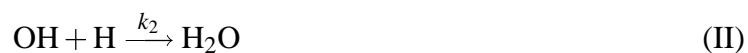

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Oxidation von Wasserstoff bei tiefen Temperaturen auf der Platin(111)- und auf der Rhodium(111)-Fläche auf atomarer (kleiner als 10^{-8} m) und auf mesoskopischer (10^{-8} bis 10^{-5} m) Skala untersucht. Auf Pt(111) entstehen durch diese Reaktion Muster im mesoskopischen Bereich, die mit einem Reaktions-Diffusions-System modelliert werden. Durch einen Vergleich mit STM-Beobachtungen wurde damit erstmals getestet, ob die RD-Beschreibung als eine im makroskopischen Bereich (größer als 10^{-5} m) traditionell angewandte Form der Modellierung auch für Systeme gültig ist, in denen die Mustergröße in der Größenordnung der Diffusionslängen der beteiligten Spezies liegt.

Auf der Platin(111)-Fläche erfolgt die Reaktion von adsorbiertem Sauerstoff mit Wasserstoff nach dem Reaktionsschema



Die direkte Reaktion von Sauerstoff und Wasserstoff nach Reaktion



spielt bei niedrigen Temperaturen keine Rolle und kann vernachlässigt werden. Der autokatalytische Reaktionsmechanismus (II,III) führt zur Ausbildung von Reaktionsfronten, die

von einem Wasser- oder einem OH-Keim aus starten. Die temperaturabhängige zeitliche Entwicklung dieser Reaktionsfronten im Nanometerbereich wurde mit dem STM im Temperaturbereich von 108 K bis 134 K untersucht. Die durchschnittliche Geschwindigkeit der Fronten beträgt bei 131 K 15 nm/min, die durchschnittliche Frontbreite 17 nm. Die Reaktion wurde als Reaktions-Diffusions-System modelliert, wobei der Reaktionsteil nach dem Schema (II,III) und der Diffusionsteil durch die Diffusion von Wasser implementiert wurde. Es ergibt sich das Gleichungssystem

$$\frac{\partial}{\partial t}[\text{O}] = -k_3[\text{H}_2\text{O}][\text{O}] \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}[\text{H}_2\text{O}] = -2k_3[\text{H}_2\text{O}][\text{O}] + k_2[\text{OH}][\text{H}] + D\Delta[\text{H}_2\text{O}] \quad (5.2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}[\text{OH}] = 3k_3[\text{H}_2\text{O}][\text{O}] - k_2[\text{OH}][\text{H}] \quad (5.3)$$

Die Differentialgleichungen (5.1–5.3) wurden numerisch gelöst, wobei als Anfangsbedingung ein Wasserkeim auf der ansonsten mit Sauerstoff bedeckten Fläche gesetzt wurde. Die numerischen Lösungen in zwei Dimensionen reproduzierten qualitativ die experimentellen Befunde. Es ergaben sich Reaktionsfronten, die sich in Form eines kreisförmigen OH-Maximums vom Anfangs-Wasserkeim aus über die Oberfläche ausbreiten. Vor der Reaktionsfront ist die Fläche nur mit Sauerstoff, hinter der Reaktionsfront nur mit Wasser bedeckt. Durch die Diffusion von Wasser in den mit Sauerstoff bedeckten Bereich entsteht nach Reaktion (III) OH. Dadurch kommt es zur Ausbildung einer O/OH-Grenzfläche, die sich in den mit Sauerstoff bedeckten Bereich ausbreitet. OH ist nicht stabil, sondern reagiert nach Reaktion (II) weiter zu Wasser. Dadurch bildet sich eine Grenzfläche H₂O/OH, die der Bewegung der O/OH-Grenzlinie folgt. In eindimensionalen numerischen Lösungen des Gleichungssystems (5.1–5.3) wurde die Abhängigkeit des OH-Konzentrationsprofils in der Reaktionsfront von den Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_3 der Reaktionen (II) und (III) sowie von der Diffusionskonstante D von Wasser untersucht. Wenn das Verhältnis $\kappa = k_2/k_3$ der Geschwindigkeitskonstanten klein ist, ergibt sich ein hoher OH-Gehalt in der Reaktionsfront und ein asymmetrisches OH-Profil; ist das Verhältnis groß, ergibt sich ein geringer OH-Gehalt und ein symmetrisches OH-Profil. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des OH-Maximums zeigt eine wurzelartige Abhängigkeit von κ , entsprechend bedeuten kleine κ -Werte eine geringe, große κ -Werte eine große Ausbreitungsgeschwindigkeit. Die Breite und die Ausbreitungsgeschwindigkeit des OH-Profiles ist proportional zu \sqrt{D} . Durch eine Analyse des Differentialgleichungssystems (5.1–5.3) gelang es, eine untere Grenze für die Geschwindigkeit der Reaktionsfronten zu berechnen. Diese minimale Frontgeschwindigkeit stimmt für $\kappa > 0,5$ mit der tatsächlichen, aus

numerischen Lösungen bestimmten Frontgeschwindigkeit überein; für kleine κ -Werte ergeben sich jedoch Abweichungen, die zeigen, daß die Frontlösungen des RD-Systems (5.1–5.3) für kleine κ -Werte eine größere Geschwindigkeit als die minimal mögliche annimmt.

