

Kapitel 6

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden Untersuchungen zum nichtlinearen Verhalten der CO-Oxidation auf Pt(110)-Einkristalloberflächen durchgeführt. Durch Unterschiede in den Adsorbatbedeckungen bilden sich bei dieser Reaktion unter bestimmten Parameterbedingungen Reaktionsmuster aus. Deren Verhalten unter räumlicher oder zeitlicher Beeinflussung stand im Vordergrund der durchgeführten Messungen.

Bei der Beeinflussung der Reaktion wurden zwei grundlegend unterschiedliche Ansätze gewählt. Zum einen ein lokaler, zeitlich konstanter Ansatz, bei dem Teile der Pt-Oberfläche mit anderen Metallen bedeckt wurden. Dadurch wurde die Musterbildung auf Pt-Flächen geometrischer Strukturen beschränkt. Zum anderen wurde eine Rückkopplungsschleife verwendet, um die Reaktion global, aber zeitlich variierend zu beeinflussen.

Im Falle der lokalen, zeitlich konstanten Beeinflussung wurde per Mikrolithographieverfahren Titan oder Rhodium auf den Pt-Einkristall aufgebracht. In den anschließenden Messungen ging es um die Frage, welchen Einfluß das aufgedampfte Metall und die spezielle Geometrie der Strukturen auf die Musterbildung und die Ausbreitung von Reaktionsfronten auf den freien Pt-Flächen hat. Die beiden Metalle (Ti und Rh) wurden verwendet, da ersteres ein katalytisch inaktives Element darstellt, das außer der Abdeckung der Pt-Flächen keinen weiteren Einfluß auf den Verlauf der Reaktion nimmt. Bei den entsprechenden Messungen ließ sich allein der Einfluß der Strukturgeometrie untersuchen. Rh ist dagegen katalytisch aktiv, und es zeigte sich, daß es neben dem geometrischen Einfluß zu einer aktiven Beeinflussung der Musterbildung durch das umgebende Rh kommt. Die Rh-Oberfläche dient als "CO-Lieferant" für die Musterbildung auf der Pt-Oberfläche.

Durch zusätzliche CO-Moleküle, die vom Rh auf das Pt diffundieren (" CO_{Rh} "), wird sowohl die Nukleation von CO- als auch von O-Bereichen beeinflusst. Im ersten Fall kommt es durch die erhöhte CO-Dichte zuerst an den Rh/Pt-Grenzen zu einer Nukleation, im letzteren Fall

weisen O-Nukleationszentren einen Mindestabstand zu den Rh/Pt-Grenzen auf. Dieser wird erneut durch die höhere CO-Dichte an den Grenzen hervorgerufen. Aus demselben Grund sind CO-bedeckte Bereiche in der Nähe von Rh/Pt-Grenzen auch länger stabil als auf freien, ausgedehnten Pt-Flächen. Rh selber zeigt dabei, ebenso wie Ti, keine Ausbildung von Reaktionsfronten oder -mustern. Durch CO_{Rh} werden die Existenzbereiche und kritischen Grenzwerte der Musterbildung zu Werten niedrigerer CO-Partialdrücke verschoben, ebenso wird das Auftreten von homogenen Oszillationen beeinflusst. Gegenüber Oszillationen auf freiem Pt verhalten sich Oszillationen in Rh/Pt-Strukturen, als ob der CO-Partialdruck einen höheren Wert einnehmen würde. Dadurch verändert sich die Amplitude, als auch der Verlauf, der Oszillationen. Inwieweit es beispielsweise zu einer Erhöhung oder Erniedrigung (bis hin zu einer vollständigen Auslöschung) der Oszillationsamplitude kommt, ist von den eingestellten Reaktionsparametern abhängig.

