

Kapitel 10

Steuerung der Musterbildung

Nachdem in den bisherigen Kapiteln diverse Auswirkungen betrachtet wurden, die die lokale Erwärmung der Probe auf die Musterbildung bei der CO-Oxidation auf Pt(110) haben kann, werden in diesem Kapitel zwei Beispiele vorgestellt, wie aktiv und steuernd in die Reaktion eingegriffen werden kann. Im ersten Teil wird der Laserspot dazu benutzt, CO-Wellen auf einem vorbestimmten Pfad zu führen, während im zweiten Teil Strategien untersucht werden, wie man durch lokale Beeinflussung der Probe die Reaktionsausbeute verbessern kann.

10.1 Das Führen und Auslöschen von Wellen

In Kapitel 5 wurde bereits gezeigt, daß der Laserspot in der Lage ist, CO-Wellen aufzubrechen bzw. lokal auszulöschen (siehe auch Abbildung 5.1). Diese Eigenschaft wird im Folgenden benutzt, um CO-Wellen einerseits auf einem bestimmten Pfad zu lenken und andererseits aus einem bestimmten Bereich auszugrenzen. Dazu wurden mit dem fokussierten Laserstrahl zwei konzentrische Kreise unterschiedlicher Radii auf die Probe geschrieben, so daß eine Kreisbahn erzeugt wurde (Abbildung 10.1). Die experimentellen Parameter wurden so gewählt, daß das System sich im Anregbaren befand und CO-Wellen auf hauptsächlich sauerstoffbedecktem Hintergrund auftraten.

Wenn man die Geschwindigkeit des Schreibens der beiden Kreise richtig wählt, so ist der bewegte Laserspot in der Lage, alle Wellen, die sich innerhalb der Kreisbahn befinden, am Austreten aus diesem Bereich zu hindern, indem er die Teile der Wellen, die mit der Begrenzung in Kontakt geraten, löscht. Das gleiche gilt für die CO-Wellen, die von außen versuchen, in die Kreisbahn einzudringen. Abbildung 10.1 zeigt eine Abfolge von Momentaufnahmen, bei denen die beiden Kreise eine einzelne CO-Welle einschließen und

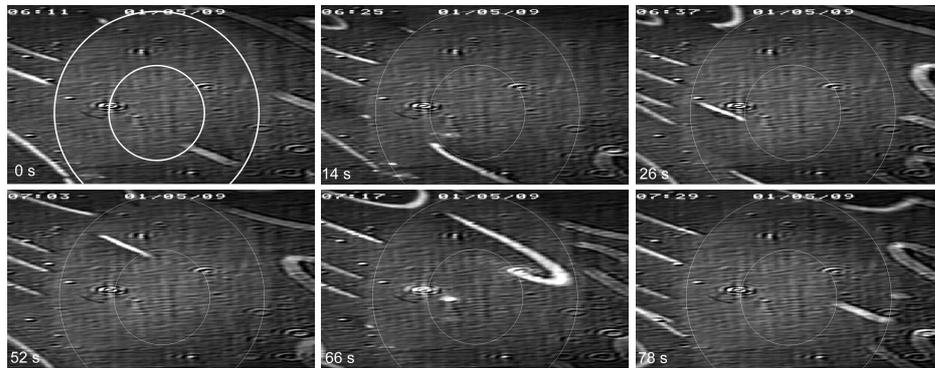


Abbildung 10.1: Abfolge von Momentaufnahmen, die einen Umlauf einer geführten CO-Welle auf einer Kreisbahn zeigen. Im ersten Bild ist die CO-Welle bei ca. 5 Uhr. Sie umläuft den Pfad im Uhrzeigersinn. Im ersten Bild sind die beiden vom fokussierten Laser geschriebenen Kreise etwas dicker hervorgehoben, in den übrigen Bildern dünner. Experimentelle Parameter: $T = 479 \text{ K}$, $p_{\text{O}_2} = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mbar}$, $p_{\text{CO}} = 5,1 \times 10^{-5} \text{ mbar}$, $L_p = 2 \text{ W}$ (aus [121]).

diese ungestört von anderen CO-Wellen einen vollen Umlauf auf der Kreisbahn vollführt.