Für einen quantitativen Vergleich mit dem Experiment wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (II) und (III) sowie die Diffusionskonstante von Wasser auf der sauerstoffbedeckten Platin(111)-Fläche in zusätzlichen STM- und LEED-Experimenten bestimmt. Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_2 der Reaktion (II) wurden zeitaufgelöste STM-Messungen der Reaktion von OH mit Wasserstoff ausgewertet. Die Geschwindigkeitskonstante von Reaktion (III) wurde durch zeitaufgelöste LEED-Experimente bestimmt, in denen der Abfall der Intensität der (2×2) -Beugungsreflexe nach dem Dosieren von Wasser auf die sauerstoffbedeckte Oberfläche gemessen wurde. Die Geschwindigkeitskonstante k_3 ergab sich durch Anpassen von Lösungen der aus Reaktion (III) resultierenden kinetischen Gleichung an die Intensität der Beugungsreflexe, die der Sauerstoffbedeckung proportional ist. Für die Bestimmung der Diffusionskonstante D von Wasser wurden STM-Aufnahmen der mit Wasser dosierten O-bedeckten Pt(111)-Fläche ausgewertet. Aus der Inseldichte kann mit einer Formel aus der Epitaxie die Diffusionskonstante berechnet werden. Die Arrhenius-Parameter der Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_3 und der Wasser-Diffusionskonstante D wurden bestimmt zu $v_2 = 8,7 \times 10^6 \text{ ML}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $E_2 = 0,27 \text{ eV}$, $v_3 = 6,0 \times 10^6 \text{ ML}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $E_3 = 0,20 \text{ eV}$, $D_0 = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $E_D = 0,21 \text{ eV}$.

Mit diesen Arrhenius-Parametern können die in numerischen Lösungen des RD-Systems bestimmten Frontgeschwindigkeiten und Frontbreiten in physikalische Größen als Funktion der Temperatur transformiert werden. Ein Vergleich mit den experimentell durch STM-Beobachtungen ermittelten Frontgeschwindigkeiten und -breiten zeigt, daß die Vorhersage für die Frontgeschwindigkeit nur um eine Größenordnung kleiner ist als die tatsächliche Frontgeschwindigkeit. Die Abhängigkeit der Frontgeschwindigkeit von der Temperatur wird ebenfalls richtig vorhergesagt. Für die Frontbreite ergibt sich eine wesentlich schlechtere Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Die Vorhersage liegt für die Frontbreite um bis zu drei Größenordnungen über den experimentell ermittelten Werten. Auch die funktionale Abhängigkeit der Frontbreite von der Temperatur weicht in der Vorhersage von den Experimenten ab. Durch einen weiteren Vergleich der mit jeweils leicht veränderten Arrhenius-Parametern von k_2 , k_3 und D berechneten Frontgeschwindigkeiten und -breiten mit den experimentellen Daten wurde gezeigt, daß es nicht möglich ist, zu einer gleichzeitigen Übereinstimmung beider Größen mit den experimentellen Werten zu gelangen. Dies wird auf ein konzeptionelles Versagen des Reaktions-Diffusions-Ansatzes für die Beschreibung der Reaktionsfronten auf mesoskopischer Ebene zurückgeführt. Anhand von STM-Beobachtungen werden Effekte diskutiert, die in einem RD-Modell nicht berücksichtigt werden können. Das sind insbesondere

das Auftreten von Wechselwirkungen der diffundierenden Wassermoleküle untereinander und mit OH-Inseln.

Die Übertragbarkeit des Modells (II,III) für den Tieftemperatur-Mechanismus der Wasserstoffoxidation auf andere Übergangsmetall-Oberflächen wurde anhand der Rh(111)-Fläche untersucht. Durch STM-Beobachtungen der Sauerstoffphasen auf Rh(111) wurde dabei erstmals die Existenz der (2×1) O-Struktur direkt nachgewiesen. Durch zeitaufgelöste STM-Untersuchungen der Reaktion der (2×1) O- und der (2×2) O-Phase mit Wasserstoff wurde gezeigt, daß keine der Strukturen bei 145 K reagiert. Dieses Ergebnis wurde mit LEED-Experimenten bestätigt, in denen kein deutlicher Intensitätsabfall der (2×2) O- und (2×1) O-Beugungsreflexe durch die Umsetzung von Sauerstoff feststellbar war. Aus einem Vergleich mit in der Literatur beschriebenen Untersuchungsergebnissen wird gefolgert, daß die Einsatztemperatur von Reaktion (III) gegenüber der Reaktion auf Pt(111) zu höheren Temperaturen verschoben ist und daher der autokatalytische Tieftemperatur-Mechanismus für die Wasserstoffoxidation auf Rhodium versagt. Die im Vergleich zu Platin höhere Einsatztemperatur wird durch die generelle Tendenz von Rh(111) zu höheren Bindungsenergien für Sauerstoff im Vergleich zu Pt(111) begründet.