

Kapitel 2

Grundlagen des untersuchten Systems

2.1 Die Pt(110)-Oberfläche

Platin ordnet sich kristallographisch in einer kubisch flächenzentrierten Struktur an. Der Abstand benachbarter Atome beträgt $d_{n.N.} = 2,77 \text{ \AA}$, die Gitterkonstante $a = 3,92 \text{ \AA}$.

Die *ideale* (110)-Oberfläche einer fcc-Struktur hat eine rechteckige Elementarzelle. Dabei entspricht eine der beiden Gittervektorklängen der Volumengitterkonstante, die Länge des anderen Gittervektors dem Abstand nächster Nachbarn (s. Abb. 2.1).

Die in Abb. 2.1 dargestellte (110)-Struktur stellt die ideale Oberfläche dar, und wird daher als (1x1)-Struktur bezeichnet. Die Gittervektoren der Oberflächenelementarzellen weisen die gleichen Werte auf, die sie für diese Fläche auch im Volumen besitzen. Durch den Bruch der Kristallsymmetrie an der Oberfläche haben die Oberflächenatome jedoch eine geringere Anzahl an nächsten Nachbarn. Dies führt im Falle der (110)-Oberfläche des Platins zu geänderten Bindungsverhältnissen - und daraus resultierend - zu einer Umstrukturierung der Oberflächenkonfiguration. Es bildet sich sowohl eine *Relaxation*, also eine Verschiebung der Netzebenenabstände *senkrecht* zur Oberfläche, als auch eine *Rekonstruktion*, eine Umordnung *innerhalb* der Oberfläche, aus. Nach experimentellen LEED-Messungen [44] kommt es zu einer 20-prozentigen Abnahme des Netzebenenabstandes zwischen der ersten und zweiten Atomschicht. Die daraus resultierende Reduzierung der Bindungslängen wird durch eine laterale Verschiebung innerhalb der zweiten Atomlage und einer Verkipfung (*buckling*) der Atome der dritten Lage abgeschwächt.

Innerhalb der Oberfläche bildet sich eine (1x2) *missing-row* Struktur aus (s. Abb. 2.2), in [001]-Richtung fehlt jede zweite Atomreihe [44–48]. Der Abstand paralleler Atomreihen mit $[1\bar{1}0]$ -Orientierung ist daher doppelt so groß (7,8 Å) wie bei der idealen (1x1)-Struktur. Die Flanken der in $[1\bar{1}0]$ -Richtung laufenden Reihen werden durch [111]-Mikrofacetten gebildet.

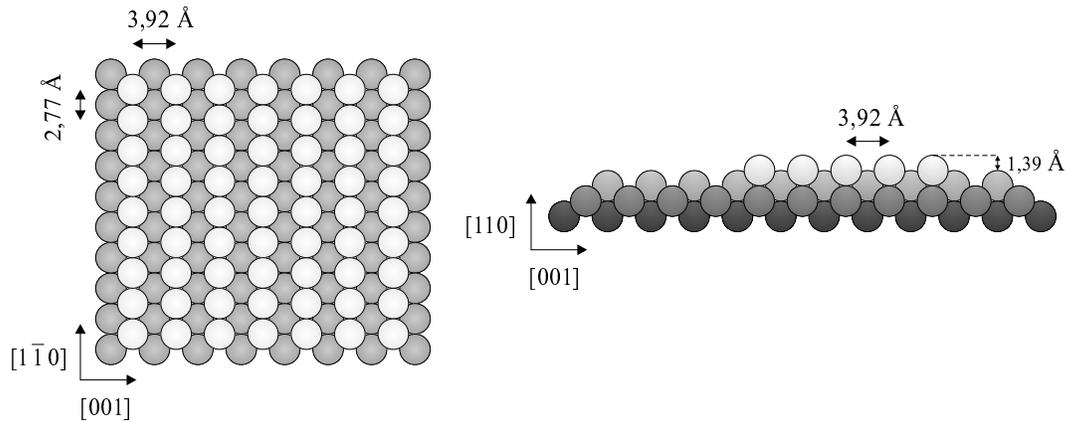


Abb. 2.1: Kugelmodell der idealen Pt(110)-Oberfläche. Links ist die Verteilung der Platinatome in einer Aufsicht und rechts in einer Seitenansicht gezeigt.

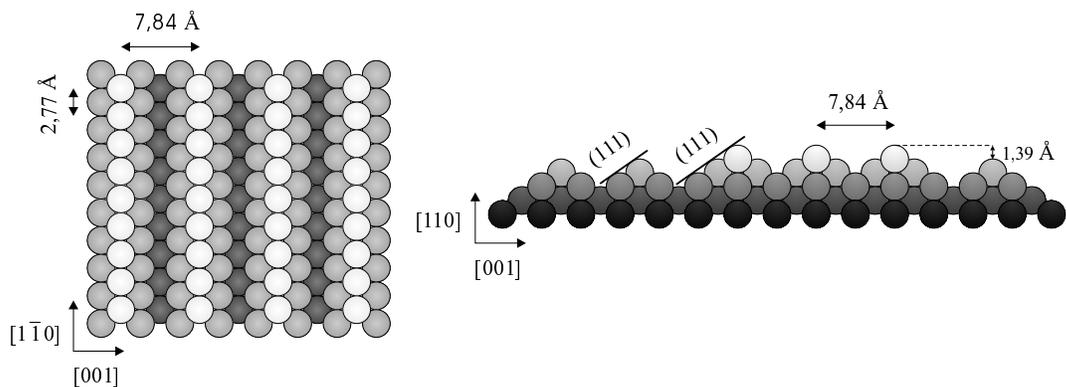


Abb. 2.2: Kugelmodell der rekonstruierten Pt(110)-Oberfläche. Es kommt zu einer (1x2) missing-row Struktur, bei der in [001]-Richtung jede zweite Atomreihe fehlt. Links ist wieder eine Aufsicht und rechts eine Seitenansicht der obersten Lagen gezeigt.

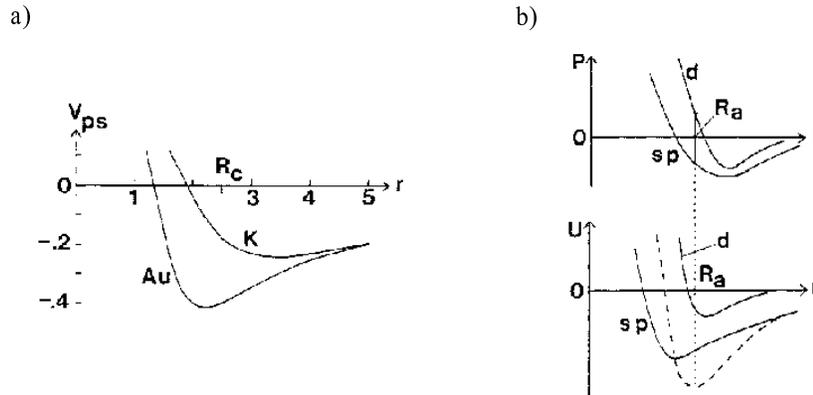


Abb. 2.3: (a) Pseudopotentiale $V_{ps}(r)$ für Kalium und Gold (in atomaren Einheiten). Das attraktive Potential für Gold innerhalb des Core-Radius R_C ist deutlich zu erkennen.
 (b) Beiträge der sp- und der d-Elektronen zum Druck P und der Energie U für Goldatome. Am Ort des Atomradius R_a sind sp- und d-Druck gleich, aber entgegengesetzt. Dies führt zu einem Energieminimum [49].

Wie kommt es zu solchen Veränderungen an der Oberfläche? Hervorgerufen werden die Volumenkristallstrukturen und die Veränderungen an der Oberfläche durch die Verteilung der Valenzelektronen im Atomverbund. Bei Platin lassen sich die Valenzelektronen in zwei Gruppen aufteilen. Erstens Elektronen, die zur fast vollständig gefüllten 5d-Schale gehören, und zweitens Elektronen, die 6sp-Charakter besitzen. Letztere können als Elektronengas beschrieben werden. Diese beiden Gruppen von Elektronen üben im Platinkristall einen entgegengesetzten Einfluß aus.

Der größte Beitrag zur Bindungsenergie wird von den sp-Elektronen geliefert. Dennoch ist der Einfluß der d-Schale deutlich bemerkbar. Die sp-Elektronen versuchen ihren Radius zu verringern. Dieses Verlangen resultiert aus einer Anziehung der sp-Elektronen in Richtung des Atomkerns. Abb. 2.3 zeigt einen Vergleich zwischen Gold- (welches in seiner elektronischen Struktur sehr stark dem Platin ähnelt) und Kaliumionen. Beide besitzen die gleiche Ladung und einen vergleichbaren Atomradius R_C . Es zeigt sich, daß das Potential im Falle von Gold in der Mantelregion eine ungewöhnliche Attraktivität auf die sp-Elektronen ausübt. Das Potentialminimum wird jedoch von diesen nicht erreicht, da sie mit den d-Elektronen wechselwirken und letztere hierdurch einen expansiven Druck entwickeln.

