

Kapitel 5

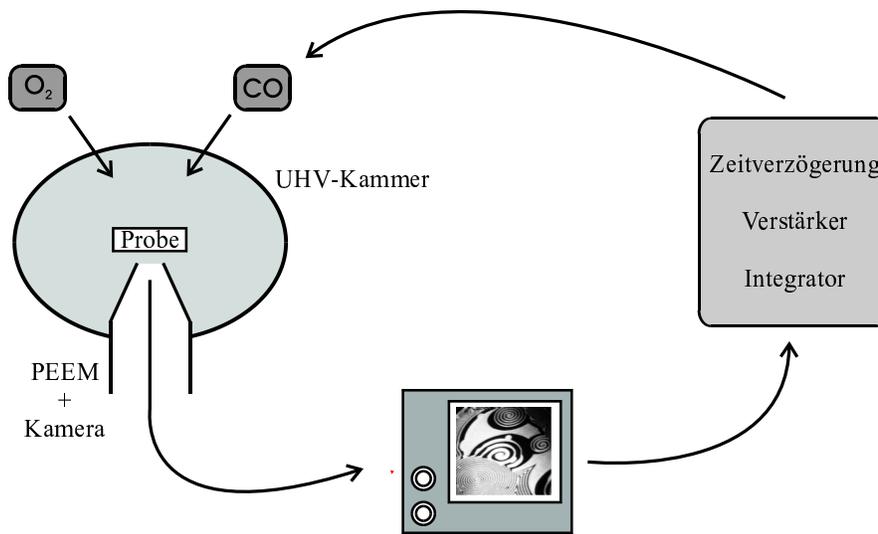
Einfluß globaler Rückkopplung auf die Musterbildung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit Messungen, bei denen die Reaktion des Systems auf eine globale Rückkopplung untersucht wurde. Die Fragestellung war, inwieweit die Musterbildung durch Einsatz einer Rückkopplungsschleife nicht nur beeinflussbar, sondern auch steuerbar ist. Diese Suche nach Möglichkeiten der Reaktionskontrolle ist von allgemeiner Bedeutung für Systeme mit nichtlinearer Dynamik. Grundvoraussetzung ist dabei die Kenntnis des dynamischen Verhaltens des Systems unter äußeren Einflüssen. Der einfachste Ansatz, dieses Verhalten in allgemein nichtlinearen Systemen zu untersuchen, liegt in der externen Steuerung eines Systemparameters [148–159]. Da das extern vorgegebene Steuerungssignal nicht vom Systemverhalten beeinflusst wird, ist es robust gegenüber Schwankungen oder Rauschen im System. Dieser Ansatz stellt aber nur eine von außen aufgeprägte, künstliche Form der Einflußnahme dar. Eine direktere Möglichkeit, das dynamische Verhalten eines Systems zu beeinflussen, ist die Verwendung einer Rückkopplungsschleife. Dabei wird ein reaktionsspezifisches Signal dazu verwendet, einen Reaktionsparameter zu steuern. So reagiert das System auf seinen eigenen momentanen dynamischen Zustand [150, 160–168]. Diese Systembeeinflussung stellt eine Form der räumlichen Kopplung dar, die nichtlineare Systeme in verschiedenem Maße selbst besitzen (s. Kap. 2.4.2). Durch den Einsatz einer Rückkopplungsschleife läßt sich von außen die Stärke der Kopplung variieren. Da nun ein neuer Parameter zur Verfügung steht, kann es zusätzlich zur Beeinflussung des Systems auch zur Ausbildung neuer Systemzustände kommen. Neben der Stärke der Kopplung ist auch die Geschwindigkeit, mit der die (Rück-)Kopplung die Signale weiterleitet, von Bedeutung. Dies ist unabhängig davon, ob das System eine intrinsische Kopplung besitzt [169–174] oder durch eine Rückkopplungsschleife beeinflusst wird [175–179].

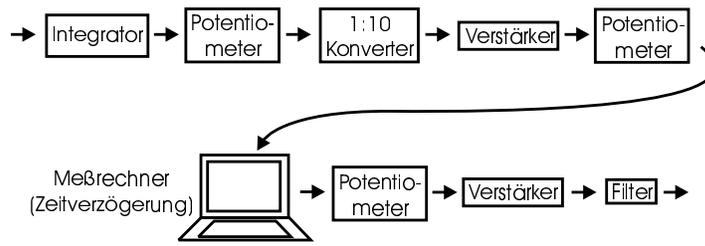
Im Verlaufe dieser Doktorarbeit wurde damit begonnen, Untersuchungen zum Einfluß einer Rückkopplung auch an der CO-Oxidation durchzuführen. Dieses System stellt aus mehreren Gründen ein vielversprechendes und interessantes Modellsystem dar: Erstens zeigen die Untersuchungen der CO-Oxidation, daß schon die bestehende, intrinsische Gasphasenkopplung das Systemverhalten maßgeblich bestimmen kann [81, 148, 180–184]. Dementsprechend ist zu erwarten, daß das System durch eine Rückkopplungsschleife mit variabler Kopplungsstärke beeinflussbar ist. Zweitens ist das intrinsische dynamische Verhalten des Systems gut bekannt. Darüberhinaus ist es möglich, durch das bereits existierende theoretische Reaktionsmodell, die auftretenden Effekte auch durch Rechnungen zu simulieren. Drittens ist es experimentell sehr einfach, eine globale Rückkopplungsschleife über die Gasphase zu implementieren. In den durchgeführten Messungen wurde die integrierte Helligkeit der PEEM-Bilder als reaktionsspezifische Regelgröße zur Steuerung des CO-Gaseinlasses verwendet. Der über den gesamten Bildausschnitt integrierte Helligkeitswert spiegelt die globalen Bedeckungsverhältnisse und damit direkt den Reaktionszustand des Systems wieder. Gemäß einer negativen Rückkopplung wird bei hohem Helligkeitswert (also einer hohen CO-Bedeckung) der CO-Gaseinlaß reduziert, bei niedriger Helligkeit erhöht. Die Kopplungsstärke läßt sich variabel einstellen und zusätzlich in der Zeit verzögern. So stehen zwei voneinander unabhängige Parameter der Rückkopplung zur Verfügung. Abb. 5.1 zeigt ein Schema der Rückkopplungsschleife und der dabei eingesetzten elektronischen Schaltung.

Die Schaltung besteht aus einer Reihenschaltung von einfachen elektronischen Elementen, die jeweils Spannungen bis zu ± 10 V bearbeiten können. Zu Beginn wird die Helligkeit des PEEM-Bildes durch einen Integrator in eine zur Helligkeit proportionale Spannung umgewandelt. Um die spätere negative Rückkopplung zu gewährleisten, wird dabei das Vorzeichen geändert und anschließend das Signal wieder in den positiven Bereich verschoben. Mit dem ersten Potentiometer wird die Spannung so weit reduziert, daß ihr Wert für einen Systemzustand mit konstanter Helligkeit bei Null liegt. Dadurch wird vermieden, daß nicht bei der Einstellung der Kopplungsstärke der Durchschnittswert des Signals ebenfalls verstärkt wird. Um eine vernünftige experimentelle Schrittweite bei der Kopplungsverstärkung zu besitzen, durchläuft die Spannung vor dem ersten Verstärker noch einen 1:10-Konverter, der bei Bedarf ausgetauscht werden kann. Mit Hilfe des Verstärkers wird die Rückkopplungsstärke eingestellt. Sie läßt sich unter den normalen Einstellungen zwischen etwa 6- und 400-prozentiger Signalkopplung variieren.

Im Anschluß an die Signalverstärkung wird das Spannungssignal wieder auf seinen ursprünglichen Durchschnittswert angehoben. Im folgenden Meßrechner wird das Signal aufgezeichnet und kann vor der Weiterleitung zeitlich verzögert werden. Die Verzögerung läßt sich zwischen null und zehn Sekunden einstellen, die minimale Schrittweite betrug bei den durch-



(a) Schema der Rückkopplungsschleife



(b) elektronische Verarbeitung des Steuerungssignals

Abb. 5.1: (a) Schema der Rückkopplungsschleife. Das mit der Videokamera aufgenommene PEEM-Bild wird integriert, und das daraus resultierende Signal nach einer Verstärkung und einer zeitlichen Verzögerung als Steuerungssignal für den CO-Gaseinlaß verwendet. (b) Schematische Darstellung der Anordnung der elektronischen Elemente, die für die Signalverarbeitung eingesetzt werden (s. Text).

geführten Messungen 50 ms. Das System zeigt jedoch auch bei keiner, am Meßrechner eingestellten, Zeitverzögerung eine endliche intrinsische Verzögerung. Hervorgerufen wird sie durch die Pumpraten in der UHV-Kammer. Auch bei instantanen Veränderungen des CO-Gaseinlasses vergeht eine endliche Zeit, bis die Gasatmosphäre diese Veränderungen widerspiegelt. Bei den durchgeführten Messungen betrug diese systemeigene Verzögerung im allgemeinen 450 ms. Parallel zur Signalverarbeitung zeichnet der Meßrechner den Verlauf der PEEM-Helligkeit, das Steuerungssignal für das CO-Ventil und den CO-Partialdruck in der UHV-Kammer (gemessen mit einem Quadrupol-Massenspektrometer) auf.

Um die ganze Bandbreite der möglichen auftretenden Signale im Rechner weiterverarbeiten zu können, wurden diese am Rechnereingang um einen konstanten Faktor reduziert. Nach-

dem das Signal im Meßrechner verarbeitet ist, durchläuft es erneut ein Potentiometer und einen Verstärker. Diese konstant eingestellten elektronischen Elemente stellen die ursprünglichen Signalwerte wieder her. Bevor das Signal nun die Steuerung des CO-Ventils erreicht, durchläuft es einen Tiefpaßfilter, der die Signalqualität verbessert.

Um bei den Rückkopplungsmessungen den systemeigenen Einfluß der Gasphasenkopplung zu verringern, wurden die Pt(110)-Kristalle erneut teilweise mit Ti bedampft, wodurch die aktive Oberfläche reduziert wurde. Im Verlaufe der Messungen wurden zwei Pt(110)-Kristalle eingesetzt, bei denen unterschiedlich große Flächen bedampft waren. Der anfänglich verwendete Kristall wies einen 20-prozentigen Ti-Bedeckungsgrad auf. Die an ihm durchgeführten Messungen dienten vor allem der Frage, *ob* sich die Reaktion durch die installierte Rückkopplungsschleife beeinflussen läßt. Es wurde hier nur die Kopplungsstärke, nicht jedoch die Zeitverzögerung, variiert. Nachdem die Messungen eine deutliche Systemreaktion auf die Rückkopplung zeigten, wurde für die weiteren Untersuchungen ein Kristall eingesetzt, der zu 80 % mit Ti bedeckt war. Dadurch sollte die intrinsische Gasphasenkopplung noch schwächer ausfallen und das System empfindlicher auf die Rückkopplung reagieren. Bei diesen Messungen wurde sowohl die Kopplungsstärke als auch die Zeitverzögerung variiert. Neben dem unterschiedlichen Ti-Bedeckungsgrad unterschieden sich die Messungen an den beiden Kristallen vor allem durch den Ausgangszustand des Systems. Während für vergleichbare Reaktionsparameter der erste Kristall turbulentes Verhalten zeigte, lag der zweite Kristall ohne Rückkopplung in einem regulär oszillatorischen Zustand vor. Die Resultate der jeweiligen Messungen werden in den folgenden zwei Unterkapiteln getrennt behandelt.

Im Verlaufe der Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse teilweise mit theoretischen Simulationen verglichen. Diese wurden in der Arbeitsgruppe von A. Mikhailov von Matthias Bertram anhand des 3-Variablen-Modells (s. Kap. 2.4.2) durchgeführt. Um die Rückkopplung mit einzubeziehen, wurde der Ausdruck für den CO-Partialdruck wie folgt abgeändert:

$$p_{CO}(t) = p_0 - \mu \{ \bar{u}(t - \tau) - u_{ref} \}. \quad (5.1)$$

Der mittlere CO-Partialdruck ist durch p_0 gegeben. Dies ist der Partialdruck, den das System für einen bestimmten Ausgangszustand ohne jegliche Rückkopplung aufweist. Der anschließende Subtrahend stellt den Einfluß der Rückkopplung dar. Um die Simulationen nicht unnötig kompliziert zu gestalten, ist das Steuerungssignal der Rückkopplung nicht durch die PEEM-Helligkeit, sondern durch die mittlere CO-Bedeckung angesetzt. Die globale Charakteristik der Rückkopplung und auch die Abhängigkeit von der Oberflächenbedeckung ist somit gegeben, die Berechnung der PEEM-Helligkeit als nichtlineare Funktion von CO- und O-Bedeckungen wird jedoch vermieden. Die zeitlichen Veränderungen im CO-Partialdruck

sind vor allem durch die Differenz zwischen der CO-Bedeckung (u_{ref}), die das System ohne Rückkopplung zeigt, und dem räumlich gemittelten CO-Druck (\bar{u}) zum Zeitpunkt ($t - \tau$) gegeben. Die Größe τ gibt dabei die Zeitverzögerung an, der Vorfaktor μ die Kopplungsstärke. Für $\tau = 0$ wirkt die CO-Bedeckung instantan auf das System, für $\mu = 0$ wirkt keine Rückkopplung. In den Simulationen wurde die intrinsische Gasphasenkopplung nicht mit einbezogen. Gegenüber den verwendeten Rückkopplungsstärken ließ sich dieser Einfluß vernachlässigen.

5.1 Turbulenter Ausgangszustand

Die in diesem Kapitel diskutierten Messungen wurden alle aus einem turbulenten Anfangszustand gestartet. Das System befand sich im oszillatorischen Zustand, jedoch waren weder homogene Oszillationen noch Musterbildungen stabil. Stattdessen kam es immer wieder zu anfänglicher Spiralausbildung, die aber nach kurzer Zeit instabil wurde und sich nicht weiterentwickelte. Auf der Oberfläche breiteten sich zwar Reaktionsfronten aus, sie waren aber nicht gleichmäßig oder vorhersagbar, sondern stellten Spiralbruchstücke dar. Die Rückkopplungsuntersuchungen konzentrierten sich dabei auf die Frage, ob das System in einen stabilen, vorhersagbaren Zustand gebracht werden kann [185]. Als Parameter wurde bei diesen Messungen nur die Kopplungsstärke variiert.

Bei sehr niedrigen Werten der Rückkopplungsstärke μ ist die Systembeeinflussung noch nicht groß genug, um einen sichtbaren Effekt hervorzurufen. Das System bleibt in seinem Zustand turbulenter Spiralausbildung. Bei Zunahme von μ wird die Rückkopplung immer effizienter und die Spiralturbulenz wird allmählich unterdrückt. Ist die Kopplungsstärke groß genug, kommt es zu einer Synchronisation der Oberflächenelemente. Dadurch bildet das System homogene Oszillationen aus (s. Abb. 5.2). Im Gegensatz zum turbulenten Ausgangszustand sind die homogenen Oszillationen räumlich völlig isotrop und zusätzlich zeitlich streng periodisch. Durch die Rückkopplung nimmt das System einen wohlgeordneten Zustand ein.