Natürlich ist der Bereich einer Kreisbahn nur eine willkürliche Wahl. Genauso gut könnte man, mit entsprechender Programmierung, eine Welle zu jeder beliebigen Stelle der Probe innerhalb des Gesichtsfeldes geleiten, z.B. indem man um sie herum mit dem fokussierten Laser ein Rechteck beschreibt, das alle „entgegenkommenden“ Wellen auslöscht und gleichzeitig verhindert, daß die ausgewählte Welle sich in irgendeine andere Richtung hin ausbreitet. Die Bewegung des Rechtecks würde der Welle die Richtung vorgeben, in die sie sich ausbreiten kann und darf. Zu beachten wäre allerdings, daß es nicht möglich ist, die Bewegungsrichtung der Welle umzukehren, es sei denn, man macht das Rechteck groß genug, so daß es mindestens einem der freien Enden möglich wäre, sich einzuspiralen und auf diese Weise eine „neue“ Welle in die entgegengesetzte Richtung auszulösen. Die ursprüngliche Welle würde dann an der (neuen) Rückseite des Rechtecks gelöscht. Wenn man sich noch einmal Abbildung 10.1 ansieht, so sieht man, daß der gleiche Mechanismus dafür sorgt, daß die Welle um die Kurve läuft. Im dritten Bild ist am unteren Bildrand noch der Rest der ursprünglichen Welle zu sehen, welcher in die „Laser-Wand“ läuft und dort gelöscht wird. Im zweiten Bild ist der Beginn des Einspiralens zu erkennen, welches die „neue“ Welle erzeugt, die dann im dritten Bild nach oben läuft und bereits von der ursprünglichen Welle durch

die linke äußere Begrenzung getrennt wurde.

Alternativ zu einem fest vorgegebenen Bereich kann man auch dem Experimentator direkt die Kontrolle über die Position des Laserspots geben, indem man die Maus des Computers als Steuerungsinstrument verwendet. Dabei wird die Position des Mauszeigers auf dem Computerbildschirm in eine Position des Lasers innerhalb des Gesichtsfeldes des EMSI übertragen. So kann der Experimentator direkt in die Musterbildung eingreifen und nach Belieben CO-Wellen löschen. Eine Bildsequenz, die das dokumentiert, ist in Abbildung 10.2 gezeigt. Auch komplizierte Muster können so gezielt gelöscht

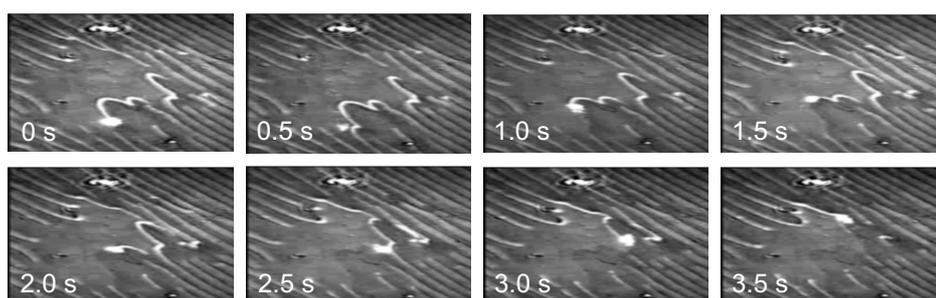


Abbildung 10.2: Abfolge von Momentaufnahmen, die das selektive Löschen einer CO-Welle durch den fokussierten Laser zeigt. Die Position des Laserspots wird durch den Experimentator mit Hilfe der Computermaus gesteuert. Experimentelle Parameter: $T = 505 \text{ K}$, $p_{\text{O}_2} = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mbar}$, $p_{\text{CO}} = 7 \times 10^{-5} \text{ mbar}$, $L_p = 1 \text{ W}$.

werden. Ein Ziel des Experimentators könnte z.B. sein, das Gesichtsfeld des EMSI von CO-Wellen frei zu halten. Prinzipiell sollte sich dadurch die Reaktionsrate der CO-Oxidation erhöhen, da, wenn CO-Wellen gelöscht werden, weniger Oberfläche CO-vergiftet und damit nicht reaktiv wäre. Dazu müßte der Experimentator allerdings unter den meisten Bedingungen sehr gute Reaktionen haben, da ständig neue CO-Wellen erzeugt werden. Außerdem ist die „Löschrage“ durch die Geschwindigkeit begrenzt, mit der der Laserspot bewegt werden kann, um immer noch in der Lage zu sein, genügend CO zu desorbieren, um die Welle auszulöschen. Um die potentielle Erhöhung der Reaktionsrate zu messen, wurden die Experimente durchgeführt, die im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

10.2 Verbesserung der Reaktionsrate

Wie bereits in Kapitel 3 erwähnt, wurde das Vakuumsystem zur Durchführung dieser Experimente modifiziert, so daß ein differentiell gepumptes

Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) zur Verfügung stand, um die CO₂-Ausbeute auch während der in der Reaktionskammer herrschenden Drücke von ca. 4×10^{-4} mbar messen zu können.