Unter den niedrig indizierten Flächen stellt die (110)-Oberfläche des fcc-Kristalls eine besonders offene Oberfläche dar. Die (1x2) missing-row Rekonstruktion zeichnet sich durch zwei energetische Vorteile aus: Durch die größere Korrugation der ersten Schichten können die d-Elektronen einen Teil ihres expansiven Druckes abbauen. Außerdem enthält die missing-row Struktur eine Vielzahl von (111)-Mikrofacetten - also dichtest gepackte Gebiete

(s. Abb. 2.2). Die nach innen gerichtete Relaxation der missing-row Schicht ist deshalb energetisch günstig, weil die Oberflächenspannung des sp-Elektronengases durch eine Verringerung der Korrugation abnimmt.

In den tight-binding Rechnungen von Broksch et al. [47] liegt die missing-row Rekonstruktion der Pt(110)-Oberfläche für einen charakteristischen Cluster aus 6 Atomen bei 0 K um etwa 0,5 eV unterhalb des Wertes für die ideale (1x1)-Fläche. Der Einfluß dieses energetischen Unterschiedes nimmt mit Ansteigen der Temperatur ab. Darauf ist zurückzuführen, daß die Pt(110)-Oberfläche im Bereich um 950 K einen reversiblen strukturellen Phasenübergang von der missing-row zur (1x1)-Struktur durchläuft [50–52].

2.2 Sauerstoff auf Pt(110)

Die Natur der adsorbierenden Sauerstoffspezies ist von der Temperatur der Probe abhängig [53]. Bei 120 K adsorbiert Sauerstoff molekular. Durch Heizen der präadsorbierten Probe dissoziiert der Sauerstoff auf der Oberfläche und liegt bei Raumtemperatur nur noch in der atomaren Form vor. Wird Sauerstoff bei Raumtemperatur angeboten, so dissoziieren die Sauerstoffmoleküle während des Adsorptionsprozesses. Für die hier vorgestellten Messungen ist die dissoziative Adsorption der ausschlaggebende Adsorptionsfall, da die Reaktionen bei Temperaturen deutlich über 400 K durchgeführt wurden. Nach Walker et al. [54] verläuft der Adsorptionsprozeß als *Precursor*-vermittelte Adsorption. Zuerst physisorbieren O₂-Moleküle, danach bildet sich chemisorbierter Di-Sauerstoff, der dann im dritten Schritt dissoziiert.

Der Anfangshaftkoeffizient für Sauerstoff auf Pt(110)-(1x2) liegt für 300 K bei etwa 0,35 [53–56]. Mit steigender Bedeckung nimmt der Haftkoeffizient jedoch ab. Für Bedeckungen oberhalb von 0,35 ML liegt der Haftkoeffizient bei einem konstanten Wert von 0,03 [54].

Die Maximalbedeckung für die (1×2)-Oberfläche wird in der Literatur nicht einheitlich angegeben. Freyer et al. [53] und Fusy et al. [57] bestimmten die Sauerstoff-Sättigungsbedeckung bei 300 K zu 0,26 ML bzw. 0,20 ML. Wilf et al. [58] sprechen von einem Wert von ungefähr 0,20 ML. Walker et al. [54] erhalten dagegen eine Sättigungsbedeckung von 0,75 ML (1ML $\equiv \theta = 1,35 \equiv 9,2 \times 10^{14}$ Atome/cm²). Ähnlich hohe Bedeckungen ließen sich auch bei Freyer et al. und Fusy et al. erreichen (0,52 ML [53] bzw. 0,37 ML [57]), allerdings nur, wenn Sauerstoff bei tiefen Temperaturen (120 K) adsorbiert, und anschließend die präadsorbierte Probe auf 300 K geheizt wurde. Die Angaben über eine Adsorption auf eine (1x1)-Struktur sind weit weniger zahlreich. Freyer et al. [53] geben für 250 K Adsorptionstemperatur eine Sättigungsbedeckung von 0,59 ML an, welche damit doppelt so hoch ist, wie im Falle der (1x2)-Struktur.

Eine ähnlich kontroverse Diskussion existiert bei der Frage nach dem Adsorptionsplatz von Sauerstoff. Hier lassen sich drei verschiedene Ansichten finden:

- 1) Zuerst adsorbiert Sauerstoff auf den unteren $[1\bar{1}0]$ -Reihen (4-fach Lochplätze), anschließend auf den (3-fach Loch) fcc-Plätzen der (111)-Mikrofacetten [55, 59, 60];
- 2) Zuerst auf Brückenplätzen der oberen $[1\bar{1}0]$ -Reihen, anschließend auf den hcp-Plätzen der (111)-Mikrofacetten [53, 61];
- 3) (relativ kürzlich zur Diskussion gebracht) nur auf den fcc-Plätzen der (111)-Mikrofacetten, wobei die Bedeckung sukzessive zunimmt. Das Maximum ist erreicht, wenn alle fcc-Plätze besetzt sind [54, 62]. Alle drei Modelle sind in Abb. 2.4 dargestellt.

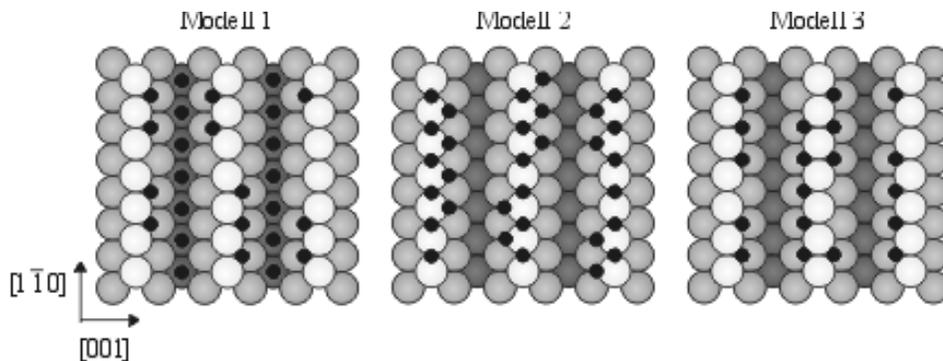


Abb. 2.4: Modelle der drei in der Literatur diskutierten Adsorptionsmodelle von Sauerstoff auf Pt(110). O-Atome sind schwarz dargestellt. Die Bedeckungen sind jeweils so gewählt, daß die verschiedenen Adsorptionsplätze sichtbar werden.

Zur Erklärung der obigen Modelle wird in allen Fällen dasselbe Argument herangezogen: Der adsorbierte Sauerstoff sucht sich Stellen aus, an denen der Ladungstransfer vom Platin zum Sauerstoff besonders groß ist. Dies ermöglicht eine stärkere Polarisierung bzw. einen stärkeren Ladungstransfer in das $1\pi_g$ -Orbital des molekularen Sauerstoffs, was zu einer Schwächung der O-O Bindung führt. Zusätzlich versuchen die O-Atome, aufgrund von repulsiven Wechselwirkungen, nicht auf direkt benachbarte Plätze zu adsorbieren.

Durch das sich bildende Dipolmoment steigt beim Adsorptionsprozeß des Sauerstoffs bei zunehmender Bedeckung die Austrittsarbeit der Oberfläche. Freyer et al. [53] zeigten, daß die Veränderung der Austrittsarbeit in zwei Bereiche eingeteilt werden kann. Ab einer Bedeckung von $\theta = 0,2$ nimmt die Zunahme der Austrittsarbeit deutlich ab. Zurückgeführt wird dieses Verhalten auf die dort diskutierten zwei nacheinander besetzt werdenden Adsorptionsplätze. Die maximale Austrittsarbetsänderung beträgt nach [63] 0,8 eV, dadurch steigt die Austrittsarbeit des O/Pt(110)-(1x2) Systems auf 6,3 eV.

Eine Desorption der O-Atome findet molekular statt. Zwei adsorbierte Atome müssen zuerst rekombinieren, bevor sie die Oberfläche verlassen können. Die Desorptionstemperatur

für Sauerstoff liegt für niedrige Bedeckungen bei etwa 830 K, für hohe Bedeckungen bei 740 K (s. Abb. 2.5) [54, 57, 58]. Die Hochtemperaturdesorption verläuft gemäß eines Prozesses zweiter Ordnung, das heißt, die Desorptionstemperatur sinkt mit steigender Bedeckung. Dieses Verhalten paßt zum Bild, daß die Desorption abhängig von der O-Diffusion ist. Die Desorption bei hohen Bedeckungen läßt sich dagegen als Prozeß erster Ordnung beschreiben (Desorptionstemperatur ist unabhängig von der Bedeckung). Hier ist die Bedeckung so hoch, daß die O-Atome gar nicht oder nur sehr geringe Strecken diffundieren müssen, um mit einem anderen O-Atom rekombinieren zu können.

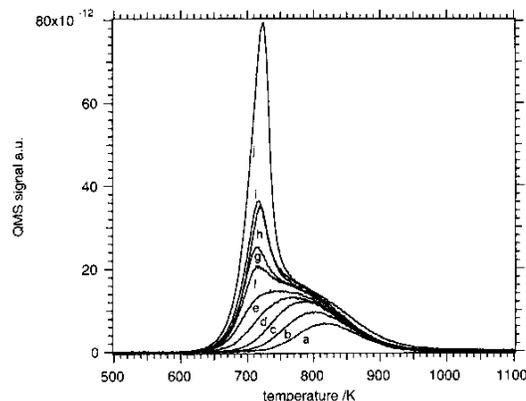


Abb. 2.5: TDS-Spektren der Sauerstoffdesorption für verschiedene Bedeckungen: (a) 0,11 ML, (b) 0,17 ML, (c) 0,24 ML, (d) 0,28 ML, (e) 0,33 ML, (f) 0,41 ML, (g) 0,45 ML, (h) 0,47 ML, (i) 0,52 ML und (j) 0,75 ML nach [54].