Abhängig von den Reaktions- und Rückkopplungsparametern geht das System bei der Unterdrückung der Spiralturbulenz nicht in homogene Oszillationen über. Stattdessen ist es für mittlere Werte von μ möglich, daß sich bezüglich räumlicher und zeitlicher Ordnung stabile Zwischenzustände ausbilden. Sie weisen alle zeitlich periodische Helligkeitsoszillationen auf, sind aber nicht räumlich homogen. In verschiedenem Maße kommt es zur Ausbildung geordneter Reaktionsmuster, die *nicht* im ungestörten System existieren. Ein typischer Zustand ist z. B. die periodische Turbulenz (*intermittent turbulence*), dargestellt in Abb. 5.3. Bei ihr bilden sich auf einer homogen O-bedeckten Oberfläche (a) zuerst an zufälligen Stellen CO-Inseln, die sich zu Beginn ungestört ausbreiten (b). Nach kurzer Zeit bilden sich jedoch in den Zentren der CO-Inseln O-Bereiche, die ebenfalls anwachsen (c). Unter den gegebenen Reaktionsparametern ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit von O-Fronten gegenüber CO-Fronten

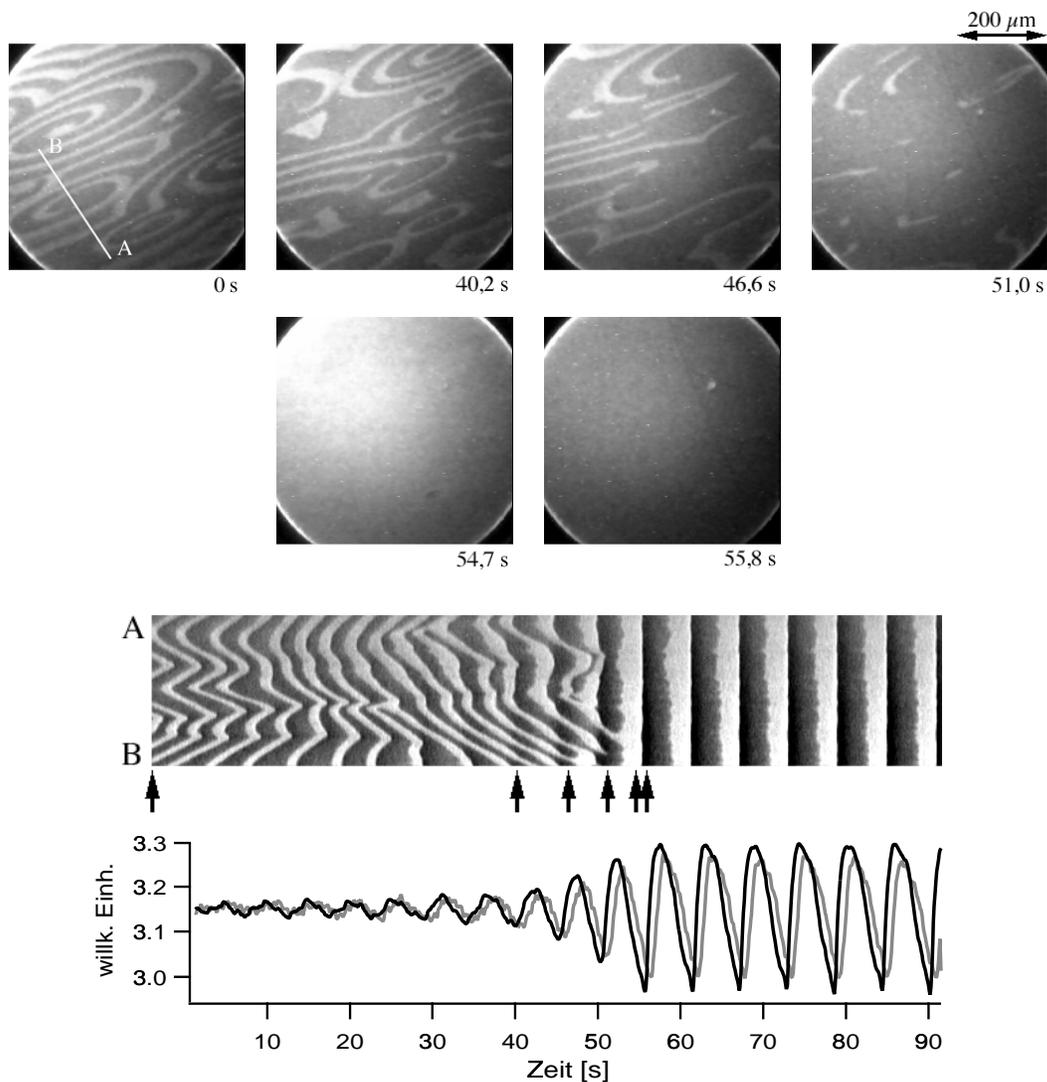


Abb. 5.2: Beispiel für den Übergang von einem turbulenten Reaktionszustand in homogene Oszillationen durch den Einfluß der Rückkopplung ($p_{\text{CO}} = 3,2 \times 10^{-5}$ mbar; $p_{\text{O}_2} = 1,0 \times 10^{-4}$ mbar; $T = 498$ K; $\mu = 0,8 \times 10^{-5}$ mbar; $\tau = 0,65$ s). Die oberen fünf PEEM-Einzelbilder zeigen exemplarisch den Übergang, der darunter auch anhand eines x-t-Diagrammes dargestellt ist. Ganz unten ist der Verlauf der integrierten PEEM-Helligkeit (schwarze Linie) und des CO-Partialdruckes (graue Linie) abgebildet. Das x-t-Diagramm zeigt die zeitliche Entwicklung der PEEM-Helligkeiten entlang der Linie AB, die im ersten PEEM-Bild eingezeichnet ist. Die Pfeile markieren die Positionen der Einzelbilder. Die Zeitskala des x-t-Diagrammes stimmt mit der des unteren Diagrammes überein.

jedoch höher, so daß die CO-Inseln allmählich ausgelöscht werden (d). Danach befindet sich das System wieder im homogen O-bedeckten Zustand und der Zyklus beginnt erneut (e). Die zeitliche Entwicklung dieses Zustandes ist auch in Abb. 5.3 als x-t-Diagramm dargestellt. Die Ausbreitung der CO-Inseln erscheint dabei als Dreiecksstruktur, die durch die nachträgliche Entstehung der O-Inseln die Form von Pfeilspitzen annimmt.

Das periodische Ausbilden der CO-Inseln besitzt Fortpflanzungscharakteristik. Im Verlaufe neuer Zyklen entstehen die CO-Inseln an den Stellen, an denen im vorangegangenen Zyklus die letzten CO-Bereiche ausgelöscht wurden. So lassen sich im x-t-Diagramm Geraden bilden, die die sich fortpflanzende Inselentstehung zeigt. Die Anzahl der entstehenden CO-Inseln ist nicht konstant, sondern ändert sich kaskadenartig über mehrere Zyklen. Zu Beginn bilden sich nur sehr wenige CO-Inseln, die bei den folgenden Zyklen immer zahlreicher werden. Liegen sehr viele CO-Inseln vor, kommt es zu einer plötzlichen, massiven Auslöschung, bei der nur wenige CO-Inseln zurückbleiben.

Die fast vollständige Auslöschung aller CO-Inselkeime ist möglicherweise auf die Substratstrukturen am äußeren Rand der ausgelöschten CO-Inseln zurückzuführen. Im normalen Falle bildet sich eine CO-Insel auf einer (1×2) -Struktur, da diese Fläche zuvor O-bedeckt war. Während der Ausbreitung der CO-Insel kommt es auf dem Pt zur Umstrukturierung in die (1×1) -Anordnung. Durch die nun höhere O-Adsorptionswahrscheinlichkeit entsteht innerhalb der CO-Insel eine O-Insel, die sich mit höherer Geschwindigkeit solange ausbreitet, bis die CO-Insel ausgelöscht ist. Am äußeren Rand des CO-Bereiches besteht vor der Auslöschung eine Domänengrenze zwischen einem (1×1) -Platinbereich, der noch CO-bedeckt ist, und einem (1×2) -Bereich, der von der CO-Insel nicht mehr erreicht wird. Der überwiegende Teil der Pt-Oberfläche, die durch die CO-Insel bedeckt war, wird im Verlaufe des homogen O-bedeckten Zustandes erneut die (1×2) -Struktur ausbilden. An den Inselrandbezirken kann es jedoch zu verstärkter Bildung von strukturellen Defekten wie z. B. Domänengrenzen kommen, da die sich umbildenden Oberflächenbereiche an Gebiete grenzen, die keine Veränderungen der Oberflächenstruktur erfahren. Domänengrenzen und unvollständig ausgebildete (1×2) -Strukturen würden eine CO-Nukleation begünstigen und so zu einer Entstehung von CO-Inseln an Stellen führen, an denen die vorangegangenen CO-Bereiche ausgelöscht wurden.

Wenn die Oberfläche eine Vielzahl an entstehenden CO-Inseln aufweist, besteht eine große Wahrscheinlichkeit, daß einige dieser CO-Inseln vor ihrer Auslöschung zusammentreffen. In diesem Fall bildet sich ein zusammenhängender Pt-Bereich mit (1×1) -Struktur, der anschließend von zwei aufeinander zulaufenden O-Inseln bedeckt wird. Bei der daran anschließenden Umwandlung der Pt-Oberfläche in die (1×2) -Struktur sollten sich nicht zwangsläufig Domänengrenzen an den Berührungspunkten der CO-Inseln bilden. Dementsprechend käme

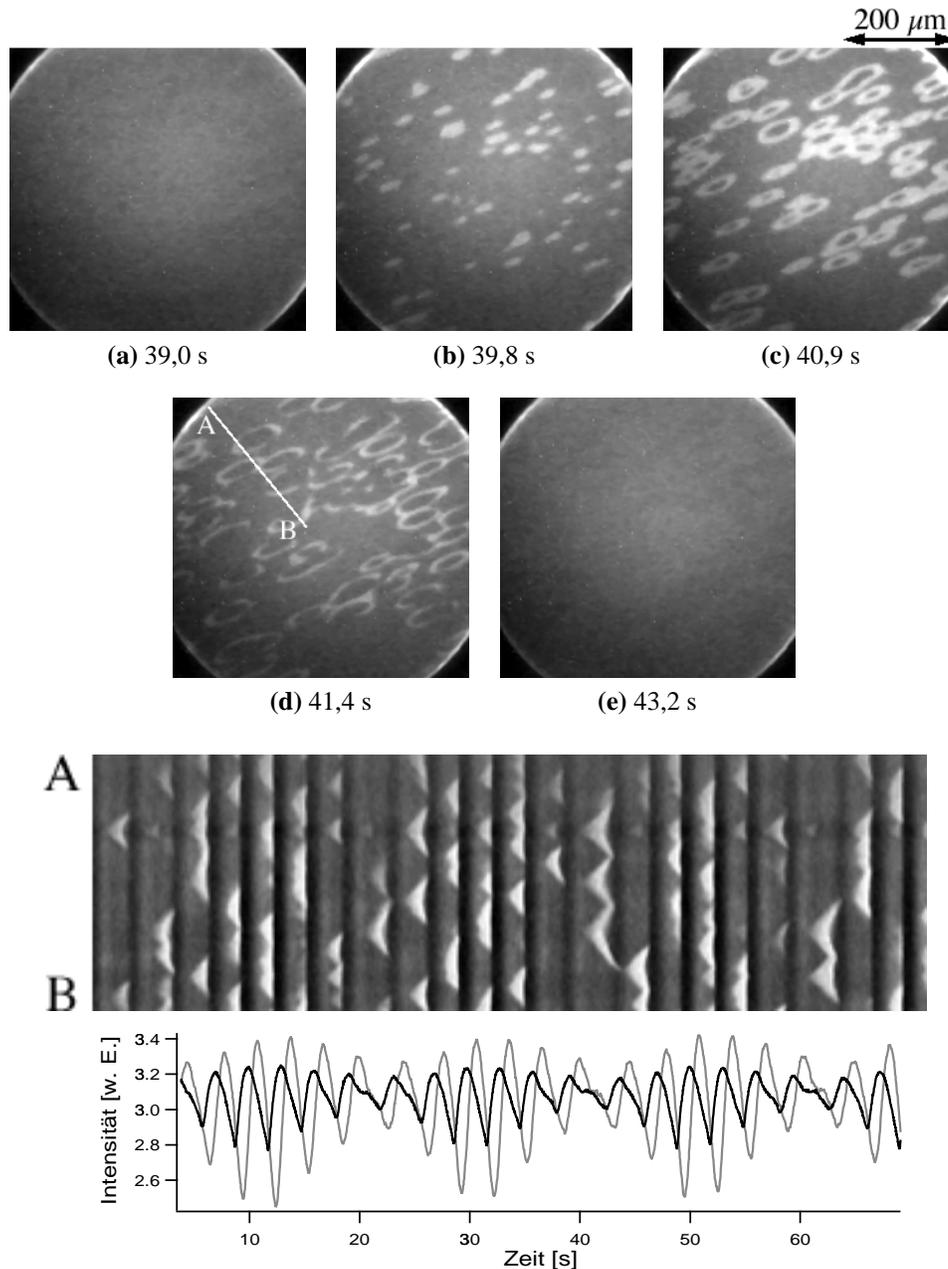


Abb. 5.3: Beispiel der periodischen Turbulenz ($p_{\text{CO}} = 3,15 \times 10^{-5} \text{ mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mbar}$; $T = 495 \text{ K}$; $\mu = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$; $\tau = 0,65 \text{ s}$). Die oberen PEEM-Einzelbilder zeigen eine Periode der auftretenden Helligkeitsschwankungen. Darunter ist ein x-t-Diagramm der gesamten Sequenz abgebildet (bezogen auf die Strecke AB, die im vierten PEEM-Bild eingezeichnet ist). Unten ist der Verlauf der integrierten PEEM-Helligkeit (schwarze Linie) und des CO-Druckes (graue Linie) gezeigt. Die Zeitskala stimmt mit der des x-t-Diagrammes überein.

es im nächsten Oszillationszyklus nicht zur einer erhöhten Nukleationswahrscheinlichkeit. CO-Inseln entstünden nur an permanenten Oberflächendefekten oder unspezifischen Orten, die Unregelmäßigkeiten in der O-Bedeckung aufweisen. Aufgrund einer deutlich geringeren Zahl an daraufhin entstehenden CO-Inseln, könnten diese sich ohne Berührung ausbreiten, so daß ihre Anzahl in den folgenden Oszillationszyklen anstiege. Im x-t-Diagramm ist eine gehäufte Unterbrechung der Fortpflanzung, bei Berührung zweier CO-Inseln (CO-Pfeilspitzen), deutlich zu sehen.

Mit der Ausbildung der CO-Kaskaden ist auch eine Variation in den Zyklusperioden verbunden. Je höher die Zahl der sich bildenden CO-Inseln ist, um so kürzer ist die Dauer, bis das System wieder den homogenen O-bedeckten Zustand eingenommen hat. Dieses Verhalten ist zum einen auf eine erhöhte Anzahl an CO-Inseln und zum anderen auf die verstärkte Rückkopplung zurückzuführen. Bei einer großen Anzahl an CO-Inseln wird die Zeitdauer bis zu ihrer Auslöschung nicht allein durch die schnellere Entstehung der O-Inseln, sondern auch durch das Aufeinandertreffen bei der Ausbreitung der CO-Inseln begrenzt. Zusätzlich wird die Zyklusdauer durch das Rückkopplungssignal verkürzt. Durch die erhöhte Bildung von CO-Inseln ist auch die Zunahme der PEEM-Helligkeit höher. Dadurch erniedrigt sich der CO-Partialdruck stärker, so daß das System schneller in den O-bedeckten Zustand getrieben wird. Dieses Verhalten läßt sich im unteren Diagramm der Abb. 5.3 deutlich erkennen. Die Variationen in p_{CO}^1 , der fest mit dem Verlauf der PEEM-Helligkeit korreliert, sind zu Zeiten hoher CO-Aktivität deutlich stärker.

