

Kapitel 1

Einleitung

Die Untersuchung der CO-Oxidation auf Pt-Oberflächen ist nicht nur aufgrund ihrer Anwendung bei der Reduzierung der Schadstoffemission im Abgaskatalysator, sondern auch wegen ihres reichhaltigen dynamischen Verhaltens von hohem Interesse. Diese einfache Reaktion, die nur aus zwei Reaktanden und einem Katalysator besteht, zeigt eine große Vielfalt bezüglich ihrer Reaktionsdynamik. Unter Bedingungen einer Durchflußreaktion, das heißt Reaktionsedukte werden kontinuierlich zu- und -produkte kontinuierlich abgeführt, kommt es in Abhängigkeit der Reaktionsparameter zu nicht linearem dynamischem Verhalten, das sich zeitlich und/oder räumlich von einem stabilen Zustand gleichmäßiger Reaktionsrate unterscheidet. Zeitabhängig kann es zur Ausbildung von Oszillationen in der Reaktionsrate kommen, die einen regelmäßigen oder aber chaotischen Verlauf aufweisen können. Bezüglich des Raumes kann es im Verlaufe der Reaktion auf der Katalysatoroberfläche zur Ausbildung von raumzeitlichen Konzentrationsmustern kommen. Diese können Formen von Spiralen, Zielscheiben und stehenden Wellen annehmen. Außerdem können die Konzentrationsmuster chaotisch verlaufen, oder mit der Ausbildung von zeitlichen Oszillationen verbunden sein.

Die spontane Ausbildung von räumlichen Strukturen und zeitlich periodischem Verhalten scheint im Gegensatz zur klassischen Thermodynamik zu stehen, deren zweiter Hauptsatz besagt, daß ein abgeschlossenes System den Zustand maximaler Strukturlosigkeit und Unordnung (Entropie) einnimmt. Prigogine und Mitarbeiter konnten diesen scheinbaren Widerspruch durch die Erweiterung der Thermodynamik auf Systeme fernab des thermodynamischen Gleichgewichtes auflösen [1,2]. Die Kriterien solcher Nichtgleichgewichtssysteme sind immer dann erfüllt, wenn die Systeme in einem ständigen Austausch von Materie und Energie mit ihrer Umgebung stehen (*offene Systeme*). Bei der Aufrechterhaltung der CO-Oxidation in einem Durchflußreaktor ist dieser Zustand durch die Zu- und Abführung von Reaktanden und Produkten gegeben.

Das nichtlineare Reaktionsverhalten der CO-Oxidation stellt keineswegs ein Kuriosum der Chemie dar. Stattdessen lassen sich vergleichbare Verhaltensweisen in verschiedensten Systemen der Naturwissenschaften wiederfinden. In der *Chemie* treten zeitliche Oszillationen der Reaktionsrate bei einer Vielzahl sehr unterschiedlicher Reaktionen auf. Als ein Beispiel sei hier die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid durch Iodat [3, 4] genannt. Die hierbei den Oszillationen zugrundeliegende Eigenschaft liegt in der Fähigkeit des Wasserstoffperoxids sowohl Iod zu Iodat zu oxidieren, als auch Iodat zu Iod zu reduzieren. Abhängig von der Konzentration von Radikalen, die in den Zwischenreaktionen auftreten, wird einer der beiden möglichen Reaktionspfade bevorzugt. Durch das zeitliche Wechseln zwischen den beiden Reaktionspfaden kommt es zu Oszillationen in den Konzentrationen der Reaktanden. Reaktionsfronten sind z. B. bei der Landoltschen Zeitreaktion (der Oxidation von arseniger Säure durch Iodat) [5, 6], oder bei der elektrochemischen Reduktion von Peroxodisulfat zu Sulfat an einer Ag-Elektrode [7, 8] zu beobachten. Bei der erstgenannten Reaktion treten Iodidionen als kritische Spezies auf. Bei ihrer Existenz kommt es zu einer autokatalytischen (selbstverstärkenden) Bildung weiterer Iodidionen, die durch diffusive Ausbreitung Reaktionsfronten bilden. Wird dieser Reaktion in einem Durchflußreaktor noch Chlorit zugeführt, kommt es zur Ausbildung von chemischen Oszillationen [9]. Auch bei der elektrochemischen Reduktion von Peroxodisulfat kann es in Abhängigkeit der Parameter neben der Frontausbreitung auch zu Oszillationen der Reaktionsrate kommen. Beides ist auf die Migration der Reaktanden im geladenen Feld der elektrochemischen Zelle zurückzuführen. Es bilden sich aktive und passive Bereiche an der Elektrode, deren Verlagerungen als Potentialfronten über die Elektrode laufen. Das bekannteste Beispiel aus der Chemie für die Existenz von komplexer raumzeitlicher Musterbildung ist die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (BZ-Reaktion) [10–12]. In ihrer ursprünglichen Form handelt es sich bei dieser Reaktion um die Oxidation von Malonsäure mit schwefelsaurer Bromatlösung in Gegenwart von Cer. In homogener Phase, gewährleistet durch Rühren der Reaktionslösung, kommt es zu zeitlichen Oszillationen. Ohne Rühren bilden sich spontane Reaktionsmuster, z. B. in Form von Spiralen oder Zielscheiben. Im Gegensatz zur CO-Oxidation handelt es sich bei der BZ-Reaktion im Prinzip um ein dreidimensionales Reaktionssystem. Eine Untersuchung der zweidimensionalen Musterbildung, wie sie bei der CO-Oxidation per se gegeben ist, ist durch Verwendung einer sehr flachen Reaktionsschicht annähernd möglich. Eine weitere chemische Reaktion mit Musterbildung ist die sogenannte CIMA-Reaktion (CIMA: chlorite-iodide-malonic acid). Bei ihr wurden das erste Mal stationäre Muster (Turing-Strukturen [13]) in einer chemischen Reaktion nachgewiesen [14, 15].