In Photoemissions-Elektronenmikroskopiemessungen wurde das Diffusionsverhalten des Sauerstoffs auf einer Pt(110)-Oberfläche untersucht [64]. Dazu wurde zuerst O adsorbiert, bis sich auf der Pt-Oberfläche O-Inseln gebildet hatten. Nach einem Abbrechen der Sauerstoffzufuhr wurde der Kristall geheizt und dabei das Bedeckungs- und Diffusionsverhalten am Rand der O-Inseln beobachtet. Es wurde gezeigt, daß Sauerstoff vorzugsweise entlang der $[1\bar{1}0]$ -Reihen diffundiert. In $[001]$ -Richtung - also senkrecht zu den dichtest gepackten Atomreihen - findet dagegen keine Diffusion statt. Zusätzlich zu dem richtungsabhängigen Diffusionsverhalten wurde auch ein bedeckungsabhängiges Verhalten festgestellt. Für Bedeckungen $\theta < 0,2$ beträgt die Sauerstoff-Diffusionsenergie 30 ± 4 kcal/mol, für höhere Bedeckungen dagegen 40 ± 2 kcal/mol. Der Bedeckungswert, bei dem sich die Diffusionsenergie ändert, liegt in Übereinstimmung mit der Verlangsamung der Austrittsenergieänderung. Dementsprechend ließe sich auch hier ein Hinweis auf veränderte Adsorptionsplätze oder -strukturen sehen.

2.3 CO auf Pt(110)

Kohlenmonoxid (CO) adsorbiert molekular auf der Pt(110)-Oberfläche. Der Aufbau der Bindung und auch die Ausrichtung des Moleküls läßt sich theoretisch mit Hilfe des *Blyholder*-Modells beschreiben [65]. Die für die Bindung wichtigsten molekularen Orbitale und elektronischen Zustände sind im Falle des CO-Moleküls das 5σ - und das 2π -Orbital, im Falle der Pt(110)-Oberfläche die d-Elektronen (s. Abb. 2.6). Das 5σ -Orbital stellt dabei das höchste besetzte Orbital dar (HOMO: *highest occupied molecular orbital*). Es wird durch ein freies Elektronenpaar gebildet, das am Kohlenstoffende des Moleküls in Richtung der Molekülachse lokalisiert ist. Die antibindenden 2π -Orbitale bilden dagegen LUMOs (LUMO: *lowest unoccupied molecular orbital*). Sie sind senkrecht zur Molekülachse am Kohlenstoff- und Sauerstoffatom angeordnet.

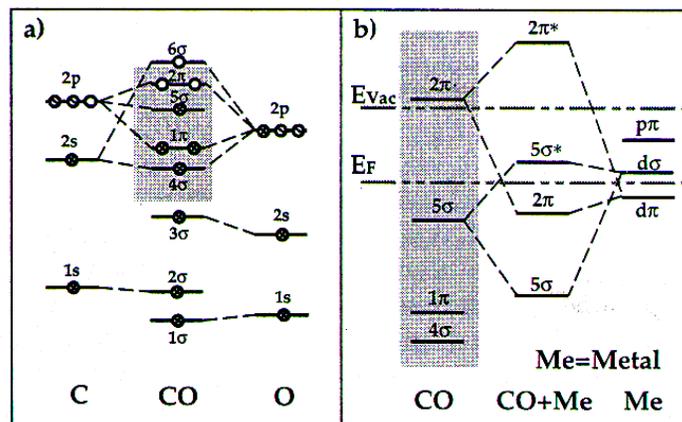


Abb. 2.6: (a) Schematisches Diagramm der molekularen Orbitale für ein CO-Molekül; (b) Blyholder-Schema der CO-Chemisorption auf Übergangsmetallen. Aus [66].

Die Bindung eines CO-Moleküls auf einer Pt(110)-Oberfläche kommt durch einen *Donator-Akzeptor-Prozeß* zustande. Das 5σ -CO Orbital wechselwirkt und hybridisiert mit den d-Zuständen gleicher Symmetrie des Platins. Dadurch kommt es zur Bildung der bindenden 5σ - und antibindenden $5\sigma^*$ -Zustände des CO-Platin-Systems (s. Abb. 2.6 rechts). Bei diesem Prozeß werden Elektronen vom Molekül in Richtung Metall verschoben. Gleichzeitig erfolgt eine Ladungsverschiebung (*back-donation*) von p- und d-Elektronen des Platins in antibindende $2\pi^*$ -Orbitale. Da die involvierten Molekülorbitale beide stärker um das Kohlenstoffatom lokalisiert sind, bildet sich die CO-Platin-Bindung zwischen Platin und Kohlenstoffatom aus (s. Abb. 2.7).

Die Ladungstransfers zwischen Platin und dem CO-Molekül haben einen schwächenden Effekt auf die Bindung zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoffmolekül. Dieser kommt durch

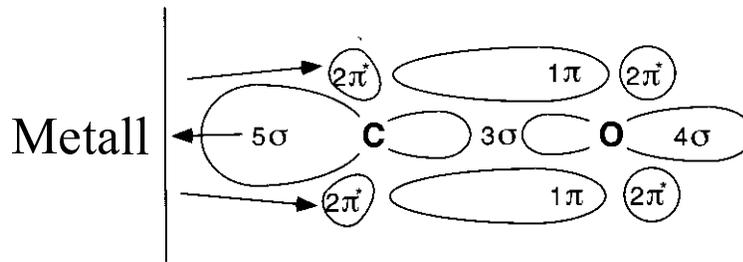


Abb. 2.7: Blyholder-Modell der CO-Adsorption auf Platin. Zwischen dem Kohlenstoffatom und der Metalloberfläche bildet sich eine σ -Bindung, während gleichzeitig zwischen dem Metall und den π^* -Molekülorbitalen eine π -Rückbindung erfolgt.

die Ladungserhöhung innerhalb der $2\pi^*$ -Zustände zustande, und wurde in Energieverlust-Spektroskopie-Messungen nachgewiesen [67]. Die Bindung bleibt jedoch so stark, daß es bis zur Desorption zu keiner Dissoziation des Moleküls kommt.

Im Verlaufe der CO-Adsorption kommt es zu einer Umordnung der Pt-Struktur. Ab einer Bedeckung von 0,2 ML hebt die Adsorption von CO die missing-row Struktur auf und geht in eine ungeordnete (1x1)-Struktur über [68, 69]. Dieser Übergang ist bei einer Bedeckung von 0,5 ML abgeschlossen. Die gebildete (1x1)-Struktur weist dabei eine hohe Defektdichte auf. Die Umwandlung der Struktur verläuft bei 300 K durch die Bildung von lokalen (1x1)-Löchern (s. Abb. 2.8) [70]. Dabei müssen nur sehr wenig Pt-Atome ihre Lage ändern. Mit steigender Bedeckung nimmt die Anzahl dieser lokalen Löcher immer weiter zu. Durch die lokale Struktur bilden sich mit steigender Bedeckung viele Domänengrenzen aus, die für die Unordnung der (1x1)-Struktur verantwortlich sind. Bei höheren Adsorptionstemperaturen (350 K) ist eine leichtere Diffusion von Pt-Atomen möglich. Deshalb kommt es zur Verlagerung längerer Pt-Reihen in [001]-Richtung [71], und es bilden sich größere gleichmäßig geordnete (1x1)-Bereiche aus.

Die Adsorption von CO auf Pt(110)-(1x2) verläuft bei Raumtemperatur mittels eines Precursorzustandes. Das heißt, daß adsorbierende CO-Moleküle zuerst in einen physisorbierenen Adsorptionszustand gehen, aus dem sie durch Hopping-Prozesse freie Adsorptionsplätze "suchen" können. Dadurch bleibt der Haftkoeffizient zuerst konstant bei einem Wert zwischen $s_0 = 0,8$ und 1,0, bevor er ab einer Bedeckung von etwa 0,35 ML abnimmt [68, 72, 73]. Die Moleküle adsorbieren bei Raumtemperatur alle in on-top Positionen der $[1\bar{1}0]$ -Reihen. Bei geringen Bedeckungen ($\theta = 0,1$) sind Einzelmoleküle (*singletons*) auf der (1x2)-Struktur lokalisiert [69]. Für Bedeckungen zwischen 0,1 und 0,3 ML bilden sich neben den Einzelmolekülen auch Inseln von adsorbiertem CO. Diese Inseln bestehen aus on-top Molekülen auf einer (1x1)-Platinfläche. Die Inselgröße wächst mit steigender Bedeckung, bis die gesamte Oberfläche von CO bedeckt ist und in der (1x1)-Struktur vorliegt. Innerhalb der CO-Inseln

