irreguläres räumliches Muster bilden [Abb. 6.15 (a)-(c)]. Wie man aus der Darstellung der Zeitentwicklung eines eindimensionalen Querschnittsprofils in (d) erkennt, handelt es sich dabei nicht um einen vollkommen zufälligen Prozeß. Die mikroskopischen Wellenfragmente bewegen

sich über die Oberfläche, während ihre Form irregulär variiert. Die Bewegungsrichtung der Fragmente ist erratisch, was zu häufigen Kollisionen zwischen ihnen führt. Dabei verschmelzen typischerweise zwei Fragmente. Ebenso findet man die Aufspaltung eines Fragments in zwei neue. Wie man außerdem aus der Zeitentwicklung des Querschnitts erkennt, sind die Fragmente im Raum nahezu periodisch angeordnet und der Betrag ihrer Geschwindigkeit unterscheidet sich kaum für verschiedene Fragmente.

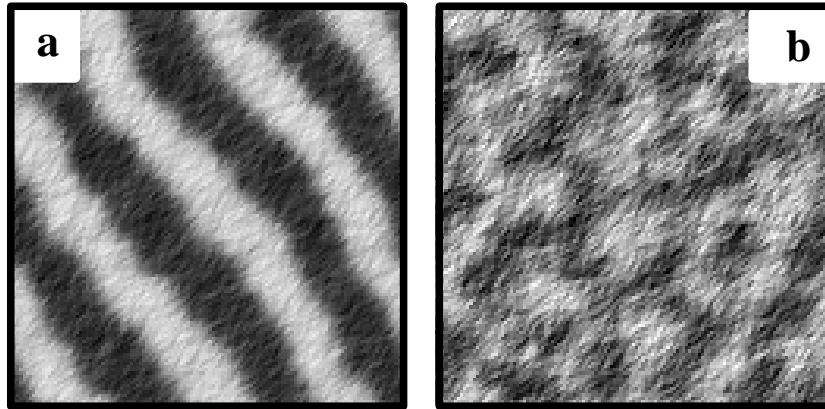


Abb. 6.16: Charakteristische Momentaufnahmen der lokalen Bedeckung der Spezies U im stochastischen Modell (6.4) für $\mu = 2.14 \times 10^5 L_r^{-2}$ (a) und $\mu = 5.4 \times 10^4 L_r^{-2}$ (b). Die anderen Parameter und Bezeichnungen wurden wie in Abb. 6.15 gewählt.

Im Vergleich zu Abb. 6.15 zeigt Abb. 6.16 charakteristische Momentaufnahmen eines zweidimensionalen Systems für in Einheiten von l_0 doppelt so große (a) und halb so große (b) Längen r_0 , L_r und L und ansonsten gleiche Parameterwerte. In (a) ist die Wechselwirkung vergleichsweise langreichweitig ($r_0 \approx 18l_0$), so daß die Fluktuationen den nichtlinearen Musterbildungsprozeß nur schwach beeinflussen. Die einzelnen Streifen brechen nicht auf, sie formen zusammen einen schwach stochastisch modulierten periodischen Wellenzug. Das Gegenteil erkennt man in der in (b) gezeigten Momentaufnahme, für den der Wechselwirkungsradius nur noch ca. vier Adsorptionsplätze beträgt. Die vollkommen unregelmäßige Anordnung der Wellenfragmente hebt sich kaum noch von dem stark fluktuierenden Hintergrund ab.

In Abb. 6.17 sind charakteristische Querschnittsprofile der Bedeckung aus Simulationen des eindimensionalen Systems für verschiedene Werte der Feinheit des numerischen Gitters Δx (in Einheiten der charakteristischen Länge des physikalischen Adsorptionsgitters $l_0 = \mu^{-1}$) dargestellt, der Wechselwirkungsradius beträgt jeweils $r_0 = 980l_0$. Alle anderen Parameter wurden gleich gewählt. Für $\Delta x = 490l_0$ (a) erhält man in Relation zu $\Delta x = 98l_0$ (b) ein vergleichbares, jedoch wesentlich glatteres Querschnittsprofil. Dies liegt darin begründet, daß

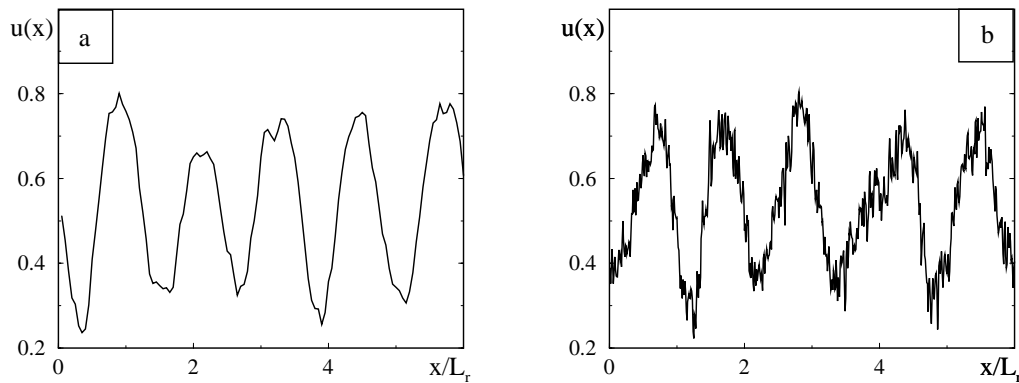


Abb. 6.17: Querschnittsprofile verrauschter Wellenfragmente, die nach hinreichend langer numerischer Integration des stochastischen Modells (6.4) in einer Dimension erhalten wurden. Als Parameter wurden in beiden Fällen $\mu = 1.4 \times 10^4 L_r^{-1}$, $\varepsilon = 5$, $\varepsilon' = 3$, $\beta = 3$, $\kappa = 1$, $\alpha = 0.5$, $L = 4.24 L_r$ und $r_0 = 0.07 L_r$ gewählt. Die Größe des stochastischen Gitters in den Simulationen betrug in (a) $\Delta x = 0.035 L_r$ und in (b) $\Delta x = 0.007 L_r$.

die Größe des numerischen Gitters, die in der Simulation die charakteristische Längenskala einer Fluktuation festlegt, als Boxgröße l_B der Mittelungsbereiche interpretiert werden kann, die die „Coarse Graining“-Prozedur in der Herleitung der mesoskopischen Entwicklungsgleichung in Kapitel 3.3 kennzeichnet. Eine Erhöhung von Δx entspricht einer größeren lokalen Mittelung der Dynamik. Die Ähnlichkeit der hier gezeigten Profile reflektiert die qualitative Übereinstimmung der raumzeitlichen Dynamik. Dies ist ein Indiz für die Konsistenz der hier durchgeführten stochastischen Simulationen.

Abbildung 6.18 zeigt die stochastische Dynamik im eindimensionalen System für verschiedene Werte des charakteristischen Wechselwirkungsradius. Die charakteristische Skala des Wellenzugs wird bei Verringerung des Wechselwirkungsradius kleiner, wie gemäß Gleichung (6.12) zu erwarten ist. Außerdem werden die propagierenden Streifen mit erhöhter Bedeckung in diesen Bildern klarer sichtbar. Die entsprechenden Querschnittsprofile zeigen immer anharmonische Wellen.

In diesem Kapitel haben wir somit gezeigt, daß die geeignete Kombination kurzreichweitiger attraktiver Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen mit einer durch hinreichend starke Energiezufuhr aktivierten Vernichtungsreaktion in einem Zweivariablen-System zur Bildung laufender und stehender Wellenmuster auf Längenskalen führen kann, die typischerweise wesentlich kleiner als die charakteristischen Diffusionslängen des Systems sind. Unter dem Einfluß starker interner Fluktuationen ergibt sich eine durch miteinander wechselwirkende Wellenfragmente charakterisierte komplexe raumzeitliche Dynamik. Die Analo-

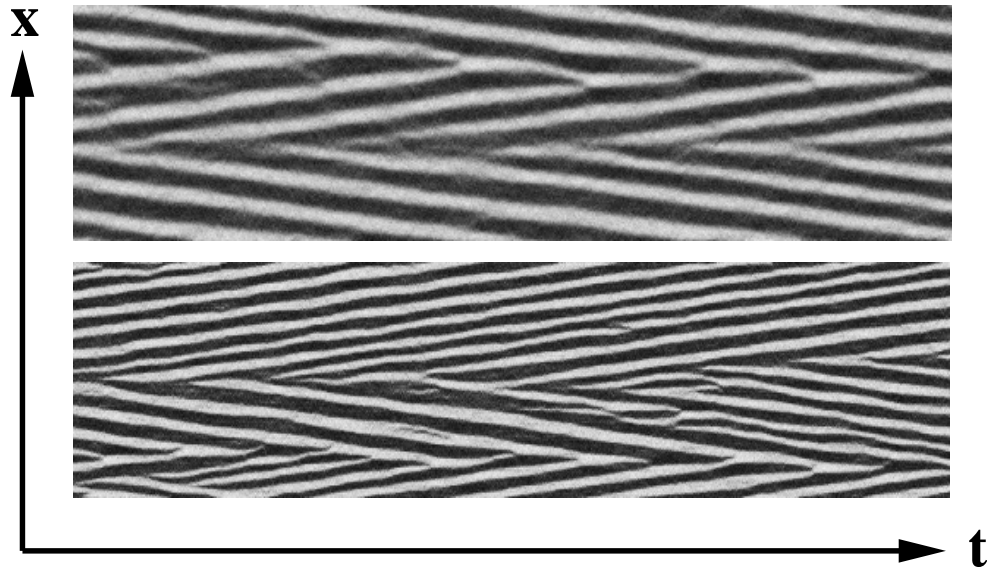


Abb. 6.18: Stochastische Entwicklung laufender Wellenfragmente im eindimensionalen System für $r_0 = 0.035 L_r$ (oberes Bild) und $r_0 = 0.014 L_r$ (unteres Bild). Der gezeigte Ausschnitt entspricht dem Zeitraum $T = 7.68 k_r^{-1}$. Die anderen Parameter und Bezeichnungen wurden wie in Abb. 6.17 (b) gewählt.

Die Ähnlichkeit zwischen dem betrachteten Adsorbatsystem und phasenseparierenden Polymersmischungen [165, 166, 167, 168, 169] oder beleuchteten Langmuir-Blodgett-Schichten [247] legt nahe, daß ähnliche Mechanismen zur Bildung propagierender Strukturen in anderen aus sogenannter weicher Materie bestehenden Nichtgleichgewichtssystemen führen können (siehe auch [37]).

Kapitel 7

Selbstorganisierte Mikroreaktoren in Gegenwart eines Oberflächenphasenübergangs

7.1 Einleitende Bemerkungen

In den letzten Jahren haben experimentelle Untersuchungen künstlich mikrostrukturierter Oberflächen einiges Aufsehen erregt [268, 269, 270, 271]. Dabei wurden einige zehn Mikrometer große reaktive Flächen durch mikrolithographische Methoden erzeugt. In diesem Kapitel werden wir zeigen, daß sich lokalisierte Nichtgleichgewichtsstrukturen noch kleinerer Ausmaße (im Submikrometer- oder Nanometerbereich) unter Reaktionsbedingungen spontan ausbilden können. Diese selbstorganisierten Mikroreaktoren entstehen aufgrund der Kopplung einer Nichtgleichgewichtsreaktion an einen strukturellen Phasenübergang der Substratoberfläche.

Es ist seit langem bekannt, daß die Gegenwart eines Adsorbats auf einkristallinen Metalloberflächen strukturelle Phasenübergänge induzieren kann. Sie werden durch eine negative Differenz der chemischen Potentiale der neuen und der alten Phase, die sogenannte Adsorptionswärme getrieben. In einer Vielzahl von Systemen wurden unterschiedliche Typen dieser strukturellen Übergänge untersucht (siehe [18] und Referenzen darin). Typischerweise wurden zu ihrer Modellierung zelluläre Automatenmodelle [101, 107, 272] oder phänomenologisch erstellte Reaktions-Diffusions-Systeme (siehe z.B. [273, 274]) verwendet.

Ein ausführlich untersuchtes Beispiel für einen strukturellen Phasenübergang der Substratoberfläche ist die CO-Oxidation auf einkristallinen Platin(100)- oder Platin(110)-Oberflächen [275, 276, 277, 278]. Die saubere Oberfläche liegt in der rekonstruierten 1×2 -Struktur vor, der sogenannten „missing row“-Struktur. Eine hinreichend große Adsorbatbedeckung kann einen Übergang zu der 1×1 -Struktur induzieren, die auch im Inneren des Metalls vor-

liegt.

Ein ähnliches Phänomen beobachtet man bei der NO+CO-Reaktion auf einer Platin(100)-Oberfläche. Dabei können hinreichend hohe Bedeckungen von NO und CO die quasi-hexagonale („hex“) Rekonstruktion der obersten Substratschicht aufheben und zur Bildung der 1x1-Phase führen [279, 280, 281, 282, 283]. Experimente von A. Hopkinson und Mitarbeitern für CO auf Platin(100) haben kürzlich indirekt gezeigt [94, 284], daß sich in Abwesenheit der Reaktion wachsende mikroskopische Adsorbatinseln bilden können. G. Vesper und R. Imbihl [285] haben vor einigen Jahren die Existenz instationärer NO/CO-bedeckter 1x1-Inseln vor einem hexagonal strukturierten Hintergrund als essentielles Element für die Erklärung komplexer Oszillationen der CO₂-Produktionsrate vorgeschlagen. Es wurde dabei angenommen, daß die wachsenden Mikroreaktoren kleiner als ein Mikrometer sind, so daß sie in den durchgeführten Experimenten mit dem Photoelektronen-Emissionsmikroskop nicht beobachtet werden konnten. A. S. Mikhailov und andere untersuchten die komplexen Hochtemperaturoszillationen in einem Modell gekoppelter gewöhnlicher Differentialgleichungen mit Zeitverzögerung, wobei die mittlere Bedeckung von NO und CO auf der hex-Phase, der durch diese beiden Spezies in der Gasphase erzeugte Partialdruck und die von den reaktiven 1x1-Inseln bedeckte Fläche die betrachteten Variablen waren [95, 96]. Bisher existiert jedoch keine befriedigende Theorie für die Bildung submakroskopischer Adsorbatinseln und ihre weitere Entwicklung.

Aus dem Zusammenspiel von nichtlinearen Reaktionen und Diffusion entstandene lokalisierte Strukturen mit teilchenartigen Eigenschaften sind in einer Vielzahl numerischer [286, 287, 288, 289] und experimenteller Studien beobachtet worden. Stationäre und bewegte lokalisierte eindimensionale Muster wurden in halbleitenden Materialien [290, 291, 292], bei der Entladung von Gasen [293] und in chemischen Systemen [294] gefunden. Der Mechanismus der Entstehung stationärer dissipativer Muster basiert auf der Existenz einer schnellen langreichweitigen negativen Rückkopplung (siehe z.B. Kapitel 5 in [12]). Für integrale Rückkopplungsterme wurden solche stationären Strukturen in eindimensionalen [295] und mehrdimensionalen Systemen [296] analysiert. Sie treten jedoch auch in Systemen auf, in denen die negative Rückkopplung eine endliche Reichweite hat. Dies wurde insbesondere in einer speziellen Klasse von zweikomponentigen Reaktions-Diffusions-Systemen untersucht, den sogenannten Aktivator-Inhibitor-Systemen [12]. Stationäre und bewegte lokalisierte Pulse im eindimensionalen System [295, 297, 298, 299, 300, 301] und stationäre kreisförmige Strukturen auf Oberflächen [302] wurden in einfachen Modellen mit stückweise linearer Kinetik analytisch im singulären Störungslimes konstruiert, d.h., in dem Grenzfall, in dem die charakteristische Längenskala des Aktivators wesentlich kleiner ist als die des Inhibitors (siehe auch [303]). Translatorische Instabilitäten eindimensionaler stationärer Strukturen [295, 297, 299] wurden ebenso untersucht wie Atmungsinstabilität und statische Deformationen

kreisförmiger Inseln [205, 302, 304]. Bewegte lokalisierte Strukturen in zweidimensionalen Systemen wurden in dreikomponentigen Reaktions-Diffusions-Systemen gefunden [305, 306]. Die stochastische Dynamik von selbstorganisierten Inseln wurde von L. Schimansky-Geier und Mitarbeitern in Modellen untersucht, die die Bewegung eines Ensembles von aktiven Brownschen Teilchen beschreiben [106, 307, 308].

In diesem Kapitel wird ein deterministisches Modell für die Bildung von submakroskopischen Adsorbatinseln auf Einkristalloberflächen metallischer Katalysatoren phänomenologisch erstellt und mit störungstheoretischen Methoden und numerischer Integration untersucht. Es beschreibt die Dynamik eines reaktiven Adsorbats, das an einen adsorbatinduzierten Phasenübergang der Substratoberfläche gekoppelt ist. Die Inseln können als Mikroreaktoren im Nichtgleichgewicht aufgefaßt werden. Die inselförmigen Lösungen werden analytisch im singulären Störungsregime konstruiert, d.h., wenn die charakteristische Längenskala der Adsorbatkinetik wesentlich größer als die des Ordnungsparameters für den Phasenübergang ist. Die Stabilität der Inseln wird in numerischen Simulationen untersucht.

7.2 Modellbildung

Im folgenden wird ein einfaches Modellsystem für ein einzelnes reaktives Adsorbat X untersucht. Der strukturelle Zustand der Oberfläche sei durch den kontinuierlichen Ordnungsparameter η charakterisiert. Die leere Oberfläche befinde sich im Zustand mit $\eta = 0$. Adsorption von Teilchen der Sorte X begünstige die Transformation der Oberfläche in einen anderen strukturellen Zustand mit $\eta = 1$. Ferner ist es aufgrund experimenteller Beispiele gerechtfertigt anzunehmen, daß ein Bereich der Oberfläche, der sich in der neuen strukturellen Phase mit $\eta = 1$ befindet, adsorbierte Partikel stärker bindet als der Zustand mit $\eta = 0$ (siehe z.B. [18, 274]). Abbildung 7.1 skizziert den Mechanismus für die Bildung stationärer Adsorbatinseln in einem solchen System in Gegenwart von Adsorption aus der Gasphase und einer durch äußere Energiezufuhr aktivierten Vernichtungsreaktion gemäß dem Schema $X \rightarrow 0$. Aufgrund des Gradienten in der Stärke der Adsorbat-Substratbindung werden umherdiffundierende Teilchen von einer Insel mit $\eta = 1$ eingefangen, d.h., ein solcher Bereich wirkt auf die Adsorbatpartikel wie eine Senke. Durch den Anlagerungsprozeß weiterer Teilchen würde sich demnach in Abwesenheit von Reaktionen eine wachsende Adsorbatinsel formen, die sich auf einer überwiegend in der Phase mit $\eta = 1$ strukturierten Oberfläche befindet. Diesem Wachstum der Insel wirkt jedoch die Vernichtungsreaktion entgegen, die aufgrund der erhöhten Bedeckung die Adsorbatkinetik im Innern der Insel dominiert. Außerhalb der Insel dominiert die Adsorption, die zusammen mit der Diffusion dafür sorgt, daß ständig neue

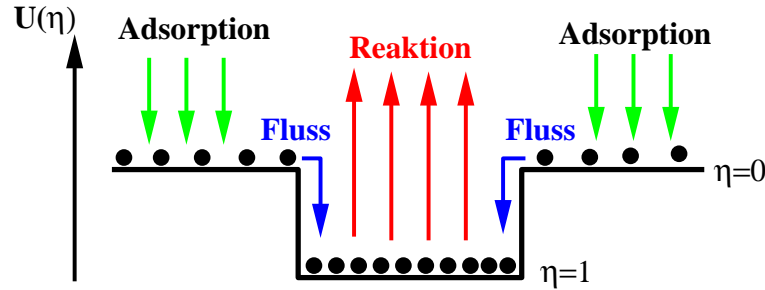


Abb. 7.1: Mechanismus für die Bildung stationärer Adsorbatinseln. Die Adsorbatteilchen (ausgefüllte Kreise) sind innerhalb der Insel, wo $\eta = 1$ gilt, stärker an das Substrat gebunden als außerhalb. Dadurch werden umherdiffundierende Teilchen von der Insel eingefangen, in der sie aufgrund der erhöhten Bedeckung verstärkt abrea-gieren. Im dünn besetzten Bereich außerhalb der Insel dominiert die Adsorption, die zusammen mit der Diffusion dafür sorgt, daß ständig Teilchen in den „Mikroreaktor“ nachgeliefert werden.