Abb. 5.4 zeigt einen weiteren oszillierenden und musterbildenden Zustand. Die Pt-Oberfläche ist in zwei getrennte Bereiche aufgeteilt, deren Elemente jeweils in Phase oszillieren. Diese Bereiche - sogenannte *Cluster* - führen Oszillationen aus, in deren Verlauf sich Zyklen hoher und niedriger Amplitude abwechseln. Die Clusterbereiche führen bezüglich der Extrema synchrone Oszillationen aus, d. h. Oszillationsmaxima und -minima werden gleichzeitig durchlaufen. Die Clusteroszillationen sind jedoch um eine halbe Periode gegeneinander verschoben, so daß die Zyklen hoher und niedriger Amplitude gegenphasig durchlaufen werden. Durch das gleichzeitige Erreichen der Extrema bildet sich auch ein globale Oszillation der PEEM-Helligkeit aus. Die Übergänge zwischen dem nahezu vollständig O-bedeckten und den kontrastreichen Zuständen hoher CO-Bedeckung verlaufen nicht durch die Ausbreitung von Reaktionsfronten, sondern treten instantan auf. Die Oberfläche "springt" förmlich zwischen diesen Zuständen hin und her, wobei sich die Helligkeit der Clusterbereiche bei jedem Zyklus umkehrt. Zuvor helle Cluster sind anschließend dunkel und umgekehrt.

¹Bei der Integration der PEEM-Helligkeit kommt es gleichzeitig zu einer Umkehr des Vorzeichens und einer anschließenden Verschiebung in den positiven Bereich. Dadurch weist der Verlauf der integrierten PEEM-Helligkeit immer dann ein Maximum auf, wenn die Oberfläche besonders dunkel ist. (Dies gilt, soweit nicht vermerkt, für alle Abbildungen in diesem Kapitel.)

Ähnliche Clustermuster wurden auch bei Untersuchungen der BZ-Reaktion unter externer Steuerung und Rückkopplung [157, 166, 167] und in Netzwerken gekoppelter Neuronen [186–189] gefunden. In diesen Fällen handelte es sich jedoch um einfach periodische Cluster. Bei ihnen traten die Oszillationen nur zwischen den beiden Zuständen auf, in denen das System unterschiedliche Helligkeiten für die Clusterbereiche zeigt. Ein Übergang durch einen homogenen Zustand tritt in diesen Fällen nicht auf. Eine Untersuchung des Verhaltens dieser Clustermuster bzgl. der Abhängigkeit von Kopplungsstärke und Zeitverzögerung wird ausführlich in Kap. 5.2.2 diskutiert.

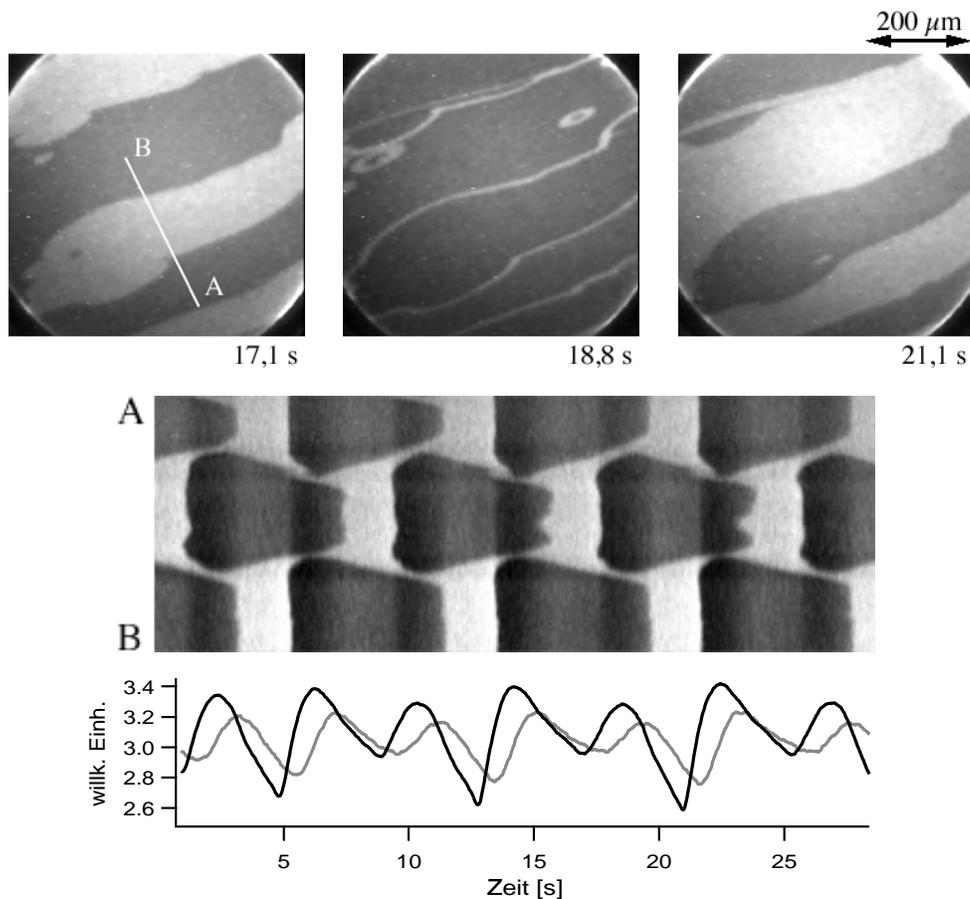


Abb. 5.4: Beispiel für Clustermuster ($p_{\text{CO}} = 3,1 \times 10^{-5} \text{ mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mbar}$; $T = 500 \text{ K}$; $\mu = 0,6 \times 10^{-5} \text{ mbar}$; $\tau = 0,65 \text{ s}$). In der oberen Reihe ist das phasenverschobene Oszillieren der beiden Clusterzustände exemplarisch anhand von PEEM-Einzelbildern gezeigt. Die Abbildung in der Mitte stellt das x-t-Diagramm entlang Linie AB (im linken PEEM-Bild gezeigt) dar, das untere Diagramm zeigt den Verlauf der integrierten PEEM-Helligkeit (schwarze Linie) und des CO-Druckes (graue Linie). Die Zeitskala des x-t-Diagrammes entspricht den Angaben des unteren Diagrammes.

Abb. 5.5 zeigt *periodische Streifenmuster*, bei denen das System zwischen homogenen O- und CO-Bedeckungen oszilliert, und es trotzdem zur Musterbildung kommt. Im Verlaufe des Überganges zwischen den homogenen Bedeckungswerten kommt es zur kurzzeitigen Ausbildung von Streifenstrukturen. Deren Position ändert sich mit jeder Oszillationsperiode, ähnlich Mustern stehender Wellen. Helle Streifen entstehen jeweils an den Stellen, an denen sich im vorangegangenen Zyklus eine dunkler Streifen befand. Die Streifenmuster versuchen sich dabei ausschließlich in Richtung der langsamen Diffusion auszubilden.

Die Zeitdauer, in der das Muster sichtbar ist, hängt stark von der Richtung des Bedeckungswechsels ab. Der Übergang von einer O- zu einer CO-bedeckten Oberfläche vollzieht sich viel langsamer als der umgekehrte Fall. Dementsprechend treten auch die Wellenmuster bei diesem Übergang deutlicher auf. In den Signalen der globalen PEEM-Helligkeit und des CO-Partialdrucks äußert sich der Unterschied in den Übergangsdauern in stark anharmonischen Oszillationen. Im Gegensatz zu periodischer Turbulenz und Clustermustern wurden Streifenmuster auch im ungestörten System beobachtet [85, 136]. Allerdings kam es in diesen Fällen zu einer einfachen Oszillation stehender Wellen. Die Wellenmuster waren durchgängig sichtbar, da das System keine Oszillationen zwischen homogen bedeckten CO- bzw. O-Zuständen ausführte.

Bei der Verringerung der Kopplungsstärke aus einem Zustand periodischer Streifenbildung entwickelt sich eine *turbulente periodische Blasenbildung* aus (s. Abb. 5.6). Der zeitliche Verlauf dieses Zustandes ist vergleichbar mit der periodischen Streifenbildung. Das System oszilliert zwischen homogen bedeckten Extremalzuständen, im Verlaufe der Übergänge kommt es hier jedoch zur Inselbildung. Die rapide Ausbreitung der Inseln - ähnlich einer Blasenbildung - führt zum Übergang in die homogen bedeckten Zustände.

Im Gegensatz zu den Streifenstrukturen, bei denen die Positionen der Streifenmuster vorhersehbar sind, treten die Inselnukleationen zufällig auf. In diesem Punkt ähnelt die periodische Blasenbildung dem Verlauf der periodischen Turbulenz; die Form und Ausrichtung der entstehenden Blasen ist ebenso unregelmäßig. Die Ausbreitung verläuft gemäß den Diffusionsgeschwindigkeiten schneller in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die anfängliche Nukleation läßt jedoch auch Inseln entstehen, die stärker in $[001]$ -Richtung ausgerichtet sind. Bei diesem Nukleationsverhalten ist die lokal synchronisierende Wirkung der Rückkopplung nicht hoch genug, um die entstehenden Blasen in ausgedehnte Streifen zu überführen.

In Abb. 5.6 ist nicht nur der Zustand der periodischen Blasenbildung, sondern anhand des x-t-Diagrammes auch der Übergang von Streifen- zu Blasenmustern dargestellt. Um den qualitativen Unterschied der beiden Strukturen besser sichtbar werden zu lassen, wurde das x-t-Diagramm entlang einer Linie gebildet, die genau in Richtung der Streifen ($[1\bar{1}0]$) gewählt wurde. Dadurch erscheinen die Streifenstrukturen ähnlich homogenen Oszillationen,

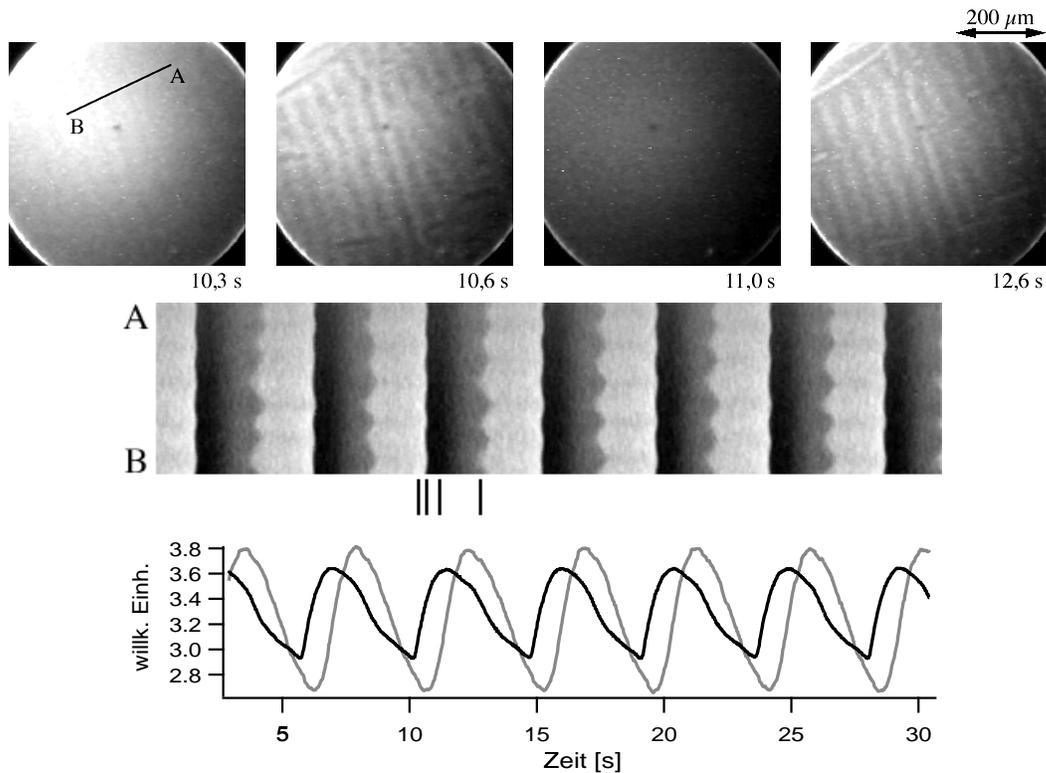


Abb. 5.5: Beispiel für periodische Streifenstrukturen ($p_{\text{CO}} = 3,3 \times 10^{-5}$ mbar; $p_{\text{O}_2} = 1,0 \times 10^{-4}$ mbar; $T = 505$ K; $\mu = 1,6 \times 10^{-5}$ mbar; $\tau = 0,65$ s). In der oberen Reihe ist eine Oszillationsperiode anhand von PEEM-Einzelbildern gezeigt. Das darunterliegende x-t-Diagramm zeigt die zeitliche Entwicklung der Helligkeiten entlang der Linie AB. Die Streifen unterhalb des Diagrammes zeigen die Positionen der Einzelbilder an. Unten ist das Verhalten der integrierten PEEM-Helligkeit (schwarz) und des CO-Druckes (grau) dargestellt. Die Zeitskala ist identisch mit der des x-t-Diagrammes.

bei denen gleichmäßige und strukturlose Helligkeitsübergänge auftreten. Da bei der Blasenentstehung auch Reaktionsfronten senkrecht zur Streifenausrichtung auftreten, werden diese Strukturen im x-t-Diagramm sichtbar. Die Helligkeitsübergänge zwischen den homogen bedeckten Zuständen werden ungleichmäßig und "fransen" aus.

Das Systemverhalten unter Einfluß der Rückkopplung und die damit verbundenen Musterbildungen lassen sich mit Simulationen der Arbeitsgruppe Mikhailov vergleichen. Bei ihren Untersuchungen wurden die Simulationen ebenfalls aus einem turbulenten Systemzustand gestartet. Durch hohe Kopplungsstärken ging das System in Übereinstimmung mit den experimentellen Untersuchungen in einen Zustand homogener Oszillationen über [190]. Für niedrige Werte von μ stabilisierten sich auch in den Simulationen Reaktionsmuster. Abb. 5.7 zeigt den Fall von periodischer Turbulenz, bei der entstehende CO-Inseln durch anschließende Ausbreitung von O-Bereichen ausgelöscht werden. Im dargestellten x-t-Diagramm ist eine

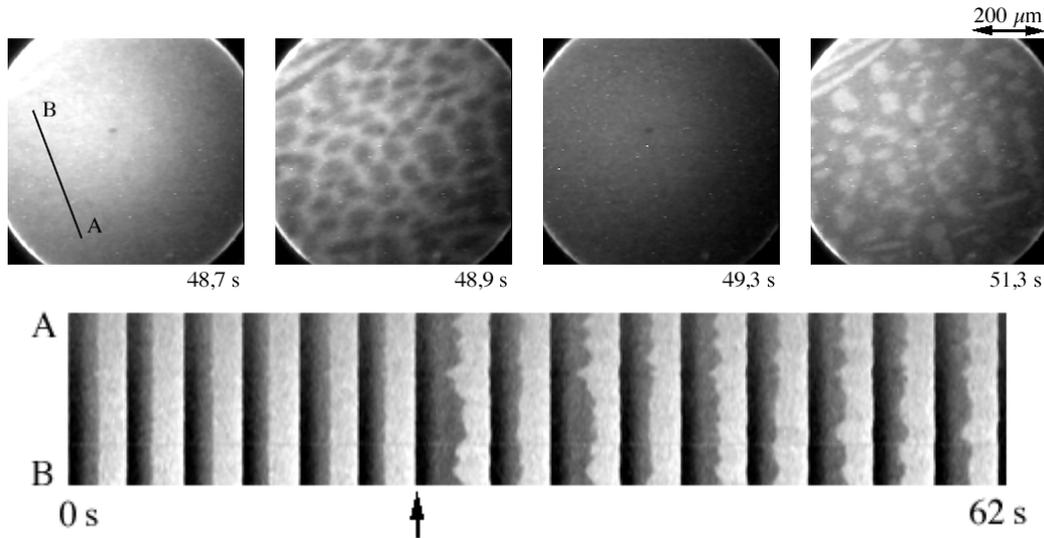


Abb. 5.6: In der oberen Reihe sind PEEM-Einzelbilder abgebildet, die die Oszillationsperiode des Systems im Zustand periodischer Blasenbildung zeigen. Das x-t-Diagramm zeigt die gesamte Sequenz, in dem das System zuerst homogene Oszillationen ausführt, die nach einer Verringerung der Kopplungsstärke in periodische Turbulenz übergehen. Der Pfeil zeigt den Zeitpunkt an, an dem die Kopplungsstärke von $1,2 \times 10^{-5}$ mbar auf $1,1 \times 10^{-5}$ mbar reduziert wurde ($p_{\text{CO}} = 3,3 \times 10^{-5}$ mbar; $p_{\text{O}_2} = 1,0 \times 10^{-4}$ mbar; $T = 505$ K; $\tau = 0,65$ s).

