

A. Anhang

A.1 Die Anwendung von MONTE-CARLO-Methoden auf dynamische Prozesse

Im folgenden soll aufgezeigt werden, wie dynamische Prozesse mit Hilfe von MONTE-CARLO-Rechnungen beschrieben werden können. Dabei folgen die Ausführungen den Arbeiten von WEINBERG et al. [173-175].

Obwohl MONTE-CARLO-Simulationen im wesentlichen für statische Prozesse oder Eigenschaften von Modellsystemen im thermodynamischen Gleichgewicht Verwendung finden, ist es auch möglich, dynamische Untersuchungen vorzunehmen. Hierbei müssen allerdings einige Aspekte berücksichtigt werden, die das zeitliche Verhalten der Simulation betreffen.

Unter dynamischen Gesichtspunkten liefert die MONTE-CARLO-Methode eine numerische Lösung der Mastergleichung

$$\frac{\partial P(\sigma, t)}{\partial t} = \sum_{\sigma'} w(\sigma' \rightarrow \sigma) P(\sigma', t) - \sum_{\sigma'} w(\sigma \rightarrow \sigma') P(\sigma, t) \quad (\text{A.1})$$

in der σ und σ' Zustände des betrachteten System sind. $P(\sigma, t)$ ist die Wahrscheinlichkeit, das System zum Zeitpunkt t im Zustand σ zu finden und $w(\sigma' \rightarrow \sigma)$ die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit vom Zustand σ' in den Zustand σ .

Im thermodynamischen Gleichgewichts ist die Summe aller Übergänge in einen bestimmten Zustand gleich der Summe aller Übergänge aus diesem Zustand und die zeitliche Ableitung in der Mastergleichung wird null. Zusätzlich muß die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts erfüllt sein,

$$w(\sigma' \rightarrow \sigma) P_{\text{eq}}(\sigma') = w(\sigma \rightarrow \sigma') P_{\text{eq}}(\sigma) \quad (\text{A.2})$$

wobei die Gleichgewichtsverteilung durch die BOLTZMANN-Verteilung gegeben ist.

$$P_{\text{eq}}(\sigma) = \frac{\exp\left(-\frac{E(\sigma)}{k_{\text{B}}T}\right)}{\sum_{\sigma} \exp\left(-\frac{E(\sigma)}{k_{\text{B}}T}\right)} \quad (\text{A.3})$$

Die Forderung nach detailliertem Gleichgewicht ergibt noch keine Aussage über die Übergangswahrscheinlichkeiten. Hierfür gibt es mehrere Möglichkeiten. Neben dem bekannten METROPOLIS-Algorithmus [176] findet der KAWASAKI-Algorithmus [91] besonders in dynamischen Systemen Verwendung:

$$w(\sigma' \rightarrow \sigma) = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta E}{2k_{\text{B}}T}\right)}{\exp\left(-\frac{\Delta E}{2k_{\text{B}}T}\right) + \exp\left(\frac{\Delta E}{2k_{\text{B}}T}\right)} \quad (\text{A.4})$$

$\Delta E = E(\sigma) - E(\sigma')$ ist die Energieänderung, die mit dem Wechsel von Zustand σ' in Zustand σ verbunden ist. Ein Wechsel vom Zustand σ' in den Zustand σ erfolgt nur, wenn die nach Gl. A.4 berechnete Übergangswahrscheinlichkeit größer als eine Zufallszahl zwischen 0 und 1 ist. Demnach sind Übergänge mit einer Energieerniedrigung des Systems wahrscheinlicher als Übergänge mit einer Energieerhöhung. Im Lauf der Zeit erreicht das System so den Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts mit einer Energieverteilung nach BOLTZMANN.

