

# Kapitel 2

## Grundlagen

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten System, der CO-Oxidation auf Pt(110), handelt es sich um ein nichtlineares Reaktions-Diffusions-System. Damit Begriffe der nichtlinearen Dynamik später umstandslos benutzt werden können, sollen hier einige grundlegende vorgestellt werden.

### 2.1 Grundlagen der nichtlinearen Dynamik

Als Modell eines Reaktions-Diffusions-Systems kann man sich ein räumlich ausgedehntes System vorstellen, daß aus vielen gleichartigen Elementen besteht, deren Dynamik deterministisch ist. Jedes dieser Elemente werde durch einen Satz von Variablen  $\mathbf{u} = (u_1, u_2, \dots, u_n)$  beschrieben. Wenn jetzt noch die räumliche Kopplung zwischen den Elementen diffusiv ist und dem zweiten Fickschen Gesetz gehorcht, so wird das Verhalten des Systems durch einen Satz partieller Differentialgleichungen folgender Form beschrieben:

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \mathbf{f}(\mathbf{u}, \mathbf{p}) + \mathbf{D} \nabla^2 \mathbf{u}, \quad (2.1)$$

wobei  $\mathbf{f}$  ein Satz von  $n$  differenzierbaren Funktionen,  $\mathbf{p}$  die Parameter des Systems und  $\mathbf{D}$  die Diffusionsmatrix sind.

Dieses System ist in der Lage, eine Vielzahl von komplexen räumlichen und zeitlichen Strukturen aufzuweisen. Um es besser zu verstehen, ist es hilfreich, erst einmal die räumliche Kopplung zu vernachlässigen. Das Problem entspricht dann dem des Verhaltens eines einzelnen Elementes. Hieraus ergeben sich bereits die vier Grundbegriffe dynamischen Verhaltens (Monostabilität, Bistabilität, Anregbarkeit und oszillatorisches Verhalten), die ich hier ansprechen möchte.

Zuvor soll aber noch kurz eine Darstellungsform vorgestellt werden, die

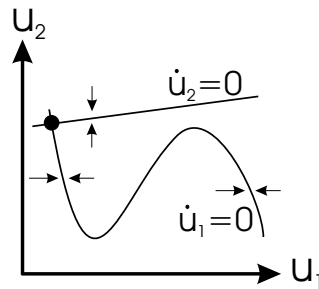
sehr nützlich bei dem Umgang mit solchen Systemen ist: die Nullklinen-Diagramme.

### 2.1.1 Nullklinen-Diagramme

Um die räumliche Kopplung zu vernachlässigen, läßt man bei Gleichung (2.1) den Diffusionsterm weg. So erhält man folgende Gleichung:

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \mathbf{f}(\mathbf{u}, \mathbf{p}). \quad (2.2)$$

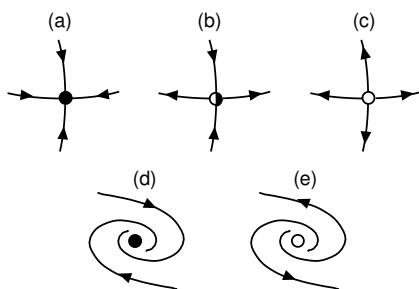
Stationär wird jede einzelne der Variablen unter der Bedingung, daß  $\frac{\partial u_i}{\partial t} = 0$  ist. Stellt man alle Funktionen  $f_i(\mathbf{u}, \mathbf{p}) = 0$  im Phasenraum dar, so erhält man das sogenannte Nullklinen-Diagramm. Für ein Modell mit zwei Variablen  $u_1, u_2$  ist das beispielhaft in Abbildung 2.1 geschehen. Die Schnittpunkte der Nullklinen stellen stationäre Zustände des Systems dar (Fixpunkte), da hier für beide Variablen  $\partial u_i / \partial t = 0$  gilt. (Für ein System mit mehr Variablen müßten, damit ein stationärer Zustand vorliegt, natürlich alle Nullklinen durch diesen Punkt laufen.)



**Abbildung 2.1:** Beispiel für ein Nullklinen-Diagramm. Der in diesem Fall stabile Fixpunkt ist mit einem gefüllten Kreis markiert. Die Pfeile zeigen an, in welche Richtung sich das System bewegt, wenn es sich nicht auf den Nullklinen befindet, d.h., oberhalb der Linie  $\dot{u}_1 = 0$  ist  $\dot{u}_1 < 0$ , unterhalb ist  $\dot{u}_1 > 0$ . Entsprechend gilt für die Linie  $\dot{u}_2 = 0$ , daß oberhalb  $\dot{u}_2 < 0$  und unterhalb  $\dot{u}_2 > 0$  ist. In diesem Beispiel zeigt das System monostabiles Verhalten.