Kombination aus CO- und O-Bedeckung gezeigt ($0,6u - v$), um die PEEM-Helligkeit nachzuzahlen. Das Verhalten dieses Zustandes zeigt eine nahezu perfekte Übereinstimmung mit dem Experiment. Es kommt zu einer kaskadenartigen Nukleation von CO-Inseln, die plötzlich zusammenbricht, um erneut anzuwachsen. So wechseln sich Zeiten niedriger (wenige CO-Inseln) und hoher (viele Inseln) Aktivität ab. Auch die fortpflanzende Entstehungscharakteristik der CO-Insel wird durch die Simulationen wiedergegeben. Die CO-Inseln entstehen jeweils an den Orten, an denen sich die Inseln im vorangegangenen Zyklus auflösten.

Ein Unterschied zwischen Experiment und Simulation liegt in dem homogen O-bedeckten Zustand. Dieser tritt in den Simulationen nicht in dem Maße der experimentellen Messungen auf. Die erneute Nukleation von CO-Inseln scheint sich nahezu instantan nach der Auslöschung der vorangegangenen Inseln auszubilden. Dieser geringfügige Unterschied hängt möglicherweise von der in den Simulationen dargestellten Größe ab, die die PEEM-Helligkeit nicht exakt wiedergibt.

Clustermuster ließen sich ebenfalls reproduzieren (s. Abb. 5.8). Das charakteristische Verhalten ist identisch mit den Experimenten. Es bilden sich zwei unterschiedliche Bereiche aus, die um π phasenverschoben gegeneinander oszillieren. Durch den gleichzeitigen Durchgang durch einen O-bedeckten Zustand bildet sich auch in den Simulationen ein nahezu homogen

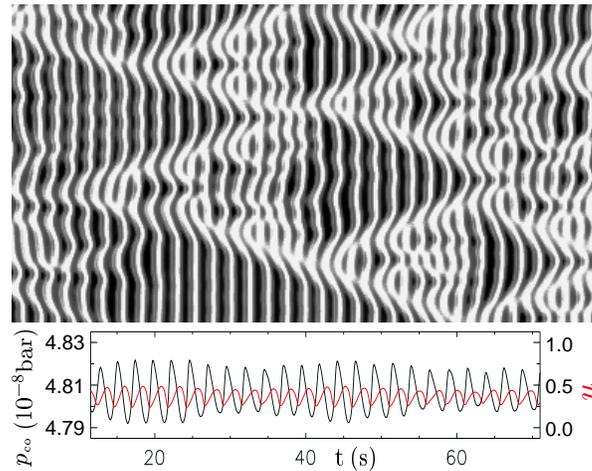


Abb. 5.7: Simulation der periodischen Turbulenz mit CO-Kaskadenbildung. Im obigen x-t-Diagramm ist die Variablenkombination $0,6u - v$ dargestellt, um die PEEM-Helligkeit zu simulieren. Im unteren Diagramm sind die mittlere CO-Bedeckung (u_{av}) und der CO-Partialdruck gezeigt. Die Systemausdehnung beträgt $400 \mu\text{m}$.

bedeckter O-Zustand aus. Als Konsequenz zeigen auch die Clusterformationen in den Simulationen, im Vergleich zu homogenen Oszillationen, periodenverdoppeltes Verhalten.

Die Ausbildung periodischer Streifenmuster und periodischer Turbulenz mit Blasenbildung traten in den durchgeführten Simulationen nicht auf. Dies ist wahrscheinlich auf Unzulänglichkeiten des Modells zurückzuführen. Da für eine Simulation von Mustern stehender Wellen im ungestörten System ohne Rückkopplung die Bildung von subsurface Sauerstoff einbezogen werden muß [85], ist anzunehmen, daß dies auch für die Reproduktion der Streifen- und Blasenstrukturen nötig ist. Ein Systemzustand, der Ähnlichkeit mit der Blasenbildung aufweist, tritt in den Simulationen auch ohne Einbeziehung von subsurface Sauerstoff auf [190]. Diese *Phasenturbulenz* zeigt jedoch keine überlagerte Oszillation, wie sie in den experimentellen Messungen auftritt.

5.2 Regulärer Ausgangszustand

Die Messungen, die in diesem Kapitel diskutiert werden, wurden aus einem regulären oszillatorischen Ausgangszustand des Systems durchgeführt. Ohne Rückkopplung bildeten sich nach Einstellung der Reaktionsparameter zuerst homogene Oszillationen aus, die allmählich durch Spiralbildung verdrängt wurden. Im Gegensatz zur Spirturbulenz waren die Spiralen in diesem Fall stabil. Im Verlaufe der Messungen wurde nicht nur die Kopplungsstärke μ , sondern auch die Zeitverzögerung τ variiert [191].

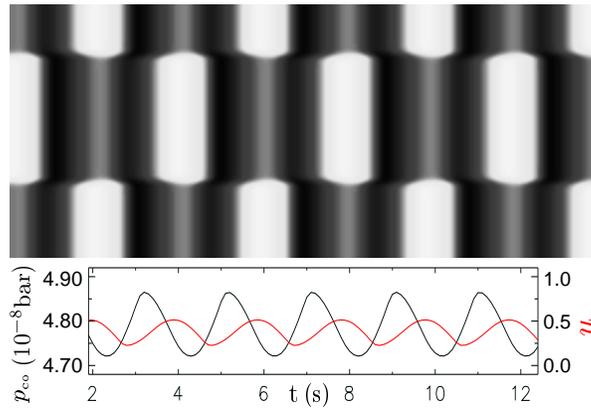


Abb. 5.8: Simulation der periodenverdoppelten Clustermuster. Oben ist die zeitliche Entwicklung der lokalen CO-Bedeckung (u) anhand eines x - t -Diagrammes dargestellt. Das Diagramm unten zeigt das Verhalten der integrierten CO-Bedeckung (u_{av}) und des CO-Partialdruckes. Die Systemausdehnung beträgt $800 \mu\text{m}$.

5.2.1 Einfluß der Zeitverzögerung

Der Einfluß bzw. die Wirkung verschiedener Zeitverzögerungen läßt sich in zwei Bereiche einteilen: *synchronisierend* und *desynchronisierend*. Im synchronisierenden Fall bilden sich homogene Oszillationen aus, bei denen die ganze Oberfläche in Phase schwingt. Bei der Desynchronisation sind homogene Oszillationen dagegen instabil, es kommt zur Musterbildung. In den häufigsten Fällen handelt es sich dabei um Spiralstrukturen oder Zielscheibenmuster. Ob die Rückkopplung eine synchronisierende oder desynchronisierende Wirkung ausübt, ist dabei unabhängig vom Systemzustand bei Einschalten der Rückkopplung. Abb. 5.9 und 5.10 zeigen Beispiele sowohl für die Synchronisation als auch für die Desynchronisation. Um die beiden Prozesse besser sichtbar zu machen, wurden die Messungen in beiden Fällen aus dem jeweils anderen, ungestörten Zustand gestartet. So zeigt das Beispiel der Synchronisation (Abb. 5.9) vor Einschalten der Rückkopplung eine Oberfläche, die vollständig mit Spiralen bedeckt ist. Als Konsequenz ist der Wert der integrierten PEEM-Helligkeit nahezu konstant. Nach Einschalten der Rückkopplung bestehen die Spiralen noch eine Weile, sind jedoch instabil. Die geringfügigen Unregelmäßigkeiten in der PEEM-Helligkeit werden nun über die Rückkopplungsschleife auf den CO-Druck übertragen. Dadurch kommt es bei der eingestellten Zeitverzögerung ($\tau = 0,7 \text{ s}$) zu einer Verstärkung, die die Schwankungen in der Bedeckung immer stärker werden läßt. Immer größere Bereiche der Oberfläche reagieren in Phase, bis die ganze Oberfläche synchronisiert ist, und sich homogene Oszillationen ausgebildet haben.

Das Beispiel der Desynchronisation (Abb. 5.10) zeigt zu Beginn eine homogen oszillierende Oberfläche. Nach Einschalten der Rückkopplung ($\tau = 3,8 \text{ s}$) werden die Oszillationen jedoch instabil, und es bilden sich nach und nach Spiralen aus. Im x - t -Diagramm ist deutlich das

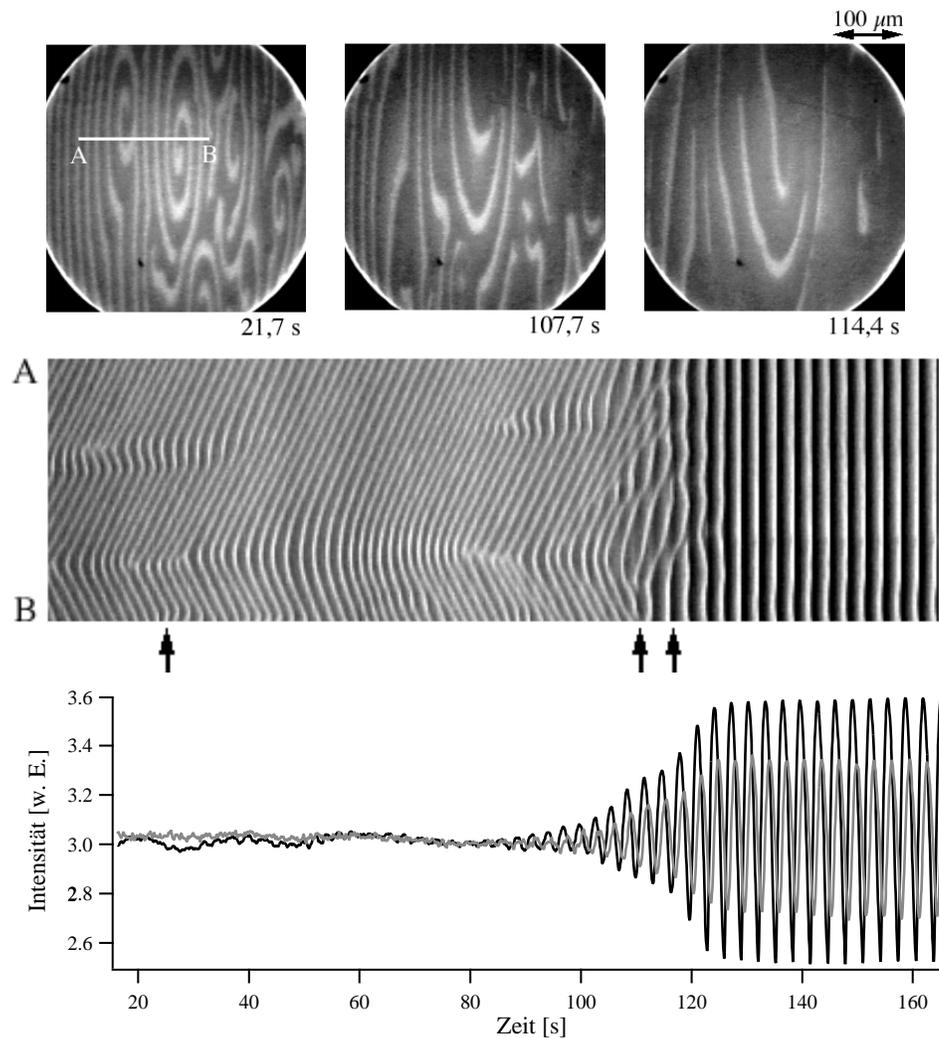


Abb. 5.9: Prozeß der Synchronisation ($p_{\text{CO}} = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mbar}$; $T = 514 \text{ K}$; $\mu = 0,4 \times 10^{-5} \text{ mbar}$; $\tau = 0,7 \text{ s}$). In der oberen Reihe sind einzelne PEEM-Bilder gezeigt, die den Anfangszustand und Momentaufnahmen des Überganges zeigen. In der Mitte ist ein x-t-Diagramm abgebildet, das entlang der Linie AB (dargestellt im linken PEEM-Einzelbild) erzeugt wurde. Die Pfeile markieren die Zeitpunkte der PEEM-Bilder. Das untere Diagramm zeigt den zeitlichen Verlauf der integrierten PEEM-Helligkeit (schwarze Linie) und des CO-Partialdruckes (graue Linie) in der UHV-Kammer. Die Zeitskala ist identisch mit der des x-t-Diagrammes.

Verschwinden der synchronen Helligkeitsübergänge zu erkennen. Ebenso brechen die Oszillationen in der PEEM-Helligkeit und dem CO-Partialdruck zusammen. Ist die Oberfläche komplett durch Spiralen bedeckt, treten nur noch geringe kurzzeitige Schwankungen auf. Ein identisches Verhalten tritt auch bei der Simulation der Desynchronisation auf [192].

Im Falle des Desynchronisationsprozesses wäre es denkbar, daß das Zusammenbrechen der homogenen Oszillationen nicht auf die Signlrückkopplung zurückzuführen ist, sondern die Rückkopplung für diese Zeitverzögerungen überhaupt keinen Einfluß besitzt, und die Desynchronisation nur das intrinsische Systemverhalten widerspiegelt. Während jedoch die Zentren der Spiralen oder Zielscheibenmuster, die sich ohne Rückkopplung bilden, bevorzugt an Oberflächendefekten haften und deshalb ortsfest auftreten, stellen die im Desynchronisationsprozeß entstehenden Spiralen freie Spiralen dar. Sie besitzen kein festes Zentrum und können so ihre Lage geringfügig ändern. Dieser Unterschied ist auch in den x-t-Diagrammen der obigen Beispiele zu erkennen. In beiden Fällen führt die Linie, entlang der die PEEM-Helligkeit gegen die Zeit aufgetragen wurde, durch mindestens ein Spiralzentrum. Bei der Synchronisation ist der Ort der Spiralzentren bis zum Einschalten der Rückkopplung konstant, im Falle der Desynchronisation bewegt sich das Spiralzentrum dagegen über die Oberfläche.

In Abb. 5.11 sind die Bereiche für Synchronisation und Desynchronisation bei einer Kopplungsstärke von $\mu = 0,4 \times 10^{-5}$ mbar schematisch dargestellt. Dieses Pfeildiagramm stellt die Ergebnisse von sechs Einzelmeßreihen dar, bei denen für jedes τ die Messungen jeweils neu gestartet wurden. Die Zeitverzögerung wurde dabei immer von niedrigen Werten erhöht. So ließen sich Hystereseeffekte vermeiden, die bei unterschiedlicher Richtung der τ -Änderung auftreten. Durch die Mittelung über mehrere Meßreihen kommt es zu τ -Bereichen, in denen sowohl Synchronisations- als auch Desynchronisationsverhalten beobachtet wurde. Diese Bereiche sind durch ein graues Schachbrettmuster gekennzeichnet.

Die genauen Ausmaße der Synchronisations- bzw. Desynchronisationsbereiche sind abhängig von der eingestellten Kopplungsstärke μ . Bei niedrigen Werten von μ breiten sich Desynchronisationsbereiche aus, bei hohen Werten von μ nehmen sie ab. Die Rückkopplung verstärkt jede Schwankung in der integrierten PEEM-Helligkeit umso mehr, je höher der Wert von μ ist. Dies führt zur Abnahme der Desynchronisationsbereiche mit Zunahme von μ , da die experimentell obligatorischen, geringen Schwankungen sofort verstärkt werden und zu einer Synchronisation führen. Ist die Rückkopplung groß genug, kommt es unabhängig von der Zeitverzögerung τ nur noch zur Ausbildung von homogenen Oszillationen.