Ebenso kann für die Übergangswahrscheinlichkeiten eine Formulierung mit Hilfe der Aktivierungsenergie gefunden werden. Ist $E_{\text{A}}(\sigma' \rightarrow \sigma)$ die Aktivierungsenergie für den mikroskopischen Übergang, der den Zustand σ' in den Zustand σ überführt, dann gilt:

$$w(\sigma' \rightarrow \sigma) = \exp\left(-\frac{E_{\text{A}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (\text{A.5})$$

Für den umgekehrten Prozeß gilt eine entsprechende Gleichung mit einer eigenen Aktivierungsenergie $E_{\text{A}}(\sigma \rightarrow \sigma')$. Da die Aktivierungsenergien aber über die Gleichung

$$\Delta E = E_{\text{A}}(\sigma \rightarrow \sigma') - E_{\text{A}}(\sigma' \rightarrow \sigma) \quad (\text{A.6})$$

mit der Energiedifferenz der betrachteten Zustände verknüpft sind, generieren beide Beschreibungen der Übergangswahrscheinlichkeiten (A.4 und A.5) eine Gleichgewichtsverteilung nach der BOLTZMANN-Statistik.

Es gibt jedoch erhebliche Unterschiede im zeitlichen Verhalten. Bewegt man sich von einem Nichtgleichgewichtszustand auf das Gleichgewicht hin, geschieht das mit Hilfe der verschiedenen Algorithmen unterschiedlich schnell. Aus der Gleichung für die KAWASAKI-Dynamik läßt sich ablesen, daß die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten $w(\sigma' \rightarrow \sigma)$ und $w(\sigma \rightarrow \sigma')$ für ein Paar von Zuständen σ' und σ gleich 1 ist. Andererseits kann man sich aber auch davon überzeugen, daß die gleiche Summe nach der Beschreibung mit Hilfe der Aktivierungsenergien nicht 1 ist und vor allem, daß jedes Paar von Konfigurationen eine andere Summe besitzt. Das bedeutet, daß der KAWASAKI-Algorithmus jedes Paar von Übergängen beschleunigt, indem die Summe ihrer Übergangswahrscheinlichkeiten auf 1 normiert wird. Das heißt aber, daß verschiedene Paare unterschiedlich stark beschleunigt werden. Die Simulationszeit, ausgedrückt in MONTE-CARLO-Zyklen, ist nichtlinear mit der Realzeit verknüpft. Nur der Algorithmus mit den Aktivierungsenergien, der thermisch aktivierte, mikroskopische Ereignisse zeitlich korrekt beschreibt, ist für die dynamische Beschreibung von Nichtgleichgewichtsprozessen in bezug auf das zeitliche Verhalten gültig. Während also beide Algorithmen einen Nichtgleichgewichtszustand in den Zustand thermodynamischen Gleichgewichts überführen, beschreibt nur der Algorithmus mit den Aktivierungsenergien den zeitlichen Verlauf korrekt. Für weitere Ausführungen sei auf die Referenzen [173-175] verwiesen. Der KAWASAKI-Algorithmus wurde in der vorliegenden Arbeit verwendet, um die notwendige Sauerstoffverteilung zu erzeugen. Die eigentliche Simulation der Reaktion erfolgte mit Hilfe der Definition der Übergangswahrscheinlichkeiten anhand der Aktivierungsenergien der mikroskopischen Prozesse.

A.2 Die Simulation der CO-Oxidation

Um nun ein komplexes System wie die CO-Oxidation auf Pt(111) zu beschreiben, bei dem die Adsorption, Diffusion, Reaktion und Desorption von unterschiedlichen Spezies berücksichtigt werden sollen, ist es wichtig, die unterschiedlichen

Zeitkonstanten der einzelnen mikroskopischen Schritte korrekt miteinander zu verknüpfen, damit die Simulationszeit linear mit der Realzeit verläuft. Zuerst wird eine Konfiguration generiert, die durch wenige makroskopische Eigenschaften wie zum Beispiel Temperatur und Bedeckungsgrad charakterisiert ist. Für diese Konfiguration wird eine Liste aller möglichen Übergänge, d.h. Adsorption, Diffusion, Reaktion und Desorption mit den entsprechenden Zeitkonstanten k_i erstellt. Ein Übergang wird dann entsprechend einer normierten Übergangswahrscheinlichkeit

$$w_i = \frac{k_i}{\sum k_i} \quad (\text{A.7})$$

ausgeführt und somit eine neue Konfiguration erzeugt. Durch fortwährende Wiederholung erzeugt man schließlich ein Ensemble von Trajektorien im Zustandsraum. Jeder Schritt der Simulation ist mit einem Zeitinkrement verbunden, das durch den reziproken Wert der Übergangsraten bestimmt ist. Die Mittelung über dieses Ensemble ergibt schließlich die zeitliche Entwicklung der makroskopischen Eigenschaften.

