

# Kapitel 5

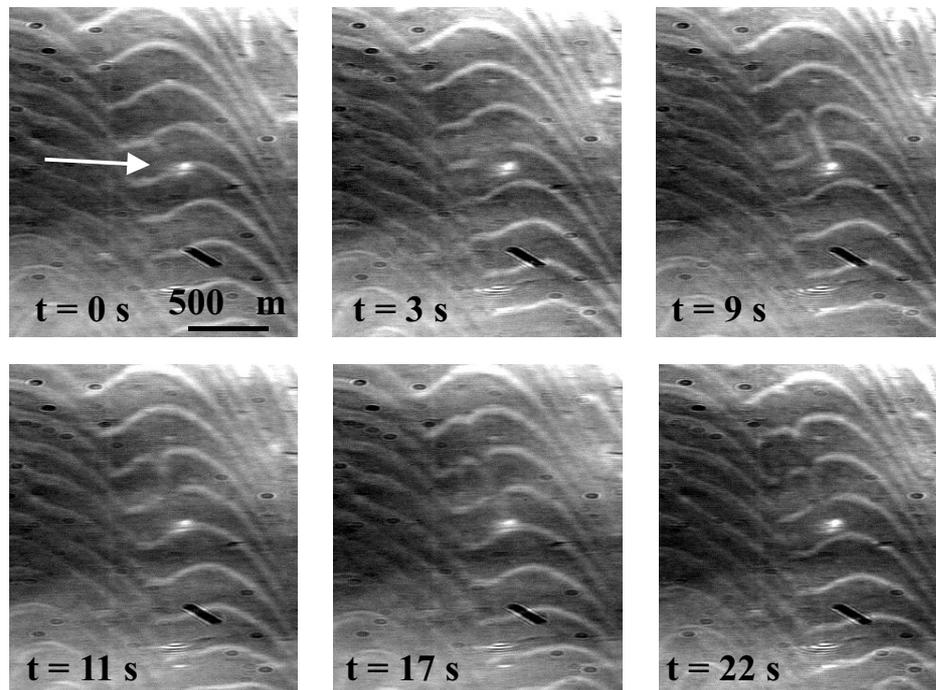
## Die stationäre Temperaturinhomogenität – der unbewegte Laserspot

Nachdem im vorigen Kapitel die Erwärmung der Oberfläche der Platinprobe durch den fokussierten Laserstrahl beschrieben wurde, wird in diesem Kapitel dargestellt, welche Auswirkungen ein stationärer Laserspot und damit eine in Raum und Zeit konstante Temperaturinhomogenität auf die Musterbildung bei verschiedenen Bedingungen – anregbar, bistabil bzw. doppelt metastabil und oszillatorisch – hat.

Führt man sich anhand der Gleichungen (2.4) bis (2.6) auf Seite 16 noch einmal das Modell vor Augen, so wird klar, daß eine Inhomogenität der Temperatur der Probe lokale Änderungen in den Parametern  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_5$ ,  $D_x$  und  $D_y$  zur Folge hat, also eine lokale Änderung der Desorptionsrate von CO, der Reaktionsrate von Sauerstoff mit CO, der Schnelligkeit, mit der die Rekonstruktion vonstatten geht, sowie der Diffusion von CO. Wie sich zeigte, ist der wichtigste dieser Effekte die Erhöhung der Desorptionsrate von CO.

### 5.1 Der stationäre Laserspot im Anregbaren und die Erzeugung von Zielscheibenmu- stern

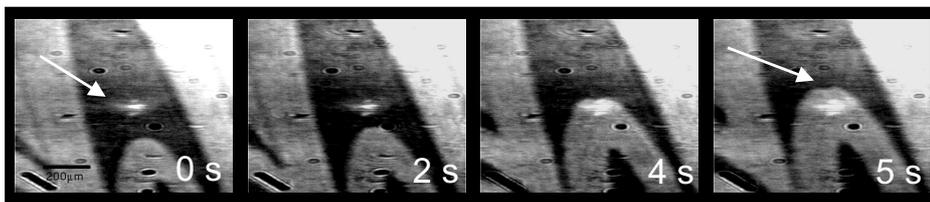
Im anregbaren Bereich der CO-Oxidation auf Pt(110) kann man zwei Zustände unterscheiden: Zum einen findet man Sauerstoffwellen, die sich auf einem Hintergrund von CO-bedeckter Fläche bewegen, zum anderen findet man aber auch Wellen erhöhter CO-Bedeckung, die sich auf einer vornehmlich



**Abbildung 5.1:** Die lokale Temperaturerhöhung durch den fokussierten Laserstrahl (markiert durch den weißen Pfeil im ersten Bild) bricht eine CO-Welle auf: Im zweiten Bild, 3 s nachdem die Welle den Laserspot passiert hat, sieht man deutlich, daß der Mittelteil der Welle fehlt. Die Enden der aufgebrochenen Welle fangen an, sich einzuspiralen, was zu dem Bild für  $t = 9 \text{ s}$  führt. Die beiden Spiralarme kollidieren wenig später und führen die CO-Welle wieder zusammen, so daß nach 22 s nur noch eine kleine Delle von dem Aufbruch durch den Laser zeugt. Parameter:  $T = 497 \text{ K}$ ,  $p_{\text{CO}} = 5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  und  $p_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ , Laserleistung  $L_p = 1 \text{ W}$ .

sauerstoffbedeckten und damit reaktiven Fläche bewegen. Für den zweiten Fall kann eine lokale Erhöhung der Temperatur, wenn sie ausreichend groß ist, zu einem Aufbrechen der CO-Welle führen (siehe Abbildung 5.1). Die Temperaturinhomogenität wirkt wie ein entsprechender Defekt. Ist hingegen die Laserintensität nicht stark genug, um die CO-Welle auszulöschen, so kommt es zu einer zeitweisen Verlangsamung der Welle, wie man in Abbildung 5.2 erkennen kann. Die „Beule“ in der CO-Welle im letzten Bild zeigt das Zurückbleiben der Teile der Welle, die durch die Temperaturinhomogenität laufen mußten, an.