Hierbei ist aber noch keine Aussage über die Stabilität dieses Zustandes gemacht worden. Dafür gibt es mehrere Möglichkeiten. Im zweidimensionalen Fall kann ein Fixpunkt entweder ein stabiler Knoten, ein instabiler Knoten, ein stabiler Fokus, ein instabiler Fokus oder ein Sattelpunkt sein (siehe Abbildung 2.2). Für einen stabilen Knoten gilt, daß bei kleinen Auslenkungen das System zu diesem Zustand zurückkehrt. Bei einem instabilen Knoten ist

genau das Gegenteil der Fall: Eine kleine Auslenkung führt bereits dazu, daß das System diesen Zustand verläßt und nicht wieder zu ihm zurückkehrt. Ein Sattelpunkt ist eine Mischung aus einem stabilen und einem instabilen Fixpunkt. Es kommt darauf an, in welcher Richtung die Auslenkung erfolgt. In der einen kehrt das System zum Fixpunkt zurück, in der anderen verläßt das System den Fixpunkt. Bei den Foki wird sich das System bei einer kleinen Auslenkung auf einem spiralförmigen Weg entweder zurück zum Fixpunkt (stabiler Fokus) oder weg vom Fokus (instabiler Fokus) bewegen.



**Abbildung 2.2:** Fixpunkte im zweidimensionalen Phasenraum: (a) stabiler Knoten, (b) Sattelpunkt, (c) instabiler Knoten, (d) stabiler Fokus und (e) instabiler Fokus.

### 2.1.2 Monostabile Systeme

Ein System zeigt monostabiles Verhalten, wenn es nur einen stabilen Fixpunkt besitzt. Auftretende Störungen werden unmittelbar gedämpft, und das System kehrt zu seinem stationären stabilen Zustand zurück. Ein Beispiel für ein Nulllinien-Diagramm eines monostabilen Systems ist im vorigen Abschnitt zu sehen (Abbildung 2.1).

### 2.1.3 Bistabile Systeme

Bistabile Systeme zeichnen sich dadurch aus, daß sie zwei stabile Fixpunkte besitzen. Ein Beispiel für ein Nulllinien-Diagramm eines solchen Systems ist in Abbildung 2.3a gezeigt. Jeder dieser beiden Zustände ist stabil gegen kleine Störungen. Störungen jedoch, die einen kritischen Wert überschreiten, können einen Übergang von dem einen in den anderen stabilen Zustand bewirken.

Bei einem räumlich gekoppelten bistabilen System ist die Grundform eines Musters die Triggerwelle: Eine Störung an einem Ort bewirkt den Übergang von Zustand 1 in Zustand 2. Diese Störung breitet sich in Form einer Front über das ganze Medium aus, bis es sich vollständig im Zustand 2 befindet.

### 2.1.4 Anregbare Systeme

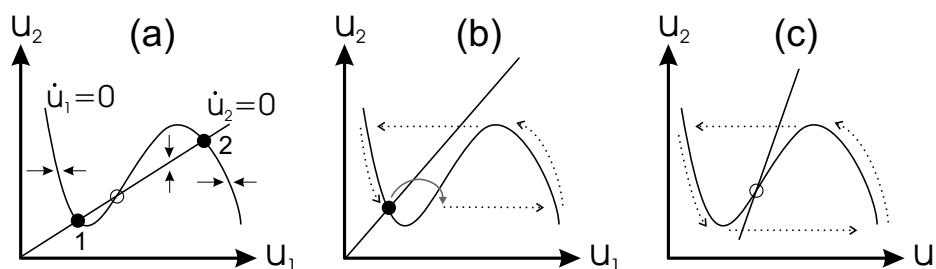
Anregbare Systeme besitzen wie monostabile Systeme ebenfalls nur einen stabilen Fixpunkt. Aber während bei monostabilen Systemen jede Störung unmittelbar gedämpft wird, kann bei anregbaren Systemen eine genügend große Störung eine ausgedehnte Exkursion im Phasenraum hervorrufen. Am Ende wird es aber wieder zu seinem Fixpunkt zurückkehren. Die Zeit, die es dafür braucht und in der es typischerweise nicht erneut angeregt werden kann, wird Refraktärzeit genannt. Ein Beispiel für ein Nullklinen-Diagramm, in das auch eine mögliche Exkursion im Phasenraum bei entsprechender Störung eingezeichnet ist, wird in Abbildung 2.3b gezeigt.