Teilchen in die Insel nachgeliefert werden, die diese dann über die Reaktion wieder verlassen. Die Inseln können somit als selbstorganisierte Mikroreaktoren auf katalytischen Oberflächen angesehen werden. Da der rücktreibende Reaktionsterm proportional zur Fläche der Adsorbatinsel ist, während der Teilchenzufluß proportional zum Inselumfang ist, erwartet man die Bildung von Mikroreaktoren, die bezüglich radialer Störungen stabil sind. Dies ist entgegengesetzt zu dem Fall eines kritischen Nukleus in phasenseparierenden Gleichgewichtssystemen (siehe Kapitel 4.2), bei dem der die Insel verkleinernde Beitrag typischerweise proportional zur Linienspannung und zum Umfang des Keims ist, während der sie vergrößernde entropische Beitrag proportional zur Fläche wächst. Deswegen entspricht ein solcher kritischer Keim einer instabilen Lösung des Satteltyps.

Im folgenden betrachten wir einen strukturellen Phasenübergang erster Ordnung mit nicht erhaltenem Ordnungsparameter (vgl. auch [274]). Die freie Energie eines solchen Systems kann durch ein Ginzburg-Landau-Funktional der Form

$$F[\eta, c] = \int d^2\mathbf{x} \left[\frac{1}{2} \kappa^2 |\nabla\eta|^2 + \varphi(\eta, c) \right] \quad (7.1)$$

beschrieben werden [17]. Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert, entspricht hierbei der erste Term der Linienspannung, während der zweite „Volumen“-term entropische Beiträge zur freien Energie beschreibt (vgl. auch [14]). Der Koeffizient κ in Gl. (7.1) legt die Stärke der energetischen Kopplung des Ordnungsparameters in benachbarten Elementen der Oberfläche fest.

Der entropische Beitrag zur Dichte der freien Energie $\varphi(\eta, c)$ ist im allgemeinen eine komplizierte Funktion des Ordnungsparameters η und der lokalen

Adsorbatbedeckung c . Entsprechend der oben beschriebenen physikalischen Situation wählen wir hier einen Ansatz in Polynomform für diese Energiedichte

$$\varphi(\eta, c) = \chi \left[\left(\frac{4}{3} \eta^3 - 2\eta^2 \right) c + \eta^4 - \frac{8}{3} \eta^3 + 2\eta^2 \right], \quad (7.2)$$

wobei der Koeffizient χ die Größe der Schwankungen der Dichte der freien Energie steuert. Abbildung 7.2 zeigt die normierte freie Energiedichte $\varphi(\eta, c)/\chi$ einer homogenen Verteilung als Funktion des Ordnungsparameters η für einen niedrigen Wert der Bedeckung c (durchgezogene Linie) und für hohe Bedeckung (gestrichelte Linie). Für hohe Bedeckung liegt das absolute Minimum von φ bei $\eta = 1$, bei $\eta = 0$ erreicht φ nur ein relatives Minimum. Für niedrige Bedeckung verhält es sich umgekehrt.

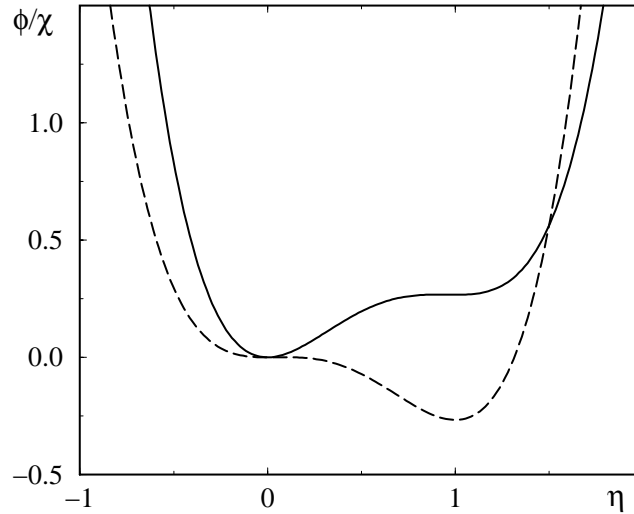


Abb. 7.2: Normierte freie Energiedichte $\varphi(\eta, c)$ einer homogenen Verteilung als Funktion des Ordnungsparameters η für den strukturellen Oberflächenphasenübergang für zwei verschiedene Werte der Bedeckung $c = 0.1$ (durchgezogene Linie) und $c = 0.9$ (gestrichelt).

Die lokale Relaxation des Ordnungsparameters kann deshalb durch die folgende kinetische Gleichung beschrieben werden

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\Gamma \frac{\delta F[\eta, c]}{\delta \eta(\mathbf{x}, t)} = 4\chi\Gamma \left\{ \eta(1-\eta)(\eta+c-1) + \frac{\kappa^2}{4\chi} \nabla^2 \eta \right\}, \quad (7.3)$$

wobei Γ die Ratenkonstante für die Relaxation des Ordnungsparameters η bezeichnet. Die kinetische Gleichung (7.3) hat also zwei stabile stationäre homogene Zustände für $\eta = 0$ und $\eta = 1$ und einen instabilen homogenen Zustand für $\eta = 1 - c$.

Für die Adsorbatkinetik wählen wir ein dem in Kapitel 5 untersuchten System (5.1) ähnliches Modell. Wir nehmen hier ebenfalls an, daß die Teilchen der Sorte X eine durch äußere Energiezufuhr induzierte Oberflächenreaktion mit einer effektiven Kinetik erster Ordnung $X \rightarrow 0$ eingehen. Die unten hergeleiteten Ergebnisse bleiben im übrigen qualitativ erhalten, wenn anstatt der monomolekularen Reaktion eine binäre Vernichtungsreaktion nach dem Schema $X + X \rightarrow 0$ gewählt wird. Außerdem nehmen wir wiederum an, daß die X -Teilchen aus der Gasphase eines offenen Reaktors mit Zufluß adsorbieren und desorbieren können. Der Einfluß der Gasphasenkopplung (vgl. Kapitel 5.5) und Fluktuationen werden hier zunächst vernachlässigt.

Die Bewegung und die thermische Desorption adsorbierter Moleküle X über die Oberfläche werden durch das lokale Oberflächenpotential

$$U(\eta) = n_0^{-1} \frac{\partial \varphi(\eta, c)}{\partial c} = -2\chi n_0^{-1} \left(\eta^2 - \frac{2}{3}\eta^3 \right) \quad (7.4)$$

beeinflußt, wobei n_0 die Anzahl der Adsorptionsplätze für die betrachtete Molekülsorte X pro Einheitsfläche bezeichnet. Das Potential $U(\eta)$ ist im Unterschied zum *nichtlokalen* Wechselwirkungspotential (3.41) nur vom *lokalen* Wert des Ordnungsparameters abhängig, d.h., es wird nicht durch den Zustand benachbarter Oberflächenelemente beeinflusst. Liegt eine räumlich inhomogene Verteilung des Ordnungsparameters vor, so führt dies zu einem Gradienten des Potentials aus Gl. (7.4), der einen Adsorbatfluß über die Oberfläche induziert [siehe Gl. (3.46)]. Wie wir in Kapitel 3 ausführlich dargelegt haben, führt dieser Fluß neben den Reaktions- und Diffusionstermen zu einem zusätzlichen Beitrag in der kinetischen Gleichung für die Adsorbatbedeckung. Diese Gleichung lautet für das hier betrachtete System

$$\frac{\partial c}{\partial t} = q(\eta, c) + \frac{D}{k_B T} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \left[(1 - c)c \frac{\partial U}{\partial \mathbf{x}} \right] + D \frac{\partial^2 c}{\partial \mathbf{x}^2} \quad (7.5)$$

mit der lokalen Kinetik

$$q(\eta, c) = k_a p_0 (1 - c) - k_d(\eta) c - k_r c, \quad (7.6)$$

wobei p_0 den konstanten Partialdruck der Moleküle X in der Gasphase bezeichnet, k_a ihr Haftkoeffizient ist, $k_d(\eta) = k_{d,0} \exp[U(\eta)/k_B T]$ für die lokale Ratenkonstante der thermischen Desorption steht und k_r die Ratenkonstante der Reaktion, D die Konstante der Oberflächendiffusion und T die Oberflächentemperatur bezeichnen. Für numerische Simulationen von Gl. (7.5) ist es hilfreich, den dimensionslosen Parameter $\varepsilon = \chi n_0^{-1}/k_B T$ für die relative Stärke der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen einzuführen.

Die Längenskalen, auf denen der Ordnungsparameters für den Phasenübergang variiert, liegen typischerweise im Submikrometerbereich und sind somit wesentlich kleiner als die kinetischen Diffusionslängen der Adsorbatmoleküle. Deshalb kann für das hier betrachtete Modell angenommen werden, daß die charakteristische Länge $l_\eta = \kappa/\sqrt{4\chi}$, die die Breite einer Front zwischen den zwei verschiedenen strukturellen Phasen der Oberfläche bestimmt, wesentlich kleiner ist als die charakteristische Diffusionslänge reagierender Moleküle $L_r = \sqrt{D/k_r}$. Deshalb ist das Verhältnis dieser beiden charakteristischen Längen $\lambda = l_\eta/L_r$ ein kleiner Parameter, und es ist sinnvoll, eine singuläre Störungstheorie für den Grenzfall $\lambda \rightarrow 0$ zu entwickeln, ähnlich den Arbeiten [295, 300, 303] für Aktivator-Inhibitor-Systeme. Im folgenden wird diese Störungstheorie für die Untersuchung selbstorganisierter Mikroreaktoren hergeleitet, die stabilen stationären Lösungen der deterministischen Gleichungen (7.3) und (7.5) entsprechen. Es sei noch bemerkt, daß es sich dabei weder um ein Reaktions-Diffusions-System handelt noch im allgemeinen eine Aktivator-Inhibitor-Kopplung zwischen η und c besteht. Die Adsorbatinseln werden auch numerisch für endliche Werte von λ untersucht.

7.3 Singuläre Störungstheorie und numerische Simulationen

In diesem Abschnitt werden nun die stationären Insellösungen im singulären Störungslimes konstruiert, d.h. für $\lambda = l_\eta/L_r \rightarrow 0$.

Im folgenden betrachten wir der Einfachheit halber zunächst die Bildung von stationären Mikroreaktoren mit Gleichgewichtsradius R_0 in einem eindimensionalen System bzw. von stationären Adsorbatstreifen der Breite $2R_0$ im zweidimensionalen System. In zwei Dimensionen ähneln solche Lösungen Stromfilamenten, wie sie in Halbleitern untersucht wurden [290, 291, 292]. In der Näherung $\lambda \rightarrow 0$ kann ein Querschnitt durch eine solche Struktur in drei verschiedene Zonen unterteilt werden: Einen scharfen Übergangsbereich, in dem der Ordnungsparameter η und die Bedeckung c sich auf der kurzen Längenskala l_η stark ändern, und äußere und innere Bereiche, in denen der Ordnungsparameter bis auf vernachlässigbare Korrekturen die konstanten Werte $\eta = 0$ bzw.

$\eta = 1$ annimmt und die Adsorbatbedeckung auf den Skalen der charakteristischen Diffusionslängen variiert.

Betrachten wir zunächst die scharfe Front zwischen den beiden strukturellen Phasen der Oberfläche. Dazu führen wir die gestreckte Ortskoordinate $\xi = x/l_\eta$ ein. In der Ordnung $O(\lambda^2)$ ergibt sich für die stationäre Bedeckung im Übergangsbereich aus Gl. (7.5)

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial c}{\partial \xi} + \frac{1}{k_B T} c(1-c) \frac{\partial U(\eta)}{\partial \xi} \right) = 0. \quad (7.7)$$

Berücksichtigt man, daß der Ordnungsparameter sich an den Grenzen der Front den konstanten Werten $\eta = 1$ (am linken Rand) und $\eta = 0$ (am rechten Rand) annähert, so läßt sich Gl. (7.7) zweimal bezüglich der Ortskoordinate integrieren. Nach einmaliger Integration erhält man zunächst

$$\frac{\partial c}{\partial \xi} + \frac{1}{k_B T} c(1-c) \frac{\partial U(\eta)}{\partial \xi} = O(\lambda). \quad (7.8)$$

Integriert man nun Gl. (7.8) nochmals bezüglich ξ , so erhält man in nullter Ordnung des kleinen Entwicklungsparameters λ den folgenden Ausdruck für die Abhängigkeit der Bedeckung im Bereich der Front vom Ordnungsparameter η

$$c^{(0)}(\eta) = \frac{1}{1 + (1 - c_-) c_-^{-1} \exp(U(\eta)/k_B T)}, \quad (7.9)$$

wobei das lokale chemische Potential $U(\eta)$ durch Gl. (7.4) gegeben ist. Der Parameter c_- bezeichnet den asymptotischen Wert der Adsorbatbedeckung am rechten Rand der Front. Aus Gl. (7.9) ergibt sich der folgende Zusammenhang zwischen c_- und der asymptotischen Bedeckung am linken Rand der Grenzfläche c_+

$$c_+ = \frac{1}{1 + (1 - c_-) c_-^{-1} \exp(-2\varepsilon/3)}. \quad (7.10)$$

An den Rändern der Grenzfläche, die im Grenzfall $\lambda \rightarrow 0$ bei $\xi \rightarrow \mp\infty$ liegen, relaxiert der Ordnungsparameter auf die Werte $\eta = 0$ bzw. $\eta = 1$ am rechten bzw. linken Rand. Die räumliche Änderung des Ordnungsparameters $\partial_\xi \eta$ verschwindet an den Rändern für einen stationären Adsorbatstreifen im Gleichgewicht. Aus Gl. (7.3) erhält man als Gleichgewichtsbedingung für den

Ordnungsparameter η in nullter Ordnung von λ

$$\frac{1}{2} (\partial_\xi \eta|_{\xi \rightarrow +\infty})^2 = \int_0^1 f(\eta, c^{(0)}(\eta)) d\eta = (4\varepsilon)^{-1} \left(\frac{\varepsilon}{3} + \ln \left[\frac{c_-}{c_+} \right] \right) = 0, \quad (7.11)$$

wobei $f(\eta, c) = \eta(1-\eta)(\eta+c-1)$. Aus den Gleichungen (7.10) und (7.11) erhält man für $\lambda \rightarrow 0$ die folgenden Ausdrücke für c_- und c_+

$$c_\pm = \frac{1}{1 + \exp(\mp \varepsilon/3)}. \quad (7.12)$$

Es gilt also für die Bedeckungen an den Rändern der scharfen Grenzfläche immer $c_+ + c_- = 1$.

Außerhalb der Front ist der Ordnungsparameter konstant, deshalb wird Gl. (7.5) zu einer linearen Reaktions-Diffusions-Gleichung. Im inneren Bereich der hier betrachteten eindimensionalen Adsorbatinsel gilt im stationären Fall die Gleichung $k_a p_0 (1-c) - k_{d,0} \exp(-2\varepsilon/3)c - k_r c + D d^2 c / dx^2 = 0$ mit den Randbedingungen $\partial_x c = 0$ für $x = 0$ und $c = c_+$ für $x = R_0$, wobei $c_1 = [1 + k_r/k_a p_0 + k_{d,0}/k_a p_0 \exp(-2\varepsilon/3)]^{-1}$ die stationäre homogene Bedeckung von Gl. (7.5) für $\eta = 1$ bezeichnet; R_0 entspricht der halben Breite eines stationären geraden Adsorbatstreifens im zweidimensionalen System bzw. dem Gleichgewichtsradius einer eindimensionalen Insel. Das Bedeckungsprofil ist in diesem Bereich gegeben als

$$c_{in}(x) = c_1 + (c_+ - c_1) \frac{\cosh(x/L_{in})}{\cosh(R_0/L_{in})}, \quad (7.13)$$

wobei $L_{in} = L_r [1 + k_a p_0/k_r + k_{d,0} \exp(-2\varepsilon/3)/k_r]^{-1/2}$ die charakteristische Diffusionslänge im Inneren der Insel bezeichnet.

Im außerhalb des Mikroreaktors gelegenen Bereich ist $\eta = 0$, und die Bedeckung erfüllt die lineare Gleichung $k_a p_0 (1-c) - k_{d,0} c - k_r c + D d^2 c / dx^2 = 0$ mit den Randbedingungen $c = c_-$ für $x = R_0$ und $c \rightarrow c_0$ für $x \rightarrow \infty$, wobei $c_0 = [1 + k_r/k_a p_0 + k_{d,0}/k_a p_0]^{-1}$ die stationäre homogene Bedeckung von Gl. (7.5) für $\eta = 0$ bezeichnet. Als Lösung der linearen Diffusionsgleichung erhält man somit für das Profil der Bedeckung im äußeren Bereich

$$c_{out}(x) = c_0 + (c_- - c_0) \exp[-(x - R_0)/L_{out}], \quad (7.14)$$

wobei $L_{out} = L_r [1 + k_a p_0/k_r + k_{d,0}/k_r]^{-1/2}$ die charakteristische Diffusionslänge außerhalb der Insel bezeichnet.

Somit haben wir die ortsabhängigen Bedeckungsprofile innerhalb und außerhalb eines stationären Mikroreaktors im Grenzfall $\lambda \rightarrow 0$ berechnet. In der stehenden Front zwischen diesen Bereichen ist die Bedeckung durch Gl. (7.9) als Funktion des Ordnungsparameters gegeben. Durch Einsetzen dieser Funktion in Gl. (7.3), Betrachten des stationären Falls $\partial_t \eta = 0$ und Einführung der neuen Koordinate $\xi = x/l_\eta$, Multiplikation mit $\partial_\xi \eta$ und Integration von Gl. (7.3) bezüglich ξ erhält man die folgende numerisch zu lösende, gewöhnliche Differentialgleichung erster Ordnung für das Profil des Ordnungsparameters in der Front

$$\frac{d\eta}{d\xi} = -\sqrt{\frac{1}{6} - \frac{2}{3}\eta^3 + \frac{1}{2}\eta^4 + \frac{1}{2\varepsilon} \ln\left(\frac{c^{(0)}(\eta)}{c_+}\right)}, \quad (7.15)$$

mit $c^{(0)}(\eta)$ aus Gl. (7.9).

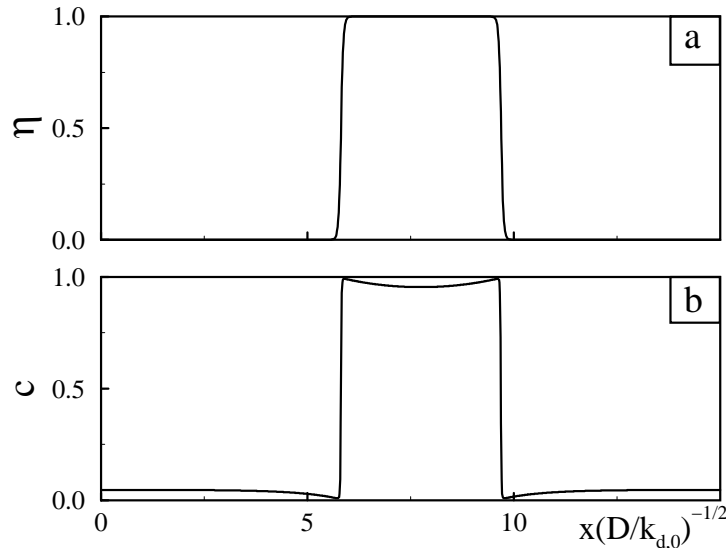


Abb. 7.3: Profile des Ordnungsparameters (a) und der Bedeckung (b) für eine eindimensionale stationäre Adsorbatinsel, die vergleichsweise breit ist ($R_0 = 1.95 (D/k_{d,0})^{1/2}$). Diese Profile wurden durch numerische Integration des Gleichungssystems (7.3) und (7.5) für $k_a p_0 = 0.05 k_{d,0}$, $k_r = 0.025 k_{d,0}$, $4\chi\Gamma/k_{d,0} = \varepsilon = 15$, $l_\eta = 0.032 (D/k_{d,0})^{1/2}$ und Neumannsche Randbedingungen in einem System der Länge $L = 15.5 (D/k_{d,0})^{1/2}$ erhalten.

Gemäß der singulären Störungstheorie ist also das folgende Querschnittsprofil zu erwarten: Der Ordnungsparameter η ist außerhalb der scharfen Front kon-

stant. In der Grenzfläche selbst fällt der Ordnungsparameter schnell von $\eta = 1$ auf $\eta = 0$ ab. Außerhalb der Grenzfläche ändert sich η nicht mehr. Entsprechend der linearen Diffusionskinetik für c wächst das Bedeckungsprofil in den Bereichen außerhalb der Front langsam mit Entfernung vom Mittelpunkt des stationären Mikroreaktors an. In der Front zwischen dem äußeren und dem inneren Bereich fällt die Bedeckung sehr schnell von c_+ auf c_- ab.

Abbildung 7.3 zeigt Profile des Ordnungsparameters (a) und der Bedeckung (b) für eine stationäre Adsorbatinsel, mit vergleichsweise großem Gleichgewichtsradius $R_0 = 1.95(D/k_{d,0})^{1/2}$, die durch numerische Integration des eindimensionalen Systems aus Gl. (7.3) und Gl. (7.5) für $\lambda = 5.1 \times 10^{-3}$ erhalten wurden. Der Radius der stationären Struktur stimmt gut mit dem aus der singulären Störungstheorie berechneten Wert überein. Die Front zwischen den Phasen $\eta = 0$ und $\eta = 1$ hat hier jedoch eine endliche Breite. Da in der gezeigten Simulation $\varepsilon = 15$ gewählt wurde, liegen die Werte der Bedeckung an den Rändern der Front in Übereinstimmung mit Gl. (7.12) sehr nahe bei 0 bzw. 1.