Um eine – relativ gesehen – möglichst große Antwort des Systems zu messen, wurden die experimentellen Parameter so gewählt, daß sich zum einen die Probe im nicht anregbaren CO-bedeckten (CO-vergifteten) Zustand befand, zum anderen aber durch eine geringe lokale Erwärmung in den anregbaren Zustand versetzt werden konnte. Auf diese Art wurde das CO₂-Hintergrundsignal minimiert und der Effekt, den der fokussierte Laser haben könnte, maximiert. Denn diese Wahl bedeutet, daß bereits der stationäre Laserspot das Medium lokal anregte und dadurch Sauerstoffwellen erzeugte, welche eine höhere Reaktivität aufweisen als die entsprechende CO-vergiftete Fläche. Diese Sauerstoffwellen „starben“ jedoch, wenn sie sich vom Laserspot entfernten, da sie sich in den nicht anregbaren Bereich der Probe auszubreiten versuchten. Diese Kombination aus nicht anregbarer CO-vergifteter Probenoberfläche und einem lokal Sauerstoffwellen erzeugenden stationären Laserspot stellte den Zustand dar, mit dem die anderen Messungen verglichen wurden.

Analog zu der Messung aus Abbildung 5.1 auf Seite 42, bei der der stationäre Laserspot eine CO-Welle lokal löscht und dadurch aufbricht, und dem Beispiel aus Abbildung 10.2, bei dem der Laserspot gezielt eine ganze CO-Welle löscht, kann man annehmen, daß der bewegte Laserspot zu einer größeren Produktion von CO₂ führt als der stationäre. Der stationäre fokussierte Laser erzeugt aufgrund der Refraktärzeit des Mediums nicht eine einzige kontinuierliche Sauerstoffwelle (welche eine Sauerstofffront darstellen würde), sondern einzelne Wellen in einem bestimmten zeitlichen Abstand – ähnlich so, wie der stationäre Laserspot in Abbildung 5.1 nur dann eine CO-Welle aufbrechen kann, wenn eine auf ihn trifft. Der bewegte Laserspot aus Abbildung 10.2 hingegen löscht fast immer CO-Wellen aus. Analog trifft der bewegte Laserspot in den Messungen unter diesen Bedingungen immer auf „frische“ Fläche, die sich sofort in den anregbaren Zustand versetzen läßt, so daß er Sauerstoffwellen erzeugen kann.

Daß eine Bewegung des Laserspots in der Tat zu einer Erhöhung der CO₂-Rate führt, ist in Abbildung 10.3 gezeigt. In 10.3a ist das CO₂-Signal des QMS im Verlauf der Messung gezeigt, wobei die dicke schwarze Linie einen gleitenden Durchschnitt darstellt. In 10.3b ist ein Einzelbild gezeigt, in dem außerdem der Pfad, auf dem der fokussierte Laser bewegt wurde, eingezeichnet ist. Während der dunkel unterlegten Zeiten in 10.3a wurde der Laserspot auf diesem Pfad bewegt, während der übrigen Zeit stand er still auf seinem Startpunkt. Man erkennt deutlich, daß während der Bewegungsphasen die CO₂-Rate signifikant erhöht ist. Die Messung zeigt aber noch