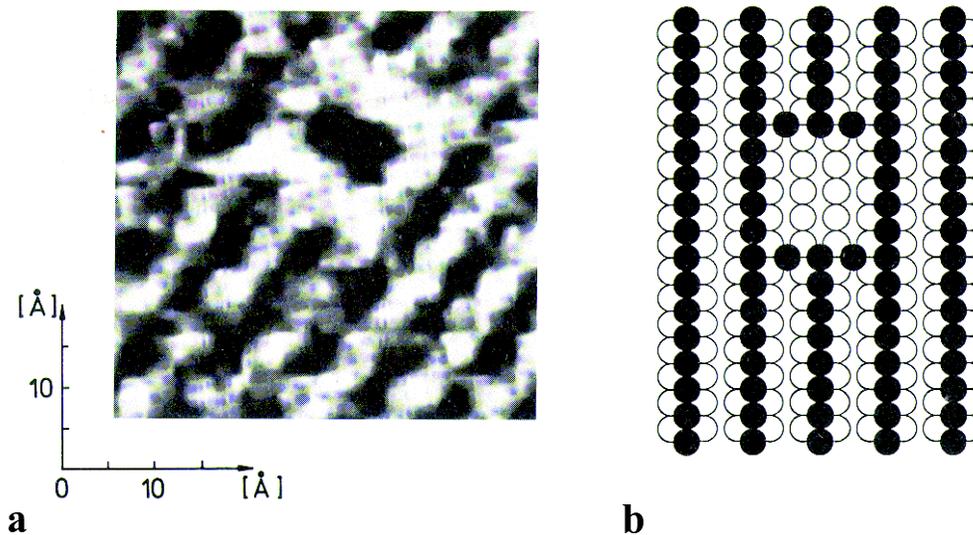


Abb. 2.8: (a) Tunnelmikroskopisches Bild einer Pt(110)-Oberfläche bei 300 K. Ein durch die CO-induzierte Bildung der 1x1-Phase entstandenes "Loch" ist umgeben von der saubereren (1x2)-Fläche. (b) Modell der (1x1)-Löcher (aus [70]).

wäre der Abstand einzelner on-top Moleküle deutlich kleiner ($2,77 \text{ \AA}$ entlang $[1\bar{1}0]$), als der van der Waals-Radius von CO-Molekülen ($3,2 \text{ \AA}$). Um die entstehenden repulsiven Wechselwirkungen zu minimieren, verkippnen die CO-Moleküle abwechselnd in $[211]$ -Richtung, wodurch sich ihr Abstand erhöht. Hofmann et al. [69] bestimmten den Winkel der Verkippung von der Oberflächennormalen zu 25° .

Durch eine ungleichmäßige Ausbildung der (1x1)-Struktur kommt es bei 300 K zu keiner wohlgeordneten CO-Adsorptionsstruktur bei hohen Bedeckungen. Wird CO jedoch bei 500 K adsorbiert, oder die Probe unter CO-Atmosphäre von 600 K auf 300 K abgekühlt, so bildet sich eine neue Struktur aus. LEED-Messungen zeigen, daß in diesem Fall die CO-Adsorbatstruktur eine $(2 \times 1)p2mg$ -Periodizität aufweist [68, 74]. Die Bedeckung ist in dieser Struktur identisch mit der Bedeckung der (1x1)-Struktur. Die Anordnung der Moleküle ist in Abb. 2.9 dargestellt.

Das Verhalten der Desorption von adsorbierten CO-Molekülen hängt von der Bedeckung der Platinoberfläche ab. Für niedrige Bedeckungen ($\theta < 0,5$) zeigt das Desorptionsspektrum nur einen Peak bei 510-530 K (s. Abb. 2.10) [68, 69, 72]. Dieser Peak verschiebt sich zu Beginn nur wenig zu tieferen Temperaturen, um später auch bei einer Zunahme der Bedeckung eine konstante Lage einzunehmen. Für hohe Bedeckungen entsteht ein zweiter Peak bei 410-425 K, der sich mit steigender Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen verschiebt.

Dieses Desorptionsverhalten wird in der Literatur auf zwei unterschiedliche Arten erklärt. In dem einen Fall werden attraktive bzw. repulsive Wechselwirkungen zwischen den Molekülen

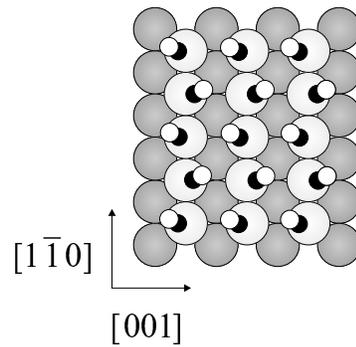


Abb. 2.9: Modell der $(2 \times 1)p2mg$ -CO Überstruktur auf Pt(110). Um den Abstand untereinander zu vergrößern, sind die CO-Moleküle gegenüber dem Pt-Substrat verkippt.

für die Erklärung der Desorptionsspektren herangezogen [69,72]. Bei niedrigen CO-Bedeckungen wirken zuerst innerhalb der CO-Inseln attraktive Wechselwirkungen, da durch ihr Zusammenballen die Platinoberfläche in die energetisch günstigere (1×1) -Struktur gebracht werden kann. Erstrecken sich diese Inseln jedoch über große Bereiche, wie es für hohe Bedeckungen der Fall ist, treten repulsive Wechselwirkungen zwischen den einzelnen CO-Molekülen auf, die bewirken, daß ein Teil der CO-Moleküle schon bei einer geringeren Temperatur desorbiert.

Von Bare et al. [67] wurde das CO-Desorptionsverhalten jedoch mit einem Rekonstruktions-Desorptionsmodell beschrieben. Die Grundaussage dabei ist, daß die nötige Energie (und damit auch die Temperatur) niedriger ist, wenn CO-Moleküle desorbieren, ohne daß sich die darunterliegende Platinstruktur umwandelt. Dies ist der Fall für hohe Bedeckungen, da die Desorption einzelner Moleküle noch keine Strukturumwandlung der Platinoberfläche nach sich zieht. Für kleine Bedeckungen jedoch kommt es zu einer Umbildung des Platins, wodurch zusätzlich zur Desorptionsenergie des CO-Moleküls auch die nötige Energie für die

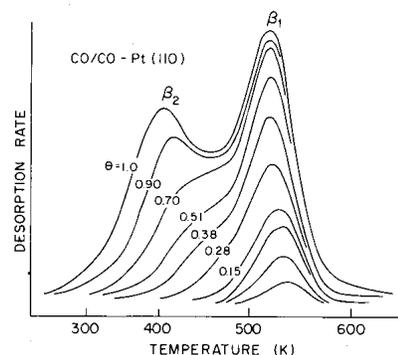


Abb. 2.10: TDS-Spektren der CO-Desorption für verschiedene Bedeckungen (im Diagramm angegeben). Aus [72].

Umstrukturierung aufgebracht werden muß. Deshalb ist hier die Desorptionstemperatur höher. Mit Hilfe dieses Modells konnten auch die Unterschiede in den Desorptionsspektren der (1x1)- bzw. (1x2)p2mg-Struktur - bei vergleichbarer CO-Bedeckung - erklärt werden. Da sich die (2x1)p2mg-Struktur auf einer wohlgeordneten (1x1)-Platinstruktur bildet, muß sich die gesamte Platinoberfläche umstrukturieren, wenn das CO desorbiert. Im Falle der ungeordneten (1x1)-Strukturen existieren dagegen immer noch geringe (1x2)-Bereiche (z. B. an Domänengrenzen). Da sich bei einer CO-Desorption diese Bereiche nicht umbilden müssen, ist der Desorptionspeak niedrigerer Temperatur für eine (1x1)CO-Struktur deutlich stärker ausgeprägt, als im Falle einer (2x1)p2mg-Struktur.

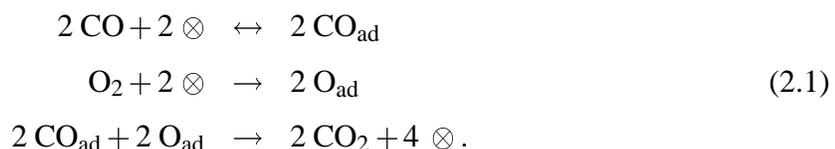
Die niedrigeren Desorptionstemperaturen der CO-Moleküle, verglichen mit dem Fall des Sauerstoffs, schlägt sich auch in niedrigeren Diffusionsenergien nieder. Durch die Anisotropie des Platinsubstrats kommt es auch für CO-Moleküle zu richtungsabhängigen Diffusionsenergien. Im Gegensatz zum Sauerstoff tritt aber Diffusion in beide kristallographischen Richtungen auf. Auf der (1x2)-Struktur wurden $13,1 \pm 0,2$ kcal/mol bzw. $11,1 \pm 0,6$ kcal/mol in $[1\bar{1}0]$ - bzw. $[001]$ -Richtung gemessen. Auf der (1x1)-Fläche ist die Diffusion langsamer. Die Werte in $[1\bar{1}0]$ - und $[001]$ -Richtung betragen hier $10,0 \pm 0,4$ kcal/mol und $8,9 \pm 0,6$ kcal/mol [64]. Diese Werte machen deutlich, daß in dem Temperaturbereich der späteren Reaktionsuntersuchungen (420 - 520 K) die Diffusion der CO-Moleküle eine große Rolle spielt. Die Sauerstoffdiffusion, deren Aktivierungsenergie etwa um einen Faktor 3 bis 4 höher liegt, läßt sich dagegen vernachlässigen.