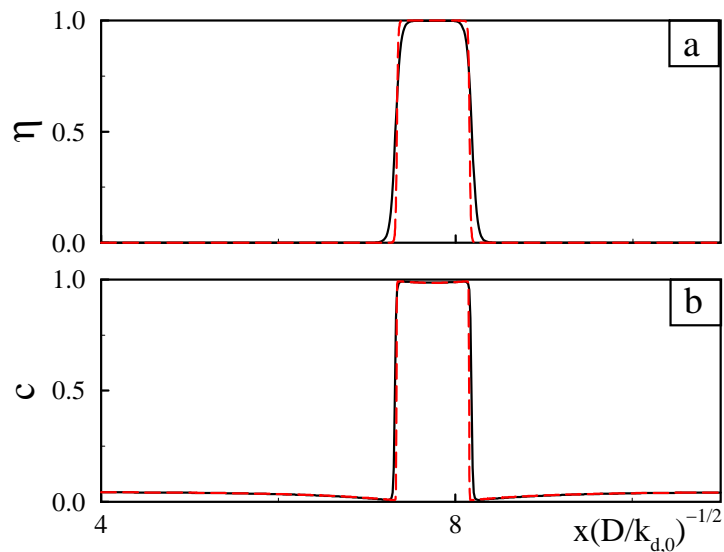


Abb. 7.4: Ausschnitt aus Profilen eindimensionaler Mikrostrukturen mit Radius $R_0 = 0.4(D/k_{d,0})^{1/2}$, die als numerische Lösungen der Gleichungen (7.3) und (7.5) für $k_r = 0.1 k_{d,0}$, $l_\eta = 0.032(D/k_{d,0})^{1/2}$ (durchgezogene Linie), $l_\eta = 0.008(D/k_{d,0})^{1/2}$ (gestrichelte Linie) und die anderen Parameter wie in Abb. 7.3 erhalten wurden.

Abbildung 7.4 zeigt Ausschnitte aus simulierten Profilen eindimensionaler stationärer Mikrostrukturen mit Radius $R_0 = 0.4(D/k_{d,0})^{1/2}$ und vergleichsweise breiter Front ($\lambda = 5.1 \times 10^{-3}$, durchgezogene Linie) bzw. schmaler Front

($\lambda = 1.28 \times 10^{-3}$, gestrichelte Linie). Im äußeren und im inneren Bereich stimmen die Profile der Bedeckung überein. Man erkennt, daß bei Erhöhung von λ die Front des Ordnungsparameters zunehmend in die Bereiche hineinragt, in denen die Bedeckung bereits wieder anwächst.

Der die Bedeckungsprofile in den Gleichungen (7.13) und (7.14) charakterisierende Gleichgewichtsradius R_0 ist durch die Gleichgewichtsbedingung für das Feld $c(x)$ bestimmt. Mathematisch formuliert bedeutet dies, daß der Gradient der Bedeckung an den Enden des stationären Profils verschwindet. Wie man durch Integration von Gl. (7.5) leicht erkennt, ist dies gleichbedeutend mit der Erfüllung der Bedingung

$$\int_0^{\infty} \{k_a p_0 (1 - c) - k_d(\eta) c - k_r c\} dx = 0. \quad (7.16)$$

Berücksichtigt man nun in dieser Bedingung wieder nur Beiträge niedrigster Ordnung in λ , so kann Gl. (7.16) ausgedrückt werden als

$$D\partial_x c_{in}(R_0^-) = D\partial_x c_{out}(R_0^+), \quad (7.17)$$

wobei R_0^+ und R_0^- die rechte bzw. linke Grenze der scharfen Front bezeichnen.

Physikalisch läßt sich diese Gleichung wie folgt interpretieren: Für eine stationäre Grenzfläche einer dichtbedeckten Adsorbatsinsel mit $\eta = 1$ stimmen die diffusiven Flüsse des Adsorbats aus der dichtbesetzten Phase in die Front hinein und aus der Front in die dünnbesetzte Phase heraus überein. Makroskopisch betrachtet ist der diffusive Adsorbatfluß im singulären Störungslimes also an der Front stetig, im Gegensatz zum Profil der Bedeckung, das bei Erreichen von R_0 von c_+ auf c_- springt. Aus Gl. (7.17) erhält man für den Gleichgewichtsradius R_0 im Limes $\lambda \rightarrow 0$

$$R_0 = L_{in} \tanh^{-1} \left(\frac{L_{in}}{L_{out}} \cdot \frac{c_0 - c_-}{c_+ - c_1} \right), \quad (7.18)$$

wobei \tanh^{-1} die hyperbolische Arcustangensfunktion bezeichnet, L_{in} und L_{out} die Diffusionslängen innerhalb bzw. außerhalb der stationären Mikrostruktur und c_1 bzw. c_0 die entsprechenden stationären homogenen Bedeckungen sind; c_+ und c_- sind durch Gl. (7.12) gegeben. Damit der Gleichgewichtsradius in Gl. (7.18) einen positiven Wert annimmt, muß das Argument der hyperbolischen Arcustangensfunktion positiv sein. Dies führt auf die folgenden Ungleichungen

für die Ratenkonstanten der kinetischen Prozesse in Gl. (7.5)

$$k_a p_0 \exp(-\varepsilon/3) - k_{d,0} < k_r < k_a p_0 \exp(\varepsilon/3) - k_{d,0}. \quad (7.19)$$

Stationäre Mikrostrukturen sind also nur in einem bestimmten Intervall der Reaktionsratenkonstante k_r möglich. Gemäß den Ungleichungen (7.19) verschiebt sich der Existenzbereich bei Erhöhung der thermischen Desorptionsrate zu niedrigeren Werten der Ratenkonstante k_r der Nichtgleichgewichtsreaktion, bis er bei Erreichen eines kritischen Wertes ganz verschwindet. Da k_r eine positive Konstante ist, ergibt sich aus der rechten Ungleichung in (7.19) die folgende obere Schwelle für die Ratenkonstante der thermischen Desorption

$$k_{d,0} < k_a p_0 \exp(\varepsilon/3). \quad (7.20)$$

Dies bedeutet zusätzlich zu den Bedingungen (7.19) für k_r , daß in der Mitte der Front (d.h., für $\eta = 0.5$) die thermische Desorptionsrate, die durch $0.5 \times k_d(0.5) = 0.5 \times k_{d,0} \exp(-\varepsilon/3)$ gegeben ist, kleiner als die Rate der Adsorption sein muß, deren Wert in der Frontmitte $0.5 \times k_a p_0$ beträgt.

Einen weiteren unteren Schwellwert für k_r erhält man, wenn man berücksichtigt, daß das Argument des hyperbolischen Arcustangens in Gleichung (7.18) kleiner als Eins sein muß; dieser kritische Wert k_r^c , an dem der Gleichgewichtsradius R_0 divergiert, ist eine reelle Nullstelle des folgenden Polynoms dritter Ordnung in k_r

$$\begin{aligned} 0 = & k_r^3 + [k_a p_0 + k_{d,0}(1 + \exp(-2\varepsilon/3))]k_r^2 + [k_{d,0}^2 \exp(-2\varepsilon/3) - (k_a p_0)^2]k_r \\ & - k_a p_0 [k_a p_0 - k_{d,0} \exp(-\varepsilon/3)]^2. \end{aligned} \quad (7.21)$$

In Abwesenheit thermischer Desorption findet man sofort, daß $k_r^c = k_a p_0$ gilt. Für endliche Werte der Ratenkonstante für die thermische Desorption liegt k_r^c im Vergleich dazu bei niedrigeren Werten. Außerdem läßt sich zeigen, daß k_r^c unter der Voraussetzung (7.20) immer die Ungleichungen (7.19) erfüllt. Dies bedeutet, daß der Existenzbereich eindimensionaler Mikroreaktoren in einer geeigneten Parameterebene durch die rechte Ungleichung aus (7.19) und die Ungleichung $k_r > k_r^c$ festgelegt ist. Der untere Schwellwert ist darauf zurückzuführen, daß für sehr kleine k_r die Reaktionsverluste im Innern der Insel durch Adsorption von Teilchen aus der Gasphase im gleichen Bereich kompensiert werden können. Dies führt zur Divergenz von R_0 bzw. der Ausbreitung der Insel über

die ganze Oberfläche. Der obere Schwellwert für k_r entspricht einer zu starken Reaktion, so daß der Inselradius für diesen Wert der Reaktionsratenkonstanten verschwindet. In numerischen Simulationen für endliches λ findet man, daß der obere Schwellwert für k_r niedriger als der durch die rechte Ungleichung in (7.19) gegebene Wert liegt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß auch im eindimensionalen System störungstheoretische Korrekturen dafür sorgen, daß nur stabile Strukturen mit einem Gleichgewichtsradius möglich sind, der einen kritischen Wert überschreitet, der größenordnungsmäßig mit der Breite der Front zwischen den strukturellen Phasen bzw. der charakteristischen Längenskala l_η des Ordnungsparameters übereinstimmt. Das gleiche Phänomen beobachtet man in Aktivator-Inhibitor-Systemen mit langreichweitiger Inhibition, wo es auch analytisch untersucht worden ist (siehe z.B. Kapitel 5.4 in [12]). Wir werden hier später das Auftreten eines minimalen Gleichgewichtsradius für stabile Inseln mit kreisförmiger Symmetrie betrachten, wobei Linienspannungsterme der Ordnung λ^1 berücksichtigt werden.

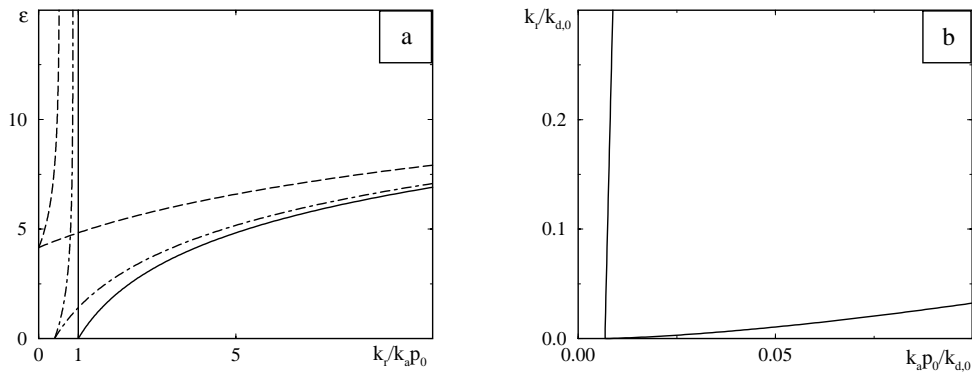


Abb. 7.5: Phasendiagramme in den Ebenen $(k_r/k_a p_0, \epsilon)$ (a) und $(k_a p_0/k_{d,0}, k_r/k_{d,0})$ (b). In (a) stellt die durchgezogene Linie die Existenzgrenzen stationärer Adsorbatsinseln in Abwesenheit thermischer Desorption (d.h., für $k_{d,0} = 0$) dar. Die anderen Linien entsprechen den Grenzen in Gegenwart thermischer Desorption für $k_a p_0/k_{d,0} = 1.66$ (strichpunktiert) bzw. $k_a p_0/k_{d,0} = 0.25$ (gestrichelt). Stationäre Adsorbatsinseln existieren im Bereich zwischen den beiden jeweiligen Kurven. An der unteren Grenze tendiert ihr Gleichgewichtsradius gegen Null, an der oberen Grenze, die durch Gl. (7.21) gegeben ist, divergiert er. In (b) sind die beiden Existenzgrenzen für $\epsilon = 15$ gezeigt. In dieser Darstellung divergiert der Gleichgewichtsradius aus Gl. (7.18) an der unteren Grenze und strebt gegen Null an der oberen.

Abbildung 7.5 (a) zeigt die aus $k_r = k_a p_0 \exp(\epsilon/3) - k_{d,0}$ (untere Linien) und Gl. (7.21) (obere Linien) berechneten Existenzgrenzen in der Ebene $(k_r/k_a p_0, \epsilon)$ für verschiedene Werte des Parameters $k_a p_0/k_{d,0}$. Während der Gleichgewichtsradius an der unteren Grenze gegen Null strebt, divergiert er an der oberen. An

der Kuppe, an der sich die untere und die obere Grenze treffen, können Bereiche mit $\eta = 0$ bzw. $\eta = 1$ von beliebiger Größe im eindimensionalen System miteinander koexistieren. In diesem Fall entspricht die stationäre Mikrostruktur der Phasenseparation in einem thermodynamischen System. Für hinreichend schwache thermische Desorption ($k_a p_0 > k_{d,0}$) liegt die Kuppe bei $\varepsilon = 0$ und $k_r = k_a p_0 - k_{d,0}$ und das System separiert in die zwei Phasen des Ordnungsparameter, während die Bedeckung homogen ist und den Wert $1/2$ annimmt. Für $k_a p_0 < k_{d,0}$ hingegen liegt die Kuppe bei $\varepsilon_c = -3 \ln(k_a p_0 / k_{d,0})$ und $k_r = 0$. Dabei separiert das System in Bereiche mit $\eta = 0$ und $c = 1/(1 + k_a p_0 / k_{d,0})$ bzw. $\eta = 1$ und $c = 1/(1 + k_{d,0} / k_a p_0)$.

In Abwesenheit thermischer Desorption (durchgezogene Linie) existieren stationäre Adsorbatinseln nur für $k_r > k_a p_0$. Bei Erhöhung von $k_{d,0}$ verschiebt sich der Existenzbereich in der gezeigten Darstellung nach links (siehe strichpunktete Linie), und für $k_{d,0} > k_a p_0$ existieren die Inseln nur, wenn die Stärke der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung in Einheiten von $k_B T$ den kritischen Wert ε_c überschreitet (gestrichelte Linie). Abbildung 7.5 (b) zeigt die Existenzbereiche in der Ebene $(k_a p_0 / k_{d,0}, k_r / k_{d,0})$ für $\varepsilon = 15$. Qualitativ ergibt sich ein ähnliches Bild wie in (a). In (b) entspricht jedoch die obere Grenze einem verschwindenden Gleichgewichtsradius, während R_0 an der unteren Grenze divergiert. Man erkennt ebenfalls, daß stationäre Adsorbatinseln nur möglich sind, wenn die Ungleichung (7.20) erfüllt ist.

Für im Vergleich zur charakteristischen Diffusionslänge L_{in} sehr kleine Radien R_0 kann Gl. (7.18) weiter vereinfacht werden. Man erhält dann näherungsweise

$$R_0 \approx \frac{c_0 - c_-}{c_+ - c_1} \cdot \frac{L_{in}^2}{L_{out}}. \quad (7.22)$$

Diese Gleichung kann umgeschrieben werden als

$$R_0 q(1, c_+) \approx -D \partial_x c_{out}(R_0), \quad (7.23)$$

wobei $q(\eta, c)$ die lokale Kinetik der Bedeckung aus Gl. (7.6) bezeichnet. Gleichung (7.23) entspricht dem Gleichgewicht des Adsorbatzuflusses durch die Front in die Insel hinein und der „reaktiven“ Verluste im Innern der Insel, wobei die Bedeckung dort aufgrund des vergleichsweise kleinen Radius näherungsweise den konstanten Wert c_+ annimmt. Diese Balance bricht zusammen, wenn die Reaktionsrate zu klein wird, d.h., für $k_r < k_r^c$.

Abbildung 7.6 (a) zeigt die Abhängigkeit des dimensionslosen Gleichgewichtsradius $R_0(D/k_a p_0)^{-1/2}$ eindimensionaler Adsorbatinseln vom Verhältnis

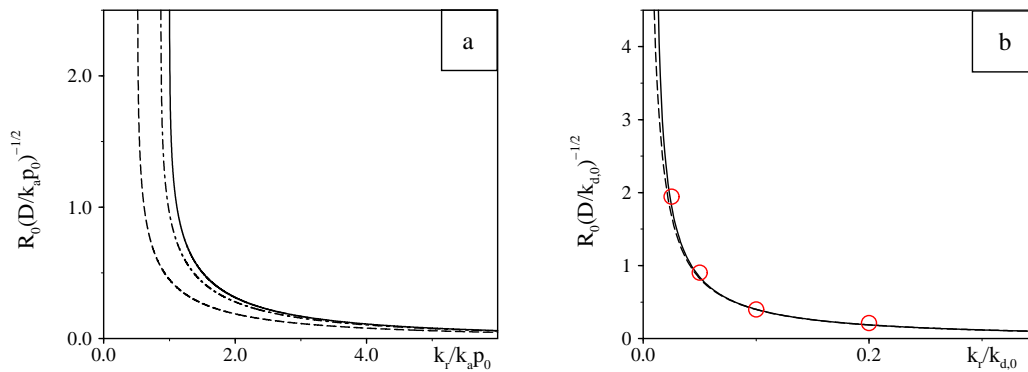


Abb. 7.6: Abhängigkeit des Gleichgewichtsradius R_0 (in Einheiten von $(D/k_{d,0})^{1/2}$) streifenförmiger Adsorbatbereiche mit erhöhter Bedeckung und $\eta = 1$ von den dimensionslosen Ratenkonstanten $k_r/k_a p_0$ (a) und $k_r/k_{d,0}$ (b) für $\varepsilon = 15$. In (a) ist das aus der singulären Störungstheorie erhaltene Ergebnis (7.18) in Abwesenheit thermischer Desorption (siehe durchgezogene Linie für $k_{d,0} = 0$) und in ihrer Gegenwart für $k_a p_0/k_{d,0} = 1.66$ (strichpunktierte Linie) und $k_a p_0/k_{d,0} = 0.25$ (gestrichelte Linie) dargestellt. Abb. (b) zeigt die Abhängigkeit des Radius von $k_r/k_{d,0}$ für $k_a p_0/k_{d,0} = 0.05$. Die durchgezogene Linie zeigt das störungstheoretische Ergebnis aus Gl. (7.18), die gestrichelte Linie die entsprechende Näherung (7.22) für kleine Radien, und die Kreise stellen die aus numerischen Simulationen des Gleichungssystems (7.3), (7.5) für $l_\eta = 0.032 (D/k_{d,0})^{1/2}$ in einem System der Länge $L = 15.5 (D/k_{d,0})^{1/2}$ erhaltenen Gleichgewichtsradien dar.

der Ratenkonstanten für die Nichtgleichgewichtsreaktion und die Adsorption $k_r/k_a p_0$ in Abwesenheit thermischer Desorption (durchgezogene Linie) und in ihrer Gegenwart für $k_{d,0} = 0.6 k_a p_0$ (strichpunktiert) und $k_{d,0} = 4 k_a p_0$ (gestrichelt). Man erkennt, daß der Gleichgewichtsradius bei Erhöhung von $k_{d,0}$ kleiner wird und die untere Schwelle für die Ratenkonstante k_r sich ebenfalls erniedrigt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die thermische Desorption zu zusätzlichen Verlusten im Volumen der Insel führt.

In Abb. 7.6 (b) ist die Abhängigkeit $R_0(D/k_{d,0})^{-1/2}$ vom Verhältnis der Ratenkonstanten der Nichtgleichgewichtsreaktion und der thermischen Desorption in Abwesenheit der Wechselwirkungen dargestellt. Abstrakt formuliert entspricht dies dem relativen Gewicht der Nichtgleichgewichts- im Vergleich zur Gleichgewichtsreaktion. Qualitativ erhält man eine ähnliche Abhängigkeit des Gleichgewichtsradius wie in (a). Ist das Verhältnis $k_r/k_{d,0}$ zu klein bzw. zu groß, so setzt sich eine der beiden homogenen strukturellen Phasen auf Kosten der Insel durch. In (b) zeigen die kleinen Kreise die Gleichgewichtsradien stabiler Inseln, die durch numerische Integration der zeitabhängigen Modellgleichungen (7.3) und (7.5) für $l_\eta = 0.032(D/k_{d,0})^{1/2}$ erhalten wurden. Die

durchgezogene Linie entspricht den nach Gl. (7.18) errechneten Werten, die gestrichelte Linie stellt die Werte aus der Näherungsgleichung (7.22) dar. Die aus der singulären Störungstheorie berechnete Gl. (7.18) stimmt also mit den numerischen Ergebnissen sehr gut überein. Die Näherung (7.22) stimmt für hinreichend große Werte des Parameters $k_r/k_{d,0}$ ebenfalls gut mit den Simulationsergebnissen überein.

Da es sich in der Realität um Oberflächen, d.h., zweidimensionale Systeme handelt, ist zu erwarten, daß sich aufgrund von Linienspannung die Grenzflächen minimieren wollen, d.h., es sind kreisförmige selbstorganisierte Reaktoren zu erwarten. Mit diesen wollen wir uns nun befassen.