Das Modell

Die Oberfläche

Die Modellfläche ist ein hexagonales Gitter mit 100×100 Adsorptionsplätzen und periodischen Randbegrenzungen. Obwohl bekannt ist, daß Sauerstoff und CO unterschiedliche Strukturen auf Pt(111) bilden und auch verschiedene Adsorptionsplätze besetzen, wurde vereinfacht festgelegt, daß alle Adsorbatteilchen auf denselben Plätzen adsorbieren und nur eine (1×1) -Struktur bilden. Jeder der 10000 Adsorptionsplätze kann drei Zustände annehmen: unbesetzt, mit Sauerstoff besetzt und mit CO besetzt. In den Simulationen von Kap. 3.8.1 kommt noch ein vierter Zustand, nämlich die Besetzung mit einem Sauerstoffatom und einem CO-Molekül, dazu.

Die Simulation

Die Simulation ist aus zwei Teilen aufgebaut. Im ersten Teil, der Startphase, wird die Modelloberfläche mit einem einstellbaren Bedeckungsgrad von Sauerstoff zunächst regellos belegt. Anschließend erfolgt eine thermische Equilibrierung der

Sauerstoffatome. Im zweiten Teil, der Reaktionsphase, kann CO aus der Gasphase adsorbieren und mit dem Sauerstoff zu CO₂ reagieren.

Die Startphase

Sauerstoffatome unterliegen auf Pt(111) einer attraktiven Wechselwirkung. Das führt dazu, daß es bei Bedeckungsgraden kleiner 1 und Temperaturen niedriger als die kritische Temperatur zur Ausbildung von Sauerstoffinseln kommt. Um diesem Sachverhalt Rechnung zu tragen, werden die Sauerstoffatome gemäß dem Bedeckungsgrad statistisch auf der Oberfläche verteilt, wo sie dann während einer einstellbaren Zeit unter einer attraktiven Nächste-Nachbarn-Wechselwirkung ε diffundieren können. Dies entspricht einer thermischen Equilibrierung des Adsorbats. Hierfür wurde der KAWASAKI-Algorithmus gewählt. Die Prozedur verläuft wie folgt:

Zufällige Auswahl eines Platzes.

- Ist der Platz unbesetzt, zurück zum Anfang.
- Ist der Platz besetzt, Auswahl eines der 6 Nachbarplätze,
- ist der Nachbarplatz besetzt, zurück zum Anfang.
- ist der Nachbarplatz frei, wird die Energieänderung für den Sprung des Atoms zum Nachbarplatz berechnet,

$$\Delta E = \Delta n \cdot \varepsilon \quad (\text{A.8})$$

wobei Δn die Differenz der Zahl der Sauerstoffnachbarn nach dem Sprung und vor dem Sprung angibt. Ist eine Zufallszahl zwischen 0 und 1 größer als die Übergangswahrscheinlichkeit nach Gl. A.4, wird der Sprung zurückgenommen (zurück zum Anfang). Anderenfalls wird der Sprung erlaubt und somit eine neue Konfiguration erzeugt.

Auf diese Weise bewegt man sich in Richtung des thermodynamischen Gleichgewichts nach einer BOLTZMANN-Verteilung.