Neben dem CO-liefernden Einfluß des Rhodiums spielt die Anisotropie des Pt-Substrates eine entscheidende Rolle bei der Bildung von Reaktionsmustern. Aufgrund der anisotropen Oberflächenstruktur besitzen CO-Moleküle entlang der kristallographischen Achsen unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten. Durch die geschickte Anordnung von Rh-Strukturen läßt sich so die Ausbreitung von Adsorbatbereichen "lenken". Eine regelmäßige Anordnung von Rh-Quadraten resultierte in der Ausbildung von eindimensionalen, zusammenhängenden O-"Bändern", die alle in $[1\bar{1}0]$ -Richtung ausgerichtet und voneinander durch CO-Bereiche getrennt waren. Durch eine schachbrettartige Anordnung von Rh-Quadraten, die sich an den Ecken jedoch nicht berührten, konnte eine eindimensionale Ausbreitung von O-Fronten erreicht werden. Nur in Richtung schneller Diffusion können die Pulse die Engpässe zwischen den Rh-Quadraten durchlaufen, in der senkrecht dazu stehenden Richtung werden sie dagegen ausgelöscht. Der kombinierte Einfluß von CO_{Rh} und Substratanisotropie wurde an Rh/Pt-Rhomben quantitativ untersucht. Der Einfluß der Anisotropie bevorzugt eine Nukleation von CO-Bereichen an Pt-Flächen, die einen möglichst starken Kontakt zu benachbarten Rh-Gebieten haben. Deshalb führt dieser Einfluß zu einer Nukleation in Rhombenecken mit möglichst kleinen Öffnungswinkeln. Die Substratanisotropie unterstützt dagegen eine Ausbildung von CO-Bereichen in Richtung der schnellen Diffusion. Die Untersuchungen zeigten, daß die CO-Nukleation innerhalb der Rh/Pt-Strukturen durch beide Einflüsse bestimmt wird. Durch die Ausrichtung schmaler Rhombenwinkel in Richtung der langsamen Diffusion konnte eine frühzeitige Nukleation in dieser Richtung erreicht werden - entgegen dem intrinsischen Verhalten der Pt-Oberflächenstruktur.

Katalytisch aktive Mikrostrukturen beeinflussen nicht nur die Entstehung und Ausbreitung von Reaktionsfronten und -pulsen, sondern auch ihre Form. Im Falle inaktiver Begrenzungen einer Pt-Fläche zeigen O-Pulse beispielsweise eine rechteckige Form, bei denen die Fronten

senkrecht zu den Begrenzungen verlaufen. Für Rh/Pt-Mikrostrukturen ergeben sich jedoch dreieckige Pulsformen, bei denen die Puslrückseiten eingeschnürt werden. Auch dieses Verhalten läßt sich auf CO_{Rh} zurückführen, das O-Pulse vom Rh/Pt-Rand aus zur Mitte hin immer weiter auflöst. Mit demselben Argument lassen sich auch O-Pulsformen in Pd/Pt-Strukturen erklären. In diesem Fall ist die Diffusion von CO-Molekülen über die Strukturgrenzen noch intensiver, wodurch die O-Pulse ovale Formen annehmen.

Bei der Untersuchung des Reaktionsverhaltens unter Rückkopplungseinfluß ging es um die Frage, ob sich das System nicht nur beeinflussen, sondern auch gezielt steuern läßt. Dabei wurde die integrierte PEEM-Helligkeit als Steuerungssignal eingesetzt, das den CO-Gaseinlaß regelte. Mit höherer Helligkeit des PEEM-Bildes (und damit höherer CO-Bedeckung) wurde die Öffnung des Ventils reduziert, bei niedriger Helligkeit dagegen erhöht. Über die verwendete Rückkopplungsschaltung konnte zum einen die Kopplungsstärke und zum anderen eine Zeitverzögerung bis zur Ventilregelung eingestellt werden. So standen zwei unabhängige Parameter für die Rückkopplung zur Verfügung. Der Einfluß der Rückkopplung wurde für zwei unterschiedliche Systemausgangszustände untersucht. Die ersten Messungen, bei denen die qualitative Untersuchung im Vordergrund stand, ob sich das System überhaupt durch eine Rückkopplungsschleife beeinflussen läßt, wurden aus einem turbulenten oszillatorischen Zustand gestartet. Dieser zeichnete sich durch kurzzeitiges Ausbilden und wiederholtem Zusammenbruch von Spiralstrukturen aus. Im Verlaufe der Messungen wurde nur die Stärke der Kopplung variiert, die Zeitverzögerung blieb konstant. Es konnte gezeigt werden, daß das System, abhängig von der Kopplungsstärke, verschiedene Zustände einnimmt. Deren räumliche Ordnung nimmt mit zunehmender Kopplungsstärke immer weiter zu. Für hohe Kopplungsstärken kommt es zu einer synchronisierten homogenen Oszillationen der Oberfläche. Sie verläuft streng periodisch und stellt einen Zustand dar, der auch im ungekoppelten System auftritt. Für niedrigere Kopplungsstärken bilden sich dagegen Muster aus, die nicht in der auftretenden Form oder gar nicht ohne den Einfluß der Rückkopplung auftreten. Allen diesen Mustern ist eine Hintergrundoszillation der Oberfläche überlagert. Im Falle *periodischer Turbulenz* kommt es dabei zu einer Nukleation von CO-Inseln auf einer gleichmäßig O-bedeckten Oberfläche. Die Ausbreitung der Inseln wird jedoch durch O-Inseln gestoppt, die ihrerseits in den CO-Inseln entstehen und sich schneller ausbreiten. Durch die Entstehung der CO-Inseln erhöht sich die Helligkeit der PEEM-Bilder, durch die darauffolgende Ausbreitung der O-Inseln wird die Oberfläche wieder in den O-bedeckten Zustand gebracht, und die Helligkeit sinkt auf ihr Minimum ab. Dadurch entsteht eine Helligkeitsoszillation, deren Amplitude von der Zahl der entstehenden CO-Inseln und ihrer Ausbreitung abhängt. Im Falle der *periodischen Blasen- und Streifenbildung* kommt es zu Oszillationen zwischen homogen bedeckten Extremzuständen, Muster sind nur während der Übergänge sichtbar. Blasenmuster zeigen sich

