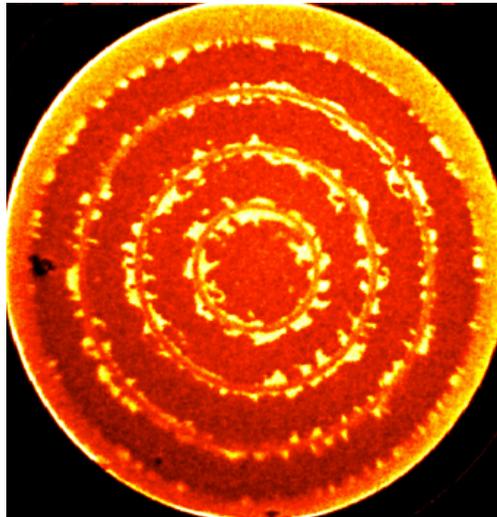


# Musterbildung bei der CO-Oxidation auf Pt(110) unter gezielter Beeinflussung



Michael Pollmann

Berlin 2002

Im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie  
der  
Freien Universität Berlin  
eingereichte Dissertation

Titelbild: CO-“Protuberanzen” an den Strukturrändern einer Ringstruktur, bestehend aus 44  $\mu\text{m}$  breiten Pt- und 6  $\mu\text{m}$  breiten Rh-Ringen. Durch CO-Moleküle, die vom Rh auf das Pt diffundieren, entstehen auf den ansonsten O-bedeckten Pt-Flächen “züngelnde” CO-Bereiche, die nur in der Nähe der Ränder stabil sind.

Erster Gutachter: Prof. Dr. G. Ertl

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. K. Christmann

Datum der Disputation: 25.04.2002

---

## Kurzfassung

In dieser Arbeit geht es um die Bildung von Konzentrationsmustern auf Pt(110)-Oberflächen bei der CO-Oxidation unter äußerer Beeinflussung. Die mit dem Photoemissions-Elektronenmikroskop (PEEM) durchgeführten Messungen lassen sich in Bezug auf die Art der Beeinflussung in zwei Kategorien einteilen:

- 1) Musterbildung unter *lokaler, zeitlich konstanter* Beeinflussung
- 2) Musterbildung unter *globaler, zeitlich veränderlicher* Beeinflussung.

Der erste Fall wurde durch eine Mikrostrukturierung der Pt(110)-Kristalle erreicht, bei der entweder Ti oder Rh durch Mikrolithographie aufgedampft wurden. Das Hauptaugenmerk lag vor allem auf dem Einfluß des katalytisch aktiven Rhodiums. Um den Einfluß des Rhodiums und der speziellen Geometrie der Strukturen trennen zu können, wurden im Bedarfsfall die gleichen Messungen an Ti/Pt-Strukturen vorgenommen. Durch die Inaktivität der Ti-Bereiche wurde die Musterbildung in diesen Gebieten nur durch die Strukturgeometrie beeinflusst. Die Untersuchungen zeigten, daß Rh-Gebiete als Quelle für adsorbierte CO-Moleküle ( $\text{CO}_{\text{Rh}}$ ) dienen, die im Verlaufe der Reaktion vom Rh auf das Pt diffundieren. Durch diese zusätzliche Quelle kommt es zu einer bevorzugten Nukleation von CO-Bereichen an den Rändern der Rh/Pt-Strukturen, und die Existenzbereiche der Musterbildung auf den Pt-Flächen werden zu Werten niedrigerer CO-Partialdrücke verschoben. Diese Verschiebung der Existenzbereiche tritt nicht nur bei der Nukleation und Ausbreitung von Reaktionsfronten, sondern auch bei der Ausbildung von homogenen Oszillationen auf. Es kommt in Rh/Pt-Strukturen zu einer Veränderung der Oszillationsamplitude (bis hin zu einer vollständigen Unterdrückung) und der Schwingungsform. Auch bei O-Pulsen wird die Form durch  $\text{CO}_{\text{Rh}}$  beeinflusst. In schmalen Pt-Kanälen bilden sich statt rechteckiger Pulse dreieckige aus; sind die Kanäle von Pd umgeben, nehmen die Pulse ovale Formen an. Dieses Verhalten - zurückzuführen auf CO von den aufgedampften Metallen - konnte durch Simulationen reproduziert werden. Neben dem Einfluß des Rhodiums wird das Musterbildungsverhalten auch maßgeblich von der Anisotropie des Pt-Substrates bestimmt. In Rh/Pt-Rhomben kommt es beispielsweise bei der CO-Nukleation zu zwei Einflüssen: Rh begünstigt die Nukleation in kleinen Winkeln, die Anisotropie bewirkt eine frühe Nukleation in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung (der Richtung schneller CO-Diffusion).