Wenn man bedenkt, daß die Reaktionsrate und die Diffusionsgeschwindigkeiten die Geschwindigkeit  $v$ , mit der sich Wellen im Medium ausbreiten,



**Abbildung 5.2:** Der fokussierte Laser (markiert durch den weißen Pfeil im ersten Bild) ist nicht in der Lage, die CO-Welle zu löschen. Stattdessen verlangsamt er sie nur etwas, was man an der Delle im letzten Bild (ebenfalls durch einen weißen Pfeil markiert) sehen kann. Experimentelle Bedingungen:  $T = 493 \text{ K}$ ,  $p_{\text{CO}} = 5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  und  $p_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ , Laserleistung  $L_p = 1 \text{ W}$ .

nach der Formel [114]

$$v_{x,y} = \sqrt{k_3 D_{x,y}} \quad (5.1)$$

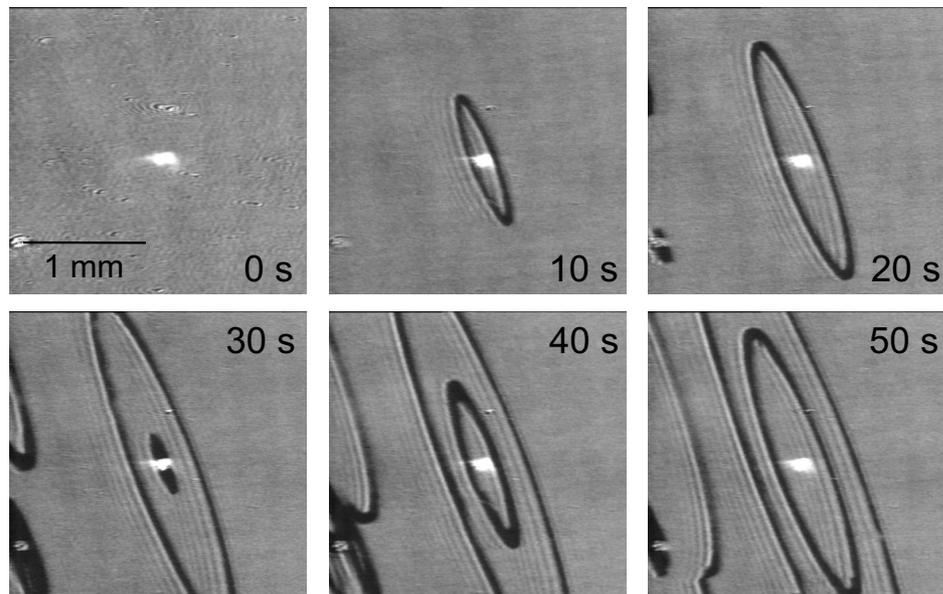
bestimmen, wobei  $k_3$  die Reaktionsrate ist und  $D_{x,y}$  die Diffusionskonstante, so würde man eigentlich eine Beschleunigung der Welle innerhalb des Bereichs erhöhter Temperatur erwarten. Dem steht aber die erhöhte Desorption von CO entgegen, welche der dominierende Effekt ist.

### Die Erzeugung von Zielscheibenmustern

Wählt man die Parameter derart, daß die CO-bedeckte Fläche dominiert und sich allenfalls auf ihr Sauerstoffwellen bewegen können, so sind die zu beobachtenden Phänomene deutlich verschieden vom Auslöschen oder Verlangsamen von CO-Wellen, wie sie bisher dargestellt wurden. Da aufgrund der lokalen Temperaturerhöhung CO lokal vermehrt desorbiert, können Sauerstoffwellen nicht ausgelöscht werden. Sie können – analog dem Verlangsamen der CO-Wellen – beschleunigt werden. Anstelle der Auslöschung von CO-Wellen tritt die Erzeugung von Sauerstoffwellen: Die lokale Erhöhung der Temperatur führt durch die verstärkte CO-Desorption dazu, daß Sauerstoffwellen ausgelöst werden. Der Laserspot wird zum Zentrum eines von ihm erzeugten Zielscheibenmusters (siehe Abbildung 5.3).

Diese Fähigkeit des fokussierten Lasers, Zielscheibenmuster auszulösen, fordert die Frage heraus, wie „stark“ ein Defekt sein muß, damit er Sauerstoffwellen aussendet. Die Antwort auf diese Frage wurde mit zwei verschiedenen Meßvorschriften ermittelt. Die erste zielt auf die Intensität des Laser ab, die zweite auf die Dauer seiner Einwirkung.

Bei der ersten Messung, deren Ergebnisse in Abbildung 5.4a dargestellt sind, wurde ausgehend von einer CO-bedeckten Fläche bei konstantem CO-

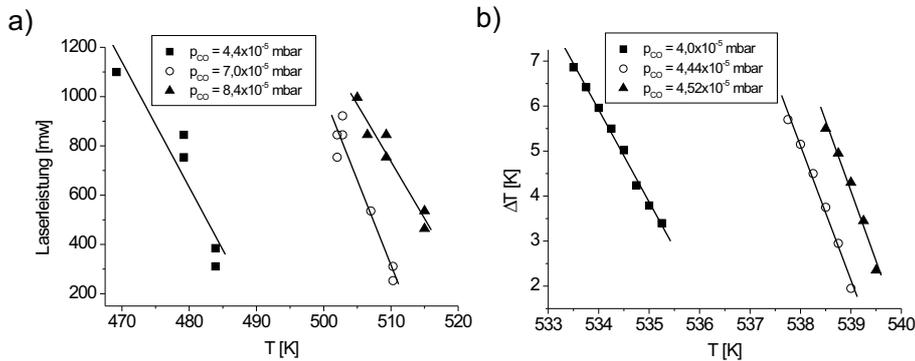


**Abbildung 5.3:** Bildsequenz, die die Entwicklung eines Sauerstoffscheibenmusters zeigt, welches von einem künstlich mit dem Laser produzierten Defekt ausgeht. Die Zeitpunkte, zu denen die Bilder aufgenommen wurden, sind in den einzelnen Bildern angegeben. Außerdem erkennt man, daß ab ca. 20 s sich auch an einem strukturellen Defekt am linken Bildrand Sauerstoffwellen zu bilden beginnen. Experimentelle Bedingungen:  $T = 513 \text{ K}$ ,  $p_{\text{CO}} = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mbar}$  und  $L_p = 1 \text{ W}$ .

Partialdruck der Sauerstoffpartialdruck plötzlich von unter  $10^{-7} \text{ mbar}$  auf  $3 \times 10^{-4} \text{ mbar}$  erhöht. Danach wurde der Laser für 10 s auf die Probe gerichtet, und es wurde geprüft, ob er in der Lage war, eine Sauerstoffwelle auszulösen. War das nicht der Fall, so wurde das Experiment mit leicht erhöhter Laserintensität wiederholt. Jede Messung wurde ausgehend von kleinen Laserleistungen begonnen. Die Meßwerte in Abbildung 5.4a geben also die minimale Leistung des Lasers an, die nötig ist, unter den gegebenen Bedingungen eine Welle auszulösen.