Auch durch die CO-Adsorption verändert sich die Austrittsarbeit der Oberfläche. Es kommt zu einer Zunahme um 0,15 eV [63, 68]. Dementsprechend beträgt die Austrittsarbeit des (1x1)Pt(110)-CO Systems 5,65 eV.

2.4 CO-Oxidation auf Pt(110)

2.4.1 Mikroskopische Grundlagen

Die CO-Oxidation läuft auf Platinoberflächen gemäß dem *Langmuir-Hinshelwood*-Mechanismus ab [75], und läßt sich in drei Reaktionsschritten zusammenfassen:



Vor der Reaktion adsorbieren beide Reaktanden auf der Platinoberfläche. Da CO bei den verwendeten Temperaturen ($T > 400\text{ K}$) desorbieren kann, existiert ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption. Sauerstoff dagegen desorbiert erst oberhalb von 600 K - damit oberhalb der Temperaturen, bei denen die Experimente durchgeführt wurden ($\leq 550\text{ K}$). Durch die dissoziative Adsorption von Sauerstoff, benötigt ein Molekül zwei benachbarte, freie Adsorptionsplätze. Nehmen nun ein CO-Molekül und ein O-Atom zwei benachbarte Plätze ein, reagieren sie zu CO_2 , welches sofort desorbiert. Dabei werden pro desorbierendem CO_2 -Molekül wieder 2 Adsorptionsplätze freigegeben. Dadurch hält sich die Reaktion selbst aufrecht, da erneut CO oder O_2 adsorbieren können. Dieses Reaktionssystem besitzt im O_2 -Reaktionspfad einen *autokatalytischen* Verlauf bezüglich der freien Adsorptionsplätze, der notwendig für das Auftreten raumzeitlicher Musterbildung ist.

Bei einer Koadsorption von CO und O_2 , bzw. einer Adsorption auf eine vorbedeckte Platinoberfläche tritt zwischen den beiden beteiligten Gasen unterschiedliches Adsorptionsverhalten (die sog. *asymmetrische Inhibition* auf). Aus mehreren Gründen können CO-Moleküle leichter adsorbieren:

- 1) Durch die molekulare CO-Adsorption wird nur ein freier Adsorptionsplatz benötigt. Die dissoziative O_2 -Adsorption benötigt dagegen zwei direkt benachbarte, freie Plätze.
- 2) Die CO-Adsorption zeigt einen ausgeprägteren physisorbierten Precursorzustand als die O-Adsorption. Die Wahrscheinlichkeit einen angemessenen Adsorptionsplatz zu finden, ist dementsprechend für CO-Moleküle höher.
- 3) Sauerstoff bildet eine relativ offene Adsorptionsstruktur. Dementsprechend existieren für CO auch bei einer vollen O-Bedeckung noch Adsorptionsplätze. CO dagegen bildet dichte Strukturen und verhindert so die O-Adsorption. Durch die geringe O-Adsorptionswahrscheinlichkeit auf einer CO-bedeckten Oberfläche spricht man auch von einer *CO-Vergiftung*.

Eine Konsequenz aus der asymmetrischen Inhibition ist das Auftreten einer Hysterese bezüglich der Reaktionsrate (s. Abb. 2.11). Bei konstantem O-Partialdruck ist die Reaktionsrate bei niedrigem CO-Partialdruck ebenfalls gering. Das System ist zwar im *reaktiven* Zustand, als ratenlimitierender Schritt beschränkt die geringe CO-Adsorption jedoch die CO_2 -Bildung (Bereich I). Mit Erhöhen des CO-Partialdruckes nimmt die Reaktionsrate linear zu. Bei Erreichen eines kritischen CO-Partialdruckes geht die Oberfläche in den inaktiven *vergifteten* Zustand über. Die Platinoberfläche ist mit CO bedeckt; O_2 ist es nicht mehr möglich zu adsorbieren (Bereich III). Wird der CO-Druck abgesenkt bleibt das CO-vergiftete System auch über den vorhergehenden kritischen CO-Druck hinaus im inaktiven vergifteten Zustand. Erst bei einem signifikant niedrigeren CO-Partialdruck geht das System wieder in den für die momentanen Parameter maximal reaktiven Zustand über. Im Bereich II zeigt das System, abhängig von den Parametern, bistabiles, anregbares oder oszillatorisches Verhalten (s. Kap. 2.4.3).

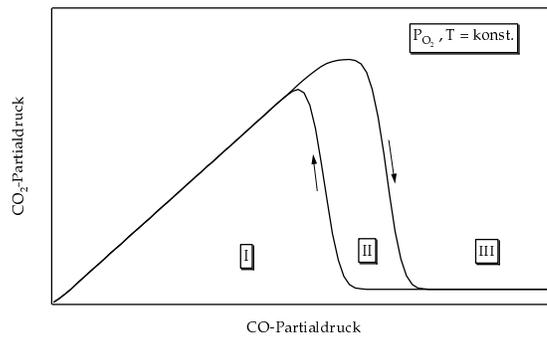


Abb. 2.11: Die CO_2 -Reaktionsrate zeigt eine Hysterese, wenn der CO-Partialdruck rampenförmig durchfahren wird (schematisch dargestellt).

Resultierend aus dem Adsorptionsverhalten für eine alleinige O- oder CO-Adsorption befindet sich die Pt(110)-Oberfläche in verschiedenen Oberflächenstrukturen während der CO-Oxidation. Saubere und O-bedeckte Pt-Gebiete zeigen eine (1x2)-Struktur, CO-bedeckte Gebiete dagegen eine (1x1)-Struktur. Bei Veränderungen in den Bedeckungen kann es zu einer Umorientierung der darunterliegenden Pt-Struktur kommen. Durch die unterschiedlich hohe Adsorptionswahrscheinlichkeit des Sauerstoffs auf den beiden Pt-Strukturen bildet sich ein *negativen Rückkopplungsmechanismus*; das System versucht in den Zustand der jeweils anderen Pt-Oberflächenstruktur überzugehen (s. Abb. 2.12). Durch geeignete Wahl der Reaktionsparameter läßt sich ein Zustand einstellen, in dem das System selbstständig zwischen beiden Pt-Strukturen wechselt. Steigt die CO-Bedeckung auf einer hauptsächlich O-bedeckten Fläche über 0,2, kommt es zur Umbildung der Pt-Oberfläche von einer (1x2)- zu einer (1x1)-Struktur [53]. Diese Umstrukturierung ist bei einer CO-Bedeckung von 0,5 abgeschlossen. Der O-Haftkoeffizient ist auf der (1x1)-Struktur jedoch deutlich größer ($s_0^{(1 \times 1)} = 0,6$ [76] gegenüber $s_0^{(1 \times 2)} \approx 0,35$ (s. Kap. 2.2)). Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit für eine O-Adsorption bei gleichbleibenden Reaktionsparametern höher, so daß sich die O-Bedeckung auf Kosten der CO-Bedeckung wieder erhöht. Fällt dabei die CO-Bedeckung unter 0,2, bildet sich erneut die (1x2)-Struktur aus, und der O-Haftkoeffizient sinkt. Dementsprechend steigt erneut die relative CO-Adsorption und damit auch die CO-Bedeckung. Durch diesen Rückkopplungsmechanismus ist gewährleistet, daß Oberflächengebiete im Laufe der Reaktion immer wieder ihre Bedeckung ändern können, und sich so raumzeitliche Muster ausbilden können.

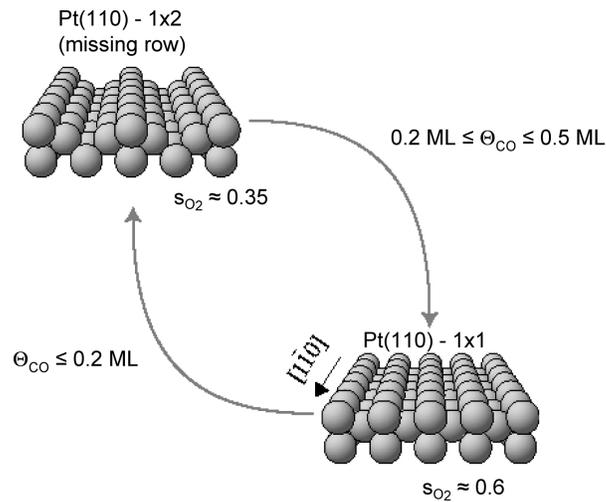


Abb. 2.12: Rekonstruktionsmodell für die CO_2 -Oxidation auf Pt(110). Hierbei hängt die Oberflächenstruktur des Platins von der CO-Bedeckung ab. Für niedrige Bedeckungen liegt die (1x2)-Struktur, für hohe Bedeckungen die (1x1)-Struktur vor. Der O-Haftkoeffizient ist auf der (1x1)-Fläche höher als auf der (1x2)-Fläche.