Bei der globalen, aber zeitlich variablen Form der Beeinflussung handelt es sich um eine Rückkopplung, bei der die integrierte PEEM-Helligkeit dazu verwendet wurde, den CO-Gaseinlaß zu steuern. Als Rückkopplungsparameter standen zum einen die Rückkopplungsstärke und zum anderen die Verzögerungszeit bis zur Steuerung des CO-Einlasses zur Verfügung. Deren Einfluß wurde systematisch aus einem turbulenten und einem regulär oszillatorischen Ausgangszustand des Systems untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß durch

---

solch eine Rückkopplung der Endzustand des Systems in Abhängigkeit der Rückkopplungsparameter kontrolliert werden kann. Darüberhinaus kam es unter Rückkopplungseinfluß zu einer Vielzahl neuer Reaktionsmuster, die ohne Einfluß der Rückkopplung nicht beobachtet werden können.

---

## Abstract

This thesis discusses the pattern formation on a Pt(110) surface during CO oxidation under external influence. The experiments performed by photoemission electron microscopy (PEEM) can be divided into two parts with respect to the nature of influence:

- 1) pattern formation under *local* but *constant* influence
- 2) pattern formation under *global* and *variable* influence.

The local influence was achieved by using microlithography to built small structures by evaporating Ti or Rh. The main focus was aimed at the influence of the catalytically active Rh. To separate the influence of the Rh-metal and the specific geometry of the structures most of the experiments were repeated with Ti/Pt-structures. Because of the inactivity of the Ti-structures these experiments showed only the influence of the geometry. The experiments in microstructured samples showed that Rh acts as a source for CO, diffusing from the Rh to the Pt. This extra CO shifts both the existence range for pattern formation and their bifurcation values to lower values of  $p_{\text{CO}}$ , changes the amplitude and shape of homogeneous oscillations and influences also the shape of O pulses in narrow channels of Pt surrounded by Rh from rectangular to triangular. Additionally to the Rh the anisotropy of the Pt substrate affects the pattern formation significantly. For example, the CO nucleation in Pt/Rh rhombs is determined by two influences: Rh favors the nucleation in small angles, anisotropy, on the other hand, favors nucleation along the  $[1\bar{1}0]$ -direction (direction of fast CO diffusion).

The global, time variable influence was implemented via a feedback loop by controlling the CO gas inlet by the integrated PEEM brightness. The influence of the feedback depending on the parameters, feedback intensity and time delay, was investigated systematically starting from a turbulent and a regular oscillating initial state. Starting from both initial states it had been possible to control the system end state by the feedback parameters. This was, in particular, the first time that it could be achieved for a turbulent initial state. In addition numerous new patterns were investigated which can not be found without the feedback loop.

---

---

## Veröffentlichungen im Rahmen dieser Dissertation:

### **"Controlling Chemical Turbulence by Global Delayed Feedback: Pattern Formation in Catalytic CO Oxidation on Pt(110)"**

M. Kim, M. Bertram, M. Pollmann, A. von Oertzen, A. S. Mikhailov, H. H. Rotermund und G. Ertl, *Science* **292** (2001) 1357.

### **"Formation of Two-Dimensional Concentration Pulses on Microdesigned Composite Catalyst Surfaces"**

M. Pollmann, H. H. Rotermund, G. Ertl, X. Li und I. G. Kevrekidis, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 6038.

### **"Influence of time delayed global feedback on pattern formation in oscillatory CO oxidation on Pt(110)"**

M. Pollmann, M. Bertram und H. H. Rotermund, *Chem. Phys. Lett.* **346** (2001) 124.

### **"Pattern Formation during the CO-oxidation involving Subsurface Oxygen"**

H. H. Rotermund, M. Pollmann und I. G. Kevrekidis, *Chaos* **12** (2002) 157.

### **"Front Initiation on Microdesigned Composite Catalysts"**

X. Li, I. G. Kevrekidis, M. Pollmann, A. G. Papathanassiou und H. H. Rotermund, *Chaos* **12** (2002) 190.

### **"Pattern Formation on the Edge of Chaos: CO Oxidation on Pt(110) under Global Delayed Feedback"**

M. Bertram, M. Pollmann, H. H. Rotermund, A. S. Mikhailov und G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* (2002) eingereicht.