Bei einem räumlich gekoppelten System kann sich eine solche Störung wiederum fortpflanzen. Doch diesmal ist es nicht eine einzige Front, die sich ausbreitet, wie bei einem bistabilen System. Vielmehr nimmt das Muster die Form eines Pulses (1D) an. Während die Anregung an einer Stelle die Anregung der Nachbarschaft dieses Ortes verursacht und somit dort die Exkursion im Phasenraum einleitet, befindet sich die ursprüngliche Stelle bereits weiter auf dem Rückweg zum stabilen Fixpunkt, wird ihn also auch früher wieder erreichen und damit abgeregt sein. Das bedeutet, daß einer Anregungsfront eine Abregungsfront folgt und sich somit ein schmaler angeregter Bereich, ein Puls, durch das Medium bewegt. Ist eine Stelle im Medium abgeregt, kann sie natürlich wieder angeregt werden, so daß im Prinzip beliebig viele Pulse hintereinander durch das Medium ziehen können. Der minimale Abstand zwischen ihnen ist dabei durch die Refraktärzeit gegeben. Kollidieren zwei Pulse, so löschen sie sich gegenseitig aus. Die so erzeugten Muster haben in zwei Dimensionen die Form von ebenen Wellen oder auch Spiralwellen. Letztere werden durch das Einspiralen der Enden von Anregungswellen erzeugt. Außerdem sei noch erwähnt, daß Spiralen instabil werden können und via *spiral breakup* zu Turbulenz in anregbaren Medien führen können [65]. Sind Defekte vorhanden, so können auch Zielscheibenmuster beobachtet werden [66].

### 2.1.5 Oszillatorische Systeme

Oszillatorische Systeme zeichnen sich dadurch aus, daß sie einen instabilen Fixpunkt besitzen, um den herum ein stabiler sogenannter Grenzzyklus existiert. Dies ist in Abbildung 2.3c exemplarisch dargestellt. Eine periodische Oszillation erfolgt entlang der gepunkteten Pfeile. Im Unterschied zum anregbaren System kehrt das oszillatorische nicht zu seinem Fixpunkt zurück und verweilt dort, sondern bewegt sich immer weiter auf dem Grenzzyklus.

Bei räumlicher Kopplung sind typische Muster in oszillatorischen Systemen Zielscheibenmuster, rotierende Spiralwellen oder auch raumzeitliches



**Abbildung 2.3:** Beispiele für Nullklinen-Diagramme. (a) Bistabilität: Die stabilen Fixpunkte sind mit gefüllten Kreisen markiert, der instabile Fixpunkt mit einem offenen Kreis. Die Pfeile markieren, in welche Richtung sich das System bewegt, wenn es sich nicht auf den Nullklinen befindet. (b) Anregbarkeit: Das System besitzt nur einen stabilen Fixpunkt. Wird das System ausreichend stark gestört (grauer Pfeil), so führt es die durch die gepunkteten Pfeile angegebene Exkursion im Phasenraum aus, bevor es wieder zum stabilen Fixpunkt zurückkehrt. Der ansteigende Ast der Nullklinen  $\dot{u}_1 = 0$  ist die Grenze, die von der Störung überwunden werden muß. (c) Oszillatorisches System: Das System besitzt nur einen instabilen Fixpunkt. Es können aber Oszillationen entlang des wiederum mit gepunkteten Pfeilen markierten Weges (stabiler Grenzzyklus) auftreten.

Chaos (Turbulenz). Aber auch homogene Oszillationen des gesamten Mediums sind möglich. Bei der CO-Oxidation sorgt beispielsweise die Kopplung durch die Gasphase dafür, daß homogene Oszillationen auftreten. Beginnen aber Spiralwellen oder Zielscheibenmuster zu erscheinen, so wird die globale Kopplung geschwächt, und die homogenen Oszillationen können von diesen Mustern verdrängt werden.

Ein Zielscheibenmuster erhält man normalerweise dann, wenn Inhomogenitäten im Medium vorhanden sind. Ist bei diesen Inhomogenitäten die lokale Frequenz der Oszillation erhöht (erniedrigt), so wirkt sie als Quelle (Senke) für konzentrische Wellen. Man nennt diese Inhomogenitäten dann auch Schrittmacher (*pacemaker*), da sie den Takt des Zielscheibenmusters vorgeben [67, 68].

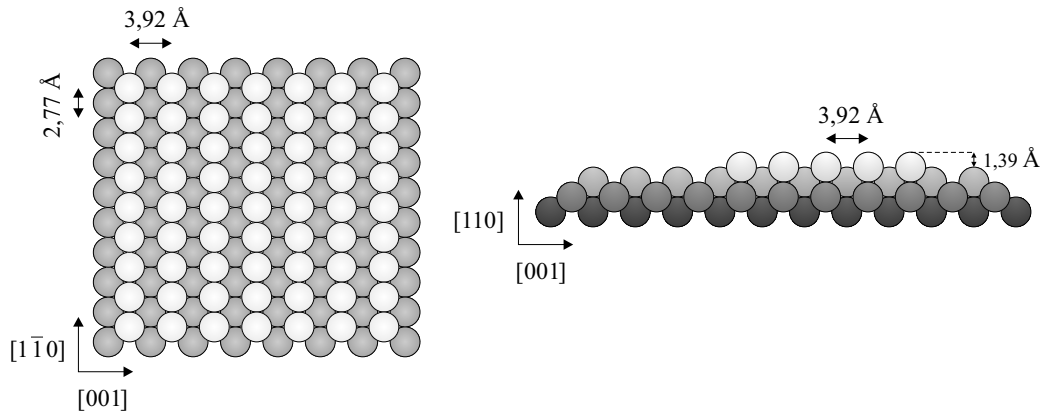
## 2.2 Grundlagen des untersuchten Reaktions-Diffusions-Systems

Nachdem nun einige Grundbegriffe der nichtlinearen Dynamik allgemein eingeführt worden sind, wird jetzt das konkrete System kurz vorgestellt, an dem die Messungen dieser Arbeit durchgeführt wurden: die CO-Oxidation

auf Pt(110).

