

1 Einführung in die Thematik

„Ein biologisches System ist ein selbstordnendes System.“ Diese These entstammt der Synergetik, der Lehre von der Selbstorganisation [1]. Musterbildung bedeutet Selbstord-



(a) Streifenmuster auf dem Fell eines Zebras.



(b) Streifenstrukturen im Wüstensand, ©M. Rügner.



(c) Nahaufnahme eines Eiskristalls.

Abb. 1.1: Beispiele für die Musterbildung in der Natur.

nung im räumlichen und/oder zeitlichen Sinne und ist ein wesentlicher Bestandteil der lebendigen Welt. Wir finden Muster in Form von farblichen Strukturen z.B. auf dem Fell eines Zebras 1.1(a) oder von Streifen wie im Sand einer Wüste - Abb. 1.1(b). Diese Bilder spiegeln die Vielfalt von natürlichen Mustern wider und werfen die Frage auf, nach welchen Mechanismen Muster gebildet werden können. Musterbildung geht prinzipiell mit einer Vergrößerung der Ordnung einher und wird somit nicht durch den *Boltzmannschen Ordnungsbegriff*, nämlich der stetigen Vergrößerung der **Un**ordnung in einem geschlossenen System, beschrieben. So wird in einem idealen Gas, in dem die Gasmoleküle keinerlei Wechselwirkungen haben, bei konstanter Temperatur und Volumen der Zustand maximaler Entropie gleichzeitig das Minimum der Freien Energie und damit der thermodynamische Gleichgewichtszustand sein.

Gibt es zwischen den Gasatomen attraktive Wechselwirkungen (es handelt sich dann um ein reales Gas), so kann die Innere Energie U dieses Gases einen negativen Wert haben. Der Zusammenhang zwischen Freier Energie F und Temperatur T , Entropie S und Innerer Energie U ist in folgender Gleichung dargestellt:

$$F = U - T \cdot S. \quad (1.1)$$

Somit kann bei tiefer Temperatur (damit kleinem Entropiebeitrag) und stark negativer Innerer Energie (d.h. großem Absolutwert) der geordnete Zustand, in dem die Gasmoleküle in einem Kristall angeordnet sind, der thermodynamische Gleichgewichtszustand sein [2]. Bei hoher Temperatur ist der Beitrag der Entropie groß gegenüber dem kleinen Absolutwert der Inneren Energie, so dass hier der ungeordnete Zustand (mit großer Entropie S) thermodynamisch stabil sein kann. Der Übergang zwischen beiden Zuständen wird als Phasenübergang bezeichnet.

Der Eiskristall in Abb. 1.1(c) ist durch den Phasenübergang von der flüssigen Phase zur kristallinen Phase entstanden. Bei einem Umgebungsdruck von $\approx 101 \text{ kPa}$ und Temperaturen $T < 0^\circ\text{C}$ ist der kristalline Zustand thermodynamisch stabil. Der Eiskristall hat jedoch noch nicht das thermodynamische Gleichgewicht erreicht, da er durch seine fein zerklüftete Form noch eine große Oberfläche hat und sich der thermodynamische Gleichgewichtszustand auch durch eine minimale Grenzflächenenergie auszeichnet. Im Falle des sehr großen, symmetrischen Eiskristalls kann jedoch angenommen werden, dass er sich bereits sehr nahe am thermodynamischen Gleichgewichtszustand befindet.

Die Erforschung von Phasenübergängen ist von wissenschaftlichem, wirtschaftlichem und gesellschaftlichem Interesse. Die Wissenschaft ist aus verschiedenen Gründen an Phasenübergängen interessiert. So gilt es, den Mechanismus der Phasentrennung in verschiedensten Systemen zu beobachten und theoretisch zu beschreiben.

Das genaue Verständnis von Phasenübergängen ist für die Industrie beispielsweise in der chemischen Prozessführung von Interesse. Auch führen Phasenübergänge häufig zu interessanten Strukturen (wie zum Beispiel einer Schneeflocke - Abb. 1.1(c) - nach dem Übergang von Wasser zu Eis). Diese Strukturen können die Eigenschaften von Produkten maßgeblich beeinflussen.

Für die Gesellschaft ist das Verständnis von Phasenübergängen interessant, da innerhalb bestimmter Grenzen das Verhalten größerer Menschenmengen mit denselben statistischen Methoden beschrieben werden können, die auch auf ein Molekülensemble angewendet werden [3]. So werden bei der Entleerung einer Diskothek Ordnungsprozesse beobachtet, die Phasenübergängen ähnlich sind [4].

Die Muster im Wüstensand lassen sich mit den Überlegungen zu Phasenübergängen nicht beschreiben, da sie sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Die Luftschicht über dem Sand wird durch Windenergie aus der äußeren Welt bewegt, wodurch sich das System Sand/Luftschicht in einem ständigen Stadium des Nicht-Gleichgewichts befindet [3], [2]. Die dabei häufig auftretenden Strukturen (wie hier die Streifen im Wüstensand) werden in der natürlichen Welt sehr häufig gefunden und als *dissipative Strukturen* bezeichnet. Zur Beschreibung dieser Strukturen führen Nicolis und Prigogine einen neuen Ordnungsbegriffs: *Ordnung durch Fluktuationen* [2] ein. Was verbirgt sich hinter diesem Begriff? Auch in der Boltzmannschen Vorstellung von Ordnung gibt es Fluk-

tuationen um einen Gleichgewichtswert. Diese Fluktuationen werden jedoch gedämpft und verschwinden wieder. Unter bestimmten Bedingungen können diese Fluktuationen jedoch verstärkt werden und in makroskopischen Strukturen resultieren, wie zum Beispiel in den Streifen im Wüstensand [2].