Im singulären Störungslimes ist auch für kreisförmige stationäre Domänen die Bedeckung im Frontbereich eine Funktion des lokalen Wertes des Ordnungsparameters η und gehorcht dem funktionalen Zusammenhang aus Gl. (7.9). Für kleine Radien eines kreisförmigen Mikroreaktors wird jedoch durch zunehmende Krümmung der Phasengrenzfläche die Linienspannung relevant. Dadurch ändert sich auch der Parameter c_- in Gl. (7.9), der der Bedeckung an der rechten Phasengrenze entspricht und für eine ebene Grenzfläche durch Gl. (7.12) gegeben ist. Dies liegt am Auftreten von Oberflächentermen in der Gleichgewichtsbedingung (7.11) für den Ordnungsparameter. Für eine kreisförmige Grenzfläche erhält man statt dessen die Gleichgewichtsbedingung

$$\ln \left(\frac{\tilde{c}_-}{\tilde{c}_+} \right) = -\frac{\varepsilon}{3} + 4\varepsilon \int_{R_0^-/l_\eta}^{R_0^+/l_\eta} \xi^{-1} [\partial_\xi \eta]^2 d\xi, \quad (7.24)$$

wobei R_0^+ und R_0^- die rechte bzw. linke Grenze der scharfen Front bezeichnen und \tilde{c}_+ und \tilde{c}_- den Bedeckungen an dem linken bzw. rechten Rand dieser kreisförmigen Grenzfläche entsprechen.

Betrachtet man nun wieder $\lambda \rightarrow 0$ und ferner $R_0 \gg l_\eta$, dann läßt sich Gl. (7.24) wie folgt als Balance der entropischen Beiträge zur freien Energie und der aus der Linienspannung interpretieren [vgl. Gl. (7.1)]

$$n_0 \pi R_0^2 \left(\ln \left[\frac{\tilde{c}_-}{\tilde{c}_+} \right] + \frac{\varepsilon}{3} \right) k_B T = 2 \pi R_0 \sigma, \quad (7.25)$$

wobei

$$\sigma = \gamma(\varepsilon) n_0 l_\eta k_B T \quad (7.26)$$

im nichtentropischen Anteil der freien Energie, der auf der rechten Seite von

Gl. (7.25) steht, die Linienspannung einer kreisförmigen Insel mit Radius R_0 bezeichnet. Unter den hier betrachteten Voraussetzungen gilt dabei für den dimensionslosen Koeffizienten γ

$$\begin{aligned}\gamma(\varepsilon) &= 2\varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} (\partial_{\xi}\eta)^2 d\xi \\ &= \varepsilon \int_0^1 \left[\frac{2}{3} - \frac{8}{3}\eta^3 + 2\eta^4 + \frac{2}{\varepsilon} \ln \left(c_+^{-1} c^{(0)}(\eta) \right) \right]^{1/2} d\eta,\end{aligned}\quad (7.27)$$

wobei wir für $\partial_{\xi}\eta$ in Gl. (7.27) den Ausdruck (7.15) für eine ebene Grenzfläche verwendet haben. Der dimensionslose Koeffizient der Linienspannung γ hängt allein von ε ab und kann numerisch berechnet werden. Abbildung 7.7 zeigt diese Abhängigkeit.

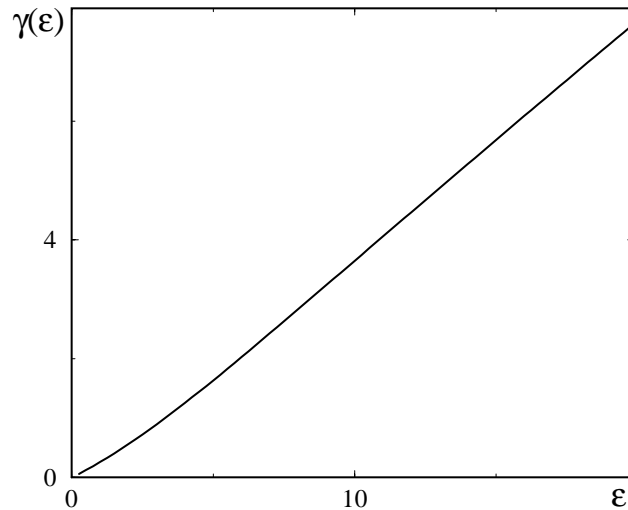


Abb. 7.7: Abhängigkeit des dimensionslosen Koeffizienten der Linienspannung γ aus Gl. (7.27) von der dimensionslosen Stärke der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung ε .

Aus den Gleichungen (7.10) und (7.25) ergibt sich, daß die Bedeckungen \tilde{c}_+ am linken Rand und \tilde{c}_- am rechten Rand der kreisförmigen Grenzfläche aufgrund der zusätzlichen Kohäsion beide um einen zu σ proportionalen Korrekturterm δc gegenüber den Werten für eine ebene Front aus Gl. (7.12) erhöht sind. Dieser ist in niedrigster Ordnung gegeben als

$$\delta c = \frac{\gamma(\varepsilon)}{\sinh(\varepsilon/3)} \frac{l_\eta}{R_0}. \quad (7.28)$$

Es sei bemerkt, daß, obwohl γ mit ε monoton anwächst (vgl. Abb. 7.7), der Korrekturterm δc für $\varepsilon \rightarrow \infty$ verschwindet.

Die Profile außerhalb der Front sind durch modifizierte Bessel-Funktionen erster und zweiter Gattung und nullter Ordnung gegeben. Für die radiale Abhängigkeit der Bedeckung im Innern einer kreisförmigen Adsorbatinsel gilt also

$$c_{in}(r) = c_1 + (\tilde{c}_+ - c_1) I_0 \left(\frac{r}{L_{in}} \right) I_0^{-1} \left(\frac{R_0}{L_{in}} \right), \quad (7.29)$$

wobei I_0 die modifizierte Bessel-Funktion erster Gattung und nullter Ordnung bezeichnet. Im dünn bedeckten Bereich um die stationäre Insel herum gilt entsprechend

$$c_{out}(r) = c_0 + (\tilde{c}_- - c_0) K_0 \left(\frac{r}{L_{out}} \right) K_0^{-1} \left(\frac{R_0}{L_{out}} \right), \quad (7.30)$$

wobei K_0 die modifizierte Bessel-Funktion zweiter Gattung und nullter Ordnung bezeichnet. Insgesamt ergibt sich also auch für kreisförmige stationäre Adsorbatinseln wie im Fall der eindimensionalen Mikrostrukturen ein außerhalb der scharfen Grenzfläche langsam vom Mittelpunkt der Insel aus ansteigendes Profil der Bedeckung, das in der Grenzfläche selbst jedoch scharf abfällt.

Für die Bedeckung erhält man ähnlich zu Gl. (7.17) in niedrigster Ordnung von λ die Gleichgewichtsbedingung $\partial_r c_{in}(R_0^-) = \partial_r c_{out}(R_0^+)$. Betrachtet man zunächst sehr große Adsorbatinseln, d.h., aus Gl. (7.28) resultierende Korrekturen können vernachlässigt werden, so ergibt sich die folgende transzendente Gleichung für den Gleichgewichtsradius R_0

$$\frac{c_+ - c_1}{L_{in}} I_1 \left(\frac{R_0}{L_{in}} \right) I_0^{-1} \left(\frac{R_0}{L_{in}} \right) = \frac{c_0 - c_-}{L_{out}} K_1 \left(\frac{R_0}{L_{out}} \right) K_0^{-1} \left(\frac{R_0}{L_{out}} \right), \quad (7.31)$$

wobei \tilde{c}_+ und \tilde{c}_- aufgrund der geringen Krümmung einer großen Insel durch Gl. (7.12) angenähert wurden.

Ist das Verhältnis der charakteristischen Zeitskalen von η und c sehr groß, d.h., die Bedeckung im Innern der stationären Struktur reagiert nahezu

instantan auf Änderungen des Radius der strukturellen Insel, so liefert die folgende Überlegung ein Argument für die Stabilität der stationären Strukturen: Für die Anzahl N der sich im Innern einer Insel mit Radius R befindenen Adsorbateilchen gilt

$$N(R) = 2\pi n_0 \int_0^R c_{in}(r) r dr, \quad (7.32)$$

Für die zeitliche Änderung von N gilt einerseits (vgl. Diskussion im vorangegangenen Abschnitt)

$$\dot{N} = 2\pi n_0 \int_0^R q[c_{in}(r)] r dr + 2\pi n_0 R D \partial_r c_{out}(R), \quad (7.33)$$

andererseits ändert sich N bei instantaner Relaxation der Bedeckung im Innern der Insel nur aufgrund der Bewegung der Front, die die Phasen des Ordnungsparameters trennt

$$\dot{N} = \frac{dN}{dR} \dot{R} = 2\pi n_0 R c_{in}(R) \dot{R}. \quad (7.34)$$

Vergleicht man nun Gl. (7.33) mit Gl. (7.34) und setzt die Ausdrücke für die Bedeckung aus Gl. (7.29) und Gl. (7.30) unter Vernachlässigung der Krümmungskorrekturen ein, so ergibt sich

$$\left. \frac{d\dot{R}}{dR} \right|_{R_0} < 0, \quad (7.35)$$

d.h., für schnelle Relaxation der Bedeckung sind die Inseln mit Radius R_0 aus Gl. (7.31) stabil bezüglich radialen Änderungen. Es sei bemerkt, daß die soeben angestellte Überlegung nichts über die Stabilität bezüglich Störungen in angularer Richtung oder Störungen in radialer Richtung bei vergleichbaren Relaxationszeiten von c und η aussagen kann.

Analog zu Gl. (7.23) erhält man im Grenzfall $l_\eta \ll R_0 \ll L_{in}$, d.h., wenn Krümmungskorrekturen noch vernachlässigt werden können, der Radius aber im Vergleich zur charakteristischen Diffusionslänge des Adsorbats im Innern

der Insel sehr klein ist, die folgende Beziehung durch Entwicklung von Gl. (7.31)

$$\pi R_0^2 q(1, c_+) \approx -2\pi R_0 D \partial_r c_{out}(R_0). \quad (7.36)$$

Dies entspricht wiederum dem Gleichgewicht des in die Grenzfläche hinein-strömenden Adsorbatflusses und der Abreaktion durch die lokale Kinetik im Innern des selbstorganisierten Reaktors.

Für noch kleinere Adsorbatinseln mit $R_0 = O(l_\eta)$ hingegen wird die Krümmungskorrektur (7.28) relevant. In diesem Fall ist der Gleichgewichtsradius R_0 eine Nullstelle der Funktion

$$\begin{aligned} h(R) = & \left(\frac{c_0 - c_-}{L_{out}} - \frac{\delta c}{L_{out}} \right) K_1 \left(\frac{R}{L_{out}} \right) K_0^{-1} \left(\frac{R}{L_{out}} \right) \\ & - \left(\frac{c_+ - c_1}{L_{in}} + \frac{\delta c}{L_{in}} \right) I_1 \left(\frac{R}{L_{in}} \right) I_0^{-1} \left(\frac{R}{L_{in}} \right), \end{aligned} \quad (7.37)$$

wobei c_\pm die durch Gl. (7.12) gegebenen Bedeckungen bezeichnen und δc durch Gl. (7.28) mit R anstelle von R_0 gegeben ist.

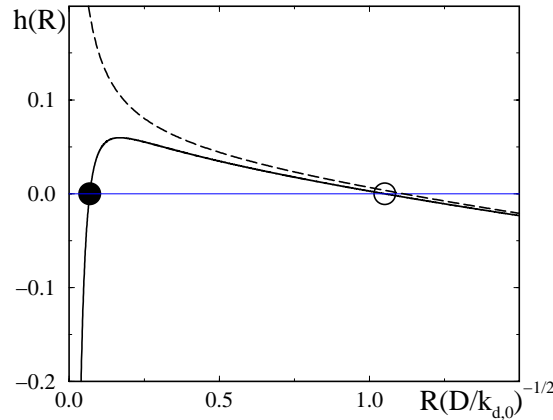


Abb. 7.8: Abhängigkeit der Funktion $h(R)$ aus Gl. (7.37) vom dimensionslosen Inselradius $R(D/k_{d,0})^{-1/2}$ (durchgezogene Linie) für $k_a p_0 = 0.05 k_{d,0}$, $k_r = 0.1 k_{d,0}$, $\varepsilon = 15$ und $l_\eta = 0.032 (D/k_{d,0})^{1/2}$. Die gestrichelte Linie entspricht der Näherung für große Radien aus Gl. (7.31). Vereinfachte Stabilitätsüberlegungen für Änderungen des Inselradius (siehe Text) ergeben, daß die durch den weißen Kreis dargestellte Nullstelle einer Adsorbatinsel entspricht, die bei geeigneter Wahl der Zeitskalen stabil bezüglich radialer Störungen ist, während die durch einen schwarzen Kreis dargestellte Nullstelle einer instabilen Insel entspricht.

Abbildung 7.8 zeigt die Funktion $h(R)$ aus Gl. (7.37) in Abhängigkeit vom dimensionslosen Inselradius $R(D/k_{d,0})^{-1/2}$ für $\lambda = 0.01$. Man erkennt, daß die unter Berücksichtigung des Korrekturterms erhaltene Bedingung für den Gleichgewichtsradius mehrwertig wird, während sie für $\lambda \rightarrow 0$ immer nur eine einzige Lösung besitzt (vgl. gestrichelte Linie in Abb. 7.8). Aus numerischen Simulationen und den oben genannten Argumenten ergibt sich, daß die Lösung mit vergleichsweise großem Gleichgewichtsradius stabil bezüglich radialsymmetrischer Expansion bzw. Kontraktion ist, während die Insel mit dem kleineren Gleichgewichtsradius instabil bezüglich solcher Störungen ist. Letztere stellt einen kritischen Keim für die Bildung der stabilen Adsorbatinseln dar.

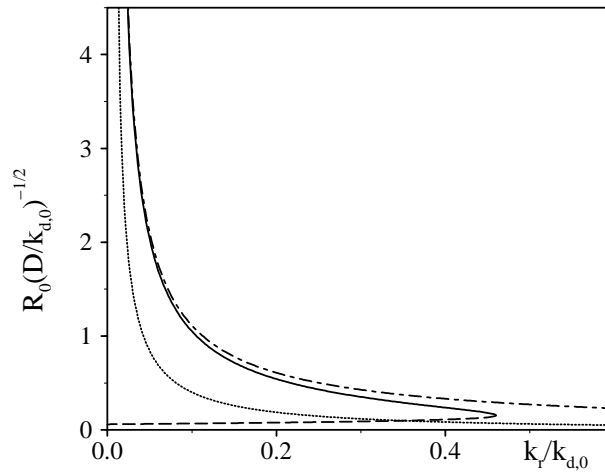


Abb. 7.9: Abhängigkeit des Gleichgewichtsradius R_0 (in Einheiten von $(D/k_{d,0})^{1/2}$) stationärer Adsorbatbereiche mit erhöhter Bedeckung und $\eta = 1$ von der dimensionslosen Ratenkonstanten $k_r/k_{d,0}$ für $\varepsilon = 15$ und $k_{ap0}/k_{d,0} = 0.05$. Die gepunktete Linie entspricht den störungstheoretischen Werten für streifenförmige Strukturen gemäß Gl. (7.18), und die strichpunktierte Linie zeigt die Werte für kreisförmige Strukturen gemäß Gl. (7.31), jedoch ohne Berücksichtigung der Korrektur (7.28). Die durchgezogene und die gestrichelte Linie stellen die Gleichgewichtsradien bezüglich radialer Störungen stabiler bzw. instabiler kreisförmiger Strukturen dar, die durch Lösung von Gl. (7.37) für $l_\eta = 0.032(D/k_{d,0})^{1/2}$ berechnet wurden.

Abbildung 7.9 zeigt den dimensionslosen Gleichgewichtsradius $R_0(D/k_{d,0})^{1/2}$ stationärer Adsorbatbereiche mit erhöhter Bedeckung und $\eta = 1$ in Abhängigkeit von der dimensionslosen Ratenkonstanten $k_r/k_{d,0}$. Vernachlässigt man zunächst Korrekturen erster Ordnung in λ , so erkennt man, daß der Gleichgewichtsradius kreisförmiger Adsorbatinseln gemäß Gl. (7.31) (strichpunktierte Linie) wesentlich größer ist als für eindimensionale bzw. strei-

fenförmige Strukturen der Breite $2R_0$ (gepunktete Linie). Die Berücksichtigung von Krümmungskorrekturen gemäß Gl. (7.37) führt zu zwei Werten von R_0 , der größere (durchgezogene Linie) entspricht bezüglich radialen Störungen stabilen kreisförmigen Inseln, während der kleinere (gestrichelte Linie) einer instabilen Struktur korrespondiert. Je kleiner die Insel, desto deutlicher wird die Erniedrigung des Gleichgewichtsradius der stabilen Inseln durch die Linienspannung gegenüber dem Wert aus Gl. (7.37). Außerdem muß nun der Gleichgewichtsradius immer einen kritischen Wert R_{\min} überschreiten, bei dem der stabile und der instabile Zweig miteinander verschmelzen.

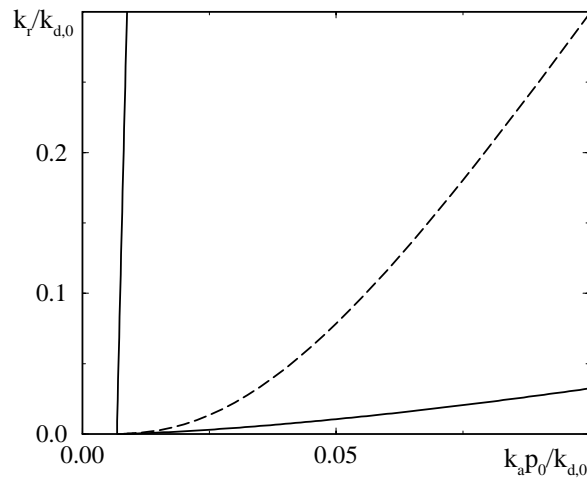


Abb. 7.10: Phasendiagramm in der Ebene $(k_a p_0 / k_{d,0}, k_r / k_{d,0})$ für die gleichen Parameter wie in Abb. 7.5 (b). Die durchgezogenen Linien stellen die Existenzgrenzen für stationäre streifenförmige Oberflächenbereiche mit erhöhter Bedeckung und $\eta = 1$ dar, die gestrichelte Linie entspricht der oberen Existenzgrenze einer kreisförmigen Insel unter Berücksichtigung der aus Gl. (7.28) resultierenden Korrekturen mit $l_\eta = 0.032(D/k_{d,0})^{1/2}$. Die untere Existenzgrenze, an der der Gleichgewichtsradius divergiert, ist auch für eine kreisförmige Insel durch Gl. (7.21) gegeben.

Die Existenz eines minimalen Gleichgewichtsradius hat auch Auswirkungen auf den Existenzbereich stationärer Adsorbatinseln. Wie man dem in Abb. 7.10 dargestellten Phasendiagramm in der Ebene $(k_a p_0 / k_{d,0}, k_r / k_{d,0})$ entnehmen kann, erniedrigt sich der obere Schwellwert für k_r , der für stationäre Streifen durch $k_r = k_a p_0 \exp(\varepsilon/3) - k_{d,0}$ gegeben ist und hier der oberen durchgezogenen Linie entspricht, deutlich für kreisförmige Inseln (gestrichelte Linie), während der untere Schwellenwert (untere durchgezogene Linie), bei dem R_0 divergiert, durch die Krümmung der Grenzfläche nicht beeinflusst wird.

7.4 Instabilitäten der Mikroreaktoren

Bisher haben wir in unserer Analyse selbstorganisierter stationärer Reaktoren mögliche Instabilitäten dieses Lösungstyps außer Acht gelassen. Tatsächlich zeigen numerische Simulationen für kreisförmige Inseln jedoch, daß diese instabil bezüglich Deformationen ihrer Form werden können, wenn ihr Gleichgewichtsradius einen kritischen Wert überschreitet. Abbildung 7.11 zeigt eine wachsende schneeflockenartige Struktur, die als Folge einer solchen Instabilität entsteht. Als Anfangsbedingung wurde eine radialsymmetrische Verteilung mit einem aus der entsprechenden eindimensionalen Simulation erhaltenen Querschnittsprofil und R_0 aus Gl. (7.31) gewählt (a). In radialer Richtung ändert sich die Insel zunächst nur wenig. Sehr langsam entwickelt sich in angularer Richtung eine periodische Modulation ihrer Form (b). In (c) und (d) sind die Verteilungen der Bedeckung zu späteren Zeitpunkten dargestellt. Die wachsende Struktur mit vierzähliger Symmetrie entwickelt sich sehr langsam, was einen extrem hohen Aufwand an Computerzeit erfordert, so daß bisher noch nicht geklärt werden konnte, ob sie eventuell aufbricht und eine Dynamik sich selbst replizierender Domänen folgt, ähnlich denen, die von E. Pearson in einem einfachen Reaktions-Diffusions-System beobachtet wurden [286]. Die schneeflockenartige Struktur ist jedoch an manchen Stellen in dem in (d) gezeigten Bild bereits so dünn, daß ihr Aufbrechen in Gegenwart von Fluktuationen erfolgen sollte und somit mehrere kleine Inseln entstehen sollten, die sich im folgenden ähnlich entwickeln wie die hier gezeigte Struktur.