### 2.2.1 Pt(110)

Ein Platin-Einkristall besitzt eine kubisch-flächenzentrierte Struktur (fcc). Die Gitterkonstante beträgt  $a = 3,92 \text{ \AA}$ , womit der Abstand nächster Nachbarn  $d = 2,77 \text{ \AA}$  ist. Die (110)-Oberfläche besitzt im nicht-rekonstruierten Zustand eine rechteckige Oberflächenelementarzelle, die durch Gittervektoren aufgespannt wird, deren Längen zum einen der eines Volumengittervektors und zum anderen dem Abstand nächster Nachbarn entsprechen. Diese Struktur der Oberfläche ist in Abbildung 2.4 dargestellt und wird als  $(1 \times 1)$ -Struktur bezeichnet.

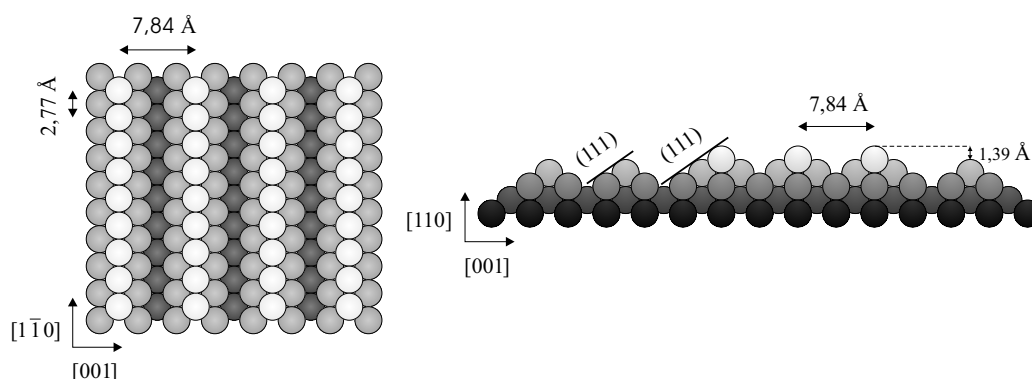


**Abbildung 2.4:** Kugelmodell der  $(1 \times 1)$ -Struktur der Pt(110)-Oberfläche. Links ist eine Aufsicht, rechts eine Seitenansicht gezeigt.

Aufgrund der Vielzahl der nicht abgesättigten Bindungen in der Oberfläche rekonstruiert diese und geht in eine  $(1 \times 2)$  *missing-row*-Struktur über, bei der in  $[001]$ -Richtung jede zweite Atomreihe fehlt [69–74]. Die Flanken der in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung laufenden Reihen werden durch (111)-Microfacetten gebildet (siehe Abbildung 2.5).

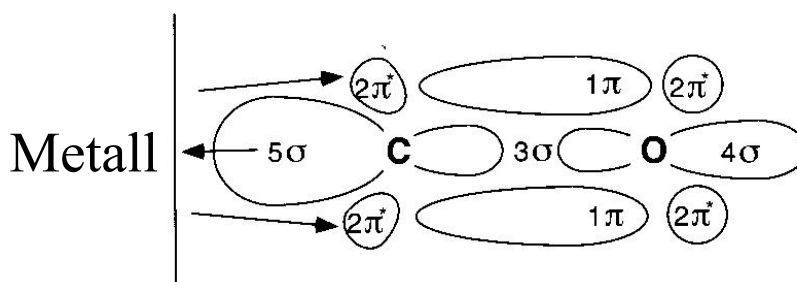
### 2.2.2 CO auf Pt(110)

Kohlenmonoxid (CO) adsorbiert molekular auf der Pt(110)-Oberfläche. Die Bindung des Moleküls an das Metall läßt sich durch das Blyholder-Modell beschreiben [75]: In einem isolierten CO-Molekül wird davon ausgegangen, daß ein  $sp_z$ -Orbital des Kohlenstoffatoms mit dem  $p_z$ -Orbital des Sauerstoffs eine  $\sigma$ -Bindung und die  $p_x$ - und  $p_y$ -Orbitale des Kohlenstoffs mit denen des Sauerstoffs zwei  $\pi$ -Bindungen erzeugen. Es bleibt ein Elektronenpaar im



**Abbildung 2.5:** Kugelmodell der  $(1 \times 2)$ -Struktur der Pt(110)-Oberfläche. Links ist eine Aufsicht, rechts eine Seitenansicht gezeigt.