2.4.2 Mathematische Beschreibung

Mathematisch lässt sich die CO-Reaktion - wie üblich bei einem nichtlinear dynamischen System - durch einen Satz gekoppelter nichtlinearer gewöhnlicher Differentialgleichungen (Ratengleichungen) beschreiben:

$$\frac{dx_i}{dt} = f(x_i, p_i). \quad (2.2)$$

Die Komponenten x_i stellen die Zustandsvariablen des Systems dar (z. B. Bedeckungen, Konzentrationen), die p_i sind Systemparameter (z. B. Partialdrücke, Temperatur), f ist allgemein ein Satz differenzierbarer Funktionen. Im obigen Fall wird nur das zeitliche Verhalten der Zustandsvariablen x_i betrachtet. Diese Beschränkung reicht aus, sofern das System räumlich homogen und ohne Kopplung ist. In der heterogenen Katalyse an Metalloberflächen treten jedoch drei Mechanismen auf, die eine räumliche Kopplung mit sich ziehen:

- Wärmeleitung unter nicht isothermen Bedingungen
- Kopplung durch Diffusion von Reaktanden im System
- Kopplung durch die Gasphase

Die *Wärme Kopplung* ist bei den hier zu diskutierenden Messungen vernachlässigbar. Die Experimente werden unter isothermen Bedingungen durchgeführt. Eine Veränderung der Proben temperatur durch die entstehende Reaktionswärme lässt sich im verwendeten Druckbereich ($\approx 10^{-4}$ mbar) vernachlässigen. Bei Hochdruckmessungen spielt dieser Kopplungsmechanismus jedoch eine deutliche Rolle [77–79].

Der Mechanismus der *Diffusionskopplung* stellt den wichtigsten Beitrag zur räumlichen Kopplung bei der CO-Oxidation auf Pt(110) dar. Deshalb spricht man bei dieser Reaktion von einem *Reaktions-Diffusions-System*. Diesem Verhalten wird durch die Einbeziehung eines Diffusionstermes in die Ratengleichung Rechnung getragen, wodurch aus den zuvor gewöhnlichen Differentialgleichungen (2.2) nun *partielle*, gekoppelte, nichtlineare Differentialgleichungen entstehen:

$$\frac{\partial x_i(r,t)}{\partial t} = f_i(x_i, p_i) + D_i \cdot \nabla^2 x_i, \quad (2.3)$$

wobei D_i die Diffusionskoeffizienten darstellen.

Während es sich bei der Diffusion um eine lokale Kopplung handelt, stellt die *Gasphasenkopplung* einen globalen Mechanismus dar. Durch Ablaufen der Reaktion kommt es zu geringen, lokalen Veränderungen in der Gasphase (z. B. erzeugt eine erhöhte CO-Adsorption eine Abnahme des lokalen CO-Partialdruckes über der betreffenden Probenstelle). Durch die großen Wegstrecken, die die Gasmoleküle und -atome im Vergleich zur Probenausdehnung zurücklegen ($\approx 300m/s \leftrightarrow 10cm$), glätten sich die entstehenden Gradienten in den Partialdruckverteilungen so schnell, daß Veränderungen in den lokalen Partialdrücken eine globale Einflußnahme nach sich zieht.

Diese Form der Kopplung tritt auch im Falle der CO-Oxidation auf, jedoch ist ihr Einfluß schwächer, als die Diffusionskopplung. Der Einfluß steigt auch hier mit höheren Drücken, da in diesem Fall auch der Reaktionsumsatz und damit die lokalen Partialdruckgradienten steigen. Für den Großteil der theoretischen Beschreibung der auftretenden Muster ist die Berücksichtigung dieses Kopplungsmechanismus jedoch nicht nötig. Die Ausnahme sind hier z. B. zeitliche Oszillationen, bei denen es durch die Gasphasenkopplung zu einer Synchronisation der Oberflächenelemente kommt [80, 81].

Die zeitliche Änderung der Adsorbatbedeckungen (Θ) läßt sich so wie folgt darstellen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Theta_{CO} &= f_{CO}^{ad}(\Theta_{CO}, p_{CO}, T) - f_{CO}^{des}(\Theta_{CO}, T) - r + D_{x,y} \cdot \nabla^2 \Theta_{CO}, \\ \frac{\partial}{\partial t} \Theta_O &= f_{O_2}^{ad}(\Theta_O, \Theta_{CO}, p_{O_2}, T) - f_{O_2}^{des}(\Theta_O, T) - r. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Sie wird durch die Adsorptionsrate (f^{ad}), die Desorptionsrate (f^{des}), die Reaktionsrate (r) und im Falle von CO durch die Diffusion bestimmt. In der O-Bedeckungsgleichung ist kein Diffusionsterm enthalten, da in dem auftretenden Temperaturbereich die Sauerstoffdiffusion vernachlässigbar ist. Die in Gleichung (2.4) aufgeführten Terme lassen sich folgendermaßen

ausdrücken:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\Theta_{CO} &= k_{CO}^{ad}(T)p_{CO}s_{CO} - k_{CO}^{des}(T)\Theta_{CO} - k^r(T)\Theta_{CO}\Theta_O + D_{x,y} \cdot \nabla^2\Theta_{CO}, \\ \frac{\partial}{\partial t}\Theta_O &= k_{O_2}^{ad}(T)p_{O_2}s_{O_2} - k_{O_2}^{des}(T)\Theta_{O_2} - k^r(T)\Theta_{CO}\Theta_O.\end{aligned}\quad (2.5)$$

Die Adsorptionsrate (f^{ad}) setzt sich aus dem Adsorptionskoeffizienten (k^{ad}), dem Partialdruck (p) und dem Haftkoeffizienten (s) zusammen. Die Desorptionsrate (f^{des}) wird durch die Desorptionskonstante (k^{des}) und die Bedeckung (Θ) bestimmt. Die Reaktionsrate (r) verhält sich zur CO- und O-Bedeckung, sowie zur Reaktionskonstante (k^r), proportional. Es gelten:

$$\begin{aligned}s_{CO} &= s_{CO}^0 \left(1 - \left(\frac{\Theta_{CO}}{\Theta_{CO}^s} \right)^q \right), \\ s_{O_2} &= s_{O_2}^0 \left(1 - \frac{\Theta_{CO}}{\Theta_{CO}^s} - \frac{\Theta_O}{\Theta_{O_2}^s} \right)^2, \\ k^{ad} &= \frac{z}{2} \frac{1}{\sqrt{2\pi mkT}}, \\ k^{r,des} &= v_{r,des} \exp^{-\frac{E_{r,des}}{RT}}.\end{aligned}\quad (2.6)$$

Der Haftkoeffizient (s) läßt sich durch den Anfangshaftkoeffizienten (s^0), die Bedeckung (Θ) und die Sättigungsbedeckung (Θ^s) ausdrücken. Der Haftkoeffizient (s) nimmt mit zunehmender Bedeckung ab und erreicht für $\Theta = \Theta^s$ sein Minimum. Die Precursor-Kinetik der CO-Adsorption wird durch die Variable q berücksichtigt. Ihr Wert beträgt für Pt(110) $q = 3$ [63]. Der asymmetrischen Inhibition wird durch die zusätzliche Θ_{CO} -Abhängigkeit des O_2 -Haftkoeffizienten Rechnung getragen. Da Sauerstoff zwei benachbarte Adsorptionsplätze benötigt, geht die Bedeckungsabhängigkeit quadratisch in den O_2 -Haftkoeffizienten ein. Die Adsorptionskonstante (k^{ad}) wird nach der kinetischen Gastheorie durch die Masse (m), die Temperatur (T) und die Anzahl der benachbarten Adsorptionsplätze (z) bestimmt. Die Reaktionskonstante (k^r) und die Desorptionskonstante (k^{des}) zeigen ein durch die Aktivierungsenergie (E) und die Temperatur (T) bestimmtes Exponentialverhalten, v bezeichnet hierbei den sog. Frequenzfaktor.

Wie im vorangegangenen Unterkapitel angesprochen, muß das System einen negativen Rückkopplungsmechanismus aufweisen, damit es zur Ausbildung raumzeitlicher Muster kommen kann. Dieser Mechanismus ist bei der CO-Oxidation durch die adsorbatabhängige Pt-Oberflächenstruktur gegeben, und wird mit Hilfe einer dritten Differentialgleichung in das Modell implementiert [82, 83]:

$$\frac{\partial}{\partial t} w = \begin{cases} -k^{rek} w & \Theta_{CO} \leq 0.2 \\ k^{rek} (\sum_{i=0}^3 r^i \Theta_{CO}^i - w) & 0.2 < \Theta_{CO} < 0.5 \\ k^{rek} (1 - w) & \Theta_{CO} \geq 0.5 \end{cases} \quad (2.7)$$

w und k_{rek} beschreiben den Anteil der (1x1)-Oberfläche und die Rate der Rekonstruktion. Die Strukturabhängigkeit der O₂-Adsorption wird durch einen veränderten O₂-Haftkoeffizienten (s_{O_2}) berücksichtigt:

$$s_{O_2} = s_{O_2}^{1x1} w + s_{O_2}^{1x2} (1 - w). \quad (2.8)$$

Das 3-Gleichungs-System, bestehend aus Gl. (2.5) und (2.7) (unter Berücksichtigung von 2.8), ist in der Lage, den überwiegenden Teil der nichtlinearen Kinetik der CO-Oxidation zu beschreiben [83,84]. In Ausnahmefällen zeigte sich, daß zusätzliche Terme nötig waren, um die auftretenden Effekte zu erklären. So ließen sich Reaktionsmuster stehender Wellen nur unter Berücksichtigung der schon erwähnten Gasphasenkopplung und einer *subsurface-O* Spezies reproduzieren [85].