In Abbildung 5.4b sind die Ergebnisse von entsprechenden Simulationen gezeigt, die von Xiujiang Li in Princeton durchgeführt wurden. Sie unterscheiden sich von den Experimenten dahingehend, daß der Laser nur für 100 ms auf die Probe gerichtet wurde statt für 10 s. Der prinzipielle Trend wird aber gut wiedergegeben.

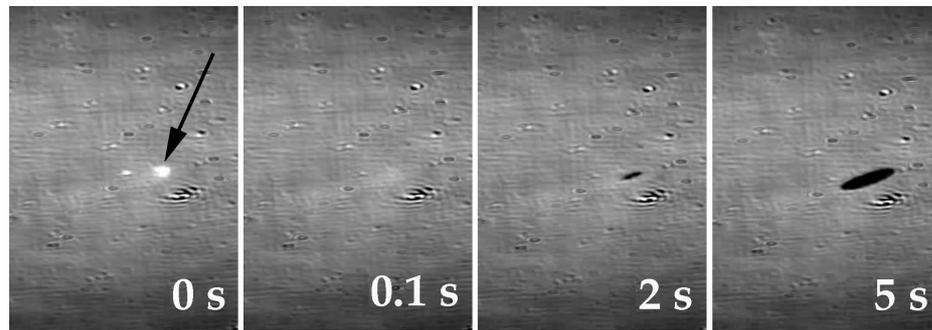
Bei der Meßreihe nach der zweiten Meßvorschrift (siehe auch Abbildung 5.5), deren Ergebnisse in Abbildung 5.6a dargestellt sind, wurde folgen-



**Abbildung 5.4:** (a) Experimentelles Diagramm, welches zeigt, wieviel Laserleistung nötig ist, um in maximal 10 s Beleuchtungszeit eine Sauerstoffwelle zu erzeugen. Die Linien sind gemittelte Geraden und sollen das Auge des Betrachters unterstützen. Die CO-Partialdrücke sind im Diagramm angegeben. Der Sauerstoffpartialdruck betrug  $p_{O_2} = 3,0 \times 10^{-4}$  mbar. (b) Ergebnis der in Princeton durchgeführten Simulation. Das Diagramm zeigt, wie groß die lokale Erwärmung – die y-Achse zeigt die maximale Erwärmung in der Mitte des Laserspots – der Probe mindestens sein muß, um in maximal 100 ms eine Sauerstoffwelle auszulösen. Sauerstoffpartialdruck:  $p_{O_2} = 1,4 \times 10^{-4}$  mbar.

dermaßen verfahren: Wiederum wurde von einer CO-bedeckten Fläche und einem konstanten CO-Partialdruck ausgegangen. Der Laser befand sich an einer beliebigen Stelle auf der Probe, seiner „Warteposition“. Auch hier wurde der Sauerstoffpartialdruck plötzlich von unter  $10^{-7}$  mbar auf  $3 \times 10^{-4}$  mbar erhöht. 10 s später wurde dann der Laserspot von seiner Warteposition zu seiner Meßposition bewegt (0 s in Abbildung 5.5), welche sich ca.  $750 \mu\text{m}$  entfernt befand. Nach einer Meßzeit  $t_{test}$  wurde der Laserspot wieder auf seine Warteposition zurückbewegt (0,1 s in Abbildung 5.5). Ausgehend von kleinen Zeiten wurde  $t_{test}$  so lange erhöht, bis eine Sauerstoffwelle ausgelöst wurde. Die so ermittelte Zeit stellt die kritische Zeit  $t_{crit}$  zur Erzeugung einer Sauerstoffwelle bei den jeweils vorherrschenden Bedingungen dar. Die Messungen wurden mit einer konstanten Laserleistung von 2 W für zwei verschiedene Probertemperaturen (469 K und 476 K) durchgeführt. Dieser geringe Temperaturunterschied verändert die Lage der Meßkurven bereits deutlich: Bei der geringeren Probertemperatur muß der Laser länger an seiner Meßposition verweilen, um eine Sauerstoffwelle auszulösen.

In Abbildung 5.6b ist die zeitliche Entwicklung der simulierten Sauer-



**Abbildung 5.5:** Verdeutlichung der zweiten Meßvorschrift. Bei  $t = -10$  s wurde der Sauerstoffpartialdruck von unter  $10^{-7}$  mbar auf  $3 \times 10^{-4}$  mbar erhöht. Bei  $t = 0$  s springt der Laserspot an seine durch einen schwarzen Pfeil markierte Meßposition, auf der er 90 ms verharrt, welches für diesen Versuch die kritische Zeit ist. Die Sauerstoffwelle, die durch den „Laserschuss“ ausgelöst wird, ist erst ca. 1 s später im EMSI zu erkennen. Bei einer Verweildauer von 80 ms des Lasers hätte man unter diesen Bedingungen keine Sauerstoffwelle ausgelöst ( $p_{\text{CO}} = 5,3 \times 10^{-5}$  mbar,  $p_{\text{O}_2} = 3,0 \times 10^{-4}$  mbar,  $T = 473$  K, Laserleistung  $L_p = 2$  W, Größe des Bildausschnitts:  $0,8 \times 1,1$  mm<sup>2</sup>, aus [115]).

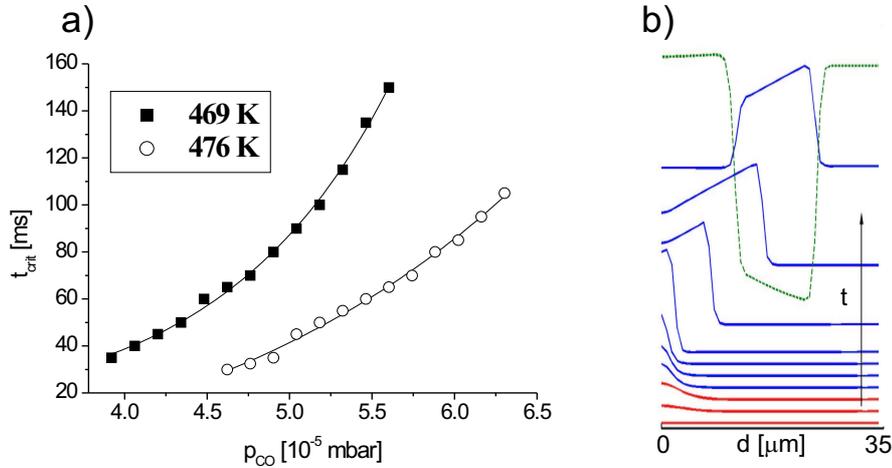
stoffbedeckung<sup>1</sup> (rot und blau) für den Fall dargestellt, daß der Laserspot bei  $d = 0$   $\mu\text{m}$  die Temperaturinhomogenität erzeugt. Die roten Profile geben die Entwicklung während des Heizens an, während die blauen die weitere Entwicklung nach dem Ende des Heizens darstellen. Wie auch im Experiment zu sehen war (Abbildung 5.5), entwickelt sich die eigentliche Sauerstoffwelle erst, nachdem der Laserspot seine Meßposition schon wieder verlassen hat. Die grüne Linie zeigt die CO-Bedeckung, die der letzten gezeigten Sauerstoffbedeckung entspricht.