2s-Orbital des Sauerstoffs und eines im zweiten  $sp_z$ -Orbital des Kohlenstoffs übrig. Letzteres erzeugt mit einem d-Orbital des Platins eine  $\sigma$ -Bindung. Da diese Bindung formal eine große negative Ladung auf das Metall transferieren würde, geht man davon aus, daß es zu einer Rückübertragung (*back donation*) von Elektronen aus einem d-Orbital des Platins in das antibindende  $\pi^*$ -Orbital des Kohlenmonoxids kommt. Dies stärkt die Bindung des Moleküls an das Metall, schwächt aber die Bindung des Kohlenstoffs an den Sauerstoff etwas. In Abbildung 2.6 ist die Adsorption von CO auf Platin grafisch dargestellt.



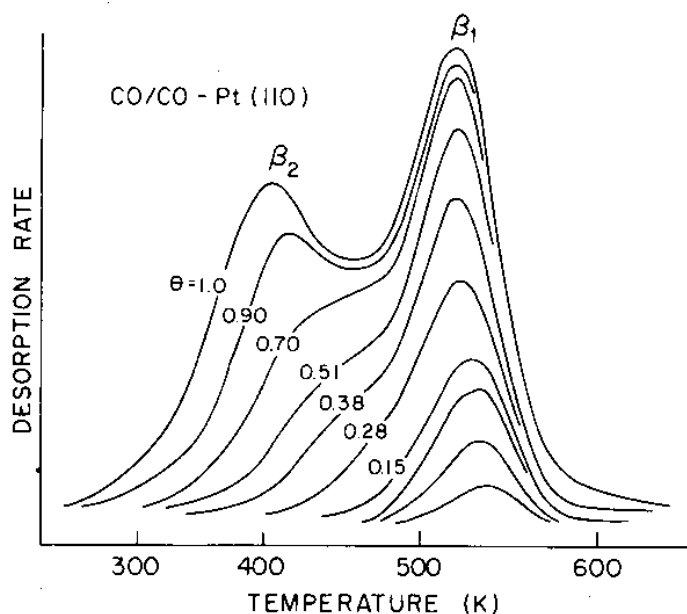
**Abbildung 2.6:** Blyholder-Modell der CO-Adsorption auf Platin. Zwischen dem Kohlenstoffatom und der Platinoberfläche bildet sich eine  $\sigma$ -Bindung. Außerdem werden Elektronen aus dem Metall zurück zum CO in die  $\pi^*$ -Orbitale transferiert.

Die CO-Adsorption auf Pt(110) führt bei höheren Bedeckungen zu einer adsorbatinduzierten Aufhebung der Rekonstruktion. Ab einer Bedeckung von 0,2 Monolagen (ML) wird die missing-row-Struktur teilweise aufgehoben und

geht in eine ungeordnete ( $1 \times 1$ )-Struktur über [76, 77]. Bei einer Bedeckung von 0,5 ML ist dieser Übergang abgeschlossen.

Der Anfangshaftkoeffizient von CO auf Pt(110)-( $1 \times 2$ ) beträgt nahezu  $s_0 = 1$  [76]. Der Adsorptionsprozeß verläuft über einen Precursor-Zustand, bei dem das CO-Molekül zunächst einen schwach gebundenen Zustand einnimmt und erst durch Hopping-Prozesse seinen eigentlichen Adsorptionsplatz erreicht. Dadurch bleibt der Haftkoeffizient bis zu einer Bedeckung von ca. 0,35 ML nahezu konstant [76, 78]. Erst bei größeren Bedeckungen nimmt er ab.

Thermodesorptionsspektren für die CO-Desorption von Pt(110) sind in Abbildung 2.7 dargestellt. Für geringe Bedeckungen ( $\theta < 0,4$ ) zeigt das Spektrum nur einen Peak bei 510–530 K. Bis zu einer Bedeckung von ca.  $\theta = 0,5$  verschiebt sich dieser Peak nur wenig zu niedrigeren Temperaturen. Bei höheren Bedeckungen bleibt seine Lage konstant. Außerdem erscheint ein zweiter Peak bei geringeren Temperaturen von 410–425 K, dessen Lage sich mit steigender Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen verschiebt.



**Abbildung 2.7:** TD-Spektren der CO-Desorption bei verschiedenen Bedeckungen von Pt(110). Aus [78].



### 2.2.3 Sauerstoff auf Pt(110)

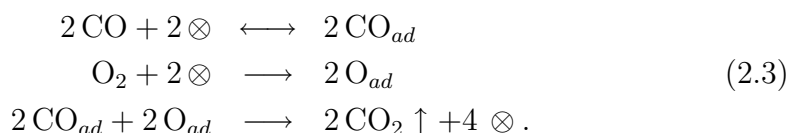
Bei Temperaturen oberhalb von 240 K adsorbiert Sauerstoff dissoziativ auf Pt(110)<sup>1</sup>. Bei 300 K liegt der Anfangshafteffizient für die Adsorption auf Pt(110)-(1×2) bei ca. 0,35 [81,82], nimmt mit erhöhter Bedeckung jedoch ab. Für Bedeckungen  $\theta > 0,35$  ML beträgt er nur noch 0,03 [80]. Im Gegensatz zur Adsorption von CO führt die Adsorption von Sauerstoff nicht zu einer Aufhebung der Rekonstruktion. Oberhalb von 600 K desorbiert Sauerstoff, wobei die Maxima der TD-Spektren zwischen 860 K (geringe Bedeckung) und 775 K (hohe Bedeckung) liegen [79].