Im Gegensatz zur Breite der Desynchronisationsbereiche ist ihre Lage unabhängig von der Kopplungsstärke. Sie wird durch die intrinsischen dynamischen Eigenschaften des ungestörten Systems bestimmt. Desynchronisationsbereiche treten immer dann auf, sofern die Zeitverzögerung τ modulo 2π der intrinsischen Oszillationsperiode ähnlich ist. Das heißt, für kleine τ

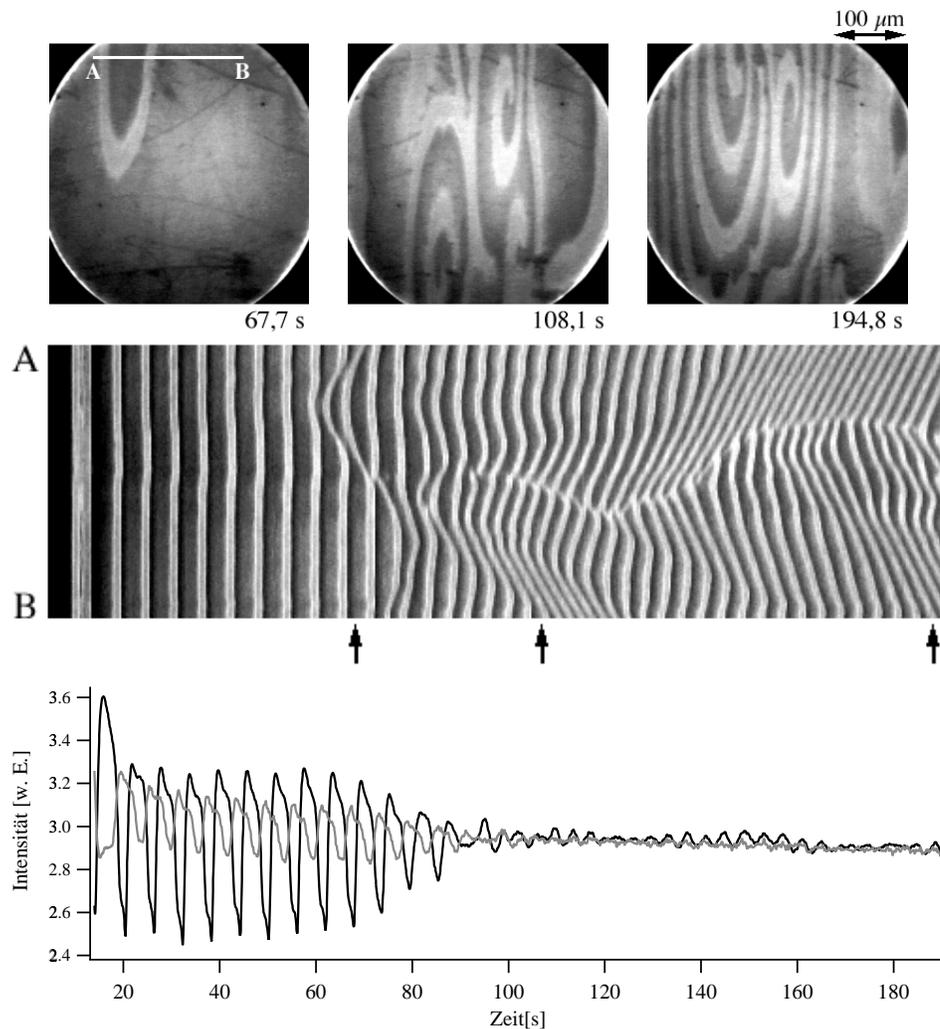


Abb. 5.10: Prozeß der Desynchronisation ($p_{\text{CO}} = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mbar}$; $T = 514 \text{ K}$; $\mu = 0,4 \times 10^{-5} \text{ mbar}$; $\tau = 3,8 \text{ s}$). Die obere Reihe zeigt einzelne PEEM-Bilder des Prozesses. In der Mitte ist das dazugehörige x-t-Diagramm abgebildet, das entlang der Linie AB (s. linkes PEEM-Bild) erzeugt wurde. Die Pfeile markieren die Zeitpunkte der PEEM-Bilder. Das untere Diagramm zeigt den zeitlichen Verlauf der integrierten PEEM-Helligkeit (schwarz) und des CO-Partialdruckes (grau). Die Zeitskala stimmt mit der des x-t-Diagrammes überein.

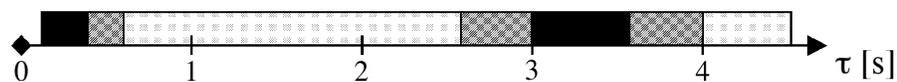


Abb. 5.11: Schematische Darstellung des Systemverhaltens in Abhängigkeit von der Zeitverzögerung τ (bei $\mu = 0,4 \times 10^{-5} \text{ mbar}$). Die Daten stellen eine Mittelung über mehrere Meßreihen dar. Die dunklen Bereiche markieren die Desynchronisation, die hellen Bereiche die Synchronisation. In den grau schattierten Bereichen treten beide Verhaltensweisen auf.

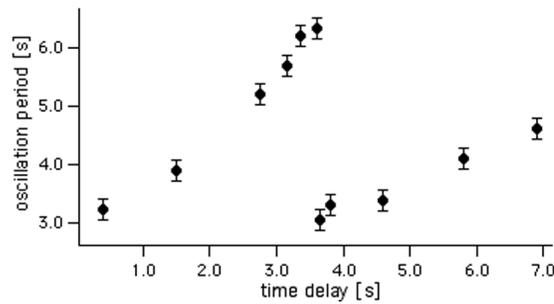


Abb. 5.12: Oszillationsperiode unter Einfluß der Rückkopplung für verschiedene Zeitverzögerungen. Der plötzliche Abfall bei $\tau = 3,7$ s markiert die Verzögerung der Rückkopplung um eine Schwingungsperiode des ungestörten Systems ($\mu = 0,4 \times 10^{-5}$ mbar).

und für τ , deren Werte nahe der Periode des ungestörten Systems ($\approx 3,4$ s) liegen, kommt es zu desynchronisierendem Verhalten. Dadurch entsteht in der Abhängigkeit der Systemreaktion von τ ein periodisches Verhalten, bei dem sich synchronisierende und desynchronisierende Bereiche abwechseln. Das periodische Verhalten von Synchronisation und Desynchronisation zeigen auch Simulationen des Rückkopplungseinflusses auf ein regulär oszillierendes System [192]. Ebenso wird die Periodizität bei Betrachtung der Oszillationsperiode des Systems unter Rückkopplungseinfluß sichtbar. Die Abhängigkeit der Oszillationsperiode von der Zeitverzögerung ist in Abb. 5.12 für eine Meßreihe dargestellt. Der qualitative Verlauf verschiedener Meßreihen ist identisch, weist aber aufgrund geringer Unterschiede in der ungestörten, intrinsischen Oszillationsperiode quantitative Abweichungen auf. Um den Verlauf der Systemreaktion in dem Diagramm nicht durch eine Mittelung über mehrere Meßreihen "aufzuweichen", ist nur das Ergebnis einer Meßreihe exemplarisch dargestellt. Für Zeitverzögerungen, bei denen es zur Desynchronisation kommt, treten im Endzustand keine Oszillationen auf. In diesen Fällen wurde die Periodendauer der Oszillationen während des Überganges zur Musterbildung bestimmt. Dies ist gerechtfertigt, da die Oszillationsperiode des Systems nahezu instantan auf die Rückkopplung reagiert. Beim Desynchronisationsprozeß kommt es zu einer Abnahme der Oszillationsamplitude, die Periode weist jedoch im gesamten transienten Übergangszustand einen konstanten Wert auf (s. Abb. 5.10).

Ausgehend von niedrigen Werten steigt die Oszillationsperiode bei Zunahme der Zeitverzögerung deutlich an. Bei $\tau = 3,7$ s kommt es zu einem abrupten Rückgang der Periodendauer auf den ursprünglichen Startwert. Bei weiterer Erhöhung von τ steigt die Oszillationsperiode dann erneut an. Der Wert von τ , bei dem es zum abrupten Rückgang kommt, fällt in den Bereich desynchronen Verhaltens. Die Oszillationsperiode des Systems nimmt sukzessive zu, bis die Zeitverzögerung den Wert einer Periode des ungestörten Systems erreicht. Durch die

Verzögerung um 2π wiederholt sich das Verhalten des Systems, in dem die Oszillationsperiode zuerst auf den Wert absinkt, der auch für sehr kleine τ auftritt, um dann bei Zunahme von τ wieder anzusteigen.

5.2.2 Kopplungsstärke und Clustermuster

Die Reaktion des Systems auf eine Veränderung der Kopplungsstärke ist abhängig von der Zeitverzögerung. Für Verzögerungen im synchronisierenden Bereich werden Reaktionsmuster für Kopplungsstärken über $0,2 \times 10^{-5}$ mbar unterdrückt, und es bilden sich homogene Oszillationen aus. Die Amplitude der Oszillationen skaliert dabei mit der Kopplungsstärke. Es kommt zu einem nahezu linearem Verhalten zwischen Amplitude und Kopplungsstärke, nur für hohe μ nimmt die Zunahme der Amplitude ab. Hervorgerufen wird das Anwachsen der Amplitude durch die stärkere Triebkraft der Rückkopplung. Die Oszillationsperiode steigt ebenfalls bei einer Erhöhung der Rückkopplungsstärke an. Die Zunahme fällt jedoch deutlich schwächer aus. So kam es zu einer Zunahme der Periode um $2/3$ bei einer Änderung der Kopplungsstärke um das 12-fache.

Das Verhalten für Zeitverzögerungen im desynchronisierenden Bereich wurde für $\tau < 0,5$ s untersucht. Die experimentellen Messungen (s. Abb. 5.11 und 5.12) und theoretische Simulationen [192] legen jedoch nahe, daß qualitativ das gleiche Verhalten für Zeitverzögerungen ähnlich der intrinsischen Oszillationsperiode auftritt. Bei Veränderungen in der Kopplungsstärke μ tritt im desynchronisierenden Bereich ausgeprägtes Hystereseverhalten auf. Dadurch kommt es zu unterschiedlichen Zustandsübergängen, abhängig von der Änderungsrichtung von μ . Wird die Kopplungsstärke von niedrigen Werten erhöht, so zeigt das System zu Beginn Spiralmusterbildung, die für höhere Werte von μ in homogene Oszillationen übergeht. Bei einer Erniedrigung der Kopplungsstärke treten dagegen drei verschiedene dynamische Bereiche auf. Für hohe Werte von μ kommt es erneut zu homogenen Oszillationen, niedrige Werte zeigen Spiralmuster. Zwischen diesen beiden Zuständen ($\mu \approx 3,0 \times 10^{-5}$ mbar) kommt es auch für ein regulär oszillatorisches System zur Ausbildung von Clustermustern. Bei einer μ -Erhöhung wird dieser Zustand "übersprungen". Der Existenzbereich der Spiralmuster ist so ausgedehnt, daß sich bei einem Zusammenbrechen der Muster sofort homogene Oszillationen ausbilden. Abb. 5.13 zeigt ein Beispiel für Clustermuster, die die gleiche dynamische Charakteristik aufweisen, wie in Messungen, die aus einem turbulenten Zustand gestartet wurden (s. Kap. 5.1). In Abb. 5.14 ist zusätzlich der Oszillationsverlauf der beiden Clusterzustände getrennt voneinander aufgetragen. Der Helligkeitsverlauf der Cluster zeigt Oszillationen, deren Periode in zwei unterschiedliche Zyklen aufgeteilt werden kann. Beginnend mit dem

reaktivsten Zustand² (z. B. die schwarze Kurve bei $t = 0$ s), in dem die O-Bedeckung den höchsten Wert während der Oszillationen annimmt, durchläuft ein Cluster im ersten Zyklus ein Nebenmaximum in der PEEM-Helligkeit (also einen weniger reaktiven Zustand). Im Verlaufe des zweiten Zyklusses durchläuft der Cluster erneut ein reaktives Minimum und anschließend ein Maximum mit hoher CO-Bedeckung und somit geringer Reaktivität. Im Gegensatz zum ersten Zyklus sind die Helligkeiten beider Extrema höher. Zusätzlich weist das Helligkeitsmaximum an den Flanken jeweils einen scharfen Peak auf. Durch einen Vergleich dieser Peaks mit der "normalen" Ausbreitung von CO-Reaktionsfronten [90] liegt der Schluß nahe, daß Cluster bei den Übergängen des Hauptmaximums kurzfristig eine nahezu unbedeckte Oberfläche aufweisen.

Ein Vergleich des Helligkeitsverlaufes beider Clusterbereiche zeigt, daß durch die Anharmonizität der Oszillationen die Maxima nicht exakt gleichzeitig durchlaufen werden. Stattdessen korrespondieren die Nebenmaxima mit den linken Peaks der Hauptmaxima. Dadurch entsteht der Kontrast zwischen den Clusterbereichen im Zustand hoher CO-Bedeckung, obwohl die Helligkeitswerte der Nebenmaxima häufig mit denen der Hauptmaxima im Bereich zwischen den Peaks übereinstimmen. Durchläuft ein Cluster das Hauptmaximum an diesem Punkt, befindet sich der zweite Cluster schon auf dem Übergang in das reaktive Nebenminimum. Der größte Kontrast zwischen den beiden Clusterbereichen tritt deshalb immer dann auf, wenn ein Cluster den zweiten Übergangspeak des Hauptmaximums einnimmt, während der andere Clusterbereich nahezu sein Nebenminimum erreicht hat.

Die Bedeckungs- bzw. Intensitätsunterschiede der Haupt- und Nebenextrema sind von den Reaktionsparametern abhängig. Bei hohem CO-Partialdruck unterscheiden sich die Helligkeiten der reaktiven Minima nur geringfügig, die Maxima weisen unterschiedliche Intensitäten auf. Für niedrige p_{CO} gleichen sich die Helligkeiten der Maxima an (sofern die Peakstrukturen im Hauptmaximum nicht beachtet werden), die Unterschiede der Minima verstärken sich deutlich.

Die Position der einzelnen Clusterbereiche scheint keinen Gesetzmäßigkeiten zu unterliegen. Vor der Bildung von Clustermustern ist nicht ersichtlich, wo die Phasengrenzen zwischen den Clustern verlaufen werden. Bei der Ausrichtung der Clusterbereiche kommt es jedoch zu einer Präferenz in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Dadurch formen sich häufig lang gestreckte Clusterbereiche. Abb. 5.15 (rechtes PEEM-Bild) zeigt solch ein Clustermuster, bei dem die gesamte Oberfläche in nur zwei Clusterbereiche aufgeteilt ist. Die Phasengrenze verläuft dabei entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung.

²Bei der Beschreibung des Oszillationsverlaufes einzelner Clusterbereiche werden die bisher verwendeten Termini "O-bedeckt" und "CO-bedeckt" durch Bezeichnungen der relativen Aktivität ersetzt. Oberflächenbereiche mit hoher O-Bedeckung sind reaktiv, mit zunehmender CO-Bedeckung nimmt die Reaktivität ab. Der Extremzustand ist eine CO-vergiftete Oberfläche, deren Reaktivität verschwindend gering ist.