Das beschriebene 3-Gleichungs-System läßt sich in ein 2-Gleichungs-System überführen - nützlich vor allem bei numerischen Simulationen. Da die CO- und die O-Bedeckung strikt miteinander gekoppelt sind (steigt eine Bedeckung, muß die andere zwangsläufig abnehmen), läßt sich eine der beiden Bedeckungsgleichungen adiabatisch eliminieren. Die genaue Durchführung wird hier nicht aufgeführt, sie ist in der Doktorarbeit von M. Bär [84] ausführlich beschrieben. Das Modell sieht in dimensionslosen Einheiten wie folgt aus:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} u &= -\frac{1}{\varepsilon} u(u-1) \left(u - \frac{w+b}{a} \right) + \nabla^2 u \\ \frac{\partial}{\partial t} w &= f(u) - w, \end{aligned} \quad (2.9)$$

wobei

$$f(u) = \begin{cases} 0 & u < 0.6 \\ 1 - 31.25(u - 0.4)(u - 1)^2 & 0.6 \leq u \leq 1 \\ 1 & u > 1. \end{cases}$$

Die erste Gleichung beschreibt die Bedeckung, die zweite den Strukturzustand der Pt-Oberfläche. Die Form von $f(u)$ wurde aus experimentellen Daten bezüglich des Zusammenhanges zwischen Oberflächenstruktur und CO-Bedeckung ermittelt [86]. Die Extremwerte von u (0 bzw. 1) entsprechen einer CO-Bedeckung von 0,95 ML bzw. 0,2 ML. Der Anteil der rekonstruierten Pt-Oberfläche wird durch die Größe w beschrieben. Die physikalischen Parameter p_{CO} , p_{O_2} und T sind in diesem Modell durch die Größen a , b und ε ersetzt wurden. Die

strukturabhängigen Größen und die zeitlichen Strukturkonversionsraten sind in ϵ enthalten. Die Größe a gibt an, ob sich das System in einem anregbaren ($a < 1$) oder bistabilen ($a > 1$) Zustand befindet (s. dazu Kap. 2.4.3). Diese Unterscheidung hängt maßgeblich von der CO-Desorption ab. Inwiefern die CO- oder die O-Bedeckung an der Oberfläche überwiegt, läßt sich anhand der Größe b beschreiben. Ihr Wert ist geringer für zunehmenden CO-Partialdruck und größer für zunehmende Temperatur (da CO im Gegensatz zu O verstärkt desorbiert).

2.4.3 Grundlagen nichtlinearer Dynamik

Nichtlineare Systeme können bezüglich des Verhaltens isolierter Elemente in verschiedene Klassen eingeteilt werden. Es kann zwischen Monostabilität, Bistabilität, Anregbarkeit und oszillatorischem Verhalten unterschieden werden. Durch Veränderungen in den Systemparametern kann sich auch das dynamische Verhalten eines nichtlinearen Systems ändern.

2.4.3.1 Monostabile Systeme

Ein System zeigt monostabiles Verhalten, wenn nur ein stationärer stabiler Zustand existiert. Die Reaktionsraten sind in diesem Zustand zeitlich konstant. Kommt es zu Störungen in den Parametern werden diese unmittelbar gedämpft, und der stationäre Zustand wird wieder eingenommen.

2.4.3.2 Bistabile Systeme

Bistabile Systeme bestehen aus Elementen, die zwei unterschiedliche stabile Zustände einnehmen können. Diese Zustände sind stabil bezüglich kleiner Störungen. Störungen, die jedoch einen kritischen Wert überschreiten, erzeugen Übergänge von einem stabilen Zustand in den anderen. Die Grundform eines Musters in bistabilen Systemen ist eine Triggerwelle. Sie stellt eine sich fortbewegende Front dar, die den Übergang zwischen den beiden stabilen Zuständen hervorruft.

2.4.3.3 Anregbare Systeme

Im Gegensatz zu einem bistabilen System kehrt ein Element eines anregbaren Systems nach einem Aktivitätsausbruch, hervorgerufen durch eine superkritische externe Störung, wieder in den Ausgangszustand zurück. Eine superkritische Störung kann beispielsweise durch Diffusion von benachbarten Elementen des Systems hervorgerufen werden. Dieser Fall resultiert in der Ausbreitung eines sich fortbewegenden Anregungspulses. Da ein anregbares System

nach Durchlaufen eines Anregungspulses in seinen Anfangszustand zurück geht, können aufeinanderfolgende Pulse beliebig häufig dieselbe Region durchlaufen. Dies ermöglicht eine Vielzahl von räumlichen Musterbildungen. Bricht z. B. eine sich fortbewegende Welle auf, kann sich das Ende bei weiterer Ausbreitung auch eindrehen. Dadurch bildet sich im weiteren zeitlichen Verlauf ein Spiralmuster aus (s. Abb. 2.13). Die Form und die Rotationsfrequenz einer stabil rotierenden Spirale ist dabei durch die Eigenschaften des anregbaren Systems gegeben. Spiralwellen können sich bei konstanten Systemparametern nur durch den Kontakt mit räumlichen Begrenzungen oder einer anderen Spiralwelle auflösen.

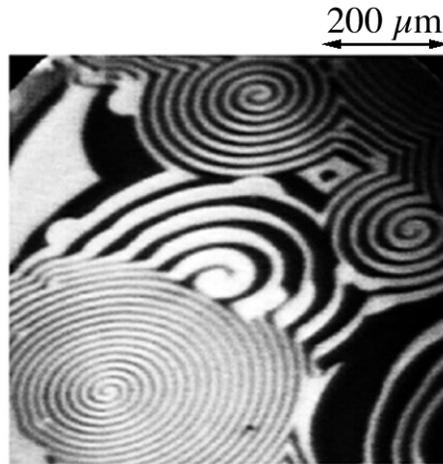


Abb. 2.13: PEEM-Abbildung von Spiralmustern bei der CO-Oxidation auf Pt(110). Die unterschiedlichen Rotationsfrequenzen der Spiralen werden durch die Größe von Inhomogenitäten (Oberflächendefekte) bestimmt, um die die Anregungswellen herumlaufen. Aus [87].

Bei einem anregbaren System unterscheidet man *Aktivatoren* und *Inhibitoren*. Erstere sind für das Auftreten bzw. die Ausbreitung von Anregungspulsen verantwortlich. Die Fronten solcher Anregungspulse stellen Anregungswellen (*ignition waves*) dar, während die Rückseite der Pulse Abregungswellen (*extinction waves*) bilden. Diese werden durch die Existenz des Inhibitors hervorgerufen. Er zwingt das System nach Durchlaufen eines Anregungspulses wieder in den Ausgangszustand.

Die allgemeine Form eines Anregungspulses ist in Abb. 2.14 für den Fall dargestellt, daß die charakteristische Zeit einer Veränderung der Inhibitorkonzentration (z. B. Diffusionsgeschwindigkeit) deutlich geringer als die des Aktivator ist. Die Front des Anregungspulses wird durch den sprunghaften Anstieg des Aktivators gebildet. Durch den Übergang des Systems in den angeregten Zustand beginnt sich die Konzentration des Inhibitors zu erhöhen. Durch das langsame Ansteigen der Inhibitorkonzentration verringert sich die Aktivatorkonzentration auch im angeregten Systemzustand in geringem Maße. Überschreitet die Inhi-

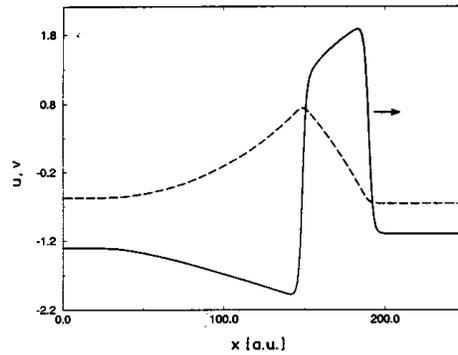


Abb. 2.14: Profile der Aktivator- (durchgezogene Linie) und Inhibitorverteilung (gestrichelte Linie) eines Anregungspulses.

bitorkonzentration einen kritischen Wert kommt es zur Abregung des Systems, bei der die Aktivatorkonzentration abrupt abfällt. Dadurch wird die Inhibitorproduktion ebenfalls gestoppt, und die Konzentration sinkt langsam ab. Nach einiger Zeit befindet sich das System wieder im Ausgangszustand, aus dem es erneut angeregt werden kann. Die Zeit, die das System benötigt, um neu angeregt werden zu können, wird *Refraktärzeit* genannt. Sie ist durch die Rückbildungsgeschwindigkeiten von Aktivator und Inhibitor gegeben, wird aber auch durch die Parameter des Systems substantiell beeinflusst. Aus der Existenz der Refraktärzeit resultiert ein Mindestabstand zwischen folgenden Anregungspulsen, der durch Variation der Reaktionsparametern verändert werden kann.