## 5.2 Erzeugung von Fronten - der stationäre Laserspot im Bistabilen

Die Wirkung eines stationären Laserspots im bistabilen bzw. doppelt metastabilen Bereich des Parameterraums unterscheidet sich nicht wesentlich von der Wirkung im anregbaren Bereich: Noch immer ist die vermehrte Desorption von CO der dominierende Effekt. Während, wenn man von einer CO-bedeckten Fläche ausgeht, im anregbaren Bereich Sauerstoffwellen ausgelöst werden können, so sind es im bistabilen bzw. doppelt metastabilen Bereich

---

<sup>1</sup>X. Li, Princeton.

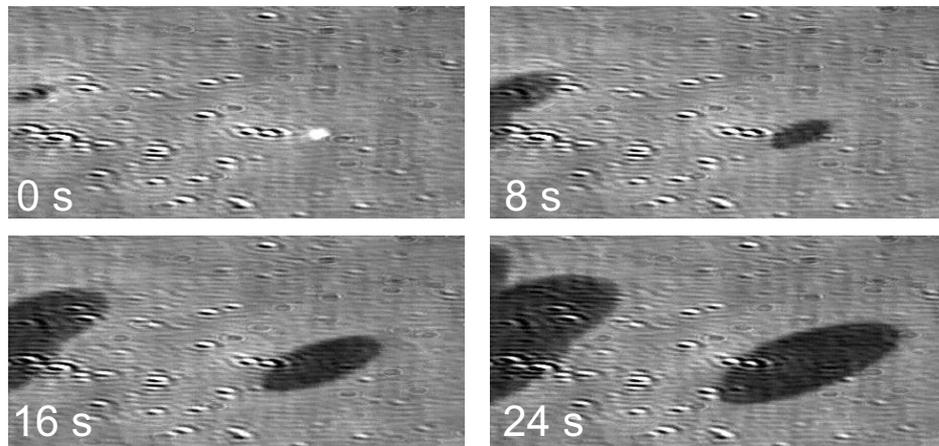


**Abbildung 5.6:** (a) Ergebnisse der Experimente, die nach der zweiten Meßvorschrift (siehe Text) durchgeführt wurden. In Abhängigkeit vom CO-Partialdruck ist für zwei Temperaturen die kritische Zeit aufgetragen, die der Laserspot eine Stelle erwärmen muß, um dort eine Sauerstoffwelle auszulösen. Der Sauerstoffpartialdruck betrug  $p_{O_2} = 3,0 \times 10^{-4}$  mbar, die Laserleistung  $L_p = 2$  W. (b) Dieses Diagramm zeigt die simulierte zeitliche Entwicklung der Sauerstoffbedeckung während (rot) und nach (blau) dem Einwirken des Lasers bei  $x = 0 \mu\text{m}$ . Man erkennt, daß sich der Sauerstoffpuls erst voll entwickelt, nachdem der Laser die Meßposition wieder verlassen hat. Das grüne Profil zeigt die CO-Bedeckung, die der letzten Sauerstoffbedeckung entspricht. Parameter:  $T = 535,5$  K,  $p_{CO} = 4,95 \times 10^{-5}$  mbar,  $p_{O_2} = 2,0 \times 10^{-4}$  mbar, Verweildauer des Lasers  $t_{test} = 550$  ms, maximale Temperaturerhöhung in der Mitte des Laserspots  $\Delta T = 3,5$  K (aus [116]).

Sauerstofffronten. Ein Beispiel für die Erzeugung einer Sauerstoffinsel durch den fokussierten Laser ist in Abbildung 5.7 gezeigt.

### 5.3 Schrittmacher – der stationäre Laserspot im Oszillatorischen

Während sich die Auswirkungen einer stationären Temperaturinhomogenität im anregbaren, im bistabilen und im doppelt metastabilen Bereich sehr ähnlich sind, werden im oszillatorischen andere Effekte beobachtet. Zwar ist immer noch die verstärkte Desorption von CO der bestimmende Effekt, aber im Oszillatorischen ist es im allgemeinen nicht so, daß Sauerstoffwellen erzeugt



**Abbildung 5.7:** Beispiel für die Erzeugung einer Sauerstofffront durch den fokussierten Laserstrahl. Bei  $t = 0$  s erzeugt der Laserspot eine Sauerstoffinsel, welche sich in den folgenden Bildern weiter ausbreitet. Auf der linken Seite des Bildes kommen an anderen Defekten erzeugte Sauerstofffronten ins Bild. Die experimentellen Bedingungen waren:  $T = 437$  K,  $p_{\text{CO}} = 2,2 \times 10^{-5}$  mbar,  $p_{\text{O}_2} = 3,0 \times 10^{-4}$  mbar, Laserleistung  $L_p = 3$  W.