### 2.2.4 Die CO-Oxidation auf Pt(110)

Die mikroskopische Beschreibung der CO-Oxidation auf Pt(110) dient als Grundlage für das mathematische Modell, welches qualitativ die Musterbildung bei dieser Reaktion reproduziert. Deshalb soll hier zuerst auf das mikroskopische Bild eingegangen werden. Im Anschluß daran wird das mathematische Modell erläutert.

#### Die mikroskopische Beschreibung

Die CO-Oxidation verläuft auf Platinoberflächen nach dem sogenannten *Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus* [83]. Dabei adsorbieren beide Reaktanden auf der Oberfläche, bevor sie miteinander reagieren. Der Prozeß läßt sich für den relevanten Temperaturbereich dieser Arbeit in den folgenden drei Schritten darstellen:



Dabei stellen die  $\otimes$ -Symbole freie Adsorptionsplätze dar, der Index „ad“ bedeutet „adsorbiert“, und  $\uparrow$  steht für „entweicht in die Gasphase“. Es reagieren also zuvor aus der Gasphase adsorbierte CO-Moleküle mit adsorbierten Sauerstoffatomen zu  $\text{CO}_2$ . Die Temperaturen, bei denen die Messungen in dieser Arbeit durchgeführt wurden, liegen zwischen ca. 420 K und 560 K. In diesem Bereich desorbiert CO von der Oberfläche, weshalb in der ersten Formel auch die Rückreaktion berücksichtigt ist. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein. Für

---

<sup>1</sup> $\alpha$ -Peak in Thermodesorptionsspektren in den Arbeiten von Wilf und Dawson [79] sowie Walker et al. [80]. Freyer et al. fanden Koadsorption von molekularem Sauerstoff und atomarem Sauerstoff bereits bei 170 K [81].

Sauerstoff ist das nicht der Fall, da er erst oberhalb von 600 K in nennenswertem Ausmaß desorbiert [79].  $\text{CO}_2$  hingegen verläßt bereits bei deutlich tieferen Temperaturen die Oberfläche und entweicht somit sofort in die Gasphase.

Einen weiteren wichtigen Aspekt des Prozesses stellt das unterschiedliche Adsorptionsverhalten der beiden Spezies dar, wenn sie miteinander um freie Adsorptionsplätze konkurrieren müssen. Die Adsorption von CO-Molekülen ist in mehrerer Hinsicht bevorzugt:

1. CO adsorbiert molekular und nicht dissoziativ wie Sauerstoff. Während Sauerstoff zwei benachbarte Adsorptionsplätze benötigt, genügt dem CO ein einziger isolierter Platz.
2. Da CO über einen schwach gebundenen Precursor-Zustand adsorbiert (siehe Abschnitt 2.2.2), kann es durch Hopping-Prozesse nach einem geeigneten Platz „suchen“.
3. Sauerstoff bildet eine relativ offene Adsorptionsstruktur aus. In den Zwischenräumen ist ausreichend Platz für die Adsorption von CO. Das gilt im umgekehrten Fall nicht: Adsorbiertes CO verhindert eine Adsorption von Sauerstoff. Es kommt zur sogenannten *CO-Vergiftung* der Oberfläche.

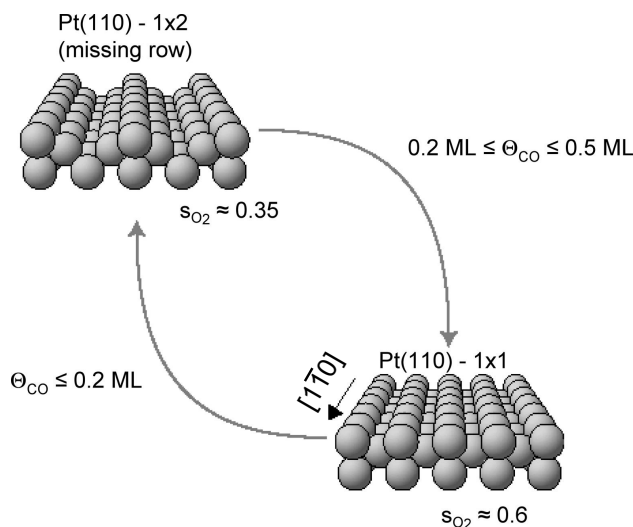
Man nennt dieses unterschiedliche Verhalten auch *asymmetrische Inhibition*: Adsorbiertes CO inhibiert die Adsorption von Sauerstoff, während es umgekehrt nicht der Fall ist.