Das Paradebeispiel für zeitlich oszillatorisches Verhalten in der *Physik* stellt der Laser dar. Abhängig von der dem Laser zugeführten Stromstärke, die die Gasatome des Lasers zur Licht-

emission anregen, kann die Emission unregelmäßig, ähnlich einer konventionellen Lampe, oder streng periodisch, pulsartig oder chaotisch oszillieren [16, 17]. Turbulentes, nichtlineares Verhalten, verbunden mit Musterbildung, kann in der Klimaforschung gefunden werden. Die Bildung von Wolken [18] und die auftretenden Meereströmungen [19–21] beeinflussen unser Klima in signifikanter Weise. Neben einem häufig turbulenten Verhalten treten aber auch periodische Vorgänge, wie z. B. der Wechsel zwischen Eiszeiten und Zyklen wärmerer Temperatur auf. Ein komplettes Verständnis des Klimas und daraus folgernd die Möglichkeit einer (kurzfristigen) Vorhersage ist durch die Komplexität des Systems nahezu unmöglich. Regelmäßige Musterbildungen treten in der Physik beispielsweise in der Hydro- bzw. Fluid-dynamik auf. Die beiden bekanntesten Systeme sind die Rayleigh-Bénard-Konvektion und der Taylor-Couette-Fluß [22–25]. Bei der Rayleigh-Bénard-Konvektion kommt es zur Flüssigkeitskonvektion, sofern die Temperaturdifferenz zwischen der Ober- und Unterseite einer Flüssigkeitsschicht groß genug ist. Im monostabilen Zustand tritt keine Bewegung der Flüssigkeit auf, es besteht ein einfacher, linearer Temperaturgradient zwischen Ober- und Unterseite. Bei höheren Temperaturdifferenzen kann es zu einer Instabilität kommen, die zur Ausbildung von regulären, geordneten Mustern von sogenannten Konvektionsrollen führt. Bei weiterer Erhöhung der Temperaturdifferenz gehen die regulären Muster in chaotische Strukturen über. Im Falle des Taylor-Couette-Flusses geht es um die Dynamik einer Flüssigkeit, die zwischen zwei konzentrischen Zylindern unterschiedlichen Durchmessers eingeschlossen ist. Durch Rotation eines der beiden Zylinder kommt es zur Ausbildung von stationären Dichteschwankungen in der Flüssigkeit. Diese besitzen die Form von zirkulierenden Rollen (Taylor-vortices) - senkrecht zu den Zylinderachsen angeordnet -, die bei Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit in bewegliche, ungeordnete Rollen übergehen. Bei einer Gegenrotation des zweiten Zylinders können auch sich ausbreitende, regelmäßige Wellenzüge entstehen.

In der *Biologie* gibt es eine Vielzahl von Systemen, die nichtlineare Dynamik aufweisen. Dabei ist es unabhängig davon, ob es sich um einzelne Zellen oder die Wechselwirkung von Gruppen von Lebewesen handelt. Zeitliche Oszillationen treten zum Beispiel bei circadianen Rhythmen oder der Glykolyse auf. Im ersten Fall beschreibt schon der Name das oszillierende Verhalten über Perioden von 24 h. Sie treten beispielsweise beim Menschen im Wach-Schlaf-Rhythmus und der Sekretion einiger Hormone, oder der Metamorphose der Fruchtfliege auf [26, 27]. Die Prozesse zeigen gleichmäßige Oszillationen mit einer konstanten Periode. Bei der Glykolyse kann es dagegen je nach Bereitstellung von Glukose neben gleichmäßigen auch zu komplexen oder chaotischen Oszillationen kommen [26, 28]. Es handelt sich bei der Glykolyse um den anaeroben Zuckerabbau in z. B. Muskeln oder Hefezellen. Im Falle von Muskeln wird Glukose mit Hilfe von Enzymen (biologischen Katalysatoren) in Adenosintriphosphat (ATP) umgewandelt. ATP stellt eine Energieform dar, die vom Körper