Eine vergleichbare „statische Instabilität“ eines kreisförmigen Musters wurde analytisch im singulären Störungslimit von T. Ohta und anderen [302] für den Fall von stationären Strukturen im stückweise linearen Rinzel-Keller-Modell untersucht. Die Autoren fanden, daß die Instabilität unabhängig vom Verhältnis der charakteristischen Zeitskalen auftritt und der kritische Gleichgewichtsradius, oberhalb dessen die Instabilität eintritt, als $R_c \approx (lL)^{1/2}$ abgeschätzt werden kann, wobei l und L die charakteristischen Längen des Aktivators bzw. des Inhibitors bezeichnen. Entsprechend erwartet man für das hier untersuchte System, daß der kritische Radius für diese Instabilität wie das geometrische Mittel aus l_η und der charakteristischen Diffusionslänge des Adsorbats skaliert. Ähnliches gilt für stationäre Streifen, die, wenn sie zu breit werden, in ein Zickzackmuster übergehen.

Neben der durch Modulationen der Kontur hervorgerufenen Instabilität können stationäre Inseln in Reaktions-Diffusion-Systemen noch auf zwei andere Arten instabil werden. Dabei handelt es sich zum einen um eine oszillatorische Instabilität, bei der die Insel in radialer Richtung zu atmen beginnt, und zum anderen um eine translatorische Instabilität, bei der sich die lokalisierte Struktur als Ganzes zu bewegen beginnt. In diesen Fällen wird die stationäre Struktur bezüglich radialer Störungen instabil. Im Falle der Atmung geschieht

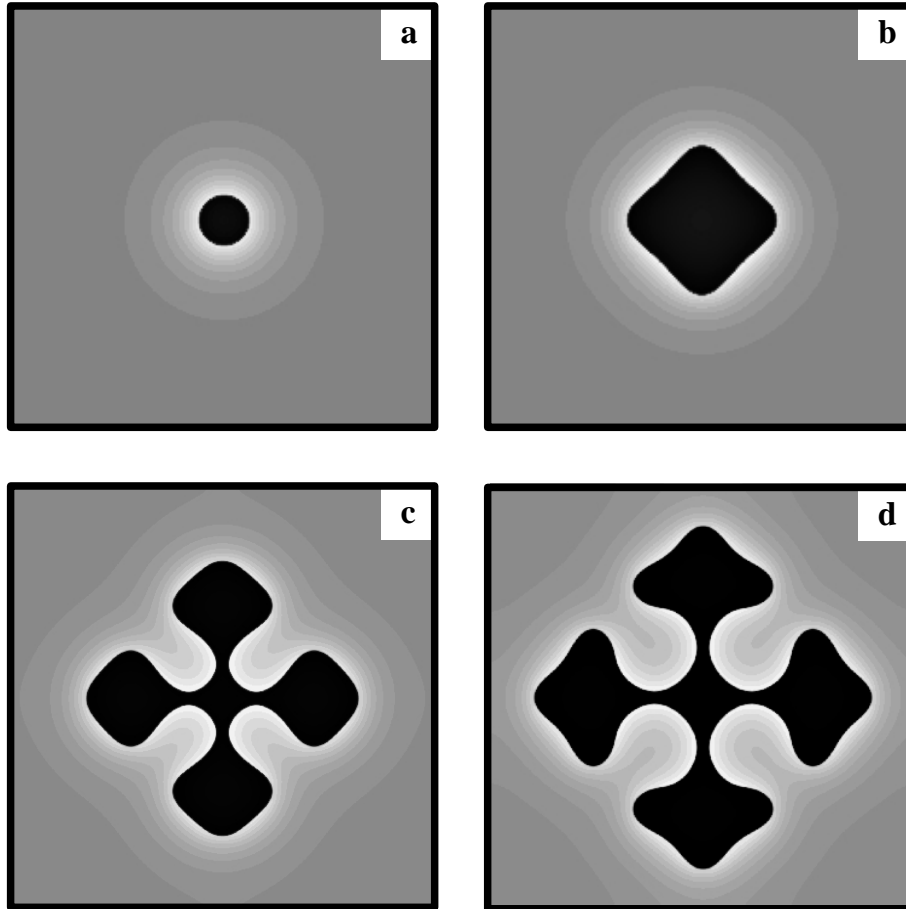


Abb. 7.11: Instabilität einer kreisförmigen Insel. Die Momentaufnahmen (a) - (d) entsprechen den Zeitpunkten $t = 0$ (a), $65 k_{d,0}^{-1}$ (b), $237 k_{d,0}^{-1}$ (c) und $t = 363 k_{d,0}^{-1}$ (d) nach Beginn der Simulation. Die lokale Bedeckung ist in Graustufen dargestellt, sie nimmt von weiß nach schwarz zu. Es ist $k_r = 0.05 k_{d,0}$, und die anderen Parameter wurden wie in Abb. (7.3) gewählt.

dies über eine Hopf-Bifurkation und bei der translatorischen Instabilität über eine Heugabel-Bifurkation, die sogenannte „Drift-Pitchfork“. Analytisch wurden diese Instabilitäten ebenfalls ausführlich in stückweise linearen Aktivator-Inhibitor-Systemen untersucht [295, 297, 299, 300, 12]. Es zeigt sich, daß die stationären Reaktions-Diffusions-Strukturen instabil werden, wenn das Verhältnis der charakteristischen Zeitskalen von Aktivator und Inhibitor zu klein wird. Während für kleine Inseln zuerst die translatorische Instabilität auftritt, fangen große Inseln zuerst an zu atmen. K. Krischer und A. S. Mikhailov haben außerdem ein System untersucht [305], in dem die oszillatorische Instabilität durch eine geeignete globale Kopplung unterdrückt wird und sich bewegende Inseln mit ungewöhnlichem Streuverhalten entstehen können. In unseren eindimensio-

nen Simulationen konnten wir diese beiden zuletzt vorgestellten Instabilitäten bisher noch nicht beobachten.

7.5 Ausblick: Erweiterte Modelle

Die in diesem Kapitel durchgeführte Modellanalyse hat gezeigt, daß die Bildung stationärer selbstorganisierter Mikroreaktoren durch die Kopplung eines reaktiven Adsorbats an einen adsorbatinduzierten Phasenübergang möglich wird. Um die für die Erklärung von experimentell beobachteten Oszillationsphänomenen postulierte Existenz von synchronisiert entstehenden bzw. verschwindenden Populationen von solchen Mikroreaktoren [285] zu erfassen, sind jedoch Erweiterungen des hier betrachteten Systems nötig. In diesem Abschnitt werden wir solche Erweiterungen vorstellen und nur kurz andiskutieren. Eine ausführliche Analyse der erweiterten Modelle ist in Vorbereitung.

Zunächst wollen wir eine komplexere lokale Kinetik des Ordnungsparameters für den strukturellen Phasenübergang betrachten. Im bisher untersuchten Modell koexistieren für beliebige homogene Bedeckungen immer zwei stationäre Phasen des Ordnungsparameters, eine metastabile und eine absolut stabile Phase. In der Realität erwartet man jedoch, daß bei Variation der Parameter, wie z.B. bei Erhöhung der Oberflächentemperatur, ein kritischer Punkt erreicht wird, und der hier betrachtete Phasenübergang erster Ordnung verschwindet. Dieser Sachverhalt läßt sich durch den folgenden Ansatz für die Kinetik des Ordnungsparameters berücksichtigen

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = 4\chi\Gamma \left\{ \eta(1-\eta)(\eta+c-1) - \frac{\zeta}{2} \left(\eta - \frac{1}{2} \right) + \frac{\kappa^2}{4\chi} \nabla^2 \eta \right\}, \quad (7.38)$$

wobei der neue Parameter ζ eingeführt wurde, der die Entfernung vom kritischen Punkt des Phasenübergangs charakterisiert. Betrachtet man die Bedeckung in Gl. (7.38) zunächst als Parameter, so findet man den Phasenübergang nur für $\zeta < 0.5$; der kritische Punkt liegt bei $\eta = c = \zeta = 1/2$.

Um zu veranschaulichen, daß für eine solche Modifikation der Kinetik des Ordnungsparameters komplexere Musterbildungsphänomene zu erwarten sind, zeigt Abbildung 7.12 als Beispiel ein typisches Bifurkationsdiagramm für die homogenen stationären Zustände in dem aus Gl. (7.5) und Gl. (7.38) bestehenden gekoppelten Zweivariablenmodell in der Parameterebene $(k_r/k_{d,0}, \zeta)$ im Grenzfall $\lambda \rightarrow 0$. Es ist komplexer als für das oben untersuchte einfache Modell. In den Bereichen I und II existiert nur eine einzige homogene Phase, die dünn bzw. dicht besetzt ist und niedrige bzw. hohe Werte des Ordnungsparameters annimmt. Nur im Bereich III koexistieren zwei stationäre homogene Phasen, die

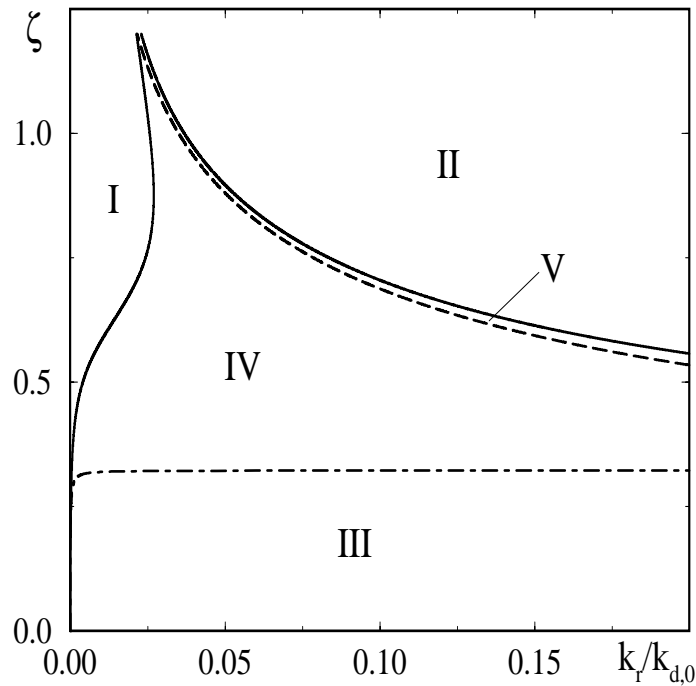


Abb. 7.12: Phasendiagramm in der Parameterebene $(k_r/k_{d,0}, \zeta)$ für das erweiterte Modell aus Gl. (7.5) und Gl. (7.38) mit $k_r = 0.8 k_a p_0$ und $\varepsilon = 15$ im Grenzfall $\lambda \rightarrow 0$. Die gestrichelte Linie entspricht einer Turing-artigen Bifurkation der dünn besetzten Phase, die strichpunktierte Linie bezeichnet die entsprechende Instabilität der dicht besetzten Phase. Die durchgezogenen Linien bezeichnen die Phasengrenzen für die dichte (links) bzw. die dünne (rechts) homogene Phase. Für die Bezeichnung der mit römischen Ziffern gekennzeichneten Bereiche siehe Text.

bezüglich räumlicher Modulationen stabil sind. Im Bereich IV ist die dicht besetzte homogene Phase instabil bezüglich infinitesimaler räumlich periodischer Störungen, während die dünn besetzte homogene Phase stabil ist. Im Bereich V sind beide homogenen Phasen instabil bezüglich periodischer Modulationen. Erste Ergebnisse aus numerischen Simulationen zeigen, daß in diesem System ebenfalls die Bildung stationärer Mikroreaktoren möglich ist.

Zusätzlich zu dieser komplexeren Kinetik des Ordnungsparameters läßt sich wie in Kapitel 5.5 der Einfluß globaler Kopplung von adsorbierten Teilchen über die Gasphase berücksichtigen. Die Dynamik von Gl. (7.5) und Gl. (7.38) ist dann an die Kinetik des Partialdrucks gekoppelt [vgl. Gl. (5.59)]

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{p_0 - p}{\tau_r} + p^* \langle k_{d,0} c \exp(U(\eta)/k_B T) - k_a p(1 - c) \rangle, \quad (7.39)$$

wobei die gleichen Bezeichnungen wie in Kapitel 5.5 gewählt wurden. Aufgrund der Untersuchungen aus Kapitel 5.5 erwartet man für das so erhaltene Dreivariablenmodell oszillatorische Phänomene. Interessant ist in diesem Zusammenhang vor allem die Frage, ob durch die Kombination der globalen Kopplung und der modifizierten Kinetik (7.38) die Bildung synchronisierter Populationen von Nanoinseln möglich wird, die periodisch neu entstehen bzw. verschwinden.

Schließlich sei erwähnt, daß aus den gleichen Gründen wie für den Fall lateraler Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen Fluktuationen auch bei der Modellierung von den in diesem Kapitel untersuchten Nanostrukturen prinzipiell berücksichtigt werden müssen. Während die stochastische Dynamik der Bedeckung durch Gl. (3.40) mit dem Potential $U(\eta)$ aus Gl. (7.4) modelliert werden kann, ließe sich für die Fluktuationen in der Kinetik Ordnungsparameters additives Rauschen ansetzen, dessen Stärke über den Zusammenhang von Fluktuationen und Dissipation bestimmt ist.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Diese Arbeit untersuchte die Bildung von Strukturen auf Submikrometerskalen in attraktiv wechselwirkenden Adsorbaten im Rahmen einer mesoskopischen Theorie. Dabei wurden die lokalen Bedeckungen der Adsorbatteilchen, die komplexe kinetische Prozesse wie Adsorption, Desorption, Diffusion oder Reaktionen eingehen können, als kontinuierliche Variablen erfaßt. Im Rahmen dieser Theorie können die Einflüsse von lokal variierenden Wechselwirkungen adsorbierter Teilchen untereinander oder mit der zugrunde liegenden Metalloberfläche beschrieben werden. Zusätzlich berücksichtigt die mesoskopische Modellbildung auch den Einfluß von internen Fluktuationen, indem geeignete Terme für die Fluktuationen in die Entwicklungsgleichungen für die Bedeckungen der chemischen Spezies einbezogen werden. Dies ist insbesondere notwendig, wenn Muster auf kleinen Längenskalen modelliert werden sollen.

Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Teilchen spielen eine zentrale Rolle in der Oberflächenphysik, da zwischen ihnen nicht nur die gleichen zwischenmolekularen Kräfte wie in dreidimensionalen Flüssigkeiten oder Gasen wirken können (z.B. Van der Waals- oder elektrostatische Wechselwirkungen [67, 68]), sondern auch indirekte, durch die Gegenwart des Substrats induzierte [70, 71, 73, 77]. Indirekte elektronische Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen erstrecken sich typischerweise nur über wenige Adsorptionsplätze (d.h., nm) und sind alternierend [72], während durch Spannungen im Substrat vermittelte Wechselwirkungen langreichweitiger sein können. Aus diesem Grund sind für wechselwirkungsinduzierte Muster kleinere charakteristische Längen und somit ein stärkerer Einfluß von Fluktuationen zu erwarten als für typische Reaktions-Diffusions-Muster. Zusammen mit den lateralen Wechselwirkungen bestimmen die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen und die Temperatur der Oberfläche die Aktivierungsbarrieren für die kinetischen Prozesse der Adsorbatmoleküle.

Die hier durchgeführte Untersuchung raumzeitlicher Musterbildung wurde motiviert durch eine Fülle von Experimenten mit neuen mikroskopischen Techniken, in denen Strukturbildungsprozesse auf der Nanoskala sichtbar gemacht

werden konnten (siehe z.B. [34, 35, 36, 37]). In anderen aus sogenannter weicher Materie bestehenden Systemen wurden Strukturbildungsphänomene beobachtet, denen das Wechselspiel von nichtlinearer Kinetik und viskosen Eigenschaften zugrunde liegt. Auf diesem Mechanismus beruhende Nichtgleichgewichtsmuster wurden z.B. in Polymersystemen (z.B. [165, 169]) und beleuchteten Langmuir-Blodgett-Schichten [247] experimentell untersucht. Dies verleiht den hier untersuchten Modellen eine über die Oberflächenphysik hinausgehende Bedeutung.

Auf theoretischer Seite stellt die mesoskopische Entwicklungsgleichung eine Brücke zwischen Monte-Carlo-Simulationen und Reaktions-Diffusions-Modellen her, da sie zwischen den mikroskopischen und makroskopischen Beschreibungsebenen vermittelt. Während letzterer durch die Verwendung kontinuierlicher Variablen Rechnung getragen wird, findet die diskrete Natur des Adsorptionsgitters indirekt in der Berücksichtigung interner Fluktuationen Ausdruck. Daraus ergaben sich zwei Schwerpunkte für die Untersuchung der hier betrachteten Modellsysteme: Zunächst wurden deterministische Mechanismen für die Bildung wechselwirkungsinduzierter Muster in Systemen aufgezeigt und studiert, die in Abwesenheit der Wechselwirkungen auf einen stationären homogenen Zustand relaxieren. Außerdem wurde der Einfluß interner Fluktuationen auf die Musterbildung betrachtet. In einigen Fällen wurden fluktuationsinduzierte qualitative Übergänge in der raumzeitlichen Dynamik gefunden.

Der Ausgangspunkt unserer Bemühungen war die Herleitung einer mesoskopischen Entwicklungsgleichung für die Bedeckung einer einzelnen wechselwirkenden Adsorbatspezies. Ausgehend von der mikroskopischen Mastergleichung, die den gesamten stochastischen Prozeß erfaßt, wurde eine stochastische partielle Differentialgleichung für das lokal gemittelte, jedoch immer noch fluktuierende Feld der Adsorbatbedeckung hergeleitet [siehe Gl. (3.40)]. Die lokale Mittelung erstreckt sich dabei über Bereiche, die kleiner als der Wechselwirkungsradius sind, jedoch eine große Anzahl von Adsorptionsplätzen enthalten. Es wurde des weiteren angenommen, daß sich die Teilchen innerhalb eines Mittelungsbereichs vollständig diffusiv durchmischen. Unter diesen Annahmen wurde dann eine funktionale Fokker-Planck-Gleichung als Näherung an die Mastergleichung für das lokal gemittelte System abgeleitet.

Bei dieser Herleitung wurden zwei verschiedene Arten von Hüpfprozessen adsorbierter Teilchen unterschieden: Wenn die Teilchen zwar mit umliegenden Partikeln wechselwirken, wenn sie sich auf Adsorptionsplätzen befinden, jedoch auf den dazwischen liegenden Stellen durch diese Wechselwirkungen nicht beeinflußt werden, so hängt die makroskopische Diffusionskonstante vom Potential der Wechselwirkung ab. Beeinflußt die laterale Wechselwirkung die Dynamik der Adsorbatpartikel an allen Stellen der Oberfläche gleichartig, so ist die Diffusionskonstante unabhängig von besagtem Potential. In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Modelle für den letzteren Fall untersucht.

Die Dynamik in der mesoskopischen Entwicklungsgleichung setzt sich additiv aus deterministischen und fluktuierenden Beiträgen zusammen. Im deterministischen Anteil ist gegenüber dem entsprechenden Reaktions-Diffusions-System für ein wechselwirkungsfreies Adsorbat der Prozeß der thermischen Desorption durch das Potential für die lateralen Wechselwirkungen aktiviert. Außerdem führen lokale Variationen des Wechselwirkungspotentials zusätzlich zum üblichen Diffusionsterm zu einem nichtlinearen Beitrag im Adsorbatfluß. Hier wurden ausschließlich interne Fluktuationen berücksichtigt.

Stark attraktive Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen führen zu der Koexistenz zweier Phasen mit unterschiedlicher Adsorbatbedeckung. Als erste Anwendung der zuvor entwickelten Theorie wurde die Kinetik von solchen Phasenübergängen erster Ordnung in Modellen für eine einzelne Adsorbatspezies exemplarisch untersucht. Für den Fall, daß der Ordnungsparameter, d.h., die mittlere Bedeckung des Adsorbats, eine zeitliche Erhaltungsgröße ist, wurde gezeigt, daß die mesoskopische Entwicklungsgleichung auf die Modellierung der Kinetik anwendbar ist, die von einer homogenen Anfangsverteilung aus hin zu makroskopischer Phasenseparation führt. Außerdem wurde in Simulationen der mesoskopischen Entwicklungsgleichung für kleine Übersättigungen und hinreichend nahe am kritischen Punkt ein transienter Zustand vor der Nukleation eines makroskopischen Keims beobachtet, der durch mikroskopisch kleine fluktuierende Inseln mit erhöhter Adsorbatbedeckung charakterisiert ist. Dieses Verhalten ähnelt qualitativ der Koexistenz von kristallinen Inseln und einer fluiden Phase, wie sie in STM-Experimenten beobachtet wurde.