Betrachtet man nur die beiden unteren Teile der Formel (2.3), so erkennt man, daß die Reaktion autokatalytisch bezüglich der freien Plätze ist. Die Existenz einer Autokatalyse ist notwendig für das Auftreten raumzeitlicher Muster. Für anregbares oder oszillatorisches Verhalten ist zusätzlich eine negative Rückkopplung erforderlich, welche für das System „CO-Oxidation auf Pt(110)“ durch die Umrekonstruktion der Oberfläche gegeben ist.<sup>2</sup>

Wie bereits in den Abschnitten 2.2.2 und 2.2.3 beschrieben, wird die Rekonstruktion der Oberfläche bei einer ausreichenden Bedeckung mit CO aufgehoben. Da aber der Sauerstoffhaftkoeffizient auf der  $(1 \times 1)$ -Struktur größer ist (ca. 0,6 [86]) als auf der  $(1 \times 2)$ -Struktur (ca. 0,35 – siehe Abschnitt 2.2.3), kann es zu folgender Situation kommen, die in Abbildung 2.8 veranschaulicht ist: Angenommen, man startet mit einer CO-bedeckten Oberfläche, so liegt diese vornehmlich in der  $(1 \times 1)$ -Struktur vor. Da auf dieser Struktur Sauerstoff einen höheren Haftkoeffizienten hat, wird – bei entsprechender Wahl

---

<sup>2</sup>Bei der CO-Oxidation auf Pt(111) z.B. kommt es nicht zu einer Umrekonstruktion der Oberfläche. Es gibt keine negative Rückkopplung. Deshalb zeigt dieses System nur bistabiles Verhalten [84, 85].



**Abbildung 2.8:** Veranschaulichung des Kreislaufs, der durch die Umrekonstruktion der Oberfläche und die verschiedenen Haftkoeffizienten von Sauerstoff auf den beiden Oberflächenstrukturen zustande kommt.

der Parameter – hauptsächlich Sauerstoff auf dieser Oberfläche adsorbieren. Dadurch sinkt die Bedeckung mit CO. Sinkt der Grad der Bedeckung unter 0,5 ML, so beginnt die Oberfläche, in die  $(1 \times 2)$ -Struktur überzugehen. Dieser Vorgang ist bei CO-Bedeckungen unterhalb von 0,2 ML abgeschlossen. Auf der nun rekonstruierten Oberfläche ist aber der Haftkoeffizient von Sauerstoff kleiner als vorher. Es wird also nun vermehrt CO adsorbieren. Steigt die Bedeckung mit CO wieder über 0,2 ML, so wird die Rekonstruktion allmählich wieder aufgehoben, bis bei einer CO-Bedeckung von über 0,5 ML wieder die  $(1 \times 1)$ -Struktur erreicht wird. Hier kann dann der Zyklus von neuem beginnen.

Die Ausbreitung eines Pulses kann man sich in diesem Modell folgendermaßen vorstellen: Angenommen, man hat eine CO-bedeckte Oberfläche, die sich dementsprechend in der  $(1 \times 1)$ -Struktur befindet. Wenn jetzt z.B. an einem Oberflächendefekt die Sauerstoffadsorption erhöht ist, so kann dort Sauerstoff adsorbieren und mit dem umliegenden CO reagieren. Dadurch entstehen neue freie Adsorptionsplätze auf der  $(1 \times 1)$ -Struktur, die – wegen des erhöhten Haftkoeffizienten von Sauerstoff auf dieser Struktur – hauptsächlich von dissoziierenden Sauerstoffmolekülen aus der Gasphase besetzt werden. Diese wiederum reagieren erneut mit den benachbarten CO-Molekülen und schaffen wiederum neue freie Plätze. So entsteht die Vorderseite eines Sauerstoffpulses, der sich durch das CO-bedeckte Gebiet bewegt. Die Rückseite

des Pulses entsteht dadurch, daß sich die Oberfläche unter den adsorbierten Sauerstoffatomen in die  $(1 \times 2)$ -Struktur umwandelt und somit die Adsorption von Sauerstoff wieder erschwert. Werden die Sauerstoffmoleküle von adsorbierenden CO-Molekülen dann abreagiert (Sauerstoff verhindert die Adsorption von CO nicht), so adsorbieren dort nun hauptsächlich CO-Moleküle.

### Die mathematische Beschreibung

Bei der mathematischen Beschreibung der CO-Oxidation auf Pt(110) finden sich alle oben angesprochenen Charakteristika des Reaktionsmechanismus wieder. Das Modell besteht aus drei gekoppelten partiellen Differentialgleichungen (*Krischer-Eiswirth-Ertl-Modell* [31, 87–89]):

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k_1 p_{\text{CO}}(1 - u^3) - k_2 u - k_3 uv + D_x \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = k_4 p_{\text{O}_2} \left[ s_{\text{O}}^{1 \times 1} w + s_{\text{O}}^{1 \times 2} (1 - w) \right] (1 - u - v)^2 - k_3 uv, \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = k_5 (f(u) - w). \quad (2.6)$$

In den obigen Gleichungen stehen die Variablen für die Bedeckung der Oberfläche mit CO ( $u$ ) und atomarem Sauerstoff ( $v$ ) bzw. für den Anteil der Oberfläche, der in der  $(1 \times 1)$ -Struktur vorliegt ( $w$ ). Die Parameter  $k_i$  sind die zu dem jeweiligen Prozeß gehörenden Ratenkonstanten, die im allgemeinen temperaturabhängig sind.