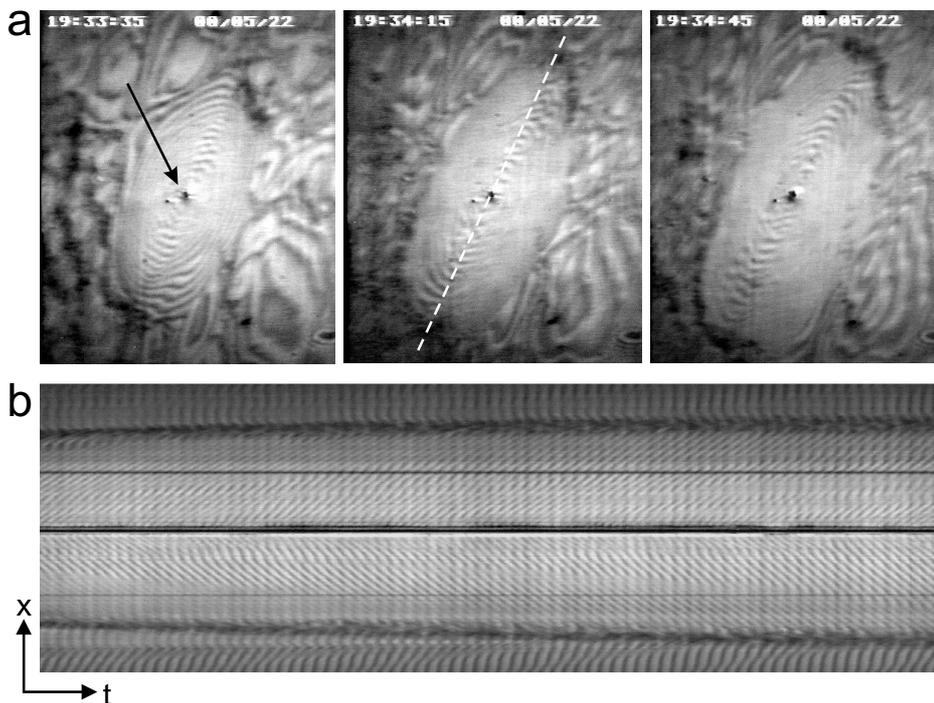
werden oder CO-Wellen gelöscht oder gebremst werden. Für eine detaillierte Beschreibung der Auswirkungen einer stationären Temperaturinhomogenität ist es außerdem wichtig zu beachten, in welchem Zustand sich das Medium befindet. So kann es sich z.B. im Zustand homogener Oszillationen befinden, welche tendenziell durch die Rückkopplung über die Gasphase stabilisiert werden [117]. Alternativ kann die Bedeckung der Oberfläche aber auch unsynchronisiert, d.h. mit räumlicher Musterbildung, zwischen lokal hauptsächlich CO-bedeckt und hauptsächlich sauerstoffbedeckt (reaktiv) hin- und herwechseln.

Ein Experiment, welches die Wirkung des stationären Laserspots im zweiten Fall demonstriert, ist in Abbildung 5.8 gezeigt<sup>2</sup>. Abbildung 5.8a besteht aus drei Momentaufnahmen, auf denen man ein Zielscheibenmuster erkennen kann, welches sich um den stationären Laserspot (markiert durch den dunklen Pfeil) gebildet hat. Dieses Zielscheibenmuster wächst langsam. Das

<sup>2</sup>Da die Bilder des EMSI mit Hilfe eines automatischen Hintergrundabzuges aufgenommen wurden, kann der Laserspot mal als heller Fleck (normal) und mal als dunkler Fleck erscheinen. Im zweiten Fall wurde das Hintergrundbild, welches von allen anderen Bildern abgezogen wird, mit dem Laser an der Stelle des dunklen Flecks erzeugt. Da die Helligkeit des Streulichts des Lasers bereits die maximal registrierte Helligkeit darstellt, bleibt der entsprechende Bereich im hintergrundabgezogenen Bild schwarz.

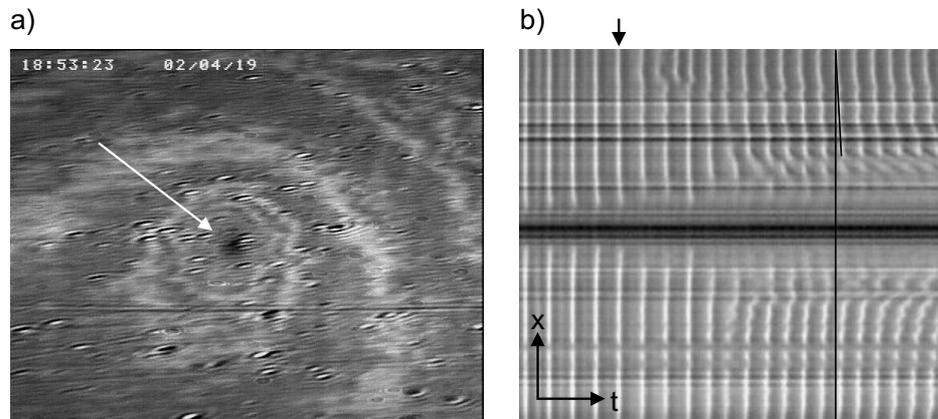
langsame Wachstum ist auch anhand des Raum-Zeit-Diagramms erkennbar (Abbildung 5.8b), welches entlang der in der zweiten Momentaufnahme markierten Linie erzeugt wurde.

Betrachtet man die Frequenzen, mit denen das Medium innerhalb und außerhalb des Zielscheibenmuster oszilliert, so erkennt man, daß der Laser-spot wie ein Schrittmacher wirkt: Die Stellen des Mediums, welche von dem von ihm ausgesandten Wellen beeinflusst werden, schwingen mit einer um ca. 0,3 Hz höheren Frequenz.



**Abbildung 5.8:** Beispiel für die Erzeugung eines Zielscheibenmusters durch den fokussierten Laserstrahl (schwarzer Punkt, der durch den schwarzen Pfeil im ersten Bild markiert ist), welches sich langsam gegenüber den langwelligeren Mustern, welche den Rest des Bildes dominieren, durchsetzt. Die Frequenz der vom Zielscheibenmuster ausgesandten Wellen beträgt ca. 2,6 Hz, während der Rest des Mediums, wie man am Rand des Raum-Zeit-Diagramms erkennen kann, mit ca. 2,3 Hz schwingt. Das Raum-Zeit-Diagramm stellt einen Ausschnitt von 33,7 s der Messung dar ( $T = 541$  K,  $p_{\text{CO}} = 1 \times 10^{-4}$  mbar,  $p_{\text{O}_2} = 3,0 \times 10^{-4}$  mbar, Laserleistung  $L_p = 1$  W).