schnell ausbreitende CO-Fronten, die an zweidimensionale Ausbildung von Blasen erinnern; bei Streifenmustern bilden sich lineare Frontverläufe, die in [001]-Richtung angeordnet sind. *Clustermuster* zeigen ebenfalls eine globale Oszillation der PEEM-Helligkeit, die entstehenden Muster existieren jedoch im gesamten Verlauf der Oszillation. Die Oberfläche ist dabei in zwei Clusterzustände aufgeteilt, die phasenverschoben oszillieren. Die Oszillationen weisen gegenüber homogenen Oszillationen eine Verdopplung der Periode auf, bei der sich Zyklen hoher und niedriger Amplitude abwechseln. Minima und Maxima in den Bedeckungen werden von den Clusterzuständen jeweils gleichzeitig eingenommen, die Intensitäten sind jedoch unterschiedlich. Die durchgeführten Messungen zeigten, daß es durch den Einsatz der Rückkopplung möglich ist, chaotische Systeme in Zustände zu überführen, die regelmäßig und vorhersagbar ablaufen. Einige der Systemzustände sind dabei nur durch den Einsatz der Rückkopplung erreichbar, ohne Rückkopplung treten sie nicht auf.

Bei den Untersuchungen zum Einfluß der Rückkopplung auf einen regulär oszillierenden Zustand zeigte die Oberfläche ohne Rückkopplung zu Beginn homogene Oszillationen. Diese wurden nach einiger Zeit durch stabile Spiralmuster verdrängt. Bei den aus diesem Systemzustand gestarteten Messungen wurde sowohl die Kopplungsstärke als auch die Zeitverzögerung variiert. Bei konstanter Kopplungsstärke zeigte das System in Abhängigkeit von der Zeitverzögerung periodisches Verhalten. Für geringe Zeitverzögerungen und solchen, die in der Nähe eines Vielfachen der intrinsischen Periode lagen, trat *desynchronisierendes* Verhalten auf, ansonsten *synchronisierendes*. Im desynchronisierenden Falle sind homogene Oszillationen instabil und werden durch Musterbildung ersetzt. Für synchronisierende Zeitverzögerungen bilden sich dagegen stabile homogene Oszillationen, bei der die gesamte Oberfläche in Phase reagiert.

Die Reaktion des Systems auf eine Veränderung der Kopplungsstärke ist von der Zeitverzögerung abhängig; für Zeitverzögerungen, bei denen das System synchronisierendes Verhalten zeigt, kommt es zu keiner qualitativen Änderungen des auftretenden Systemzustandes. Die Oberfläche führt homogene Oszillationen aus, deren Amplitude und Periode jedoch mit Zunahme der Kopplungsstärke ebenfalls zunehmen. Im desynchronisierenden Fall bilden sich auf der Oberfläche für geringe Kopplungsstärken Spiral- oder Zielscheibenmuster, bei hohen Kopplungsstärken zeigt die Oberfläche homogene Oszillationen. Für mittlere Kopplungsstärken kommt es - wie auch im Falle eines turbulenten Ausgangszustandes - zur Ausbildung von Clustermustern. Die genaue Verteilung der beiden möglichen Clusterzustände ist zufällig. Global versuchen diese Muster jedoch einen Zustand der Phasenbalance einzunehmen, bei dem die Clusterzustände jeweils exakt die Hälfte der Oberfläche bedecken. Die Amplitude und Periode der Cluster steigt mit zunehmender Zeitverzögerung an, ebenso die Amplitude bei einer Erhöhung der Kopplungsstärke. Die Clusterperiode sinkt jedoch bei zunehmender

Kopplungsstärke ab, bevor es beim Übergang zu homogenen Oszillationen zu einem plötzlichen Ansteigen der Periode kommt.

Auch die Untersuchungen aus einem regulär oszillierenden Zustand heraus haben gezeigt, daß es möglich ist, das nichtlineare Verhalten der CO-Oxidation nicht nur zu beeinflussen, sondern auch gezielt zu steuern. Dabei konnte gezeigt werden, daß auch die Zeitverzögerung der Rückkopplungsschleife einen signifikanten Einfluß auf die stabilen Zustände des Systems besitzt.