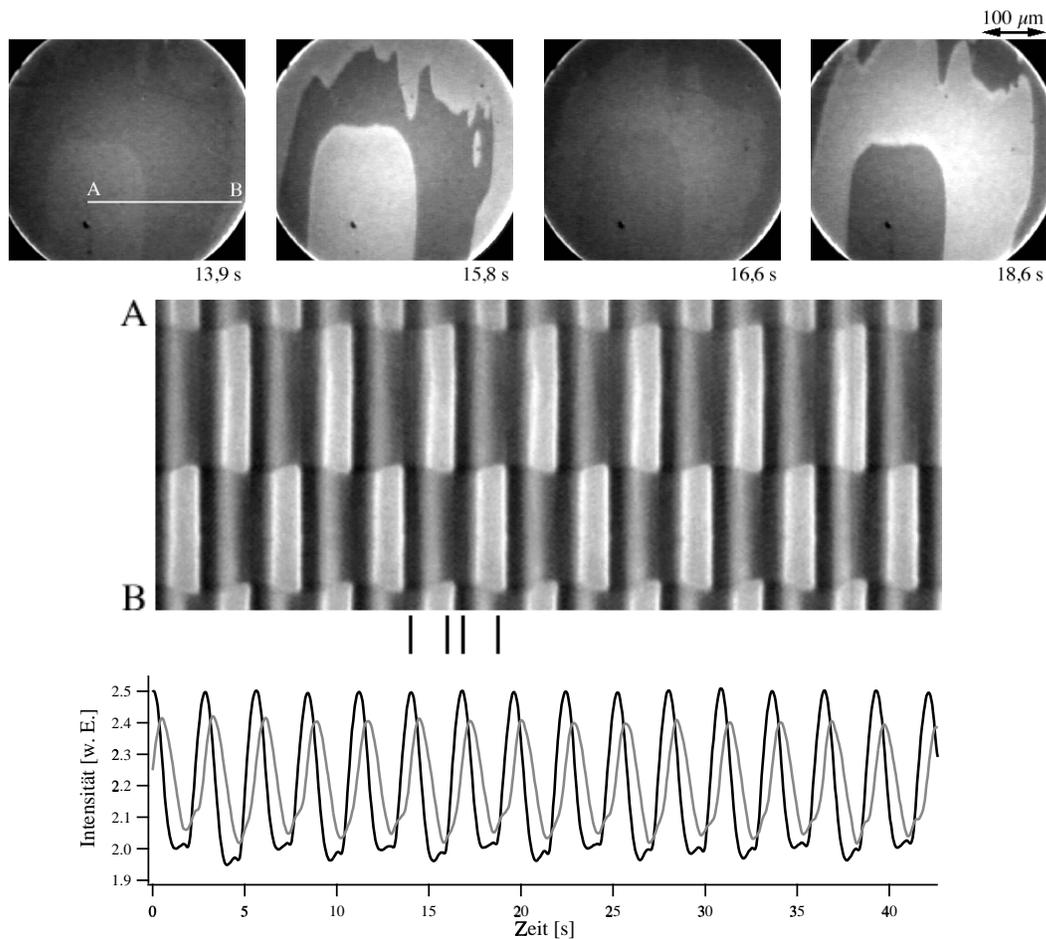


Abb. 5.13: Clustermuster aus einem regulär oszillatorischen Zustand ($p_{\text{CO}} = 2,2 \times 10^{-5} \text{ mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mbar}$; $T = 506 \text{ K}$; $\mu = 3,5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$; $\tau = 0,45 \text{ s}$). Die PEEM-Einzelbilder in der oberen Reihe zeigen die typischen Systemzustände während einer Oszillationsperiode. Die Zeitskalen des x-t-Diagrammes (mittig) und des Diagrammes, in dem der zeitliche Verlauf der globalen PEEM-Helligkeit (schwarz) und des CO-Partialdruckes (grau) aufgetragen ist (unten), sind identisch. Die Zeitpunkte der PEEM-Bilder sind unterhalb des x-t-Diagrammes durch Pfeile angedeutet.

Die Größe der entstehenden Clusterbereiche ist auf lokaler Ebene ebenfalls unspezifisch, während global deutliche Verhaltensstrukturen zu Tage treten. So läßt sich nicht voraussagen, ob sich große zusammenhängende Bereiche bilden, oder die Oberfläche von mehreren voneinander isolierten Clustern bedeckt sein wird. Es treten jedoch kritische Größen isolierter Clusterbereiche auf. Wird diese Größe unterschritten, lösen sich diese Gebiete auf Kosten des sie umgebenden Clusterbereichs auf. Ebenso glätten sich die Phasengrenzen, die die Cluster voneinander trennen (s. Abb. 5.15). Auf globaler Ebene versuchen die Clusterzustände schon bei der Entstehung einen Zustand der *Phasenbalance* einzunehmen [167]. Diese tritt ein, sofern die Ausdehnung der beiden Zustände exakt gleich groß ist. Anfängliche geringfügige

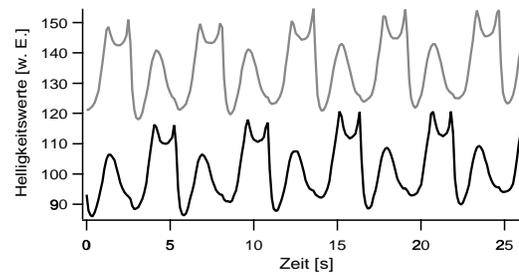


Abb. 5.14: Verlauf der Helligkeitsoszillationen der einzelnen Clusterzustände aus Abb. 5.13. In diesem Diagramm entsprechen hohe Werte auch hellen Oberflächenbereichen! Zur besseren Übersichtlichkeit wurden beide Kurven gegeneinander verschoben.

Ungleichheiten in den Clustergrößen werden im Verlaufe der Oszillationen durch Verlagerung der Phasengrenzen zurückgebildet (s. Abb. 5.15). Erst wenn die Gesamtflächen identisch sind, kommt es zu einem Stillstand der Clustergrößen.

Im Zustand der Phasenbalance sind die Oszillationsamplituden der einzelnen Clusterzustände exakt gleich, jedoch um die Hälfte der Periode gegeneinander verschoben. Dadurch summieren sich diese beiden lokalen Oszillationen auf globaler Ebene zu einer gleichmäßigen Oszillation, die von ihrem zeitlichen Verlauf nicht von homogenen Oszillationen zu unterscheiden ist. Durch das komplexere dynamische Verhalten der Cluster durchläuft das System während einer Periode zwei Maxima und Minima, so daß es gegenüber homogenen Oszillationen zu einer Verdopplung der Oszillationsperiode kommt.

Die Verschiebung der Clustergrößen, die zu einem Flächenausgleich der beiden Clusterzustände führt, vollzieht sich auf einer Zeitskala von mehreren Oszillationszyklen. Daneben existiert eine periodische "Atmungsbewegung" der Phasengrenzen während eines Oszillationszyklusses. Dabei wachsen während des schwach reaktiven Zustandes hoher CO-Bedeckung die Clusterbereiche mit der höheren Helligkeit auf Kosten der dunkleren Bereiche an. Dieses Wachstum setzt sich bis zum Übergang in den reaktiven O-bedeckten Zustand fort. Geht das System wieder in den CO-bedeckten Zustand über, wird die vorhergehende Bewegung der Clustergrößen durch die Umkehr der Helligkeiten wieder zurückgebildet. Die zuvor verkleinerten, dunkleren Bereiche sind nun heller und breiten sich auf Kosten der zuvor angewachsenen Bereiche aus. Diese im Prinzip gleichmäßige "Atmung" der Clusterbereiche ist auch für die Ausbildung der Phasenbalance verantwortlich. Sind die Flächen der beiden Zustände nicht gleich verteilt, ist auch die Zeitdauer, in der sich das System im CO-bedeckten Zustand befindet, nicht identisch. Stattdessen verbleibt das System immer dann geringfügig länger im CO-bedeckten Zustand, wenn sich der Clusterzustand mit der geringeren Gesamtfläche gerade im hellen CO-Zustand befindet. Dadurch besitzen diese Gebiete mehr Zeit sich

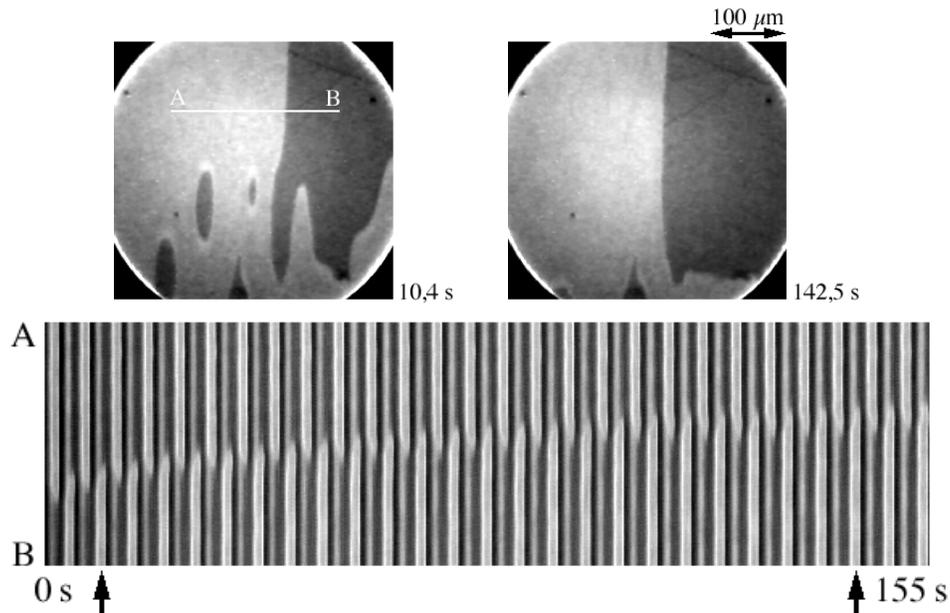


Abb. 5.15: Das x-t-Diagramm (unten) zeigt die Verschiebung der Cluster Grenzen, um den Zustand der Phasenbalance zu erreichen. Die PEEM-Bilder (oben) zeigen die Clusterverteilung zu Beginn und am Ende der x-t-Sequenz. Die kleineren Clusterbereiche im linken Bild lösen sich im Laufe der Sequenz auf, ebenso glätteten sich die scharfen Randstrukturen zwischen den Clustern. ($p_{\text{CO}} = 2,6 \times 10^{-5}$ mbar; $p_{\text{O}_2} = 1,0 \times 10^{-4}$ mbar; $T = 500$ K; $\mu = 2,5 \times 10^{-5}$ mbar; $\tau = 0,50$ s.)

auszubreiten; über eine Vielzahl von Oszillationszyklen betrachtet, kommt es zu einer einseitigen Ausbreitung des kleineren Clusterzustandes.

Bei Veränderung der Rückkopplungsparameter verändern sich auch die dynamischen Eigenschaften (Amplitude und Frequenz) der Clusteroszillationen. Der Ort und die räumliche Verteilung der Clusterbereiche werden nicht beeinflusst. Abb. 5.16 zeigt das Verhalten der Clustereigenschaften in Abhängigkeit von der Zeitverzögerung. Dabei kommt es für hohe Werte von τ zum Übergang in homogene Oszillationen. Dieser Übergang stellt erneut den Wechsel von desynchronisierendem zu synchronisierendem Verhalten dar. Die Grenze für niedrige Werte von τ ist auf die experimentellen Gegebenheiten zurückzuführen. Durch die intrinsische Verzögerung, die vor allem durch die Pumpraten in der UHV-Kammer gegeben ist, ließen sich in diesen Untersuchungen keine Zeitverzögerungen $< 0,45$ s einstellen.

Sowohl die Amplitude als auch die Periode³ der Clusteroszillationen steigen mit einer Zunahme der Zeitverzögerung an. Die Zunahme der Clusterperiode spiegelt dabei das allgemeine,

³Um einen direkten Vergleich zwischen den Oszillationsperioden von Clustermustern und homogenen Oszillationen zu ermöglichen, ist in Abb. 5.16 und Abb. 5.17 jeweils die halbe Clusterperiode gegen τ bzw. μ aufgetragen. So geben die Datenpunkte die Zeitdauer zwischen zwei aufeinanderfolgenden Maxima oder Minima an.

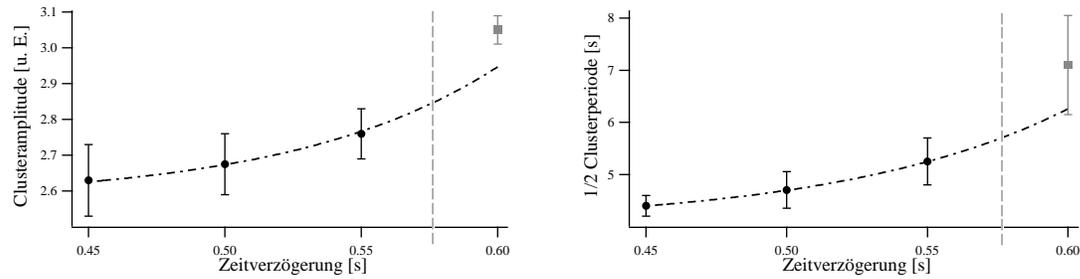


Abb. 5.16: Verhalten der Oszillationsamplitude und -periode von Clustermustern in Abhängigkeit von der Zeitverzögerung τ ($p_{\text{CO}} = 2,6 \times 10^{-5}$ mbar; $p_{\text{O}_2} = 1,0 \times 10^{-4}$ mbar; $T = 500$ K; $\mu = 2,5 \times 10^{-5}$ mbar). Die Datenpunkte stellen eine Mittelung über zwei unabhängige Meßreihen dar. Der Übergang zu homogenen Oszillationen für hohe τ ist durch die vertikale gestrichelte Linie angedeutet; die grauen Quadrate zeigen die jeweiligen Werte für homogene Oszillationen. Die strichpunktierte Linie stellt eine exponentielle Anpassung an die Werte für Clustermuster dar.

in Abb. 5.12 gezeigte Systemverhalten wider, bei dem die Oszillationsperiode mit Erhöhung von τ ansteigt. Dem Verhalten von Amplitude und Periode scheint ein exponentieller Anstieg zugrunde zu liegen. Der Anstieg der Werte beim Übergang zu homogenen Oszillationen fällt jedoch stärker aus, als die exponentielle Steigerung für die Clustermuster. Im Falle der Oszillationsamplitude ist dafür vor allem der qualitative Unterschied zwischen vollständig synchroner und zweigeteilter Oszillation verantwortlich. Bei homogenen Oszillationen oszilliert die gesamte Oberfläche zwischen den Extremalzuständen der O- und CO-Bedeckung. Durchlaufen Cluster den Zustand hoher CO-Bedeckung, nimmt nur die Hälfte der Oberfläche den Extremzustand der CO-Bedeckung ein, die andere Hälfte weist eine geringere Bedeckung auf. Dadurch ist die globale Amplitude der Clusteroszillationen kleiner. Zusätzlich weisen homogene Oszillationen eine höhere maximale O-Bedeckung auf, wodurch die Amplitude weiter gegenüber Clusteroszillationen ansteigt.

Abb. 5.17 zeigt die Clusteramplituden und -perioden in Abhängigkeit von der Kopplungsstärke μ . Es sind jeweils zwei Meßreihen gezeigt, die sich durch die Richtung der μ -Veränderungen unterscheiden. Die schrittweise Erhöhung der Kopplungsstärke, bis zum Übergang zu homogenen Oszillationen, ist durch schwarze Quadrate dargestellt. Graue Kreise zeigen die Reduzierung von μ , bis die Clustermuster in Spiralmuster übergingen. Da im Zustand von stabilen Spiralen die globale Bedeckung konstant ist, lassen sich für diesen Zustand keine Datenpunkte angeben.