Somit bietet sich das Modell für eine quantitative Überprüfung der Lifshitz-Slyozov-Theorie [15] an. Neben dem eben betrachteten Fall ist auch die Situation von Interesse, in der die ganze Zeit über Teilchen aus der Gasphase auf der Oberfläche adsorbieren. Außerdem können adsorbierte Teilchen üblicherweise die Oberfläche über den Prozeß der thermischen Desorption wieder verlassen. Unter dem Einfluß dieser Kinetik ist der Ordnungsparameter für den wechselwirkungsinduzierten Phasenübergang nicht mehr erhalten. Deshalb relaxiert das System immer in einen homogenen Zustand. Im bistabilen Bereich des Phasendiagramms koexistiert diese Gleichgewichtsphase jedoch mit einem weiteren homogenen Zustand, der metastabil ist. Wie in numerischen Simulationen verfolgt wurde, induzieren interne Fluktuationen in der metastabilen Phase überkritische Keime des Gleichgewichtszustands, wobei der kritische Keimradius in etwa der Reichweite der Wechselwirkung entspricht. In der Form der sich im folgenden ausbreitenden Keime spiegeln sich die zwei charakteristischen Längenskalen des Modells wider: Sie ist gekennzeichnet durch eine scharfe Front, in der sich die Bedeckung stark ändert und deren Breite durch den Wechselwirkungsradius bestimmt ist, und Bereiche vor und hinter der Front, in denen die Bedeckung nur schwach variiert und deren Breite der charakteristischen Diffusionslänge der Desorption entspricht. Letztere führen zu einer

langreichweitigen repulsiven Wechselwirkung zwischen verschiedenen Keimen.

Die soeben diskutierten Modelle beschreiben beide ein abgeschlossenes System, da ohne bzw. mit Adsorptions-Desorptions-Kinetik die Zahl der betrachteten Teilchen auf der Oberfläche bzw. im abgeschlossenen Reaktor eine zeitliche Erhaltungsgröße ist. Folglich muß das System auf einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand relaxieren, der unabhängig von kinetischen Parametern wie der Diffusionskonstante ist.

Die Bildung durch die chemische Kinetik beeinflusster Muster wird jedoch möglich, wenn dem System von außen ausreichend Energie zugeführt wird, z.B. in Form von kurzwelligem Licht, das auf die Oberfläche gestrahlt wird. Um dies genauer zu untersuchen, wurde zusätzlich zur Adsorptions- und Desorptionskinetik eine Nichtgleichgewichtsreaktion erster Ordnung berücksichtigt, die beispielsweise photoinduzierter Desorption entsprechen kann. Unter den Voraussetzungen, daß der Wechselwirkungsradius klein genug ist, die Nichtgleichgewichtsreaktion hinreichend stark ist und in ihrer Abwesenheit zwei verschiedene Adsorbatphasen koexistieren, bilden sich in diesem erweiterten Modell stationäre räumlich periodische Muster aus, deren charakteristische Wellenlänge typischerweise im Bereich zwischen 1 nm und 1 μm , d.h., im mesoskopischen Bereich, liegen dürfte und für kleine Reichweiten der Wechselwirkung durch das geometrische Mittel aus Wechselwirkungsradius und Diffusionslänge bestimmt ist [Gl. (5.9)]. Letzteres spiegelt den Konkurrenzmechanismus von Wechselwirkungen und Nichtgleichgewichtsreaktion wider, der der Bildung der hier untersuchten Strukturen zugrunde liegt. Dies unterscheidet sie von Turing-Mustern in Reaktions-Diffusions-Systemen und modulierten Gleichgewichtsphasen in thermodynamischen Systemen. Im zweidimensionalen System findet man jedoch vergleichbare morphologische Übergänge von Mustern.

Im Unterschied zu zuvor angestellten Untersuchungen einer kinetischen Cahn-Hilliard-Gleichung [156, 158] ist das hier betrachtete Modell auch weit entfernt vom kritischen Punkt des Phasenübergangs anwendbar und berücksichtigt Fluktuationen. Wie numerische Simulationen des stochastischen Systems zeigen, bleiben die periodischen Mikrostrukturen auch unter dem Einfluß internen Rauschens erhalten. Außerdem wurde hier der Einfluß thermischer Desorption auf deren Existenz berücksichtigt und gezeigt, daß wenn jene „Gleichgewichtsreaktion“ im Vergleich zur Photodesorption zu stark wird, das System immer auf einen homogenen Zustand relaxiert.

Schließlich wurde der Einfluß globaler Kopplung über die Gasphase auf die Kinetik des reaktiven Adsorbats untersucht. Dazu wurden Schwankungen des Partialdrucks in der Gasphase betrachtet, die als Folge von Adsorptions- und Desorptionsprozessen auftreten. Die Kinetik dieser homogenen Variable wiederum ist über die Adsorptionsrate an die Adsorbatdynamik gekoppelt. In früheren Untersuchungen homogener Zustände wurde festgestellt, daß durch den Einfluß der globalen Kopplung homogene Oszillationen der Bedeckung induziert werden

können [224]. Hier wurde jedoch gezeigt, daß in realistischen Situationen diese Oszillationen nicht beobachtbar sein werden, sondern sich statt dessen wie bei Vernachlässigung der Gasphasenkopplung stationäre räumlich periodische Adsorbatphasen durchsetzen werden. Um die Oszillationen zu beobachten, müßte die Oberfläche kleiner als ein Mikrometer sein, und der Behälter, in dem sie sich befindet, müßte ebenfalls wesentlich kleiner sein als in bisherigen Experimenten.

Im nächsten Schritt wurde eine Mischung aus zwei verschiedenen Sorten adsorbierter Moleküle U und V in einem offenen Flußreaktor betrachtet. Es wurde angenommen, daß sie eine durch äußere Energiezufuhr angetriebene Paarvernichtungsreaktion nach dem Schema $U + V \rightarrow 0$ eingehen können. In diesem Modell sind adsorbierte Teilchen der Sorte U im Gegensatz zu denen der Sorte V mobil und können thermisch desorbieren. Dabei ziehen sich die U -Teilchen gegenseitig so stark an, daß in Abwesenheit der Spezies V ein Phasenübergang auftritt. Außerdem werden sie von den V -Teilchen angezogen, die untereinander nicht wechselwirken.

Unter diesen Annahmen kann die homogene Phase in einer Hopf-Bifurkation mit nichtverschwindender Wellenzahl instabil werden. Aus dem Studium von universellen Amplitudengleichungen ist bekannt, daß an einer solchen Instabilität eines stationären homogenen Zustands entweder laufende oder stehende Wellen entstehen [189, 260]. Hier wurde durch Berechnung der Koeffizienten dieser Gleichungen gezeigt, daß an einer superkritischen Bifurkation bei Vernachlässigung von thermischer Desorption der Sorte U und von Fluktuationen im eindimensionalen System immer stabile laufende Wellenzüge entstehen. Deren Bildung liegt ein vergleichbarer Konkurrenzmechanismus zugrunde wie den zuvor betrachteten stationären Nichtgleichgewichtsstrukturen. Deshalb sind ihre Wellenlängen vergleichbar. Aus der Bifurkationsanalyse des Systems ergaben sich zudem ähnliche Kriterien für ihre Existenz. Im Rahmen dieser Analyse wurde auch der Übergang von laufenden zu stationären Streifenmustern untersucht, der eintritt, wenn die laterale Anziehungskraft zwischen verschiedenartigen Teilchen zu schwach wird. In numerischen Simulationen des zweidimensionalen deterministischen Systems wurden neben laufenden auch stehende Wellenmuster beobachtet, bei denen das System zwischen zwei zueinander orthogonalen Streifenmustern oszilliert.

Simulationen des stochastischen Systems zeigen in diesem Modell einen stärkeren Einfluß interner Fluktuationen auf die Musterbildung als für die oben diskutierten stationären Strukturen: Anstelle von periodischen Wellenzügen beobachtet man bei hinreichend starkem Rauschen eine komplexe Dynamik miteinander wechselwirkender Wellenfragmente.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden schließlich selbstorganisierte Nanostrukturen in einem Adsorbat ohne laterale Wechselwirkungen betrachtet. In diesem System basiert die Strukturbildung auf der Konkurrenz einer Nichtgleichgewichtsreaktion mit Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen, die bei einem

adsorbatinduzierten Phasenübergang in der Struktur der Oberfläche auftreten [275, 279]. Der nicht erhaltene Ordnungsparameter des Phasenübergangs wurde durch eine Ginzburg-Landau-Gleichung mit kubischer Kinetik modelliert, die an die Dynamik eines reaktiven Adsorbats gekoppelt ist. Das Potential der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung ist durch den lokalen Wert des Ordnungsparameters bestimmt, wobei die freie Energie so gewählt wurde, daß die durch eine hohe Bedeckung adsorbierter Teilchen begünstigte strukturelle Phase auf diese wie eine Senke wirkt. Dies führt zu einem zum Umfang eines sich ausbreitenden Keims proportionalen Teilchenzufluß, während die Reaktion, die aufgrund der im Innern des Keims erhöhten Bedeckung vorwiegend dort stattfindet, Teilchen mit einer Rate von der Oberfläche entfernt, die proportional zur Fläche des Keims wächst. Deshalb sollten sich stationäre Mikroreaktoren bilden.

Da die charakteristische Längenskala für die Kinetik des Ordnungsparameters typischerweise wesentlich kleiner ist als die Diffusionslänge für die Adsorbatdynamik, wurden diese selbstorganisierten Strukturen in einer singulären Störungstheorie untersucht. Es wurde gezeigt, daß die Rate der Nichtgleichgewichtsreaktion für deren Bildung weder zu klein noch zu groß sein darf. Außerdem wurden im zweidimensionalen System Korrekturterme berücksichtigt, die dem Einfluß der Linienspannung auf gekrümmte Grenzflächen entsprechen und zu einem minimalen Gleichgewichtsradius kreisförmiger Inseln führen. Während die stationären Mikroreaktoren im eindimensionalen Fall stabil sind, findet man in Simulationen des zweidimensionalen Systems häufig, daß die zu erwartenden kreisförmigen Inseln bezüglich Deformationen ihrer Form instabil werden. Das hier untersuchte deterministische Modell läßt sich durch Berücksichtigung von Fluktuationen bzw. einer komplexeren Kinetik auf realistischere Situationen verallgemeinern.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einfache Modellsysteme untersucht, bei denen u.a. perfekte einkristalline Oberflächen und homogene Reaktionen vorausgesetzt wurden. Außerdem wurden für die chemische Kinetik ausschließlich die einfachstmöglichen Ansätze verwendet. Einer Erweiterung auf kompliziertere kinetische Modelle, wie sie z.B. für die Beschreibung von Precursor-Kinetik bei der Adsorption oder assoziative Desorption nötig werden, steht jedoch im Prinzip nichts im Weg. Ausblickend sei auch bemerkt, daß für die gleichzeitige Berücksichtigung von globaler Kopplung, Reaktions-Diffusions-Kinetik, Adsorbat-Substrat- und Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen bzw. für mesoskopische Modelle mit zusätzlichen Adsorbatspezies weitere selbstorganisierte Musterbildungsphänomene zu erwarten sind.

Schließlich sind ähnliche Strukturbildungsmechanismen, wie die hier untersuchten, in anderen Systemen zu erwarten, die als „weiche Materie“ im Nichtgleichgewicht angesehen werden können. Beispielsweise könnten solche Mechanismen bei Musterbildungsprozessen in biologischen Zellen eine Rolle spielen [309, 310].

Anhang A

Numerische Integration der Modellgleichungen

In diesem Kapitel sollen kurz die wichtigsten numerischen Aspekte erläutert werden, die den in dieser Arbeit gezeigten Simulationen zugrunde liegen. Die hier untersuchte mesoskopische Gleichung wurde durch die Methode der finiten Differenzen numerisch gelöst. Dabei werden Raum und Zeit diskretisiert:

$$x = 0, \Delta x, 2\Delta x, \dots, N\Delta x = L, \quad (\text{A.1})$$

$$t = 0, \Delta t, 2\Delta t, \dots \quad (\text{A.2})$$

Um den verwendeten Algorithmus übersichtlich zu veranschaulichen, beschränken wir uns hier auf die Betrachtung einer linearen Kette und die folgende einfache Form einer mesoskopischen Entwicklungsgleichung für die Bedeckung $c(x, t)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} = & -k_r c + \frac{D}{k_B T} \frac{\partial}{\partial x} \left[c(1-c) \frac{\partial U(x)}{\partial x} \right] + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \\ & + \mu^{-1/2} [k_r c]^{1/2} f_r(x, t) + \mu^{-1/2} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ [2Dc(1-c)]^{1/2} f_{diff}(x, t) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Zur Integration dieser Gleichung verwenden wir ein explizites Forward-Time-Centered-Space (FTCS) Differenzen-Schema. Betrachten wir ein Profil aus N Punkten, welche mit i indiziert sind, so läßt sich Gleichung (A.3) in diskretisierter Form wie folgt ausdrücken

$$\begin{aligned}
c_i^{n+1} &= c_i^n - k_r \Delta t c_i^n \\
&+ \frac{D}{k_B T} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \left[\frac{c_i^n(1 - c_i^n) + c_{i+1}^n(1 - c_{i+1}^n)}{2} (U_{i+1}^n - U_i^n) \right. \\
&+ \left. \frac{c_i^n(1 - c_i^n) + c_{i-1}^n(1 - c_{i-1}^n)}{2} (U_{i-1}^n - U_i^n) \right] \\
&+ D \frac{\Delta t}{\Delta x^2} (c_{i+1}^n + c_{i-1}^n - 2c_i^n) + \xi_i^n,
\end{aligned} \tag{A.4}$$

wobei ξ_i^n und U_i^n die Beiträge des internen Rauschens zur Dynamik der Bedeckung bzw. den Wert des nichtlokalen Wechselwirkungspotentials am i -ten Punkt des numerischen Gitters im n -ten Zeitschritt bezeichnen.

Betrachten wir zunächst den deterministischen Anteil der Dynamik in Gl. (A.4), d.h., wir setzen zunächst $\xi_i^n = 0$. Die symmetrisierte Diskretisierung des viskosen Flusses und des Diffusionsterms wurde in Gl. (A.4) so gewählt, daß sich für periodische Randbedingungen die Gesamtmenge des auf der linearen Kette befindlichen Adsorbats durch diese Terme nicht ändert, d.h. sie erfüllen die Massenbilanz. Dies erkennt man daran, daß sich die Flußterme in Gl. (A.4) bei Summation über i zu Null addieren.

Für das nichtlokale Wechselwirkungspotential $U(x)$ in Gl. (A.3) wurde von uns ausschließlich die durch die Kombination von Gl. (3.41) und Gl. (3.48) gegebene Form verwendet. Bezogen auf die hier betrachtete lineare Kette der Länge L gilt demnach

$$U(x) = (\pi r_0^2)^{-1/2} \int_0^L \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{r_0^2}\right) c(x') dx'. \tag{A.5}$$

Um ein effektives Potential in diskretisierter Form zu erhalten, bemerken wir, daß die Gauß-Verteilung bei einer Entfernung $|x - x'| = (2r_0^2)^{1/2}$ vom Scheitelpunkt x bereits auf den $1/e^2$ -ten Teil abgefallen ist. Berücksichtigt man daher Punkte mit einem maximalen Abstand $d\Delta x \approx 2r_0$ von der Stelle i , so ist von den restlichen Punkten des Profils kein wesentlicher Beitrag mehr zu erwarten. Näherungsweise ergibt sich somit die folgende Formel für das Potential am i -ten Gitterpunkt im n -ten Zeitschritt

$$U_i^n \approx \frac{\Delta x}{\sqrt{\pi} r_0^2} \sum_{i'=-d}^d \exp\left(-\frac{(i-i')^2}{r_0^2}\right) c_{i'}^n. \tag{A.6}$$

Hierbei ist $d \approx 2r_0/(\Delta x)$. Numerische Berechnungen zeigen, daß bei einer Berücksichtigung von zusätzlichen Gitterpunkten für das Wechselwirkungspotential nur unbedeutende Abweichungen in den Ergebnissen zu beobachten sind.

Zur numerischen Integration von Gl. (A.4) müssen Randbedingungen spezifiziert werden. Da es sich bei Gl. (A.3) um eine Integrodifferentialgleichung handelt, genügt es nicht die Werte der Bedeckung, bzw. von deren räumlicher Ableitung, an den Rändern des Systems anzugeben. Vielmehr muß ein Band fiktiver Gitterpunkte mit Breite d um das Medium gelegt werden. In unseren Simulationen verwendeten wir reflektierende und periodische Ränder. Im Fall reflektierender Ränder wurden die Werte der Bedeckung im Band so gewählt, daß sie mit den Werten von c in den am Rand gespiegelten Punkten im Innern des Mediums übereinstimmen. Für periodische Randbedingungen wurde ein entsprechendes Verfahren gewählt.

Schließlich sei bemerkt, daß die numerischen Parameter Δt und Δx bei der Integration von Gl. (A.4) nicht beliebig gewählt werden dürfen. Es läßt sich vielmehr zeigen [311], daß das folgende Stabilitätskriterium erfüllt sein muß:

$$D\Delta t \leq \frac{\Delta x^2}{4}. \quad (\text{A.7})$$

Betrachten wir nun abschließend den stochastischen Beitrag ξ_i^n in Gl. (A.4). Er wurde wie folgt diskretisiert

$$\begin{aligned} \xi_i^n = & \left(\frac{\Delta t}{\mu \Delta x} \right)^{1/2} \left\{ (k_r c_i^n)^{1/2} f_r(i) \right. \\ & + \frac{1}{2\Delta x} \left[\left(2 D c_{i+1}^n (1 - c_{i+1}^n) \right)^{1/2} f_{diff}(i+1) \right. \\ & \left. \left. - \left(2 D c_{i-1}^n (1 - c_{i-1}^n) \right)^{1/2} f_{diff}(i-1) \right] \right\}, \quad (\text{A.8}) \end{aligned}$$

wobei $f_r(i)$ und $f_{diff}(i)$ unkorrelierten Gauß-verteilten Zufallszahlen entsprechen, die an jedem Punkt des numerischen Gitters unabhängig voneinander mit einem Zufallszahlengenerator modelliert wurden, dessen Periode hinreichend lang war ($> 2 \times 10^{18}$, vgl. auch [311]).

Literaturverzeichnis

- [1] E. Schrödinger. *What is Life? The Physical Aspects of a Living Cell*. Cambridge University Press, Cambridge, 1944.
- [2] B. Goodwin. *How the Leopard Changed Its Spots*. C. Scribner Son's, New York, 1994.
- [3] J. D. Murray. *Mathematical Biology*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1989.
- [4] L. Glass and M. C. Mackey. *From Clocks to Chaos*. Princeton University Press, Princeton, 1988.
- [5] I. Prigogine. *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*. Wiley, New York, 1961.
- [6] P. Glansdorff and I. Prigogine. *Thermodynamics of Structure, Stability and Fluctuations*. Wiley, New York, 1971.
- [7] H. Poincaré. *Les Méthodes Nouvelles de la Mécanique Celeste*. Gauthier-Villar, Paris, 1892.
- [8] J. Lotka. *Elements of Physical Biology*. Baltimore, 1925.
- [9] A. Kolmogorov, J. Petrovski, and N. Piskunov. *Bull. Math. Univ. Moscou*, 1:1, 1937.
- [10] Y. B. Zeldovich and D. Frank-Kamenetzki. *Shurn. Fiz. Kimii*, 12:100, 1938.
- [11] H. Haken. *Synergetik*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1982, 3rd ed. 1990.
- [12] A. S. Mikhailov. *Foundations of Synergetics I. Distributed Active Systems*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1990, 2nd rev. ed. 1994.
- [13] A. S. Mikhailov and A. Loskutov. *Foundations of Synergetics II. Chaos and Noise*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1991, 2nd rev. ed. 1996.
- [14] M. Seul and D. Andelman. *Science*, 267:476, 1995.