Das Verhalten ändert sich deutlich, wenn die Probenoberfläche homogen zwischen hauptsächlich CO-bedecktem und hauptsächlich sauerstoffbedecktem Zustand hin- und herschwingt. In diesem Fall kommt als ein weiterer

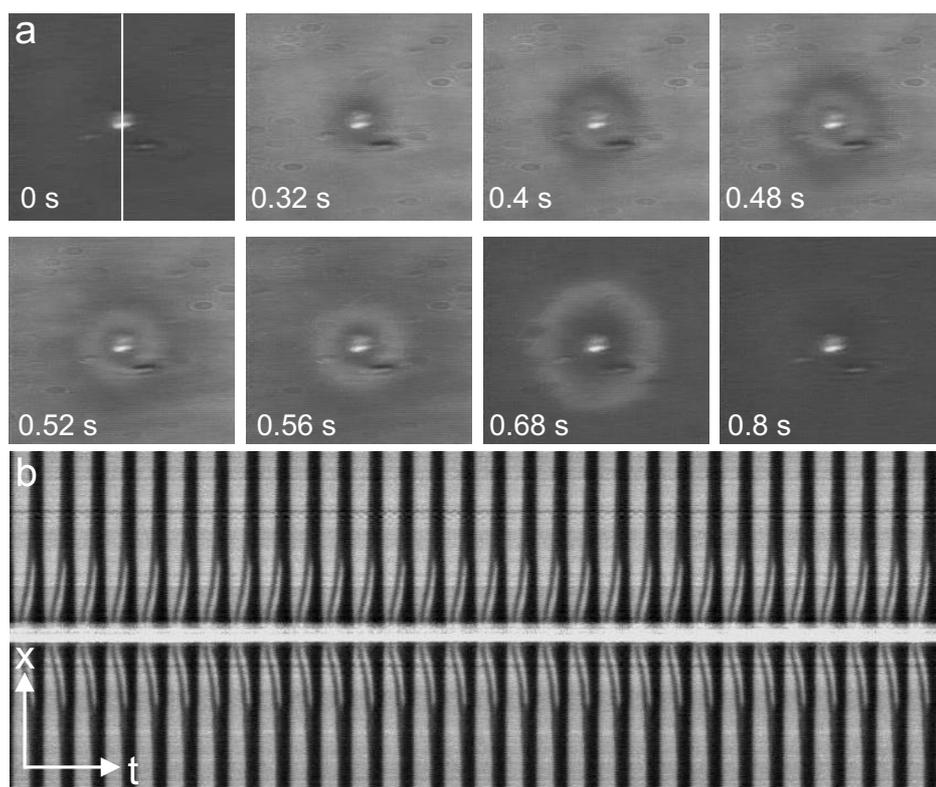


**Abbildung 5.9:** In (a) wird ein Bild, das ein nach innen laufendes („reinlaufendes“) Zielscheibenmuster zeigt, und in (b) das zugehörige Raum-Zeit-Diagramm gezeigt, welches entlang einer Linie durch den Laserspot (weißer Pfeil) von links unten nach rechts oben erzeugt wurde. Der schwarze Pfeil in (b) gibt an, wann der CO-Partialdruck auf  $p_{\text{CO}} = 9,1 \times 10^{-5}$  mbar gesenkt wurde. Die beiden dünnen schwarzen Linien in (b) verdeutlichen, daß außerhalb der näheren Umgebung des Laserspots die Wellen schneller auf diesen zulaufen als innerhalb. Weitere experimentelle Bedingungen:  $T = 548$  K,  $p_{\text{O}_2} = 3,0 \times 10^{-4}$  mbar,  $L_p = 3$  W. Das Raum-Zeit-Diagramm umfaßt einen Zeitraum von 12,6 s.

Einflußfaktor, der beachtet werden muß, die Rückkopplung durch die Gasphase hinzu. Hierdurch werden die homogenen Oszillationen stabilisiert. Das führt dazu, daß in relativ großen Parameterbereichen die Temperaturinhomogenität keinen großen Einfluß auszuüben scheint. In bestimmten, engen Parameterbereichen zeigen sich aber neue Arten von Mustern. So findet man, wenn man den CO-Partialdruck bei vorhandenen homogenen Oszillationen reduziert, bei denen der Laserspot keine Wirkung zu haben scheint, die im EMSI beobachtbar wäre, Muster, die aussehen wie Zielscheibenmuster, welche auf das Zentrum zulaufen (siehe Abbildung 5.9). Unmittelbar nach der leichten Reduktion des CO-Partialdrucks schwingt der Bereich um den Laserspot auch weiterhin homogen. Die Störung, welche durch die von außen auf den Laserspot zulaufenden Wellen dargestellt wird, bewegt sich von außen kommend auf den Laserspot zu, wie man in Abbildung 5.9b, dem Raum-Zeit-Diagramm dieses Prozesses, sehen kann. Zusätzlich stellt man fest, daß die Wellen etwas entfernt vom Zentrum schneller sind, wie an den beiden dünnen schwarzen Linien in Abbildung 5.9b zu erkennen ist. In der Nähe des Laserspots verlangsamen sich die Wellen und werden schwächer. In der un-

mittelbaren Umgebung des Laserspots scheint es keine Oszillationen mehr zu geben, obwohl man vorher bei nur leicht erhöhtem CO-Partialdruck (1 % höher) auch dort Schwingungen beobachten konnte, wie am Anfang des Raum-Zeit-Diagramms zu sehen ist.

Am anderen Ende der Skala, wenn man den CO-Partialdruck erhöht, kann man beobachten, wie Wellen in einem eng um den Laserspot begrenzten Bereich von diesem ausgesandt werden (Abbildung 5.10).



**Abbildung 5.10:** Bilderfolge (a), die eine Wellenquelle zeigt („rauslaufendes“ Zielscheibenmuster) und das zugehörige Raum-Zeit-Diagramm (b), welches entlang der in (a) eingezeichneten Linie (Anfangs- und Endpunkt der Linie befinden sich außerhalb des Bildes) für einen Zeitraum von 25,8 s erzeugt wurde. Man erkennt, daß die globalen Oszillationen das Medium immer wieder in einen einheitlichen Zustand versetzen. Nach dem Ende der reaktiven (sauerstoffbedeckten) Phase der Oszillation sendet der Laserspot erneut eine Welle aus. Experimentelle Bedingungen:  $T = 548$  K,  $p_{\text{CO}} = 1 \times 10^{-4}$  mbar,  $p_{\text{O}_2} = 3,0 \times 10^{-4}$  mbar,  $L_p = 3$  W.