Die Reaktionsphase

Um die Simulation so flexibel wie möglich zu gestalten, wurde eine Vielzahl mikroskopischer Ereignisse implementiert. Daher ist es wichtig, die Zeitkonstanten dieser Einzelschritte genau zu kennen, um eine realistische zeitliche Entwicklung des Modellsystems zu gewährleisten. Im Einzelnen sind dies:

Die Adsorption von CO, die durch die Kollisionsfrequenz von CO-Molekülen der Masse m_{CO} mit der Oberfläche bestimmt wird:

$$Z = \frac{p}{\sqrt{2\pi m_{\text{CO}} k_{\text{B}} T}} \quad (\text{A.9})$$

Die Zahl der Stöße pro Zeiteinheit und Flächeneinheit Z ist nur abhängig von äußeren Parametern wie Druck p und Temperatur in der Gasphase T , die in allen Simulationen auf 300 K (Raumtemperatur) gesetzt wurde. Der Haftkoeffizient wurde auf 1 gesetzt, was der Realität ziemlich nahe kommt. Im übrigen wurde der CO-Partialdruck in allen Fällen so gewählt, daß immer genügend CO auf der Fläche vorhanden ist, damit es zu keiner Massentransport-Limitierung kommt. Aus der Stoßzahl läßt sich leicht eine Kollisionsfrequenz pro Adsorptionsplatz berechnen, wenn man den Atomdurchmesser von Pt von $2,74 \text{ \AA}$ zugrunde legt.

Die Diffusion von O wurde von WINTERLIN *et al.* mittels STM gemessen [54]. Sie fanden eine Diffusionsbarriere von $0,43 \text{ eV}$ und einen präexponentiellen Faktor von $10^{-6,3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Hieraus läßt sich eine Sprungfrequenz berechnen.

Die Diffusion von CO ist von mehreren Gruppen auf unterschiedliche Weise gemessen worden [58-60, 63, 107]. Es ergibt sich, daß die Sprungfrequenz von CO um ein Vielfaches größer ist als von Sauerstoff. Ebenso ist sie um Größenordnungen höher als die Reaktionsrate. Das führt bei der Normierung der Übergangswahrscheinlichkeiten dazu, daß alle Prozesse stark verlangsamt werden und die überwiegende Rechenzeit dazu benötigt wird, die Diffusion von CO-Molekülen zu simulieren. Da dies aber nicht Gegenstand des Interesses ist und die Rechnungen nicht übermäßig lang ausfallen sollten, wurde die CO-Diffusion verlangsamt. Da die Oberfläche ohnehin fast vollständig mit CO bedeckt ist, steht für Sauerstoff immer ein potentieller Reaktionspartner zur Verfügung. Es ist daher nicht notwendig, daß CO von einem entfernten Ort schnell in die Nähe eines betrachteten Sauerstoffatoms gelangt. Außerdem wird die Diffusionsgeschwindigkeit von CO mit zunehmender Bedeckung ohnehin stark eingeschränkt, was sich in der streifenförmig erscheinenden $c(4 \times 2)$ -Struktur in den STM-Daten widerspiegelt, in der die CO-Moleküle nur noch wenig Platz für Bewegung finden. Das Problem der CO-Diffusion wurde somit gelöst, indem immer dann, wenn zufällig ein Platz mit einem CO-Molekül und einem freien Nachbarplatz ausgewählt wird, das Molekül den Platz wechselt, ohne daß hierfür irgendeine Wahrscheinlichkeit berechnet wird. Die Zeitkonstante der CO-Diffusion taucht also in der Normierung der Übergangswahrscheinlichkeiten nicht auf.

Für die Reaktion zwischen CO und O wurden die kinetischen Parameter mit Hilfe der STM-Messungen in Kapitel 3.6 bestimmt. Die Aktivierungsenergie beträgt 0,49 eV und der präexponentielle Faktor $3 \cdot 10^{21}$ Teilchen \cdot cm⁻² \cdot s⁻¹.

Aus den Werten für die mikroskopischen Einzelschritte lassen sich leicht Zeitkonstanten und Übergangswahrscheinlichkeiten berechnen. Die eigentliche Prozedur verläuft dann wie folgt:

Zufällige Auswahl eines Platzes.