bzw. den Muskeln umgesetzt werden kann. Die Oszillationen werden vor allem durch verschiedenen aktive Zustände des Enzyms Phosphofruktokinase (PFK) hervorgerufen. Dieses kann in einem autokatalytischen Schritt durch Bindung an ein ATP-Molekül von einem schwach in einen stark reaktiven Zustand übergehen. Dadurch erzeugt PFK in seiner Teilreaktion mehr und mehr Produkte, und es kommt zu einem Maximum in der Produktionsrate. Durch die geringere Geschwindigkeit der Folgereaktionen bis zur Bildung von ATP und dem Abbau von vorhandenem ATP nimmt die Konzentration des PFK-Substrates ATP ab, so daß die PFK-Enzyme wieder in ihren schwach aktiven Zustand gehen. Dadurch erreicht die Produktionsrate des PFK's ein Minimum, nimmt jedoch durch den autokatalytischen Schritt anschließend wieder zu.

In einer Vielzahl von biologischen Systemen kommt es auch zur Ausbreitung von "Reaktionsfronten" mit autokatalytischem Verhalten. Die Signalverarbeitung und -weiterleitung in Nervenzellen [29], Erregungswellen in Herzmuskeln (diese können auch die Form von Spiralwellen annehmen) [30–32], intrazelluläre Ca^{2+} -Oszillationen und -Ausbreitungen (hervorgerufen durch externe Signale wie Hormone oder Neurotransmitter) [26] sind einige Beispiele auf der Ebene zellulärer Prozesse. Fronten treten aber auch bei der Wechselwirkung von Lebewesen und Individuen auf, z. B. bei der Ausbreitung von Epidemien, wie der Pest im 14. Jahrhundert [33, 34] oder der Tollwut [35, 36], aber auch in räumlich verteilten Beute-Jäger-Systemen [36, 37]. Im letzteren Fall kommt es im Verlaufe des "Zusammenlebens" von Jägern und Beute zu räumlichen Variationen in den Populationen, da die Jäger sich verlagern, um Beute zu erlegen, wohingegen die Beute versucht, durch Ausweichen den Jägern zu entkommen. Dies führt zur Ausbreitung von "Reaktionsfronten", in denen die Konzentrationen von Jägern und Beute lokal verändert sind.

Neben der einfachen Ausbreitung von Fronten kommt es auch zur Ausbildung von regelmäßigen Mustern. Fellmuster, Schmetterlings- und Muschelmuster [36, 38] sind Beispiele für stationäre Muster in biologischen Systemen. Der Lebenszyklus des Schleimpilzes (*Dictyostelium discoideum*) bildet dagegen dynamische Frontmuster aus, die Spiral- oder Zielscheibenform annehmen können [26, 39]. Der Lebenszyklus läßt sich in eine Wachstumsphase, eine Aggregationsphase, in deren Verlauf es zur Musterbildung kommt, und der Wanderung und Ausbildung eines dreidimensionalen multizellulären Organismus durch Zelldifferenzierung einteilen. In der Wachstumsphase vermehren sich die Sporen solange, bis ihre Nahrung (vor allem Bakterien) knapp wird. Dann kommt es zu einer spontanen, oszillatorischen Aussendung von zyklischem Adenosinmonophosphat (cAMP), durch die die Aggregation hervorgerufen wird. Im Verlaufe dieser Aggregation laufen die Sporen auf ein Zentrum zu, daß regelmäßig cAMP-Fronten aussendet. Befinden sich die Sporen gerade in einem Frontgebiet, bewegen sie sich auf das Zentrum zu; ist die Front vorübergegangen, diffundieren sie

ungeordnet in alle Richtungen. Durch die Periodizität der Fronten diffundieren die Sporen schrittweise in Richtung des Zentrums. Haben sich genug Sporen akkumuliert, setzt das Wachstum des eigentlichen Schleimpilzes ein. Die Aussendung von cAMP-Fronten ist erneut auf einen selbstverstärkenden, autokatalytischen Prozeß zurückzuführen. Die cAMP-Synthese und -Sekretion der einzelnen Sporen wird durch extrazelluläres cAMP gefördert. Dabei koppelt extrazelluläres cAMP an Rezeptoren, die sich an der Außenwand der Zellmembranen der Sporen befinden. Dies bewirkt eine Aktivierung eines Enzyms (Adenylatzyklase) innerhalb der Zelle, das die Synthese von cAMP aus ATP katalysiert. - Das bedeutet, je mehr cAMP sich im externen Medium anreichert, umso mehr bindet an den Rezeptoren, wodurch die intrazelluläre Produktion von cAMP aktiviert wird. Der Transport des cAMP in das extrazelluläre Medium resultiert in einer positiven Rückkopplung, die diesen Prozeß autokatalytisch ablaufen läßt.