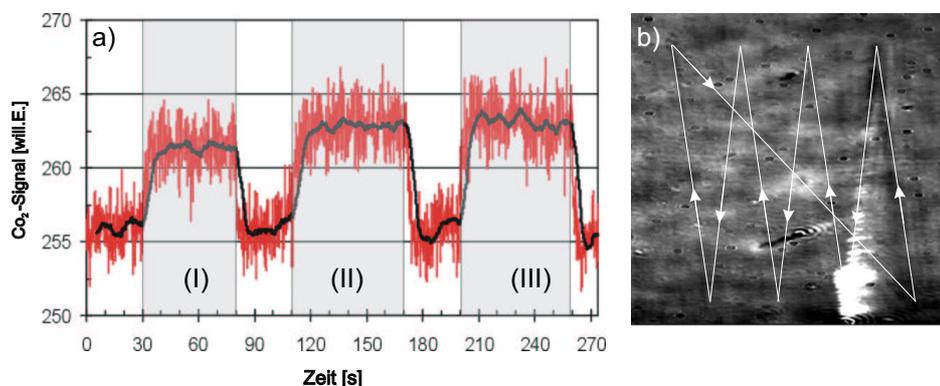


Abbildung 10.3: a) CO₂-Signal des Massenspektrometers (mit gleitendem Durchschnitt) für das Rastermuster, welches in b) gezeigt ist. Der Laserspot wird während der dunkel unterlegten Zeitabschnitte I-III bewegt. Ansonsten ist er in Ruhe. Die Geschwindigkeiten, mit denen er bewegt wurde, waren 5,0 mm/s (I), 5,8 mm/s (II) und 6,7 mm/s (III). Parameter: $T = 516,2 \text{ K}$, $p_{\text{O}_2} = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mbar}$, $p_{\text{CO}} = 10,1 \times 10^{-5} \text{ mbar}$, $L_p = 1,7 \text{ W}$ (aus [131]).

ein weiteres Phänomen: In den drei Bereichen, die mit I-III gekennzeichnet sind, wurde der Laserspot mit verschiedenen Geschwindigkeiten bewegt. Die Verbesserung der CO₂-Ausbeute ist offensichtlich von dieser Geschwindigkeit abhängig.

Abbildung 10.4a zeigt diese Abhängigkeit. Dabei wurde die Verbesserung relativ zum Ausgangszustand des stationären Laserspots gemessen. Eine Erhöhung der CO₂-Ausbeute um 2 % entspricht also einem Signal, das das 1,02-fache des Signals des ruhenden Spots beträgt. Im Folgenden wird die Verbesserung der Reaktionsrate mit R^+ bezeichnet.

R^+ zeigt zuerst mit zunehmender Geschwindigkeit des Laserspots einen fast linearen Anstieg, der darauf zurückzuführen ist, daß pro Zeiteinheit mehr und mehr unreaktive in reaktive Fläche umgewandelt wird. Mit zunehmender Geschwindigkeit wird jedoch andererseits die lokale Temperaturerhöhung immer geringer, auch wenn die mittlere Temperatur der Probe sich nicht ändert, weil immer die gleiche Energiemenge unabhängig von der Geschwindigkeit des Laserspots absorbiert wird. Da die Desorptionsrate von CO jedoch exponentiell von der Temperatur abhängt, führt dieser „Verdünnungseffekt“ zu einem gegenläufigen Trend, der bei genügend großen Geschwindigkeiten des Laserspots die Verbesserung der Reaktionsrate vollständig verschwinden läßt.

Abbildung 10.4b zeigt die Auswirkung auf R^+ , die eine Veränderung des Weges verursachen kann, den der Laserspot benutzt, um ein immer gleiches

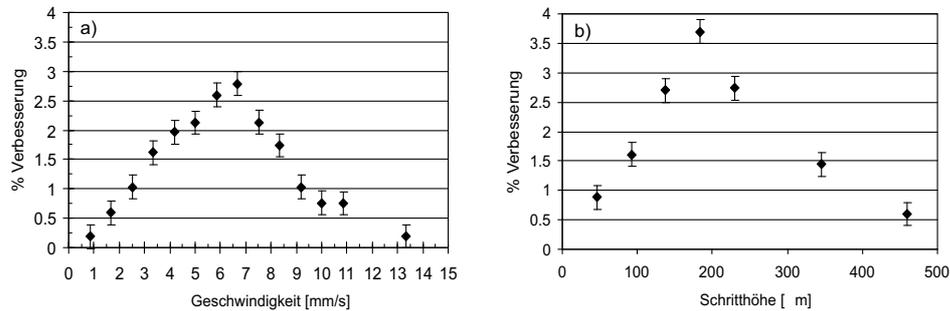


Abbildung 10.4: Verbesserung der Reaktionsrate in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit (a), mit der der Laserspot bewegt wird, und der Schritthöhe (b) des Laserpfades. In a) ist die Schritthöhe $150 \mu\text{m}$, in b) ist die Geschwindigkeit $5,5 \text{ mm/s}$. Das Rastermuster entspricht dem aus Abbildung 10.3 (vertikales Rastern). Parameter: $T = 516,2 \text{ K}$, $p_{\text{O}_2} = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mbar}$, $p_{\text{CO}} = 10,1 \times 10^{-5} \text{ mbar}$, $L_p = 1,7 \text{ W}$ (aus [131]).