Weitere Mechanismen, die zu Mustern führen, sind nichtlineare, dynamische Prozesse, die am Beispiel der Streifenmuster im Fell eines Zebras (Abb. 1.1(a)) beobachtet werden können [1]. Im Fall der Streifen im Zebrafell wird davon ausgegangen, dass es sich um *Turing-Muster* handelt, die durch einen solchen nichtlinearen Prozess entstehen [1], [5]. Im Rahmen dieser Arbeit werden labyrinthische Gold-Strukturen in der obersten Monolage eines Au(111)-Kristalls untersucht. Diese Strukturen sind in ihrer Form den Streifenstrukturen im Wüstensand ähnlich, haben jedoch nur eine Breite von wenigen Nanometern. Wie hier gezeigt wird, kann die Form der Gold-Strukturen als Muster interpretiert werden, das durch einen Ordnungsprozess infolge eines Phasenübergangs entstanden ist. Der Mechanismus dieses Phasenübergangs und das weitere zeitliche Verhalten der entstanden Gold-Strukturen sollen im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden. Das Gold-System stellt dabei ein sehr gutes Modellsystem dar, da sich die Atome nur in zwei Dimensionen auf der Oberfläche des Au(111)-Kristalls bewegen können. Sie nehmen dabei ausschließlich diskrete Positionen - nämlich die Gitterplätze auf der Oberfläche - ein. Dieses Bild wird durch ein zwei-dimensionales Gittergas von Goldatomen mit Nächsten-Nachbar Wechselwirkungen beschrieben, das die einfache theoretische Modellierung und die Computersimulation des Gold-Systems erlaubt.

Die Gold-Strukturen werden *in situ* mit einem Raster-Tunnel-Mikroskop (STM - von der englischen Bezeichnung *Scanning Tunneling Microscope* abgeleitet) beobachtet und können direkt mit den Ergebnissen aus Theorie und Simulation verglichen werden. Das ermöglicht die Beantwortung der Frage nach dem Mechanismus des Phasenübergangs, durch den die Strukturen gebildet wurden.

Um einen Phasenübergang zu initiieren, der zu Nanometer großen, labyrinthischen Gold-Strukturen führt, muss das Gold-System zu einem Zustand weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht gebracht werden. Eine wesentliche Idee dieser Arbeit ist, dies mit Hilfe der Elektrochemie zu realisieren. Durch die Verwendung der Spitze des Raster-Tunnel-Mikroskops als Elektrode können die Doppelschichten vor der Spitze und der Gold-Elektrode innerhalb weniger Nanosekunden umgeladen werden. Wird ein μs langer Spannungspuls zwischen der STM-Spitze und der Elektrode angelegt, so kann während dieser Zeit bis zu 50% der obersten Monolage des Au(111)-Kristalls aufgelöst werden. Die verbliebenen Atome ordnen sich zu labyrinthischen Strukturen.

Ein möglicher Mechanismus zu diesem Ordnungsprozess sowie grundlegende Theorien zu Phasenübergängen von Gittergasen werden im zweiten Kapitel dieser Arbeit aufgeführt. Hier wird auch eine Einführung in die, für diese Arbeit benötigten, Grundlagen

der Elektrochemie gegeben.

Im dritten Kapitel erfolgt eine detaillierte Beschreibung des hier verwendeten experimentellen Aufbaus. Dabei wird kurz das Raster-Tunnel-Mikroskop beschrieben und auf Aspekte der Probenvorbereitung sowie der statistischen Auswertung eingegangen.

Die Durchführung von Phasenübergängen auf einer Gold(111)-Elektrode wird im vierten Kapitel vorgestellt. Die durch den Phasenübergang des Gold-Gittergases gebildeten Strukturen werden *in situ*, im realen Raum mit dem Raster-Tunnel-Mikroskop untersucht und quantitativ ausgewertet. Das Gold/Chlorid-Experiment stellt dabei ein zwei-dimensionales Modellsystem dar und kann direkt mit bestehenden Theorien verglichen werden. Ein kleinerer Abschnitt stellt einen Phasenübergang durch die Auflösung einer Oberflächenlegierung vor.

Das weitere zeitliche Verhalten der durch den Phasenübergang gebildeten Strukturen wird im fünften Kapitel untersucht. Die vernetzten und labyrinthischen Gold-Strukturen haben eine große Kantenlänge, die sie durch Reifung minimieren wollen. Dieser Prozess kann ebenfalls *in situ* mit dem STM untersucht und quantifiziert werden. Das beobachtete Verhalten wird in bestehende Theorien eingeordnet und die Art der Transportmechanismen, die zur Reifung führen, identifiziert.

Durch Monte Carlo-Simulationen eines zwei-dimensionalen Gittergases soll das Verständnis des Phasenübergangs und des Reifungsprozesses vertieft werden. Der Formalismus zu diesen Simulationen und das verwendete Programm werden im sechsten Kapitel vorgestellt und Simulationen zum Phasenübergang und dem Reifungsprozess diskutiert. Die erhaltenen Ergebnisse werden qualitativ und quantitativ mit den Experimenten verglichen. Dabei wird besonders auf die Fragen eingegangen, die im Experiment nicht beantwortet werden konnten. Dazu zählen die Beobachtung der Morphologie während der Änderung des thermodynamischen Zustandes (also des Phasenübergangs) oder die gezielte Simulation von experimentell nicht möglichen Bedingungen (zum Beispiel Phasenübergänge bei sehr hohen Temperaturen).

Schließlich werden die Ergebnisse im letzten Kapitel zusammengefasst und diskutiert sowie ein Ausblick auf weitere Möglichkeiten des Experimentes gegeben.