Neben naturwissenschaftlichen Systemen tritt nichtlineare Dynamik auch in der Ökologie, z. B. bei der frontartigen Ausbreitung des Ackerbaus in der Jungsteinzeit [40, 41], und der Ökonomie, beispielsweise im turbulenten Verhalten an Devisenmärkten [42, 43], auf.

Aufgrund der gleichen grundsätzlichen Eigenschaften nichtlinearer Systeme unabhängig von ihrer speziellen materiellen Basis (Physik, Chemie, Biologie) lassen sich grundlegende Prozesse, wie z. B. das Auftreten von zeitlichen Oszillationen oder autokatalytischer Reaktionswellen, häufig in Modellsystemen untersuchen. Die CO-Oxidation eignet sich aufgrund der einfachen Reaktionsschritte, die nur einem Reaktionspfad folgen, hervorragend als ein solches Modellsystem. Daraus resultiert die große Bedeutung der CO-Oxidation als nichtlineares Modellsystem für kompliziertere Systeme, die der experimentellen Untersuchung schwerer zugänglich sind. Dies gilt insbesondere für sogenannte Reaktions-Diffusions-Systeme (RD-Systeme), bei denen die nichtlineare Dynamik durch Reaktionen bei gleichzeitiger Beweglichkeit der Reaktanden hervorgerufen wird. Neben der CO-Oxidation gehört beispielsweise der Großteil der angesprochenen Systeme aus der Chemie und Biologie zu diesen Reaktions-Diffusions-Systemen.

Das Hauptaugenmerk der in dieser Arbeit vorgestellten und diskutierten Messungen liegt auf der Musterbildung der CO-Oxidation unter äußeren Einflüssen. Die Beeinflussung wurde anhand zweier unterschiedlicher Ansätze vorgenommen: Zum einen ein lokaler, zeitlich konstanter, zum anderen ein globaler, zeitlich variabler Mechanismus. Im ersten Fall wurde ein Pt(110)-Einkristall per Mikrolithographie teilweise mit Ti oder Rh bedeckt. Dadurch ließ sich die Musterbildung in kleinen, zeitlich unveränderlichen Mikrostrukturen untersuchen. Die Ausdehnung der geometrischen Strukturen lag dabei in der Größenordnung der auftretenden Muster. Das Ziel war es, den Einfluß der speziellen Strukturformen und des umgebenden Metalles auf die Reaktion zu untersuchen. Im Falle einer globalen, zeitlich variablen

Beeinflussung sollte die Reaktion des Systems auf die Rückkopplung eines reaktionsspezifischen Signals untersucht werden. Dazu wurde die integrierte Helligkeit des PEEM-Bildes als Regelgröße für den Einlaß des CO-Gases verwendet. Über die Rückkopplungsschleife konnten die Rückkopplungsintensität und die Zeit eingestellt werden, die bis zur Rückkopplung verstreichen sollte. In diesem Kontext kam es darauf an, ob es mit Hilfe der Signalrückkopplung möglich ist, die Reaktionszustände der CO-Oxidation zu kontrollieren.

Zu Beginn werden im folgenden Kapitel die physikalisch-chemischen Grundlagen des Systems skizziert. Dabei geht es zuerst um die Eigenschaften des Substrates und der Adsorbate, anschließend wird der Reaktionsverlauf beschrieben. Das resultierende nichtlinear dynamische Verhalten und ihre mathematische Beschreibung wird am Ende qualitativ dargestellt. In Kapitel 3 wird die benutzte UHV-Anlage beschrieben, insbesondere die hauptsächlich verwendete Photoelektronen-Emissionsmikroskopie. Die anschließende Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse ist entsprechend der qualitativ unterschiedlichen Ansätze in zwei Kapitel aufgeteilt. Kapitel 4 beschreibt die Ergebnisse der Messungen an mikrostrukturierten Kristallen, Kapitel 5 die Rückkopplungsmessungen. Im darauffolgenden Kapitel werden die wesentlichen Resultate noch einmal kurz zusammengefasst.