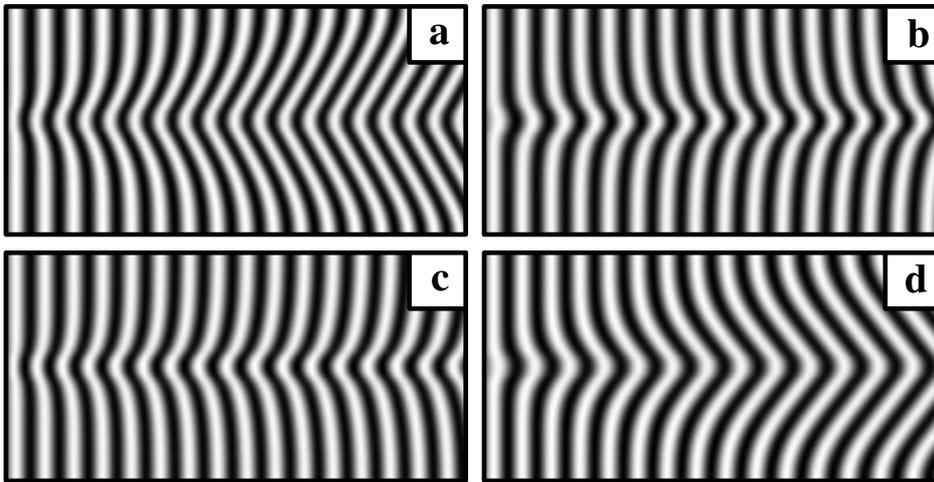
Ein erster Versuch, diese Phänomene zu erklären, fußt auf den Simulationen der komplexen Ginzburg-Landau-Gleichung, die von Michael Stich

am Fritz-Haber-Institut in Berlin durchgeführt wurden und zum großen Teil in der *Zeitschrift für Physikalische Chemie* [68] veröffentlicht wurden (siehe auch [67] und [118] vom selben Autor zum Thema „Schrittmacher“). In diesen Simulationen, deren Ergebnisse in Abbildung 5.11 reproduziert sind, wird davon ausgegangen, daß in einem Medium, welches homogen oszilliert, an einer Stelle die lokale Oszillationsfrequenz entweder erhöht oder erniedrigt ist. Abhängig von der Dispersion der Wellen (negativ oder positiv) ergeben sich folgende Phänomene:

- Positive Dispersion und lokal erhöhte Oszillationsfrequenz führen zur Ausbildung einer Wellenquelle: Es entsteht ein Zielscheibenmuster, welches nach einiger Zeit das ganze Medium ausfüllt (Abbildung 5.11a).
- Positive Dispersion und lokal erniedrigte Oszillationsfrequenz erzeugen eine Wellensenke. Es werden keine Wellen ausgesandt. Außer in der unmittelbaren Umgebung der Inhomogenität schwingt das Medium weiter homogen (Abbildung 5.11b). Die Oszillationen in der Wellensenke „hinken“ den homogenen Oszillationen hinterher.
- Negative Dispersion und lokal erhöhte Oszillationsfrequenz ergeben zusammen ebenfalls eine Wellensenke (Abbildung 5.11c). Diesmal hinken jedoch die homogenen Oszillationen hinterher.
- Negative Dispersion und lokal erniedrigte Oszillationsfrequenz erzeugen wiederum eine Wellenquelle. In diesem Fall ist es aber so, daß die Wellen in das Zentrum hinein und nicht wie im Fall (a) aus diesem herauslaufen. Auch diese Wellenquelle dominiert nach einiger Zeit das gesamte Medium (Abbildung 5.11d).

Der Fall (a), lokal erhöhte Frequenz in einem Medium positiver Dispersion, erklärt die Messungen für den Fall, daß keine globale Kopplung vorliegt (Abbildung 5.8), gut. Die wesentlichen Merkmale – erhöhte Frequenz bei der Inhomogenität und das Aussenden von Wellen – stimmen überein. Im Gegensatz zur Simulation kann sich das Zielscheibenmuster im Experiment nicht so schnell über den ganzen Bereich der Probe ausbreiten, da auch auf dem Rest der Probe Muster erzeugt werden. Wellenfronten, die sich treffen, löschen sich gegenseitig aus, wodurch die Ausbreitung des Zielscheibenmusters verlangsamt wird. Da aber pro Zeiteinheit mehr Wellen durch den Laser erzeugt werden als außerhalb des Zielscheibenmusters, kann sich das kurzwelligere Muster langsam ausbreiten.

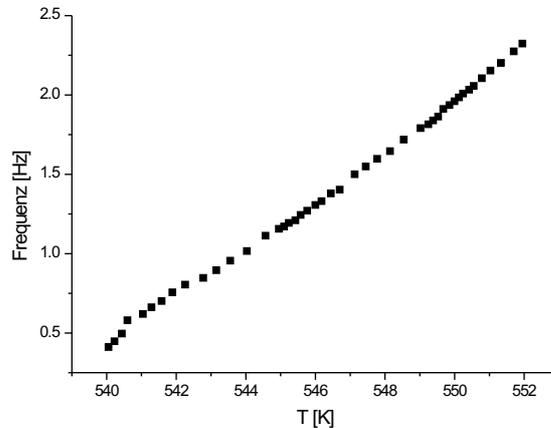
Auf den ersten Blick könnten die Fälle (c) und (d) aus Abbildung 5.11 die beobachteten Phänomene erklären, bei denen der Ausgangszustand ein



**Abbildung 5.11:** Raum-Zeit-Diagramme von Wellenmustern. Abbildungen (a) und (b) zeigen die Auswirkungen einer Erhöhung respektive einer Erniedrigung der lokalen Frequenz in einem Medium mit positiver Dispersion. Abbildungen (c) und (d) zeigen die entsprechenden entstehenden Muster für ein Medium mit negativer Dispersion (aus [68]).

homogen oszillierendes Medium ist (Abbildungen 5.9 und 5.10). Das würde allerdings voraussetzen, daß der Laserspot mal die Frequenz lokal erhöht und mal erniedrigt. Darüber hinaus müßte ein Medium mit negativer Dispersion vorliegen. Ein Anzeichen für negative Dispersion wäre es, wenn auch sonst Zielscheibenmuster oder Spiralen beobachtet worden wären, deren Wellenzüge sich auf das Zentrum zu bewegen anstatt von ihm weg. Das ist aber bisher nicht beobachtet worden. Um auch für diesen Ausgangszustand zu ergründen, welchen Effekt eine Erhöhung der Temperatur auf die Oszillationsfrequenz haben könnte, wurde die Frequenz homogener Oszillationen bei ansonsten konstanten Parametern während eines langsamen Abkühlens der Probe gemessen (Abbildung 5.12). Wie man sieht, steigt die Frequenz der homogenen Oszillationen monoton, wenn die Temperatur erhöht wird. Das bedeutet, daß eine einfache, direkte Deutung, die die beobachteten reinlaufenden Wellen mit einer Wellenquelle und die beobachteten beschränkten rauslaufenden Wellen mit einer Wellensenke in einem Medium negativer Dispersion erklärt, nicht möglich ist.