Die Amplitude der Clusteroszillationen steigt für höhere Werte der Kopplungsstärke nahezu linear an, bis es beim Übergang zu homogenen Oszillationen zu einem deutlichen Sprung in der Zunahme der Amplitude kommt. Das Ansteigen der Amplitude für die Clustermuster ist

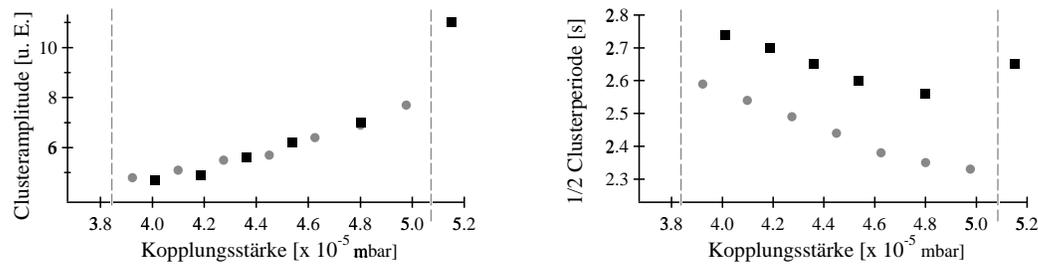


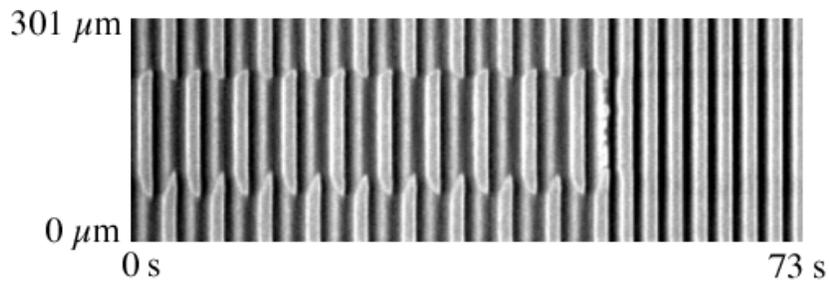
Abb. 5.17: Oszillationsamplitude und -periode von Clustermustern in Abhängigkeit von der Kopplungsstärke μ ($p_{\text{CO}} = 2,7 \times 10^{-5}$ mbar; $p_{\text{O}_2} = 1,0 \times 10^{-4}$ mbar; $T = 503$ K; $\tau = 0,45$ s). Die Diagramme zeigen Meßreihen, bei denen μ erhöht (schwarze Quadrate) bzw. erniedrigt (graue Kreise) wurde. Die linke vertikale Linie zeigt den Übergang zu Spiralmusterbildung an, die rechte Linie den Übergang zu homogenen Oszillationen.

auf die stärkere Triebkraft der Rückkopplung zurückzuführen, der Sprung beim Übergang zu homogenen Oszillationen resultiert - wie im Falle einer Zunahme von τ - aus dem Übergang zu synchronen Oszillationen der gesamten Oberfläche und einer stärkeren Ausprägung des O-bedeckten Zustandes. Die Clusterperiode sinkt dagegen zu höheren Werten von μ ab, um beim Übergang zu homogenen Oszillationen wieder sprunghaft anzusteigen.

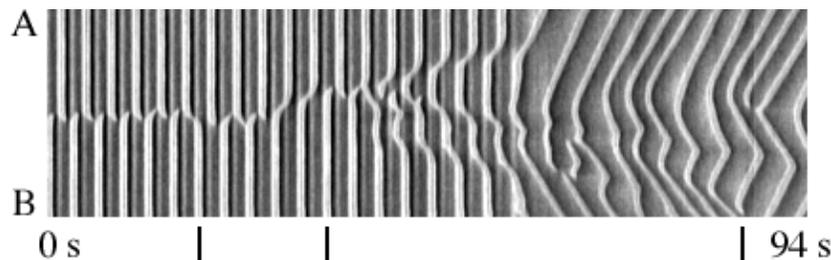
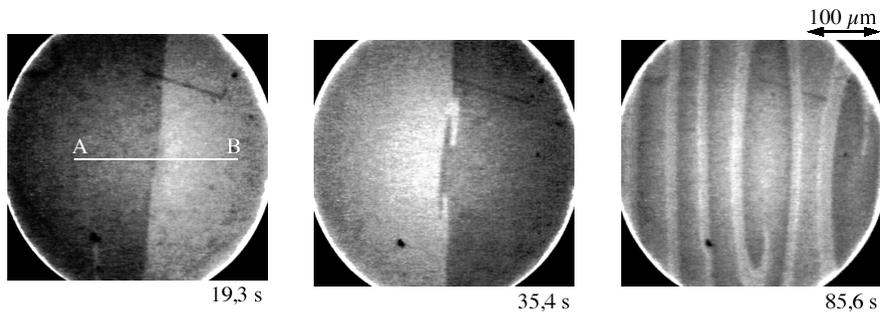
In Abb. 5.18 sind exemplarisch die Übergänge von Clustermustern zu homogenen Oszillationen bzw. Spiralmustern gezeigt. Während der Übergang zu homogenen Oszillationen innerhalb von einer Clusterperiode abgeschlossen ist, verläuft der Übergang zu Spiralmustern sehr viel langsamer. Es kommt zuerst nur an einer einzigen Stelle der Phasengrenze zwischen den Clustern zu einer Instabilität. Diese wirkt jedoch im Verlaufe der folgenden Oszillationszyklen als Ausgangspunkt für die Spiralbildung. Sie verstärkt sich mit jedem Zyklus und schwächt dadurch die Oszillationsamplituden, wodurch wiederum die Druckoszillationen abnehmen. Für eine Übergangszeit von einigen Oszillationsamplituden bleiben Helligkeits- und Druckoszillationen bei gleichzeitiger Ausbreitung von Reaktionsfronten bestehen, bevor erstere zusammenbrechen und sich eine stabile Frontausbreitung durchsetzt.

5.2.3 Koexistenzzustände

Übergänge zwischen den beschriebenen Systemzuständen bilden keine scharfen Grenzen, und ihre Lage kann - insbesondere durch Hysterese - abhängig von der Richtung einer Parameteränderung sein. Bei sehr feinen Veränderungen ist es möglich, Systemzustände zu finden, die genau im Übergangsbereich liegen und stabil sind, aber nur für einen stark eingeschränkten Parameterbereich auftreten. Dabei handelt es sich meist um Reaktionsverhalten, dessen dynamische Charakteristik als Überlagerung oder Koexistenz zweier Zustände beschrieben



(a) Übergang: Cluster -> homogene Oszillationen



(b) Übergang: Cluster -> Spiralmuster

Abb. 5.18: (a) x-t-Diagramm des Überganges von Clustermustern zu homogenen Oszillationen durch eine Erhöhung der Kopplungsstärke ($\mu = 4,8 \times 10^{-5} \text{ mbar} \rightarrow 5,2 \times 10^{-5} \text{ mbar}$). (b) PEEM-Einzelbilder und x-t-Diagramm des Überganges von Clustermustern zu Spiralmustern durch Erniedrigung der Kopplungsstärke ($\mu = 3,9 \times 10^{-5} \text{ mbar} \rightarrow 3,7 \times 10^{-5} \text{ mbar}$). ($p_{\text{CO}} = 2,7 \times 10^{-5} \text{ mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mbar}$; $T = 503 \text{ K}$; $\tau = 0,45 \text{ s}$.)

werden kann. Da im Verlaufe der durchgeführten systematischen Meßreihen diese Koexistenzzustände aufgrund ihrer schmalen Existenzbereiche nicht in allen Fällen erreicht werden konnten, sind diese Zustände nicht bei der Auflistung des Systemverhaltens in Abhängigkeit von den Rückkopplungsparametern aufgeführt. Deshalb sollen sie in diesem Abschnitt einzeln aufgelistet und bezüglich der oben beschriebenen Zustände eingeordnet werden.

Abb. 5.19 zeigt einen Systemzustand, der teils als Clusterzustand, teils als homogene Oszillation beschrieben werden kann. In diesem Fall führt der größte Teil der Oberfläche homogene Oszillationen aus - also gleichmäßige Oszillationen zwischen einem O- und einem

CO-bedeckten Zustand. Daneben existieren jedoch auch zwei Cluster, die zueinander gegenphasig oszillieren. O- und CO-Zustände werden gleichzeitig (in Phase) mit den homogenen Oszillationen der übrigen Oberfläche eingenommen. Die leichte Flächenzunahme des äußeren Clusterbereiches (s. x-t-Diagramm) könnte darauf hinweisen, daß dieser Zustand nicht vollständig stabil ist, sondern sich nach langer Zeit die Clustermuster über die gesamte Oberfläche ausbreiten würden. Studien an der BZ-Reaktion haben jedoch gezeigt, daß solche lokal auftretenden Clusterzustände auch stabil in nichtlinearen Systemen unter Rückkopplungseinfluß auftreten können [166, 168]. Allerdings kam es in der BZ-Reaktion nicht zu einer gleichzeitigen Hintergrundoszillation, so daß bei lokalen Clustermustern die übrige Fläche in einem Zustand konstanter Reaktivität verharrte.

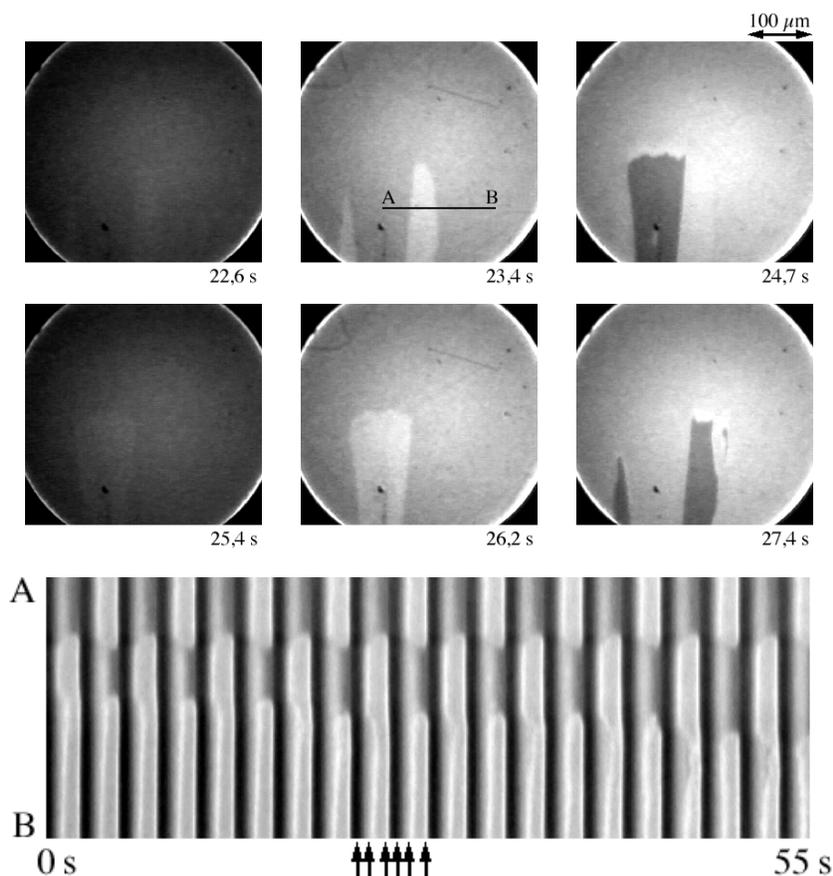


Abb. 5.19: Koexistenzzustand, bei dem homogene Oszillationen und lokale Clusterstrukturen gleichzeitig auftreten ($p_{\text{CO}} = 2,2 \times 10^{-5} \text{ mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mbar}$; $T = 505 \text{ K}$; $\mu = 3,7 \times 10^{-5} \text{ mbar}$; $\tau = 0,45 \text{ s}$). Die oberen PEEM-Bilder zeigen den exemplarischen Verlauf eines Oszillationszyklusses der Clustermuster. Im unten abgebildeten x-t-Diagramm ist ein Anwachsen des unteren Clusterbereiches zu erkennen. Die Pfeile deuten die Zeitpunkte der PEEM-Bilder an.

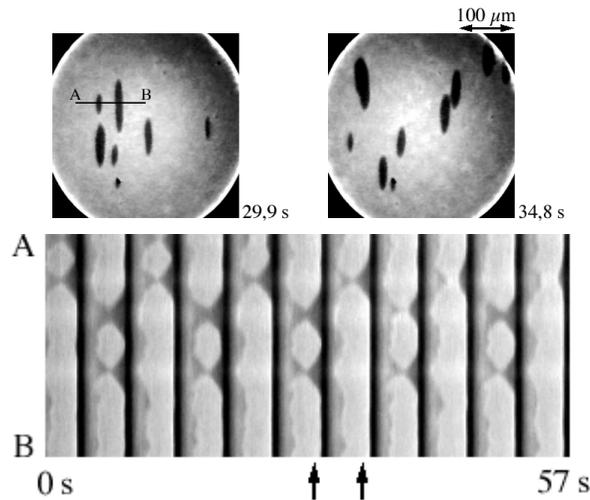


Abb. 5.20: Koexistenzzustand zwischen homogenen Oszillationen und O-Clustern ($p_{\text{CO}} = 2,55 \times 10^{-5}$ mbar; $p_{\text{O}_2} = 1,0 \times 10^{-4}$ mbar; $T = 504$ K; $\mu = 6,0 \times 10^{-5}$ mbar; $\tau = 0,45$ s). Die Clusterbereiche werden durch O-Inseln gebildet, die nur jeden zweiten Oszillationszyklus des Hintergrundes auftreten. In der oberen Reihe sind zwei PEEM-Bilder dargestellt, die jeweils die O-Inselpositionen der beiden hauptsächlich CO-bedeckten Zustände zeigen. Unten ist ein x-t-Diagramm entlang der Linie AB (dargestellt im linken PEEM-Bild) der Sequenz abgebildet. Die Pfeile geben die Zeitpunkte der PEEM-Bilder an.

Der Systemzustand in Abb. 5.20 lässt sich am besten als periodische Ausbildung kleiner O-Inseln beschreiben. Dabei oszilliert der größte Teil der Oberfläche zwischen homogener O- und CO-Bedeckung - wie im Falle homogener Oszillationen. Beim abrupten Übergang in den CO-bedeckten Zustand bleiben jedoch an einigen Stellen O-Inseln zurück. Bis das System den Umkehrpunkt in den Oszillationen erreicht hat, ziehen sich diese Inseln immer weiter zusammen, lösen sich aber nicht auf, da das System durch die Rückkopplung zuvor schon wieder beginnt, in den O-bedeckten Zustand überzuwechseln. Dabei wachsen zuerst die O-Inseln an, bis es zu einem gleichzeitigen Übergang der restlichen Oberfläche kommt. Im darauffolgenden Oszillationszyklus entstehen die O-Inseln nicht an denselben Stellen; stattdessen kommt es wie bei Clustermustern zu einer Verdoppelung der Periodizität. Nur bei jedem zweiten Übergang in den CO-bedeckten Bereich entstehen CO-Inseln an den selben Stellen. Damit ähnelt dieser Zustand dem Fall lokaler Cluster, wobei hier keine direkten Berührungspunkte zwischen Clusterbereichen bzw. O-Inseln auftreten.

In Abb. 5.19 und 5.20 sind Systemzustände gezeigt, bei denen sich die Existenzbereiche von homogenen Oszillationen und Clustermustern überlagern. Solch ein Koexistenzzustand tritt auch für den Übergang von Clustermustern zur Ausbreitung von Reaktionsfronten auf (s. Abb. 5.21). In diesem Fall handelt es sich um Clustermuster, deren CO-bedeckter Zustand

jedoch so lange anhält, daß es zu einer ausgeprägten Frontausbreitung kommt. In einigen Fällen lassen sich diese Zustände einfach als Clustermuster mit sehr starker Atmungsbewegung beschreiben. Sofern es jedoch im Verlaufe des CO-Zustandes zur Ausbildung von CO-Inseln kommt, ist schon ein wesentlicher Bestandteil eines Überganges zur Reaktionsfrontausbreitung gegeben.