Rechteck abzurastern. In diesem Fall wurde der Winkel und somit die Schritthöhe (Abstand zwischen zwei Ecken des Laserpfades in Abbildung 10.3b) des Weges variiert. Je kleiner die Schritthöhe, desto vertikaler und desto zahlreicher wurden die Linien, die bei einem Durchgang abgefahren wurden. Das beobachtete Maximum läßt sich folgendermaßen erklären: Auf der einen Seite führen geringer werdende Schritthöhen dazu, daß immer mehr Fläche direkt in reaktive Fläche umgewandelt wird. Wenn allerdings auf der anderen Seite die Linien anfangen, zu dicht beieinander zu liegen, so wird zum einen nicht immer tatsächlich „frische“ CO-vergiftete Fläche vom Laserspot erwärmt, insbesondere in der Nähe der Ecken. Zum anderen führt die zunehmende Dichte der Linien dazu, daß die erzeugten Sauerstoffwellen nicht mehr aufgrund der Tatsache sterben, daß sie sich in nicht anregbaren Regionen der Probe bewegen, sondern deswegen, weil sie sich bereits vor dem eigentlichen Ende ihrer Lebensdauern gegenseitig auslöschen und somit weniger CO_2 produzieren.

Zusätzlich zur Schritthöhe der Rasterung kann auch ihre Richtung geändert werden. Wenn Abbildung 10.3b vertikales Rastern darstellt, so kann man den gleichen Pfad auch um 90° drehen und dadurch horizontales Rastern ausführen. Für eine bestimmte Schritthöhe nahe des gemessenen Optimums ($150 \mu\text{m}$) und eine bestimmte Geschwindigkeit ($4,16 \text{ mm/s}$), ebenfalls in der Nähe des Optimums, sind die Ergebnisse für R^+ in Abhängigkeit vom CO-Partialdruck in Abbildung 10.5 dargestellt. Es zeigt sich, daß vertikales Rastern günstiger ist als horizontales Rastern. Das liegt daran, daß beim vertikalen Rastern die erzeugten Sauerstoffwellen sich hauptsächlich in Richtung der schnellen CO-Diffusion ausbreiten ($[1\bar{1}0]$), so daß sie innerhalb ihrer Le-

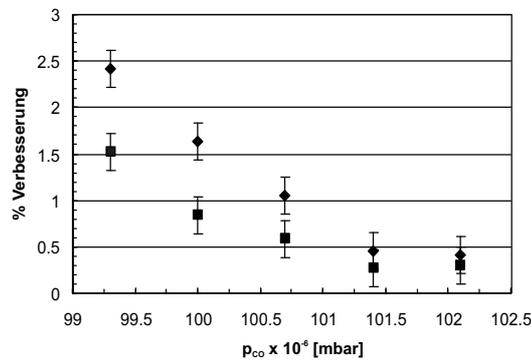


Abbildung 10.5: Abhängigkeit der Verbesserung der Reaktionsrate vom CO-Partialdruck. Die Geschwindigkeit betrug bei dieser Messung 4,16 mm/s, die Schritthöhe 150 μm . Rhomben und Quadrate bezeichnen „vertikales“ bzw. „horizontales“ Rastern. Parameter: $T = 516,3$ K, $p_{\text{O}_2} = 3,0 \times 10^{-4}$ mbar, $L_p = 1,7$ W (aus [131]).

bensdauer einen weiteren Bereich abdecken und somit mehr CO_2 produzieren können.

Die Abhängigkeit von R^+ vom CO-Partialdruck verdeutlicht noch einmal den entscheidenden Effekt, den die erhöhte CO-Desorption an den erwärmten Stellen für R^+ hat: Wird der CO-Partialdruck zu hoch, so ist nicht einmal der stationäre Laserspot in der Lage, Sauerstoffwellen auszulösen, und R^+ verschwindet. Der Meßbereich ist jedoch zu geringen CO-Partialdrücken hin begrenzt, da bei zu niedrigem CO-Partialdruck die Probe anregbar wird und die immer vorhandenen Defekte der Probe „aktiv“ werden, um von sich aus Sauerstoffwellen auszusenden. Wenn dies der Fall ist, ist keine Erhöhung der (dann wesentlich höheren) CO_2 -Ausbeute aufgrund der Aktivitäten des Laserspots mehr meßbar.