-
- [15] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov. *Sov. Physics JETP*, 35:331, 1959.
- [16] J. D. Gunton, M. San Miguel, and P. S. Sahni. In C. Domb and J. L. Lebowitz, editors, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, volume 8, page 267. Academic Press, London, 1989.
- [17] A. J. Bray. *Adv. Phys.*, 43:357, 1994.
- [18] E. Bauer. In W. Schommers and P. v. Blanckenhagen, editors, *Structure and Dynamics of Surfaces II*, volume 43 of *Topics in Current Physics*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1987.
- [19] S. M. Allen and J. W. Cahn. *Acta Metall.*, 27:1017 and 1085, 1979.
- [20] E. D. Siggia. *Phys. Rev. A*, 20:595, 1979.
- [21] B. P. Belousov. Originalarbeit von 1951. In M. T. Grekhova, editor, *Avtovolnovie Prozeesi s Diffusei*. Gorky, 1981.
- [22] A. M. Zhabotinsky and A. N. Zaikin. *Nature*, 225:535, 1970.
- [23] A. M. Turing. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B*, 237:37, 1952.
- [24] P. Hugo. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 74:121, 1970.
- [25] H. Beusch, P. Fieguth, and E. Wicke. *Chem. Ing. Tech.*, 44:445, 1972.
- [26] W. Keil and E. Wicke. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 84:377, 1980.
- [27] L. F. Razón and R. A. Schmitz. *Catalysis Rev.-Sci. Eng.*, 28:89, 1986.
- [28] G. Ertl. *Science*, 254:1750, 1991.
- [29] R. Imbihl and G. Ertl. *Chem. Rev.*, 95:697, 1995.
- [30] Markus Bär. *Räumliche Strukturbildung bei einer Oberflächenreaktion*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 1993.
- [31] M. Eiswirth and G. Ertl. In R. Kapral and K. Showalter, editors, *Chemical Waves and Patterns*, page 447. Kluwer, Dordrecht, 1995.
- [32] J. Wintterlin and R. J. Behm. In H.-J. Güntherodt and R. Wiesendanger, editors, *Scanning Tunneling Microscopy I*, page 245. Springer, Berlin, Heidelberg, 1994.
- [33] J. Trost, J. Wintterlin, and G. Ertl. *Surf. Sci.*, 329:583, 1995.
- [34] J. Wintterlin, J. Trost, S. Renisch, R. Schuster, T. Zambelli, and G. Ertl. *Surf. Sci.*, 394:159, 1997.

- [35] V. Gorodetski, J. Lauterbach, H. H. Rotermund, J. H. Block, and G. Ertl. *Nature*, 370:276, 1994.
- [36] J. Wintterlin, S. Völkening, T. V. W. Janssens, T. Zambelli, and G. Ertl. *Science*, 278:1931, 1997.
- [37] C. D. Zangmeister and J. E. Pemberton. *J. Phys. Chem. B*, 102:8950, 1998.
- [38] R. Imbihl. *Prog. Surf. Sci.*, 44:185, 1993.
- [39] T. Engel and G. Ertl. *Adv. Catal.*, 28:1, 1979.
- [40] G. Ertl. *Adv. Catal.*, 37:79, 1990.
- [41] M. Eiswirth, P. Möller, K. Wetzl, R. Imbihl, and G. Ertl. *J. Chem. Phys.*, 90:511, 1989.
- [42] Markus Eiswirth. *Phänomene der Selbstorganisation bei der Oxidation von CO auf Pt(110)*. PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1987.
- [43] Katharina Krischer. *Nichtlineare Dynamik zweier Grenzflächenreaktionen*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 1990.
- [44] W. Engel, M. Kordesch, H. H. Rotermund, S. Kubala, and A. von Oertzen. *Ultramicroscopy*, 36:148, 1991.
- [45] H. H. Rotermund, W. Engel, M. Kordesch, and G. Ertl. *Nature*, 343:355, 1990.
- [46] S. Jakubith, H. H. Rotermund, W. Engel, A. von Oertzen, and G. Ertl. *Phys. Rev. Lett.*, 65:3013, 1990.
- [47] H. H. Rotermund, S. Jakubith, A. von Oertzen, and G. Ertl. *Phys. Rev. Lett.*, 66:3083, 1991.
- [48] S. Nettesheim, A. von Oertzen, H. H. Rotermund, and G. Ertl. *J. Chem. Phys.*, 98:9977, 1993.
- [49] H. H. Rotermund. *Surf. Sci.*, 283:87, 1993.
- [50] M. Falcke, M. Bär, H. Engel, and M. Eiswirth. *J. Chem. Phys.*, 97:4555, 1992.
- [51] M. Bär, M. Eiswirth, H. H. Rotermund, and G. Ertl. *Phys. Rev. Lett.*, 69:945, 1992.

-
- [52] M. Bär, N. Gottschalk, M. Eiswirth, and G. Ertl. *J. Chem. Phys.*, 100:1202, 1994.
- [53] H. H. Rotermund, G. Haas, R. U. Franz, R. M. Tromp, and G. Ertl. *Science*, 270:608, 1995.
- [54] H. H. Rotermund. *Surf. Sci. Rep.*, 29:265, 1997.
- [55] E. Ritter, R. J. Behm, G. Pötschke, and J. Wintterlin. *Surf. Sci.*, 181:403, 1987.
- [56] D. Coulman, J. Wintterlin, R. J. Behm, and G. Ertl. *Phys. Rev. Lett.*, 64:1761, 1990.
- [57] H. Brune, J. Wintterlin, J. Trost, G. Ertl, J. Wiechers, and R. J. Behm. *J. Chem. Phys.*, 99:2128, 1993.
- [58] R. Schuster, J. V. Barth, J. Wintterlin, R. J. Behm, and G. Ertl. *Phys. Rev. B*, 50:17456, 1994.
- [59] T. Zambelli, J. V. Barth, J. Wintterlin, and G. Ertl. *Nature*, 390:495, 1997.
- [60] T. Zambelli, J. Wintterlin, J. Trost, and G. Ertl. *Science*, 273:1688, 1996.
- [61] T. T. Tsong. *Phys. Rev. Lett.*, 31:1207, 1973.
- [62] T. T. Tsong. *Rep. Prog. Phys.*, 51:759, 1988.
- [63] G. Ehrlich. *Appl. Phys. A*, 55:403, 1992.
- [64] N. D. Lang, S. Holloway, and J. K. Nørskov. *Surf. Sci.*, 150:24, 1985.
- [65] J. K. Nørskov. In H. P. Bonzel, A. M. Bradshaw, and G. Ertl, editors, *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption*, page 253. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1989.
- [66] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London, 1985.
- [67] A. Zangwill. *Physics at Surfaces*. Cambridge University Press, Cambridge, 1988.
- [68] W. Kohn and K.-H. Lau. *Solid State Commun.*, 18:553, 1976.
- [69] T. B. Grimley. *Proc. Phys. Soc.*, 90:751, 1967.
- [70] T. L. Einstein and J. R. Schrieffer. *Phys. Rev. B*, 7:3629, 1973.

- [71] T. L. Einstein. *CRC Crit. Rev. Solid State Mat. Sci.*, 7:261, 1978.
- [72] K. H. Lau and W. Kohn. *Surf. Sci.*, 75:69, 1978.
- [73] K. H. Lau and W. Kohn. *Surf. Sci.*, 65:607, 1977.
- [74] P. Zeppenfeld, M. Krzyzowski, C. Romainczyk, G. Comsa, and M. G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.*, 72:2737, 1994.
- [75] V. I. Marchenko. *JETP Lett.*, 33:381, 1981.
- [76] V. I. Marchenko. *JETP Lett.*, 67:855, 1991.
- [77] D. Vanderbilt. *Surf. Sci.*, 268:L300, 1992.
- [78] R. Schuster, H. Röder, K. Bromann, H. Brune, and K. Kern. *Phys. Rev. B*, 54:13476, 1996.
- [79] K. Kern, H. Hiehus, A. Schatz, P. Zeppenfeld, J. Goerge, and G. Comsa. *Phys. Rev. Lett.*, 67:855, 1991.
- [80] H. Over, H. Bludau, M. Skottke-Klein, W. Moritz, and G. Ertl. *Phys. Rev. B*, 46:4360, 1992.
- [81] E. Kopatzki and R. J. Behm. *Surf. Sci.*, 245:255, 1991.
- [82] Johannes Trost. *Über die Wechselwirkung zwischen adsorbierten Teilchen und deren mikroskopische Verteilung: Untersuchungen mittels Rastertunnelmikroskopie an den Systemen N/Ru(0001), Cs+O/Ru(0001) und O/Al(111)*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 1995.
- [83] C. Nagl, R. Schuster, S. Renisch, and G. Ertl. *Phys. Rev. Lett.*, 81:3483, 1998.
- [84] S. Renisch, R. Schuster, J. Wintterlin, and G. Ertl. *Phys. Rev. Lett.*, 82:3839, 1999.
- [85] J. Trost, T. Zambelli, J. Wintterlin, and G. Ertl. *Phys. Rev. B*, 54:17850, 1996.
- [86] T. Zambelli, J. Trost, J. Wintterlin, and G. Ertl. *Phys. Rev. Lett.*, 76:795, 1996.
- [87] J. V. Barth, T. Zambelli, J. Wintterlin, R. Schuster, and G. Ertl. *Phys. Rev. B*, 55:12902, 1997.
- [88] J. Wintterlin, R. Schuster, and G. Ertl. *Phys. Rev. Lett.*, 77:123, 1996.

-
- [89] J. V. Barth, T. Zambelli, J. Wintterlin, and G. Ertl. *Chem. Phys. Lett.*, 270:152, 1997.
- [90] J. Trost, H. Brune, J. Wintterlin, R. J. Behm, and G. Ertl. *J. Chem. Phys.*, 108:1740, 1998.
- [91] J. L. Gland and E. B. Kollin. *J. Chem. Phys.*, 78:963, 1983.
- [92] Kai C. Rose. *Untersuchung einer musterbildenden heterogenen Reaktion mittels Niederenergie-Elektronenmikroskopie*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 1997.
- [93] K. C. Rose, D. Battogtokh, A. S. Mikhailov, R. Imbihl, W. Engel, and A. M. Bradshaw. *Phys. Rev. Lett.*, 76:3582, 1996.
- [94] A. Hopkinson, X.-C. Guo, J. M. Bradley, and D. A. King. *J. Chem. Phys.*, 99:8262, 1993.
- [95] N. Khrustova, G. Vesper, A. S. Mikhailov, and R. Imbihl. *Phys. Rev. Lett.*, 75:3564, 1995.
- [96] N. Khrustova, A. S. Mikhailov, and R. Imbihl. *J. Chem. Phys.*, 107:2096, 1997.
- [97] G. W. Gardiner. *Handbook of Stochastic Methods*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1985.
- [98] R. Ziff, E. Gulari, and Y. Barshad. *Phys. Rev. Lett.*, 56:2553, 1986.
- [99] A. Sadiq and K. Binder. *Surf. Sci.*, 128:350, 1983.
- [100] K. Fichtorn, E. Gulari, and R. Ziff. *Phys. Rev. Lett.*, 63:1527, 1989.
- [101] H. Rose, H. Hempel, and L. Schimansky-Geier. *Physica A*, 206:421, 1994.
- [102] D. G. Vlachos, L. D. Schmidt, and R. Aris. *Surf. Sci.*, 249:248, 1991.
- [103] C. Uebing and R. Gomer. *Surf. Sci.*, 331-333:930, 1995.
- [104] B. N. J. Persson, M. Tüshaus, and A. M. Bradshaw. *J. Chem Phys.*, 92:5034, 1990.
- [105] M. Silverberg and A. Ben-Shaul. *J. Chem. Phys.*, 87:3178, 1987.
- [106] L. Schimansky-Geier, M. Mieth, H. Rose, and H. Malchow. *Phys. Lett. A*, 207:140, 1995.
- [107] X.-G. Wu and R. Kapral. *Physica A*, 188:284, 1992.

- [108] R. Kapral and X.-G. Wu. *J. Phys. Chem.*, 100:18976, 1996.
- [109] J. W. Evans. *J. Chem. Phys.*, 97:572, 1992.
- [110] M. Tammaro, M. Sabella, and J. W. Evans. *J. Chem. Phys.*, 103:10277, 1995.
- [111] H. Kreuzer. *Phys. Rev. B*, 44:1232, 1991.
- [112] A. S. Mikhailov. *Phys. Rep.*, 184:308, 1989.
- [113] X.-G. Wu and R. Kapral. *Phys. Rev. E*, 50:3560, 1994.
- [114] M. V. Velikanov and R. Kapral. *J. Chem. Phys.*, 109:281, 1998.
- [115] M. Hildebrand and A. S. Mikhailov. *J. Phys. Chem.*, 100:19089, 1996.
- [116] R. P. H. Gasser. *An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals*. Clarendon Press, Oxford, 1985.
- [117] W. Wurth, J. Stöhr, P. Feulner, X. Pan, K. R. Bauchspiess, Y. Baba, E. Hudel, G. Rocker, and D. Menzel. *Phys. Rev. Lett.*, 65:2426, 1990.
- [118] T. L. Hill. *Statistical Mechanics*. McGraw-Hill, New York, 1956.
- [119] V. P. Zhdanov. *Surf. Sci.*, 111:63, 1981.
- [120] V. P. Zhdanov. *Surf. Sci.*, 123:106, 1982.
- [121] V. P. Zhdanov. *Surf. Sci.*, 133:469, 1983.
- [122] V. P. Zhdanov. *Surf. Sci.*, 137:515, 1984.
- [123] H. Risken. *The Fokker-Planck Equation*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2nd ed. 1989.
- [124] R. F. Pawula. *Phys. Rev.*, 162:186, 1967.
- [125] A. S. Mikhailov and G. Ertl. *Chem. Phys. Lett.*, 238:104, 1995.
- [126] G. Giacomini and J. L. Lebowitz. *Phys. Rev. Lett.*, 76:1094, 1996.
- [127] G. E. Uhlenbeck and L. S. Ornstein. *Phys. Rev.*, 36:823, 1930.
- [128] T. Hida. *Brownian Motion*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1980.
- [129] R. L. Stratonovich. *Topics in the Theory of Noise, Vol. I and II*. Gordon and Breach, New York, 1963 and 1967.

-
- [130] K. Ito. *Nagoya Math. J.*, 1:35, 1950.
- [131] K. Binder. *Physica A*, 140:35, 1986.
- [132] K. Binder. *Rep. Prog. Phys.*, 50:783, 1987.
- [133] J. S. Langer. In C. Godreche, editor, *Solids far from Equilibrium*, page 297. Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [134] R. E. Kunz. *Dynamics of First-Order Phase Transitions*. Verlag Harry Deutsch, Frankfurt am Main, 1995.
- [135] K. Oki, H. Sagana, and T. Eguchi. *J. Phys. (Paris) C*, 7:414, 1977.
- [136] K. C. Russell. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 13:205, 1980.
- [137] J. W. Gibbs. *The Scientific Papers of J. Williard Gibbs, Vol. 1*. Dover, New York, 1961.
- [138] R. Becker and W. Döring. *Ann. Phys.*, 24:719, 1935.
- [139] J. S. Langer. *Ann. Phys.*, 54:258, 1969.
- [140] P. C. Hohenberg and B. I. Halperin. *Rev. Mod. Phys.*, 49:435, 1977.
- [141] L. D. Landau and I. M. Khalatnikov. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 96:469, 1954.
- [142] I. M. Lifschitz. *Sov. Physics JETP*, 15:939, 1962.
- [143] J. W. Cahn and J. E. Hillard. *J. Chem. Phys.*, 28:258, 1958.
- [144] J. W. Cahn and J. E. Hillard. *J. Chem. Phys.*, 31:688, 1959.
- [145] J. W. Cahn. *Acta Met.*, 9:795, 1961.
- [146] J. W. Cahn. *Acta Met.*, 14:1685, 1966.
- [147] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov. *J. Phys. Chem. Sol.*, 19:35, 1961.
- [148] C. Wagner. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 65:581, 1961.
- [149] E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevski. *Course on Theoretical Physics, Vol. 10 - Physical Kinetics*. Pergamon Press, Oxford, 1981.
- [150] J. Weins and J. W. Cahn. In G. C. Kuczynski, editor, *Sintering and Related Phenomena*. Plenum, London, 1973.
- [151] T. M. Rogers and R. C. Desai. *Phys. Rev. B*, 39:11956, 1989.

- [152] J. A. Marqusee and J. Ross. *J. Chem. Phys.*, 80:536, 1984.
- [153] M. Tokuyama and Y. Enomoto. *Phys. Rev. E*, 47:1156, 1993.
- [154] J. W. Cahn. *Trans. Metall. Soc. AIME*, 242:166, 1968.
- [155] Florian Ulmar. Mesoskopische Strukturbildung in Oberflächenreaktionen. Master's thesis, Technische Universität Berlin, 1998.
- [156] B. Huberman. *J. Chem. Phys.*, 65:2013, 1976.
- [157] W. Löser and G. Vojta. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 263:497, 1982.
- [158] S. C. Glotzer, E. A. Di Marzio, and M. Muthukumar. *Phys. Rev. Lett.*, 74:2034, 1995.
- [159] M. Motoyama and T. Ohta. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 66:2715, 1997.
- [160] J. J. Christensen, K. Elder, and H. C. Fogedby. *Phys. Rev. E*, 54:R2212, 1996.
- [161] D. Carati and R. Lefever. *Phys. Rev. E*, 56:3127, 1997.
- [162] S. C. Glotzer, D. Stauffer, and N. Jan. *Phys. Rev. Lett.*, 72:4109, 1994.
- [163] S. Toxvaerd. *Phys. Rev. E*, 53:3710, 1996.
- [164] H. Tanaka, T. Suzuki, T. Hayashi, and T. Nishi. *Macromolecules*, 25:4453, 1992.
- [165] Q. Tran-Cong and A. Harada. *Phys. Rev. Lett.*, 76:1162, 1996.
- [166] A. Harada and Q. Tran-Cong. *Macromolecules*, 30:1643, 1997.
- [167] Q. Tran-Cong, K. Kataoka, and O. Urakawa. *Phys. Rev. E*, 57:R1243, 1998.
- [168] Q. Tran-Cong, T. Ohta, and O. Urakawa. *Phys. Rev. E*, 56:R59, 1997.
- [169] Q. Tran-Cong, J. Kawai, and K. Endoh. *Chaos*, 9:298, 1999.
- [170] R. Bansil, J. Lal, and B. L. Carvalho. *Polymer*, 33:2961, 1992.
- [171] T. Kyu and J.-H. Lee. *Phys. Rev. Lett.*, 76:3746, 1996.
- [172] N. Rashevsky. In *Mathematical Biophysics*. University of Chicago Press, Chicago, 1938.
- [173] I. Prigogine and G. Nicolis. *J. Chem. Phys.*, 46:3542, 1967.

-
- [174] I. Prigogine and R. Lefever. *J. Chem. Phys.*, 48:1695, 1967.
- [175] H. Meinhardt. *Models of Biological Pattern Formation*. Academic Press, New York, 1986.
- [176] V. Castets, E. Dulos, J. Boissonade, and P. de Kepper. *Phys. Rev. Lett.*, 64:2953, 1990.
- [177] J. Boissonade, E. Dulos, and P. De Kepper. In R. Kapral and K. Showalter, editors, *Chemical Waves and Patterns*, page 221. Kluwer, Dordrecht, 1995.
- [178] I. Lengyel and I. R. Epstein. *Science*, 251:650, 1991.
- [179] Q. Ouyang and H. L. Swinney. *Nature*, 352:610, 1991.
- [180] Q. Ouyang and H. L. Swinney. *Chaos*, 1:411, 1991.
- [181] Q. Ouyang and H. L. Swinney. In R. Kapral and K. Showalter, editors, *Chemical Waves and Patterns*, page 269. Kluwer, Dordrecht, 1995.
- [182] I. R. Epstein, I. Lengyel, S. Kadar, M. Kagan, and M. Yokoyama. *Physica A*, 188:26, 1992.
- [183] I. Lengyel, S. Kadar, and R. Epstein. *Science*, 259:493, 1993.
- [184] P. Borckmans, A. de Wit, and G. Dewel. *Physica A*, 188:137, 1992.
- [185] V. Duffiet and J. Boissonade. *J. Chem. Phys.*, 96:664, 1992.
- [186] V. Duffiet and J. Boissonade. *Physica A*, 188:158, 1992.
- [187] G. Nicolis and I. Prigogine. *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*. Wiley, New York, 1977.
- [188] M. C. Cross and Hohenberg. *Rev. Mod. Phys.*, 65:854, 1993.
- [189] D. Walgraef. *Spatio-Temporal Pattern Formation*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1997.
- [190] P. Borkmans, G. Dewel, A. de Wit, and D. Walgraef. In R. Kapral and K. Showalter, editors, *Chemical Waves and Patterns*, page 323. Kluwer, Dordrecht, 1995.
- [191] M. Eiswirth, K. Krischer, and G. Ertl. *Appl. Phys. A*, 51:79, 1990.
- [192] S. Ladas, R. Imbihl, and G. Ertl. *Surf. Sci.*, 197:153, 1988.