---

---

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen herzlichst bedanken, die zur Durchführung dieser Dissertation beigetragen haben. Die Arbeitsumgebung im Fritz-Haber-Institut und die dort ansässigen Mitarbeiter waren mir eine große Hilfe.

Gleich zu Beginn möchte ich Herrn Prof. Ertl für die Möglichkeit danken, am Fritz-Haber-Institut meine Doktorarbeit durchzuführen. Seine gute Betreuung und die hervorragenden Arbeitsbedingungen hatten maßgeblichen Einfluß auf das Gelingen dieser Arbeit.

Dr. "Butt" Rotermund gilt mein Dank für die ausgezeichnete Atmosphäre, die das Arbeiten in seiner Gruppe auszeichnet. In ihm gab es jederzeit einen Ansprechpartner für experimentelle Fragen, Probleme und Diskussionen.

Desweiteren danke ich:

... Dieter Bauer für die Unterstützung bei technischen Angelegenheiten - insbesondere bei elektronischen Problemen.

... Stefano Cerasari, Patrick Erichsen, Jan Dicke, Janpeter Wolff, Minseok Kim, Thanassis Papathanassiou und Karsten Beta für das gute Arbeitsklima während des experimentellen Alltags.

... Matthias Bertram und Michael Stich für die Hilfe in theoretischen Fragen. Matthias darüberhinaus für die direkte Zusammenarbeit bei den Untersuchungen zum Einfluß einer Signalarückkopplung.

... Yannis Kevrekidis und Xiujiang Li für die gute Zusammenarbeit bei den Mikrostrukturuntersuchungen. Yannis motivierende Ausstrahlung, und die Fähigkeit die globale Bedeutung aktueller und zukünftiger Untersuchungen darzustellen, ist phänomenal. Die Diskussionen mit Xiujiang werden mir lange Zeit im Gedächtnis bleiben - nur selten habe ich ein ähnlich gutes Diskussionsklima erlebt.

... Herrn Prof. Christmann für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit.

... Den drei JP's (Janpeter; Jan Pawel und Jan Patrick) möchte ich für die Zeit danken, in denen wir den Einfluß von selbstständig agierenden und konkurrierenden Individuen im dreidimensionalen Raum aufeinander untersucht haben. (Auch wenn es einige Leute gegeben

---

haben soll, die aufgrund des Geräuschpegels den tieferen Sinn dieser wissenschaftlichen Versuchsreihe nicht durchschauten.)

... Janpeter für all die Kurzbesuche in seinem Büro, die ich dazu nutzte, um mit Hilfe von Diskussionen Frustrationen und Aggressionen abzubauen, wenn etwas nicht so lief, wie ich mir das vorstellte.

... Karsten für die Hilfe bei der (Er)Findung von exakten Umschreibungen und Worten gleicher Bedeutung im Verlaufe des Verfassens der Dissertation.

Meiner Frau Nicole möchte ich nicht nur für das Korrekturlesen dieser Dissertation danken, sondern auch dafür, daß sie im Laufe der gesamten Doktorarbeit meinen Problemen und Sorgen andächtig lauschte (na ja, meistens jedenfalls).

---

## Lebenslauf

Name: Michael Jens Pollmann

26.4.73 geboren in Herten, Nordrhein-Westfalen

1979-1983 Ewald-Grundschule in Oer-Erkenschwick

1983-1992 Städtisches Gymnasium für Jungen und Mädchen in Oer-Erkenschwick

17.6.1992 Abitur

1992-1993 Maschinenbaustudium an der RWTH Aachen

1993-1998 Physikstudium an der Universität Dortmund

7/1997-9/1998 Diplomarbeit am Lehrstuhl Experimentelle Physik I unter der Leitung von Prof. Dr. B. Reihl  
Titel: Geometrische und elektronische Struktur von adsorbierten C<sub>60</sub>-Fullerenschichten auf der Au(110)-Oberfläche

18.9.1998 Diplom

10/1998 Beginn der Arbeit zur Dissertation am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin unter der Leitung von Prof. Dr. G. Ertl und Dr. H. H. Rotermund