Die CO-Oxidation auf Pt(110) stellt solch ein *Aktivator-Inhibitor-System* dar. Der CO-Bedeckung wird dabei die Aktivatorrolle, der Oberflächenstruktur die Rolle des Inhibitors zugewiesen. Der Inhibitor (sprich: die (1x1)-Struktur) wird durch einen erhöhten Aktivatorgrad (CO-Bedeckung) hervorgerufen. Kommt es zu einer Abregung, fällt die CO-Bedeckung plötzlich ab, wodurch sich die Struktur der Pt-Oberfläche wieder umorientiert, und die Inhibitorkonzentration somit abnimmt. Wie für das obige Beispiel ist die Bildungsrate des Inhibitors deutlich kleiner, als die des Aktivators.

2.4.3.4 Oszillatorische Systeme

Oszillatorische Systeme bestehen aus einer großen Zahl selbstoszillierender Elemente, die schwach miteinander verbunden sind. Abhängig von den Eigenschaften des Systems können die Oszillationen der einzelnen Elemente entweder synchronisieren oder desynchronisieren. Auch in oszillierenden Systemen treten sich ausbreitende Wellen auf. Sie bewegen sich entlang konstanter Phasengradienten, wobei die Oszillationen benachbarter Elemente entlang des Gradienten mit konstanter Phasenverschiebung ausgeführt werden. Inhomogenitäten

im System - wie sie für chemische Systeme unvermeidlich sind - können Quellen für eine periodische Aussendung konzentrischer Wellen darstellen, z. B. kleine Regionen, in der die lokale Oszillationsfrequenz höher liegt als im restlichen System. Diese Form der Inhomogenitäten werden *pacemaker* genannt, da sie die Entstehungsfrequenz von Reaktionswellen vorgeben. Durch die Ausbreitung der Wellen über große Entfernungen kann solch ein Pacemaker homogene Oszillationen des Systems zum Zusammenbruch führen. Im Falle der CO-Oxidation auf Pt(110) ist die für oszillatorische Systeme notwendige schwache Kopplung zwischen den Elementen durch die schon angesprochene Gasphasenkopplung gegeben. Treten nun Pacemaker auf, nehmen die synchron oszillierenden Bereiche durch die Ausbreitung der Reaktionswellen immer weiter ab. Die Gasphasenkopplung kann dabei so klein werden, daß die homogenen, synchronen Oszillationen zusammenbrechen.

Im Gegensatz zu Pacemakern können Spiralmuster in oszillatorischen Systemen auch unabhängig von Inhomogenitäten existieren. Dabei sind die Eigenschaften freier Spiralen (z. B. Rotationsfrequenz) wieder durch die Eigenschaften und Parameter des Systems vorgegeben.

2.4.4 Nullklinendiagramme

Die verschiedenen Aspekte der Dynamik eines nichtlinearen Systems lassen sich mit Hilfe der Bifurkationsanalyse beschreiben [88]. Dabei werden aus den Differentialgleichungen, die das System beschreiben, Grenzmengen und ihre Stabilitäten bestimmt. Grenzmengen stellen die Zustände dar, die das System für $t \rightarrow \pm\infty$ annimmt.

Um qualitativ das dynamische Verhalten eines Systems zu beschreiben, läßt sich stattdessen auch eine Betrachtung der sogenannten *Nullklinen* (Null-Isoklinen) heranziehen. Für ein Zweivariablenmodell des Typs

$$\frac{du}{dt} = f(u, v, \vec{p}); \quad \frac{dv}{dt} = g(u, v, \vec{p}) \quad (2.10)$$

sind sie durch die Lage der Kurven $f(u, v, \vec{p}) = 0$ und $g(u, v, \vec{p}) = 0$ im u-v-Phasenraum definiert.

Abb. 2.15 zeigt beispielhaft zwei Nullklinen, ähnlich denen, die bei der CO-Oxidation auftreten. Die Schnittpunkte der beiden Nullklinen zeigen die stationären Zustände des Systems. Dabei ist $f(u, v) = 0$ s-förmig, $g(u, v) = 0$ eine monotone Funktion und die Dynamik von v deutlich langsamer als von u. Im Ruhezustand befindet sich das anregbare System im Kreuzungspunkt der Nullklinen (1). Eine kleine Auslenkung vom Ruhezustand wird schnell ausgedämpft (2). Durch eine größere Störung wird ein langer Ausbruch aus dem Ruhezustand induziert. Nach der Anregungsphase (3), in der die Aktivatorspezies u autokatalytisch produziert wird, bleibt das System eine Zeit im angeregten Zustand, und die Inhibitorkonzentration

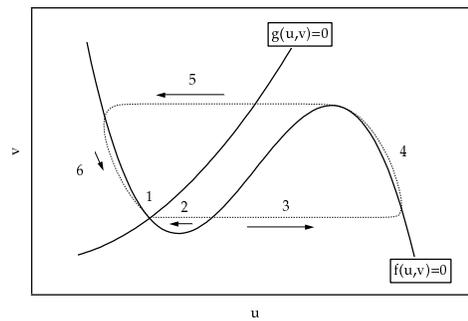


Abb. 2.15: Phasendiagramm eines anregbaren Mediums. Die durchgezogenen Kurven stellen die Nullklinen dar. Die punktierte Linie zeigt mögliche Trajektorien im Parameterraum (u,v) . Kleine Störungen (2) relaxieren sofort in den stabilen Zustand (1). Ist die Störung stark genug, wird eine lange Exkursion in der (u,v) -Ebene induziert, bevor der Ruhezustand wiederhergestellt ist (über 3,4,5,6 zurück nach 1).

steigt an (4). Nachdem die Anregungsphase (5) abgeschlossen ist, ist das Medium zunächst absolut refraktär (6) und gewinnt langsam die Anregbarkeit wieder, während es auf den Ruhezustand (1) zustrebt.

Abb. 2.16 zeigt nun Nullklinendiagramme für bistabile, anregbare und oszillatorische Zustände nach Modell (2.9). Alle Nullklinienberührungspunkte bzw. stationären Zustände, die auf dem mittleren Teilstück des S-Bogens liegen sind instabile Zustände. Zustände auf dem unteren oder oberen Bereich sind dagegen stabil. Im bistabilen Fall (a) lassen sich Übergänge zwischen zwei stabilen Zuständen (der Sauerstoff- oder der CO-bedeckten Oberfläche) beobachten. Für ein anregbares Medium ist nur ein stabiler Zustand nötig (b,c). Durch eine superkritische Störung kann die stabile Bedeckungslage verlassen werden, um einen Zustand der jeweils anderen Bedeckungsart einzunehmen (b: O-Bedeckung stabil; c: CO-Bedeckung stabil). Dieser Zustand ist aber nicht stabil, und das System geht wieder in den stabilen Ausgangszustand zurück. Im Falle der autonom oszillierenden Oberfläche ist kein stabiler Zustand zugänglich, und die Trajektorie im Phasenraum vollzieht einen geschlossenen Grenzzyklus um den instabilen Zustand (d).

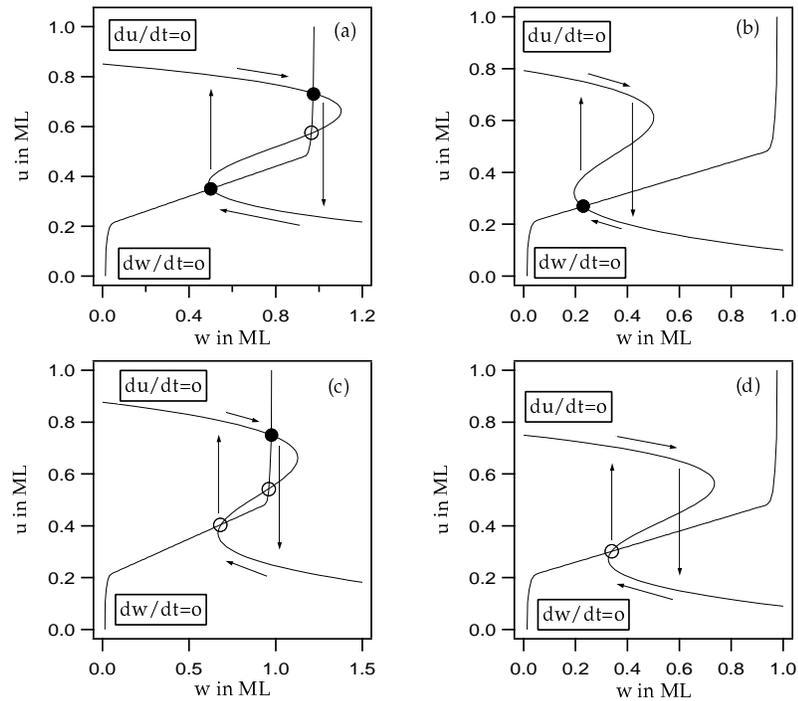


Abb. 2.16: Bild (a) zeigt schematisch die Nullklinenlage für den bistabilen Zustand. Stabile Zustände sind durch volle Kreise, instabile durch unausgefüllte Kreise gekennzeichnet. Die Pfeile symbolisieren das Richtungsfeld, in dem die Übergänge stattfinden. Der anregbare Zustand ist in (b) und (c) dargestellt. In Fall (b) wandern CO-Pulse über die O-bedeckte Oberfläche, in Fall (c) können O-Pulse auf der CO-bedeckten Fläche ausgelöst werden. Schneiden sich die Nullklinen derart, daß kein stabiler Zustand existiert, können autonome Oszillationen auftreten (d).