- [193] S. Ladas, R. Imbihl, and G. Ertl. *Surf. Sci.*, 198:42, 1988.
- [194] J. Falta, R. Imbihl, and M. Henzler. *Phys. Rev. Lett.*, 64:1409, 1990.
- [195] R. Imbihl, A. E. Reynolds, and D. Kaletta. *Phys. Rev. Lett.*, 67:275, 1991.
- [196] B. S. Kwak, A. Erbil, B. J. Wilkens, J. D. Budai, M. F. Chisholm, and L. A. Boatner. *Phys. Rev. Lett.*, 68:3733, 1992.
- [197] T. Mitsui and J. Furuch. *Phys. Rev.*, 90:193, 1963.
- [198] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Phys. Z. (Sowjetunion)*, 8:153, 1935.
- [199] C. Kittel. *Phys. Rev.*, 70:965, 1946.
- [200] L. D. Landau. *Phys. Z. (Sowjetunion)*, 11:129, 1937.
- [201] O. L. Alerhand, D. Vanderbilt, R. D. Meade, and J. D. Joannopoulos. *Phys. Rev. Lett.*, 61:1973, 1988.
- [202] J.-F. Joanny and L. Leibler. *J. Phys. (Paris)*, 51:545, 1990.
- [203] L. Leibler. *Macromolecules*, 13:1602, 1980.
- [204] D. J. Keller, H. M. McConnell, and V. T. Moy. *J. Phys. Chem.*, 90:2311, 1986.
- [205] D. M. Petrich and R. E. Goldstein. *Phys. Rev. Lett.*, 72:1120, 1994.
- [206] R. E. Goldstein, D. J. Muraki, and D. M. Petrich. *Phys. Rev. E*, 53:3933, 1996.
- [207] S. C. Glotzer and A. Coniglio. *Phys. Rev. E*, 50:4241, 1994.
- [208] T. Ohta and K. Kawasaki. *Macromolecules*, 19:2621, 1986.
- [209] C. B. Muratov. *Phys. Rev. Lett.*, 78:3149, 1997.
- [210] J. Verdasca, P. Borckmans, and G. Dewel. *Phys. Rev. E*, 52:R4616, 1995.
- [211] R. Lefever, D. Carati, and N. Hassani. *Phys. Rev. Lett.*, 75:1674, 1995.
- [212] S. C. Glotzer, D. Stauffer, and N. Jan. *Phys. Rev. Lett.*, 75:1675, 1995.
- [213] B. N. Belintsev, M. A. Livshits, and M. V. Volkenstein. *Phys. Lett. A*, 82:375, 1981.
- [214] B. N. Belintsev, M. A. Livshits, and M. V. Volkenstein. *Z. Phys. B - Cond. Matt.*, 44:345, 1981.

-
- [215] Y. Oono and S. Puri. *Phys. Rev. Lett.*, 58:836, 1987.
- [216] M. Bahiana and Y. Oono. *Phys. Rev. A*, 41:6763, 1990.
- [217] Y. Oono and M. Bahiana. *Phys. Rev. Lett.*, 61:1109, 1988.
- [218] J. Verdasca, P. Borckmans, and G. Dewel. *Phys. Rev. E*, 55:4828, 1997.
- [219] W. van Saarloos and P. C. Hohenberg. *Phys. Rev. Lett.*, 64:749, 1990.
- [220] W. van Saarloos and P. C. Hohenberg. *Physica D*, 56:303, 1992.
- [221] H. R. Brand and R. J. Deissler. *Phys. Rev. Lett.*, 63:2801, 1989.
- [222] H. R. Brand and R. J. Deissler. *Phys. Rev. Lett.*, 72:478, 1994.
- [223] M. Falcke and H. Engel. *J. Chem. Phys.*, 101:6255, 1994.
- [224] I. Kevrekidis, L. D. Schmidt, and R. Aris. *Surf. Sci.*, 137:151, 1984.
- [225] M. Falcke, H. Engel, and M. Neufeld. *Phys. Rev. E*, 52:763, 1995.
- [226] F. Mertens, R. Imbihl, and A. S. Mikhailov. *J. Chem. Phys.*, 99:8668, 1993.
- [227] F. Mertens, R. Imbihl, and A. S. Mikhailov. *J. Chem. Phys.*, 101:9903, 1994.
- [228] D. Battogtokh and A. S. Mikhailov. *Physica D*, 90:84, 1996.
- [229] D. Battogtokh, A. Preusser, and A. S. Mikhailov. *Physica D*, 106:327, 1997.
- [230] D. Lima, D. Battogtokh, A. S. Mikhailov, P. Borckmans, and G. Dewel. *Europhys. Lett.*, 42:631, 1998.
- [231] A. de Wit, D. Lima, G. Dewel, and P. Borckmans. *Phys. Rev. E*, 54:261, 1996.
- [232] A. de Wit, D. Lima, G. Dewel, and P. Borckmans. *Phys. Rev. E*, 48:6, 1993.
- [233] H. Kidachi. *Prog. Theor. Phys.*, 63:1152, 1980.
- [234] J. P. Keener. *Stud. Appl. Math.*, 55:187, 1976.
- [235] Andreas Maier. Strukturbildung in der Nähe einer Turing-Hopf-Bifurkation. Studienarbeit, Technische Universität Berlin, 1997.

- [236] J. Guckenheimer and P. Holmes. *Nonlinear Oscillations, Dynamical Systems and Bifurcations of Vector Fields*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1986.
- [237] B. P. Peng, V. Gaspar, and K. Showalter. *Phil. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 337:275, 1991.
- [238] A. M. Zhabotinsky and A. N. Zaikin. *J. Theor. Biol.*, 40:45, 1973.
- [239] A. T. Winfree. *Science*, 175:634, 1972.
- [240] A. T. Winfree. *Chaos*, 1:303, 1991.
- [241] J. M. Davidenko, A. V. Pertsov, R. Salomonsz, W. Baxter, and J. Jalife. *Nature*, 355:349, 1992.
- [242] F. Siegert and C. Weijer. *J. Cell. Sci.*, 93:325, 1989.
- [243] R. J. Field and M. Burger, editors. *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*. Wiley, New York, 1985.
- [244] C. Vidal and A. Pacault, editors. *Nonequilibrium Dynamics in Chemical Systems*, volume 27 of *Springer Series in Synergetics*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2 edition, 1984.
- [245] R. Kapral and K. Showalter, editors. *Chemical Waves and Patterns*. Kluwer, Dordrecht, 1995.
- [246] A. S. Mikhailov and G. Ertl. *Science*, 272:1596, 1996.
- [247] Y. Tabe and H. Yokoyama. *Langmuir*, 11:4609, 1995.
- [248] V. V. Yashin, Ya. Kudravtsev, E. Govorun, and A. Litmanovich. *Macromol. Theor. Simul.*, 6:247, 1997.
- [249] M. C. Cross. *Phys. Rev. Lett.*, 57:2935, 1986.
- [250] R. W. Walden, P. Kolodner, A. Passner, and C. M. Surko. *Phys. Rev. Lett.*, 53:242, 1984.
- [251] R. W. Walden, P. Kolodner, A. Passner, and C. M. Surko. *Phys. Rev. Lett.*, 55:496, 1985.
- [252] A. Joets and R. Ribotta. *Phys. Rev. Lett.*, 60:2164, 1988.
- [253] E. Bodenschatz, W. Zimmermann, and L. Kramer. *J. Phys. (Paris)*, 49:1875, 1988.

-
- [254] M. Sheintuch and O. Nekhamkina. *J. Chem. Phys.*, 107:8165, 1997.
- [255] A. C. Newell. In *Lecture Notes in Applied Mathematics, Vol. 15*, page 157. Springer, Berlin, Heidelberg, 1974.
- [256] A. C. Newell, T. Passot, and J. Lega. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 25:399, 1993.
- [257] P. Couillet, S. Fauve, and E. Tirapegui. *J. Phys. (Paris)*, 46:L787, 1985.
- [258] D. Walgraef. *Phys. Rev. E*, 55:6887, 1997.
- [259] E. Knobloch and J. de Luca. *Nonlinearity*, 3:975, 1990.
- [260] E. Knobloch. In S. Kai, editor, *Pattern Formation in Complex Dissipative Systems*. World Scientific, Singapore, 1992.
- [261] R. J. Deissler and H. Brand. *Phys. Lett. A*, 130:293, 1988.
- [262] R. J. Deissler. *J. Stat. Phys.*, 40:376, 1985.
- [263] R. J. Deissler. *J. Stat. Phys.*, 54:1459, 1989.
- [264] R. J. Deissler. *Physica D*, 25:233, 1987.
- [265] M. Neufeld, D. Walgraef, and M. San Miguel. *Phys. Rev. E*, 54:6344, 1996.
- [266] E. Knobloch. Remarks on the Use and Misuse of the Ginzburg-Landau Equation. In *Nonlinear Dynamics and Pattern Formation in the Natural Environment*, Pitman Research Notes in Mathematics. Longman, 1995.
- [267] I. Rehberg, S. Rasenat, and V. Steinberg. *Phys. Rev. Lett.*, 62:756, 1989.
- [268] M. D. Graham, I. G. Kevrekidis, K. Asakura, J. Lauterbach, K. Krischer, H. H. Rotermund, and G. Ertl. *Science*, 264:80, 1994.
- [269] M. D. Graham, M. Bär, I. G. Kevrekidis, K. Asakura, J. Lauterbach, H. H. Rotermund, and G. Ertl. *Phys. Rev. E*, 52:76, 1995.
- [270] M. Bär, A. K. Bangia, I. G. Kevrekidis, G. Haas, H. H. Rotermund, and G. Ertl. *J. Phys. Chem.*, 100:19106, 1996.
- [271] N. Hartmann, M. Bär, K. Krischer, I. G. Kevrekidis, and R. Imbihl. *Phys. Rev. Lett.*, 76:1384, 1996.
- [272] P. Möller, K. Wetzl, M. Eiswirth, and G. Ertl. *J. Chem. Phys.*, 85:5328, 1986.

- [273] R. Imbihl, M. P. Cox, G. Ertl, H. Müller, and W. Brenig. *J. Chem. Phys.*, 83:1578, 1985.
- [274] R. F. S. Andrade, G. Dewel, and P. Borckmans. *J. Chem. Phys.*, 91:2675, 1989.
- [275] T. Gritsch, D. Coulman, R. J. Behm, and G. Ert. *Phys. Rev. Lett.*, 63:1086, 1989.
- [276] M. P. Cox, G. Ertl, and R. Imbihl. *Phys. Rev. Lett.*, 54:1725, 1985.
- [277] R. Imbihl, M. P. Cox, and G. Ertl. *J. Chem. Phys.*, 84:3519, 1986.
- [278] M. Eiswirth and G. Ertl. *Surf. Sci.*, 177:90, 1986.
- [279] M. A. van Hove, R. J. Koestner, and P. C. Stair. *Surf. Sci.*, 103:218, 1981.
- [280] P. R. Norton, J. A. Davies, D. K. Creber, C. W. Sitter, and T. E. Jackman. *Surf. Sci.*, 108:105, 1981.
- [281] R. J. Behm, P. A. Thiel, P. R. Norton, and G. Ertl. *J. Chem. Phys.*, 78:7437, 1983.
- [282] P. A. Thiel, R. J. Behm, P. R. Norton, and G. Ertl. *J. Chem. Phys.*, 78:7448, 1983.
- [283] T. Fink, J.-P. Dath, R. Imbihl, and G. Ertl. *J. Chem. Phys.*, 95:2109, 1991.
- [284] A. Hopkinson, J. M. Bradley, X.-C. Guo, and D. A. King. *Phys. Rev. Lett.*, 71:1597, 1993.
- [285] G. Veser and R. Imbihl. *J. Chem. Phys.*, 100:8483 and 8492, 1994.
- [286] J. E. Pearson. *Science*, 261:189, 1993.
- [287] E. Anmelt, D. Schweng, and H.-G. Purwins. *Phys. Lett.*, 173:348, 1993.
- [288] U. Middy and D. Luss. *J. Chem. Phys.*, 100:6386, 1994.
- [289] U. Middy, M. D. Graham, D. Luss, and M. Sheintuch. *J. Chem. Phys.*, 98:2823, 1993.
- [290] B. S. Kerner and V. F. Sinkevich. *JETP Lett.*, 36:436, 1982.
- [291] F.-J. Niedernostheide, B. S. Kerner, and H.-G. Purwins. *Phys. Rev. B*, 46:7559, 1992.

-
- [292] E. Schöll. *Solid-State Electronics*, 29:687, 1986.
- [293] H. Willebrand, T. Hunter, F.-J. Niedernostheide, R. Dohmen, and H.-G. Purwins. *Phys. Rev. A*, 45:8766, 1992.
- [294] K.-J. Lee, W. D. McCormick, J. E. Pearson, and H. L. Swinney. *Nature*, 369:215, 1994.
- [295] B. S. Kerner and V. V. Osipov. *Sov. Phys. Usp.*, 32:101, 1989.
- [296] L. Schimansky-Geier, Ch. Zülicke, and E. Schöll. *Z. Phys. B*, 84:433, 1991.
- [297] S. Koga and Y. Kuramoto. *Prog. Theor. Phys.*, 63:106, 1980.
- [298] J. D. Dockery and J. P. Keener. *SIAM J. Appl. Math.*, 49:539, 1989.
- [299] P. Ortoleva and R. Sultan. *Chem. Physics*, 148:47, 1990.
- [300] A. Ito and T. Otha. *Phys. Rev. A*, 45:8374, 1992.
- [301] H. Hempel, I. Schebesch, and L. Schimansky-Geier. *Eur. Phys. J. B*, 2:399, 1998.
- [302] T. Ohta, M. Mimura, and R. Kobayashi. *Physica D*, 34:115, 1989.
- [303] J. J. Tyson and J. P. Keener. *Physica D*, 32:327, 1988.
- [304] E. Schöll and D. Drasdo. *Z. Phys. B - Condensed Matter*, 81:183, 1990.
- [305] K. Krischer and A. S. Mikhailov. *Phys. Rev. Lett.*, 73:3165, 1994.
- [306] M. Or-Guil, M. Bode, C. P. Schenk, and H.-G. Purwins. *Phys. Rev. Lett.*, 78:3781, 1997.
- [307] H. Hempel and L. Schimansky-Geier. In H. Engel, F.-J. Niedernostheide, H. G. Purwins, and E. Schöll, editors, *Self-Organization in Activator-Inhibitor-Systems: Semiconductors, Gas-Discharge and Chemical Active Media*, page 190. Verlag Wissenschaft & Technik, 1996.
- [308] T. Fricke and L. Schimansky-Geier. In H. Engel, F.-J. Niedernostheide, H. G. Purwins, and E. Schöll, editors, *Self-Organization in Activator-Inhibitor-Systems: Semiconductors, Gas-Discharge and Chemical Active Media*, page 184. Verlag Wissenschaft & Technik, 1996.
- [309] B. Hess and A. S. Mikhailov. *Science*, 264:223, 1994.
- [310] B. Alberts. *Cell*, 92:291, 1998.

- [311] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, editors. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, Cambridge, 1989.

Lebenslauf

Name:	Michael Hildebrand
1986	Abitur am Heisenberg-Gymnasium in Weinheim a. d. B.
1987 - 1988	Studium der Physik und Mathematik an der Universität in Morelia, Michoacan, Mexiko
1988 - 1994	Studium der Physik an der Freien Universität Berlin
1991 - 1994	Tutor in „Mathematik für Physiker“ am Fachbereich Mathematik der Freien Universität Berlin
1992 - 1994	Diplomarbeit am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin bei Prof. Dr. G. Ertl und Dr. M. Eiswirth Thema: „Charakterisierung chemischer Turbulenz“
1994 - 1995	Forschungen am Fritz-Haber-Institut in Berlin, in Uppsala, Schweden und Los Alamos, USA
7/1995 - 10/1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fritz-Haber-Institut in Berlin, in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A. S. Mikhailov, Abteilung Physikalische Chemie

Liste der Veröffentlichungen

- [1] M. Bär, M. Hildebrand und M. Eiswirth:
Chemical turbulence due to spiral breakup in an excitable medium.
In: *Chaos and Complexity*. 5. Rencontres de Blois/France 1993, Eds. J. T. T. Van, P. Berg, R. Conte und M. Dubois.
Editions Frontières, Gif-sur-Yvette/France 1995, S. 271-272.
- [2] M. Bär, M. Hildebrand, M. Eiswirth, M. Falcke, H. Engel und M. Neufeld:
Chemical turbulence and standing waves in a surface reaction model: The influence of global coupling and wave instabilities.
Chaos **4**, 499-508 (1994).
- [3] M. Bär, N. Gottschalk, M. Hildebrand und M. Eiswirth:
Spirals and chemical turbulence in an excitable surface reaction.
Physica A **213**, 173-180 (1995).
- [4] M. Hildebrand, M. Bär und M. Eiswirth:
Statistics of topological defects and spatiotemporal chaos in a reaction-diffusion system.
Phys. Rev. Lett. **75**, 1503-1506 (1995).
- [5] N. Gottschalk, M. Hildebrand, M. Bär und M. Eiswirth:
Parametric resonance of rotating spiral waves under broken rotational symmetry.
Phys. Rev. E **52**, R5731-R5734 (1995).
- [6] M. Hildebrand, M. Bär und M. Eiswirth:
Characterization of wave instabilities and spatiotemporal chaos in a reaction-diffusion system.
In: *Self-Organization in Activator-Inhibitor Systems: Semiconductors, Gas Discharge and Chemical Active Media*; Contributions to the 157th WE-Heraeus-Seminar. Eds. H. Engel, F.-J. Niedernostheide, H.-G. Purwins, E. Schöll. Wissenschaft und Technik Verlag, Berlin 1996, S. 136-141.

- [7] M. Hildebrand und A. S. Mikhailov:
Surface adsorbates with attractive lateral interactions.
Mean-field theory and mesoscopic modeling.
In: *Self-Organization in Activator-Inhibitor Systems: Semiconductors, Gas Discharge and Chemical Active Media*; Contributions to the 157th WE-Heraeus-Seminar. Eds. H. Engel, F.-J. Niedernostheide, H.-G. Purwins, E. Schöll. Wissenschaft und Technik Verlag, Berlin 1996, S. 142-147.
- [8] M. Hildebrand und A. S. Mikhailov:
Mesoscopic modeling in the theory of reactive adsorbates.
J. Phys. Chem. **100**, 19089-19101 (1996).
- [9] D. Battogtokh, M. Hildebrand, K. Krischer und A. S. Mikhailov:
Nucleation kinetics and global coupling in reaction-diffusion systems.
Physics Reports **288**, 435-456 (1997).
- [10] P. Parmananda, M. Hildebrand und M. Eiswirth:
Controlling turbulence in coupled map lattice systems using feedback techniques.
Phys. Rev. E **56**, 239-244 (1997).
- [11] M. G. Zimmermann, S. O. Firlé, M. A. Natiello, M. Hildebrand, M. Eiswirth, M. Bär, A. Bangia und I. G. Kevrekidis:
Pulse bifurcation and transition to spatiotemporal chaos in an excitable reaction-diffusion model.
Physica D **110**, 92-104 (1997).
- [12] M. Hildebrand, A. S. Mikhailov und G. Ertl:
Nonequilibrium stationary microstructures in surface chemical reactions.
Phys. Rev. E **58**, 5483-5493 (1998).
- [13] M. Hildebrand, A. S. Mikhailov und G. Ertl:
Traveling nanoscale structures in reactive adsorbates with attractive lateral interactions.
Phys. Rev. Lett. **81**, 2602-2605 (1998).
- [14] M. Hildebrand, M. Kuperman, H. Wio, A. S. Mikhailov und G. Ertl:
Self-organized nanoscale microreactors.
Phys. Rev. Lett. **83**, 1475-1478 (1999).

Danksagung

Diese Arbeit ist meinen Eltern und meiner Freundin Anja für ihre liebevolle Unterstützung gewidmet.

Hiermit danke ich Herrn Professor Dr. G. Ertl für sein stetes Interesse an dieser Arbeit, die äußerst großzügige Unterstützung sowie für die Schaffung hervorragender Arbeitsbedingungen.

Mein besonderer Dank gilt Professor Dr. Alexander S. Mikhailov für die hervorragende wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit und die vielen fruchtbaren Diskussionen und Anregungen.

Danken möchte ich auch Dr. Rolf Schuster, Dr. Joost Wintterlin und Mitarbeitern sowie den Kollegen aus der Gruppe um Dr. H. H. Rotermund für viele anregende Diskussionen über die Experimente.

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich bei Ingeborg Reinhardt für umfangreiches Korrekturlesen und die erquickenden Konversationen beim Kaffee.

Meinen Kollegen Michael Stich, Florian Ulmar, Pedro Stange, Dr. Susanna Manrubia und Dr. Alexander von Oertzen danke ich fürs Korrekturlesen, für zahlreiche anregende Diskussionen und technische Hilfestellungen. Insbesondere danke ich M. Stich für seine sorgfältige Durchsicht des Manuskripts. Die in Kapitel 4.2 und Kapitel 5.5 dargestellten Ergebnisse entstammen der Zusammenarbeit mit Florian Ulmar. Ich bedanke mich auch bei der Gruppe von Dr. Markus Eiswirth für viele anregende Diskussionen, insbesondere bei Jan Christoph.

Bei Marcelo Kupermann und Prof. Wio möchte ich mich für die Gastfreundschaft und die netten Nachmittage mit „Mate“ vor der Tafel bedanken.

Außerdem sei den zahlreichen Kolleginnen und Kollegen gedankt, die zu der freundlichen Atmosphäre am Institut beitragen.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig ohne fremde Hilfe verfaßt zu haben und nur die angegebene Literatur und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Michael Hildebrand
18. Februar 1999