In Gleichung (2.4) beschreibt der erste Term ( $k_1 p_{\text{CO}}(1 - u^3)$ ) die CO-Adsorption aus der Gasphase, wobei  $p_{\text{CO}}$  den CO-Partialdruck bezeichnet und die Abhängigkeit  $(1 - u^3)$  die Precursor-Kinetik berücksichtigt. Der zweite Term ( $k_2 u$ ) beschreibt die CO-Desorption, der dritte ( $k_3 uv$ ) die Reaktion. Die beiden letzten Terme beschreiben die Diffusion, wobei durch die Aufteilung in zwei Terme mit jeweils eigener Diffusionskonstante der Tatsache Rechnung getragen wird, daß CO entlang der Gräben in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung schneller diffundiert als senkrecht zu ihnen in der  $[001]$ -Richtung [90].

In der Gleichung (2.5) für die Sauerstoffbedeckung fehlen die Terme für die Diffusion, da bei den Temperaturen, bei denen die Experimente durchgeführt werden, Sauerstoff nur vernachlässigbar wenig diffundiert [90]. Aus dem gleichen Grund (Sauerstoff desorbiert erst oberhalb von 600 K) fehlt ein Term, der die Desorption von Sauerstoff berücksichtigen würde. Der Reaktionssterm ( $k_3 uv$ ) ist der gleiche wie in Gleichung (2.4), da jeweils ein adsorbiertes CO-Molekül mit einem adsorbierten Sauerstoffatom reagiert. Der Term, der die Adsorption von Sauerstoff aus der Gasphase beschreibt, ist etwas komplizierter als derjenige, der die Adsorption von CO beschreibt, da hier

die verschiedenen Haftkoeffizienten ( $s_{\text{O}}^{1 \times 1}$  und  $s_{\text{O}}^{1 \times 2}$ ) für die beiden möglichen Zustände der Oberfläche berücksichtigt werden müssen. Außerdem wird der asymmetrischen Inhibierung durch die Einbeziehung der CO-Bedeckung  $u$  in den Faktor  $(1 - u - v)^2$  Rechnung getragen. Die Tatsache, daß Sauerstoff zwei benachbarte Adsorptionsplätze benötigt, spiegelt sich in dem quadratischen Exponenten wider.

Die Entwicklung der Struktur der Oberfläche wird durch die dritte Gleichung beschrieben. Hierbei steht  $f(u)$  für eine Funktion, die beschreibt, daß oberhalb einer CO-Bedeckung von 0,2 ML die Aufhebung der Rekonstruktion einsetzt und daß dieser Prozeß bei einer Bedeckung von 0,5 ML abgeschlossen ist. Der Bereich zwischen 0,2 ML und 0,5 ML wird als monoton und überall differenzierbar angenommen und durch ein Polynom dritten Grades in  $u$  angepaßt [31]. Es ergibt sich also für  $f(u)$ :

$$f(u) = \begin{cases} 0 & u \leq 0,2 \\ \sum_{i=0}^3 r_i u^i & 0,2 < u < 0,5 \\ 1 & u \geq 0,5. \end{cases} \quad (2.7)$$

Die Koeffizienten des Polynoms wurden zu  $r_3 = -1/0,0135$ ,  $r_2 = -1,05 r_3$ ,  $r_1 = 0,3 r_3$  und  $r_0 = -0,026 r_3$  bestimmt [31, 91, 92]<sup>3</sup>.

### Weitere Phänomene bei der CO-Oxidation auf Pt(110)

Einige weitere Phänomene wie z.B. die Bildung von Subsurface-Sauerstoff [93–97] oder die Facettierung der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen [98–100] werden normalerweise in das Modell nicht mit aufgenommen. Daher zeigt dieses Modell auch nicht alle Eigenschaften, die beobachtet wurden. So wurden z.B. stehende Wellen beobachtet [66], die nur in einem um Subsurface-Sauerstoff und globale Gasphasenkopplung erweiterten Modell gut simuliert werden konnten [101]. Das gleiche gilt für *mixed-mode oscillations* [87, 102], die teilweise in einem Modell reproduziert werden konnten, welches die Facettierung enthält [31].

---

<sup>3</sup>Alternativ kann auch eine Approximation mit Hilfe einer Exponentialfunktion verwendet werden:  $f(u) = 1/(1 + \exp[-(u - u_0)/\delta_u])$ . Wird  $u_0 = 0,35$  und  $\delta_u = 0,035$  gewählt, so erhält man eine Funktion, die der abschnittsweise definierten sehr ähnlich ist [93].