In Abbildung 10.6 ist die Verbesserung der Reaktionsrate in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit für einen kreisförmigen Laserpfad dargestellt. Dadurch soll der Effekt der Anisotropie der CO-Diffusion ausgeglichen werden, da nun gleiche Anteile des Pfades in Richtung der schnellen und der langsamen Diffusionsrichtung liegen. Das scharfe Maximum aus Abbildung 10.4a ist verloren gegangen. Stattdessen wird ein breites Plateau beobachtet, das sich über einen Geschwindigkeitsbereich erstreckt, der von ca. 2 mm/s bis ca. 5 mm/s reicht. Das absolute Maximum der Kurve scheint sich am Anfang dieses Plateaus zu befinden.

Da der gewählte Pfad ein Kreis ist, treten die Effekte, die da herrühren, daß nahe beieinanderliegende Pfade erwärmt werden oder daß Sauerstoffwellen miteinander kollidieren, nicht auf. Stattdessen wird nach einer Rotation

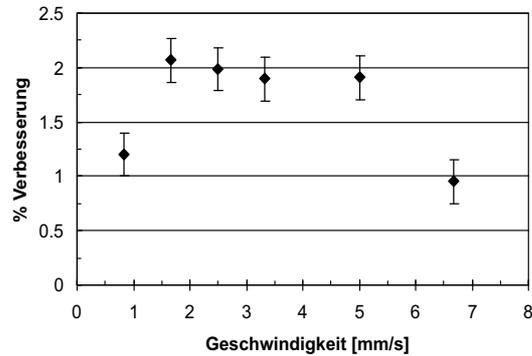


Abbildung 10.6: Verbesserung der Reaktionsrate in Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Laserbewegung für einen kreisförmigen Pfad. Der Radius des Kreises betrug ca. $410 \mu\text{m}$. Parameter: $T = 516,0 \text{ K}$, $p_{\text{O}_2} = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mbar}$, $p_{\text{CO}} = 10,1 \times 10^{-5} \text{ mbar}$, $L_p = 1,7 \text{ W}$ (aus [131]).

wiederum der gleiche Pfad beschritten. Ähnlich der Rasterung entlang eines Zick-zack-Kurses gilt, daß für zu geringe Geschwindigkeiten die Erhöhung der Ausbeute gering bleibt, da nicht genug reaktive Fläche geschaffen wird. Bei einer Geschwindigkeit von $1,7 \text{ mm/s}$ wurde bei dieser Messung das Optimum von R^+ ($2,1 \%$) erreicht. Wird die Umlauffrequenz des Laserspots weiter erhöht, so verringert sich R^+ leicht. Das liegt wahrscheinlich daran, daß für diese Geschwindigkeiten die Umlaufzeit des Laserspots in den Bereich der Refraktärzeit des Mediums gelangt: Der Laserspot überstreicht also nicht „frische“ CO-vergiftete Fläche, sondern eine Fläche, die noch nicht wieder voll anregbar ist. Bei noch größeren Geschwindigkeiten reicht die lokale Temperaturerhöhung des Laserspots nicht mehr aus, um Sauerstoffwellen zu erzeugen, so daß R^+ – wie schon bei den gerasterten Messungen – drastisch abfällt.

Auffallend ist die starke Streuung der Ergebnisse zwischen den einzelnen Meßreihen aus den Abbildungen 10.4-10.6. So würde z.B. der Punkt, der einer Geschwindigkeit von $4,16 \text{ mm/s}$ aus Abbildung 10.4a entspricht, eingetragen in das Diagramm in Abbildung 10.5 völlig aus dem Rahmen fallen. Ähnliches gilt für einen Vergleich der sehr guten Werte für R^+ bei langsamen Geschwindigkeiten bei der Kreisbewegung. Diese scheinbaren Unstimmigkeiten weisen auf die extreme Empfindlichkeit der Messung bezüglich der konkreten Bedingungen hin, was in Abbildung 10.5 explizit in bezug auf den CO-Partialdruck deutlich wurde: Schon eine Änderung von weniger als 3% läßt den gemessenen Effekt verschwinden. Da die einzelnen Meßreihen jedoch in relativ kurzen Zeiträumen durchgeführt werden konnten, kann davon ausgegangen werden, daß innerhalb einer Meßreihe die Bedingungen nahezu konstant waren und

somit die Ergebnisse aussagekräftig sind.