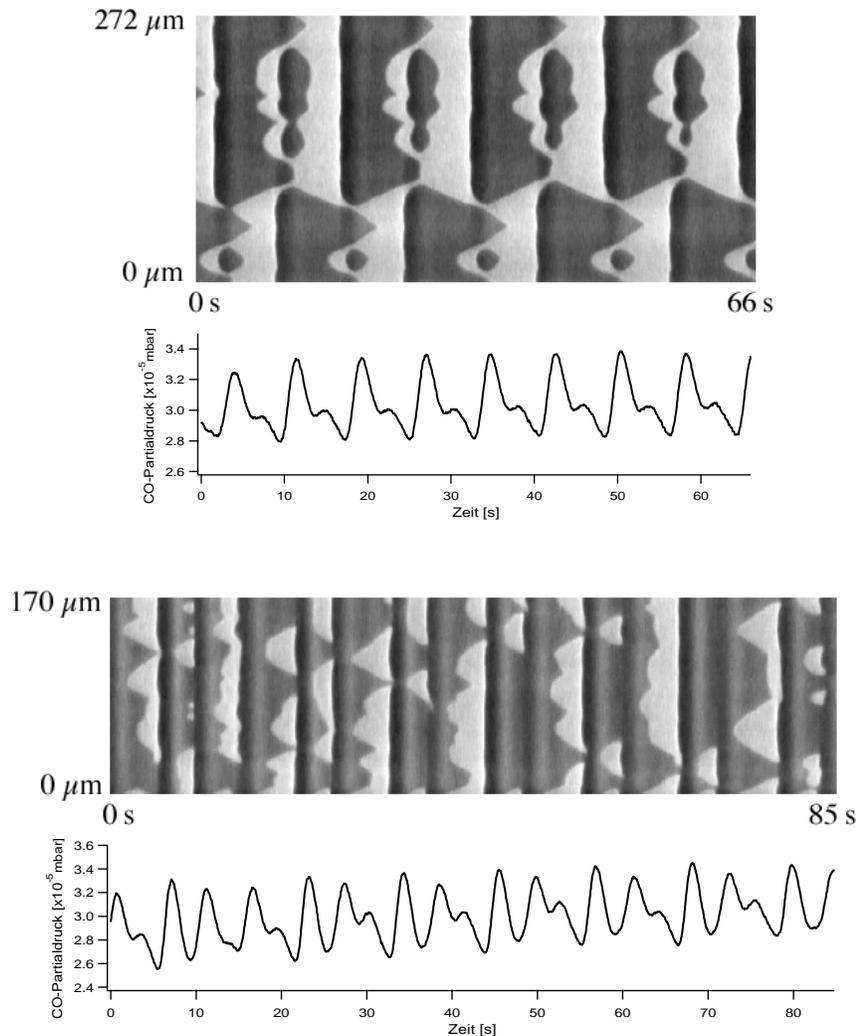


Abb. 5.21: Zwei Beispiele von Koexistenzzuständen, die teilweise Clustercharakteristik und teilweise Inselbildung aufweisen (oben: $\mu = 0,41 \times 10^{-5}$ mbar; unten: $\mu = 0,59 \times 10^{-5}$ mbar). Es sind jeweils x-t-Diagramme und der zeitliche Verlauf des CO-Partialdruckes dargestellt. ($p_{\text{CO}} = 3,0 \times 10^{-5}$ mbar; $p_{\text{O}_2} = 1,0 \times 10^{-4}$ mbar; $T = 507$ K; $\tau = 0,45$ s.)

Das obere Beispiel in Abb. 5.21 zeigt einen Koexistenzzustand bei sehr niedriger Kopplungsstärke. Der Einfluß der Front- und Inselausbreitung ist so stark, daß im Verlaufe der Bedeckungszillationen keine vollständig O-bedeckte Oberfläche erreicht wird. Einige schmale

CO-Fronten sind auch im maximal O-bedeckten Zustand noch vorhanden. In beiden Beispielen läßt sich auch die Entstehung von CO-Inseln erkennen, die mit einer Schulter in den Druckoszillationen einhergeht. Im Falle reiner Clustercharakteristik kommt es nahezu instantan zur Ausbildung der CO- und schwach O-bedeckten Bereiche. Die "Atmung" führt zu einer geringfügigen Bewegungen der Phasengrenzen. In den obigen Beispiel kommt es aber auch im Verlaufe der hellen Zustände hoher CO-Bedeckung zu einer Ausbildung von CO-Inseln in eigentlich schwach O-bedeckten Clusterbereichen. Diese breiten sich solange aus, bis das System in den stark O-bedeckten Zustand übergeht.

Das untere Beispiel zeigt einen Zustand mit sehr schwachem Einfluß der Clustercharakteristik. Die Verankerung von Clusterbereichen an festen Orten scheint aufgehoben. Es sind nur noch schwach im x-t-Diagramm periodische Strukturkonturen auszumachen, die sich nach Durchlaufen zweier Helligkeitsminima wiederholen. Der CO-Partialdruck weist jedoch ein eindeutig periodisches Verhalten auf. Dieses besteht aus einer komplexen Oszillation, bei der sich kurze und lange "CO-Zustände" abwechseln. Während es beim kurzen Übergang nur zur clusterähnlichen Bewegung der Phasengrenzen kommt, tritt im Verlaufe des ausge dehnten Zustandes geringer Reaktivität auch Inselbildung auf, die zur Schulterbildung in den Druckoszillationen führt.

Das letzte Beispiel (Abb. 5.22) stellt keinen Koexistenzzustand im eigentlichen Sinne dar. Für Zeitverzögerungen unter 0,45 s, die in Messungen bei geringeren Temperaturen (etwa 10 K unterhalb der sonst üblichen Temperatur) auftraten, entwickelte sich ein chaotisch oszillierender Zustand aus. Es bildeten sich im allgemeinen homogene Oszillationen, deren Amplitude nicht konstant war, sondern deutlichen Schwankungen unterlag.

Im Prinzip läßt sich kein exaktes Verhaltensmuster für die Variationen in der Oszillationsamplitude beschreiben. Es handelt sich vielmehr um einen Zustand turbulenter Oszillationen, deren Verlauf empfindlich von den Reaktions- und Rückkopplungsparametern abhängt. Abb. 5.22 zeigt ein Beispiel dieses Zustandes, bei dem als regelmäßiges Element die erneute Zunahme der Oszillationsamplitude nach einem plötzlichen Rückgang zu erkennen ist. Dabei läßt sich weder eine kritische maximale Amplitude angeben, bei der es zum Zusammenbruch der Amplitude kommt, noch ist eine minimale Amplitude auszumachen, die das System bei einem plötzlichen Rückgang einnimmt, noch ist eine Zeitdauer zu erkennen, während der die Amplitude bis zum nächsten Rückgang ansteigt. Ein Oszillationselement, das in diesem Zustand häufig auftritt, ist der Versuch, Clustermuster auszubilden. Dabei scheinen sich für ein bis zwei Oszillationsperioden Clustermuster zu bilden, die aber wieder zusammenbrechen. Diese instabilen Clusterbereiche treten ebenso wie die Oszillationsverläufe nicht nach festen Gesetzmäßigkeiten auf. Es kann zu ihrer Ausbildung sowohl im Zustand hoher als auch niedriger Amplitude kommen.

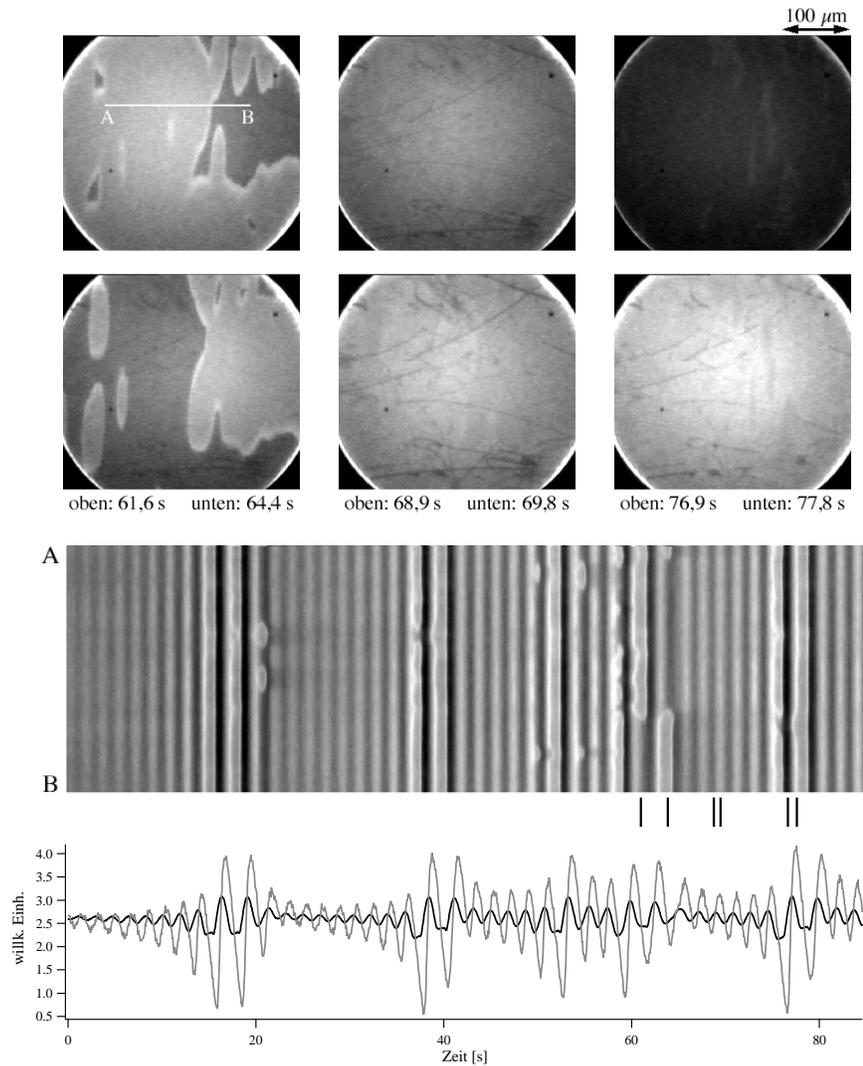


Abb. 5.22: Zustand chaotischer Oszillationen ($p_{\text{CO}} = 2,7 \times 10^{-5} \text{ mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mbar}$; $T = 494 \text{ K}$; $\mu = 3,4 \times 10^{-5} \text{ mbar}$; $\tau = 0,40 \text{ s}$). Überwiegend treten homogene Oszillationen auf, es kommt aber wiederholt zu Ansätzen von Clustermustern. Die PEEM-Bilder zeigen exemplarisch einige Zustände innerhalb der Sequenz. Die Zeitskalen des x-t-Diagrammes (mittig) und des Diagrammes, in dem der zeitliche Verlauf der globalen PEEM-Helligkeit (schwarz) und des CO-Partialdruckes (grau) aufgetragen ist (unten), sind identisch. Die Zeitpunkte der PEEM-Bilder sind unterhalb des x-t-Diagrammes durch Striche angedeutet.

Abb. 5.23 zeigt anhand eines x-t-Diagrammes eine Messung, bei der durch geringfügige Veränderungen der Zeitverzögerung das System ausgehend von turbulenten Oszillationen über stabile Clustermuster in homogenen Oszillationen überführt wurde. Dabei wurde die Zeitverzögerung schrittweise um 50 ms erhöht. Durch eine anschließende Senkung der Zeitverzögerung konnte das System wieder in den turbulenten Zustand gebracht werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist dieser Übergang nicht im x-t-Diagramm abgebildet. In den ersten beiden Einstellungen ($\tau = 0,35$ s und $\tau = 0,40$ s) zeigt das System turbulente Oszillationen, die überwiegend hohe Amplituden aufweisen. Dabei kommen die geringen Schwankungen im allgemeinen durch Versuche der Clusterbildung zustande. In unregelmäßigen Abständen kommt es aber auch hier zu einem plötzlichen Rückgang der Oszillationsamplitude, die anschließend langsam wieder anwächst. Ab einer Zeitverzögerung von 0,45 s gehen die turbulenten Oszillationen in ein stabiles Clustermuster über, das wiederum ab $\tau = 0,60$ s von stabilen homogenen Oszillationen ersetzt wird.

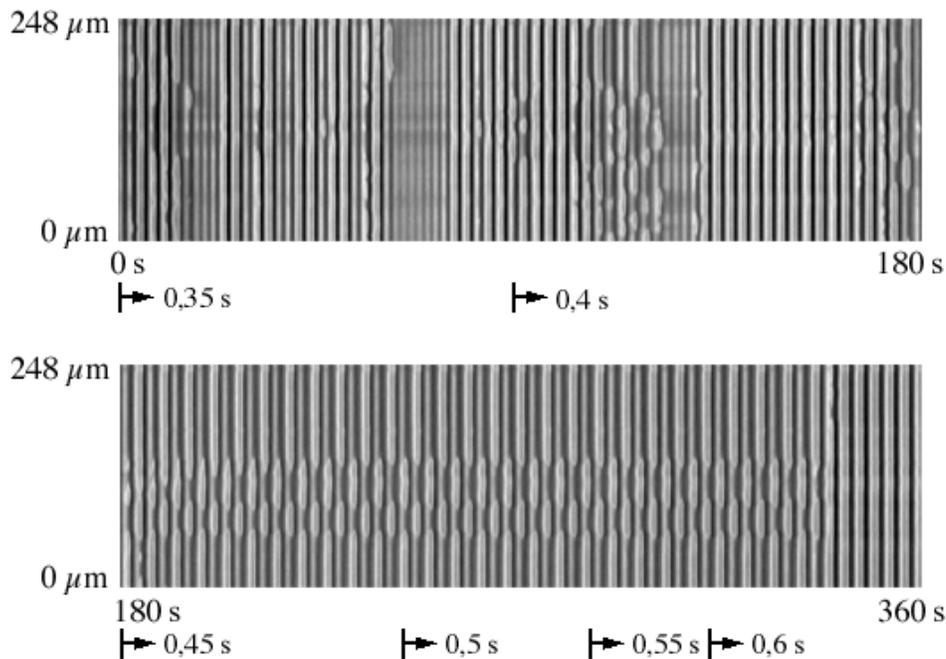


Abb. 5.23: x-t-Diagramm, das den Systemzustand für verschiedene Zeitverzögerungen zeigt ($p_{\text{CO}} = 2,7 \times 10^{-5}$ mbar; $p_{\text{O}_2} = 1,0 \times 10^{-4}$ mbar; $T = 494$ K; $\mu = 3,7 \times 10^{-5}$ mbar). Zu Beginn ist der Systemzustand chaotisch oszillierend, ab $\tau = 0,45$ s bilden sich stabile Clustermuster, die bei $\tau = 0,6$ s in homogene Oszillationen übergehen. Für eine bessere Darstellung wurde das x-t-Diagramm der Videosequenz in zwei Teile geteilt. Die Werte der Zeitverzögerung τ und der Zeitpunkt der Anhebungen sind unterhalb des x-t-Diagrammes angegeben.

Die Messungen, bei denen die Zeitverzögerung aus einem chaotischen oszillatorischem Zustand geändert wurden (Abb. 5.23) legen den Schluß nahe, daß der Grund für die ungleichmäßigen Oszillationsverläufe in der Zeitverzögerung liegt. Für Zeitverzögerungen, die unterhalb des normalerweise erreichbaren Wertes von 0,45 s liegen, kommt es zur Ausbildung der chaotischen Oszillationen. Wird τ auf 0,45 s oder darüber eingestellt, bilden sich dagegen stabile Clustermuster aus. Gleichmäßige Zustände (Spiralmusterbildung, homogene Oszillationen) lassen sich auch durch Änderung der Kopplungsstärke für $\tau < 0,45$ s reversibel aus chaotisch oszillierenden Zuständen erreichen. Meßartefakte, die zur Bildung der chaotischen Oszillationen führen, sind deshalb auszuschließen.

Inwieweit die geringere Temperatur bei dem Zustand chaotischer Oszillationen ebenfalls einen Einfluß hat, konnte durch die Messungen nicht eindeutig geklärt werden. Denkbar wäre solch ein Einfluß dadurch, daß mit niedrigerer Temperatur auch die Gasphasenkopplung und damit die Stärke der intrinsischen Oszillationen abnimmt. Dadurch könnten die Oszillationen instabil werden und ohne Rückkopplung zusammenbrechen, mit Rückkopplung aber immer wieder erzwungen werden.