- Ist der Platz frei und eine Zufallszahl kleiner als die Adsorptionswahrscheinlichkeit von CO, erfolgt Adsorption von CO aus der Gasphase. Zurück zum Anfang.
- Ist der Platz mit Sauerstoff belegt, zufällige Auswahl eines der Nachbarplätze,
 - ist der Nachbarplatz leer, Diffusion von Sauerstoff mit entsprechender Wahrscheinlichkeit, zurück zum Anfang.
 - ist der Nachbarplatz mit Sauerstoff besetzt, zurück zum Anfang.
 - ist der Nachbarplatz mit CO besetzt, Reaktion zwischen Sauerstoff und CO mit der entsprechenden Wahrscheinlichkeit. Die vorher betrachteten Plätze werden beide unbesetzt, da das Reaktionsprodukt CO₂ sofort desorbiert, zurück zum Anfang.
- Ist der Platz mit CO besetzt, Auswahl eines Nachbarplatzes,
 - ist der Nachbarplatz leer, sofortige Diffusion, zurück zum Anfang.
 - ist der Nachbarplatz mit O besetzt, Reaktion mit entsprechender Wahrscheinlichkeit, beide Plätze werden unbesetzt, zurück zum Anfang.
 - ist der Nachbarplatz mit CO besetzt, zurück zum Anfang.

In den Simulationen in Kap. 3.8.1 wurde zusätzlich eine CO-O-Repulsion eingeführt. Außerdem konnte ein mit Sauerstoff besetzter Platz auch mit CO besetzt werden. Die Reaktion zwischen Sauerstoff und CO tritt dann ein, wenn ein solch doppelt besetzter Platz ausgewählt wird und eine Zufallszahl kleiner als die Reaktionswahrscheinlichkeit ist. Die Berechnung der Reaktionswahrscheinlichkeiten erfolgt je nach Modell nach den in den Kapiteln 3.7.3 und 3.7.4 beschriebenen Formeln.

A.3 Verwendete Größen und Abkürzungen

AES	Auger Electron Spectroscopy
FIM	Field Ion Microscopy
fcc	face centered cubic
hcp	hexagonal closed-packed
(HR)EELS	(High Resolution) Electron Energy Loss Spectroscopy
RAIRS	Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy
LEED	Low Energy Electron Diffraction
LEEM	Low Energy Electron Microscopy
LH	Langmuir-Hinshelwood
PEEM	Photoemission Electron Microscopy
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
STM	Scanning Tunneling Microscopy
TDS	Thermal Desorption Spectrometry
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
a	Gitterkonstante
E	Energie
E_A	Aktivierungsenergie
ΔE^*	Änderung der Aktivierungsenergie eines O-Atoms bei der Reaktion mit CO infolge Koordination mit einem O-Nachbarn
f	Rasterfrequenz
I	Tunnelstrom
k	Zeitkonstante
m	Reaktionsordnung
n	Anzahl der O-Nachbarn eines betrachteten O-Atoms
P	Wahrscheinlichkeit, ein System in einem definierten Mikrozustand vorzufinden
p	Druck
r	Reaktionsgeschwindigkeit
s	Abstand zwischen Tunnelspitze und Probe
T	Temperatur
t	Zeit

U	Tunnelspannung, angegeben ist jeweils das Potential der Probe in bezug zum Potential der Tunnelspitze
w	Übergangswahrscheinlichkeit zwischen mikroskopischen Zuständen eines Systems
Z	Zahl der Stöße von Teilchen aus der Gasphase auf eine Flächeneinheit pro Zeiteinheit
ε	Paarwechselwirkungsenergie zwischen benachbarten O-Atomen in einer (2×2) Struktur
σ	Mikrozustand eines Systems
Θ	absoluter Bedeckungsgrad, normiert auf die Zahl der Oberflächenatome
θ	relativer Bedeckungsgrad, normiert auf die Zahl an maximal möglichen Adteilchen
k_B	BOLTZMANN-Konstante
π	Kreiszahl