Ein weiterer Unterschied zwischen den Beobachtungen und den gezeigten Simulationen könnte einen Hinweis auf die Ursache für die Diskrepanzen zwischen Experiment und Simulation liefern. Die beobachteten beschränkten rauslaufenden Wellen haben eine geringe Amplitude, während sie in den



**Abbildung 5.12:** Frequenz der homogenen Oszillation bei verschiedenen Temperaturen. Die Frequenz steigt monoton mit der Temperatur, d.h., daß eine lokale Erhöhung der Temperatur zu einer Frequenzerhöhung führen sollte. Experimentelle Bedingungen:  $p_{\text{CO}} = 1 \times 10^{-4}$  mbar und  $p_{\text{O}_2} = 3,0 \times 10^{-4}$  mbar.

Simulationen die gleiche Amplitude wie die homogene Oszillation haben. Weiterhin erscheint es so, als ob die schwachen rauslaufenden Wellen im Experiment durch die globale Oszillation überlagert würden: Sie breiten sich aus, doch wenn das System von CO-bedeckt auf sauerstoffbedeckt umschwingt, wird das gesamte Medium wieder in einen einheitlichen Zustand versetzt. Danach entsteht eine neue schwache Welle, die wiederum nur bis zur nächsten globalen Oszillation existiert. Die Dominanz der globalen Oszillation deutet auf einen starken Effekt hin, der zur Synchronisation des Mediums führt. Eine solche Wirkung hat gerade die schon angesprochene Rückkopplung durch die Gasphase [117].

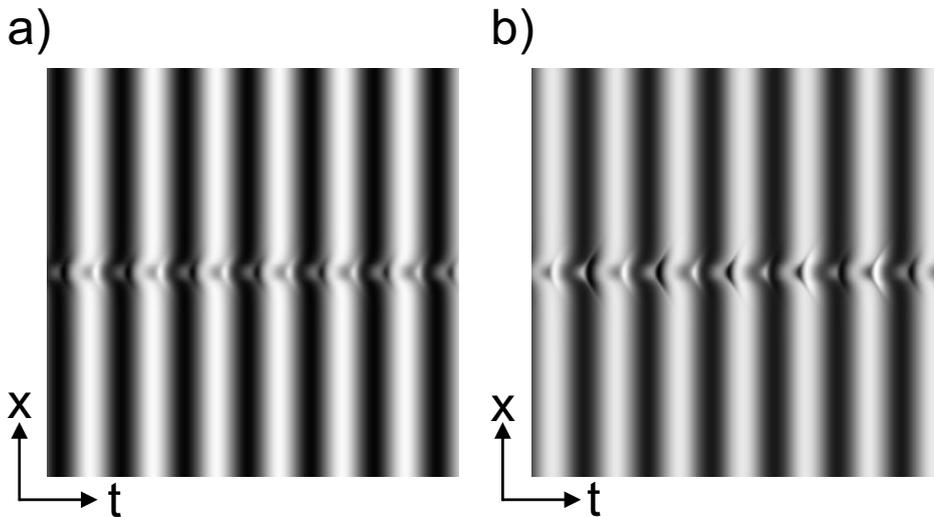
Erste Simulationen, die die globale Kopplung berücksichtigen, wurden ebenfalls von Michael Stich durchgeführt. Er benutzte dazu wie schon bei den in Abbildung 5.11 gezeigten Rechnungen die komplexe Ginzburg-Landau-Gleichung (CGLE), welche um einen Term erweitert wurde, der die globale Kopplung berücksichtigt [119]. Ohne auf die genauen Einzelheiten der Gleichung einzugehen, sei hier nur kurz der Term vorgestellt, der die globale Kopplung darstellt:

$$f(t) = \mu \exp(i\chi)\bar{\eta}. \quad (5.2)$$

Dabei ist  $\eta(x, t)$  die komplexe Amplitude der Oszillation, welche den Zustand,

den das Medium am Ort  $x$  hat, beschreibt<sup>3</sup>,  $\mu$  die Stärke der Kopplung,  $\bar{\eta}$  das räumliche Mittel von  $\eta$  und  $\chi$  eine Phasenverschiebung zwischen  $\eta$  und der Rückkopplung  $f(t)$ . Mit Hilfe von  $\chi$  kann die Rückkopplung beliebig zwischen positiver und negativer Rückkopplung eingestellt werden.

Die Ergebnisse der Simulationen, die bisher am besten die experimentellen Daten reproduzieren, sind in Abbildung 5.13 wiedergegeben. Es handelt sich wiederum um Raum-Zeit-Diagramme, welche beide ein räumlich beschränktes Zielscheibenmuster zeigen. Allerdings sterben die Wellen teilweise schon,



**Abbildung 5.13:** Raum-Zeit-Diagramme von Simulationen der CGLE, die die globale Kopplung berücksichtigen. Gezeigt ist der Realteil von  $\eta$ . Beide Rechnungen wurden mit einer Kopplungsstärke von  $\mu = 0,5$  durchgeführt. Für a) wurde eine Phasenverschiebung von  $\chi = 1,67$ , für b) von  $\chi = 1,68$  benutzt. Beide waren also leicht größer als  $\pi/2 \approx 1,57$ . Die Größe des Systems beträgt  $L = 250$ , der Bereich leicht erhöhte Frequenz in der Mitte des Mediums ( $\Delta\omega = 0,3$ ) hat eine Ausdehnung von  $L_\omega = 10$ .

bevor die dunkle Phase der Oszillation auftaucht. Außerdem werden zusätzlich manchmal in der dunklen Phase Wellen erzeugt, was im Experiment nicht beobachtet wurde. Dies könnte darin begründet liegen, daß der Mechanismus des Erwärmens einer Stelle nur unzureichend mit einer lokal erhöhten Frequenz wiedergegeben wird, da die unterschiedliche Wirkung einer Temperaturinhomogenität auf eine sauerstoffbedeckte Fläche und eine CO-bedeckte Fläche nicht berücksichtigt werden kann. Die Tatsache, daß trotz der vorhan-

<sup>3</sup>In unserem Fall wäre der Realteil von  $\eta$  qualitativ mit der lokalen Bedeckung mit Sauerstoff oder CO vergleichbar.

denen Unterschiede zwischen theoretischem Modell und experimentellen Mechanismen beschränkte Wellenquellen gefunden werden konnten, stützt die These, daß die globale Kopplung für die beobachteten Effekte verantwortlich ist.

Auf das Zentrum zulaufende Zielscheibenmuster in Medien mit positiver Dispersion konnten bisher noch nicht in den Simulationen gefunden werden.