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen des untersuchten Systems</b>	<b>9</b>
2.1	Die Pt(110)-Oberfläche . . . . .	9
2.2	Sauerstoff auf Pt(110) . . . . .	12
2.3	CO auf Pt(110) . . . . .	15
2.4	CO-Oxidation auf Pt(110) . . . . .	19
2.4.1	Mikroskopische Grundlagen . . . . .	19
2.4.2	Mathematische Beschreibung . . . . .	22
2.4.3	Grundlagen nichtlinearer Dynamik . . . . .	26
2.4.3.1	Monostabile Systeme . . . . .	26
2.4.3.2	Bistabile Systeme . . . . .	26
2.4.3.3	Anregbare Systeme . . . . .	26
2.4.3.4	Oszillatorische Systeme . . . . .	28
2.4.4	Nullklinendiagramme . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Experimentelle Voraussetzungen</b>	<b>33</b>
3.1	Photoemissions-Elektronenmikroskopie . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Musterbildung auf mikrostrukturierten Pt(110)-Oberflächen</b>	<b>39</b>
4.1	PEEM-Helligkeiten für verschiedene Adsorbatbedeckungen . . . . .	42
4.1.1	Helligkeiten bei konstanter Gaszufuhr . . . . .	42
4.1.2	Helligkeiten während transients Änderungen in den Adsorptionszuständen . . . . .	44
4.1.2.1	TiO <sub>2</sub> /Pt-Flächen . . . . .	44
4.1.2.2	Rh/Pt(110)-Flächen . . . . .	46
4.1.3	Temperaturabhängiges Verhalten beim CO→O Adsorptionsübergang	49

4.2	Einfluß des Rhodiums auf die Musterbildung . . . . .	50
4.2.1	Nukleation von O- und CO-Fronten . . . . .	50
4.2.1.1	O-Nukleation . . . . .	51
4.2.1.2	CO-Nukleation . . . . .	51
4.2.1.3	Nukleationsverhalten bei plötzlicher Absenkung des $p_{CO}/p_{O_2}$ - Verhältnisses . . . . .	54
4.2.2	Existenzbereiche der Musterbildung unter Rh-Einfluß . . . . .	57
4.2.2.1	Rh-induzierte CO-Verschiebung der Grenzwerte für die Mu- sterbildung . . . . .	57
4.2.2.2	Einfluß der speziellen geometrischen Struktur . . . . .	61
4.2.3	Einfluß des Rhodiums auf die O-Pulsform . . . . .	65
4.2.3.1	Pulsformen . . . . .	65
4.2.3.2	Pulswechselwirkungen . . . . .	71
4.2.3.3	Pulsgeschwindigkeiten . . . . .	76
4.3	Einfluß der Substratanisotropie . . . . .	82
4.3.1	Anisotrope O-Nukleation . . . . .	83
4.3.2	Anisotrope Verteilungen der Reaktionsmuster in stabilen, musterbil- denden Endzuständen . . . . .	83
4.3.3	Transientes Verhalten nach Zuschalten des CO-Gases . . . . .	87
4.3.4	Transientes Verhalten nach Zuschalten des O <sub>2</sub> -Gases . . . . .	88
4.4	Kombinierter Einfluß von Rh-Geometrie und Substratanisotropie . . . . .	94
4.4.1	Nukleation in Quadratstrukturen . . . . .	94
4.4.2	Eindimensionale Fortpflanzung von Reaktionsfronten in Rh/Pt-Schach- brettstrukturen . . . . .	97
4.4.3	Einfluß der Größe von Strukturwinkeln auf die CO-Nukleation . . . . .	101
4.5	Einfluß von TiO <sub>2</sub> und Rh auf homogene Oszillationen . . . . .	107
4.6	Räumlich oszillierender O-Zustand . . . . .	114
<b>5</b>	<b>Einfluß globaler Rückkopplung auf die Musterbildung</b>	<b>121</b>
5.1	Turbulenter Ausgangszustand . . . . .	125
5.2	Regulärer Ausgangszustand . . . . .	134
5.2.1	Einfluß der Zeitverzögerung . . . . .	135
5.2.2	Kopplungsstärke und Clustermuster . . . . .	140
5.2.3	Koexistenzzustände . . . . .	146

<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>155</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>161</b>

