

# Kapitel 11

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit, welche sich in das Gebiet der Manipulation und Kontrolle von Phänomenen in nichtlinearen Systemen einfügt, wurde der Einfluß von lokalen Veränderungen der Temperatur auf die Musterbildung bei der CO-Oxidation auf Pt(110) untersucht. Als Abbildungsmethode wurde das EMSI verwendet. Die lokalisierten Temperaturerhöhungen wurden mit Hilfe eines fokussierten Lasers erzeugt, der durch zwei computerkontrollierte Spiegel frei auf der Probe positionierbar war.

Um eine Grundlage für die Interpretation der späteren Messungen zu erlangen, wurde die Erwärmung der Platinprobe durch den Laser mit einer IR-Kamera vermessen. Es stellte sich heraus, daß die Erwärmungs- und Abkühlungsprozesse schneller als die Zeitauflösung der Videokamera sind, so daß Simulationen, die mit den Meßergebnissen kalibriert wurden, hinzugezogen wurden, um einen besseren Überblick über das Verhalten im Kurzzeitbereich zu erhalten. Dabei konnte gezeigt werden, daß der erste Temperatursprung, welcher die wesentliche Veränderung des Temperaturfeldes erzeugt, in einer Zeit von ca. 2 ms nach dem Einschalten des Lasers auftritt. Gleiches gilt für den Abbau des Temperaturprofils, wenn der Laser ausgeschaltet wird. Neben dem schnellen Prozeß, der beim Ein- und Ausschalten wichtig ist, gibt es auch noch einen langsamen Prozeß, der für eine langsam steigende bzw. fallende Temperatur der gesamten Probe verantwortlich ist, wenn der Laser ein- bzw. ausgeschaltet wird.

Die Effekte der Störungen des Temperaturfeldes auf die Musterbildung der CO-Oxidation auf Pt(110) wurden anschließend ausgehend von zeitlich und räumlich einfachen Manipulationen hin zu immer komplexeren „Aktionen“ des fokussierten Lasers untersucht. Anhand eines stationären Laserspots, der ein zeitlich konstantes, aber räumlich inhomogenes Temperaturfeld erzeugt, konnte gezeigt werden, daß der hauptsächliche Effekt in der verstärkten Desorption von CO liegt. Im anregbaren Zustand des Mediums be-

deutet dies, daß CO-Wellen aufgebrochen oder verlangsamt werden können. Sauerstoffwellen werden beschleunigt oder sogar erzeugt. Für das Auslösen von Sauerstoffwellen auf einer CO-bedeckten Platinprobe wurden kritische Schwellen zum einen bezüglich der benötigten Laserleistung und zum anderen bezüglich der benötigten Heizdauer bei gegebener Leistung für verschiedene CO-Partialdrücke bestimmt. Auch für den bistabilen Bereich konnte gezeigt werden, daß eine lokale Temperaturerhöhung in der Lage ist, Sauerstofffronten zu erzeugen.

Wenn das Medium sich im oszillatorischen Zustand befindet, werden für den stationären Laserspot drei Phänomene beobachtet: Zum einen, wenn die Reaktion Musterbildung zeigt und keine globale Kopplung vorhanden ist, agiert der fokussierte Laser als Schrittmacher. Falls das Medium jedoch keine Musterbildung sondern homogene Oszillationen zeigt, werden entweder Wellen beobachtet, die konzentrisch auf die Stelle der lokalen Temperaturerhöhung zulaufen (negatives Zielscheibenmuster), oder aber Wellen, die zwar vom Laserspot ausgehen aber nur eine geringe Reichweite haben. Während der Schrittmacher gut durch eine lokale Erhöhung der Frequenz erklärt werden kann, ist das für das negative Zielscheibenmuster nicht der Fall. Die in ihrer Reichweite beschränkten Wellen können ebenfalls als Schrittmacher angesehen werden. Allerdings füllen sie nicht das gesamte Medium aus, da sie vom synchronisierenden Effekt der globalen Kopplung über die Gasphase dominiert werden.

Im nächsten Schritt zu höherer Komplexität der Manipulation wurde die Beschränkung auf einen Ort, an dem der fokussierte Laser wirkte, aufgegeben. Dadurch war es möglich, für den anregbaren und bistabilen Bereich die kooperativen Effekte von unterkritischen Anregungen mit dem Laser zu untersuchen. Diese Anregungen waren also von sich aus nicht in der Lage, Sauerstoffwellen oder -fronten auszulösen. Erst bestimmte Kombinationen von zwei oder mehr unterkritischen Anregungen konnten dann Sauerstoffwellen oder -fronten erzeugen. Diese Kombinationen wurden sowohl im Raum als auch in der Zeit variiert und mit Ergebnissen von Simulationen verglichen, die qualitativ die experimentellen Daten gut reproduzierten. Während in der zeitlichen Domäne eine Art Gedächtnis, welches vor allen Dingen vom CO-Partialdruck abhängt, gefunden wurde, beschränkte sich die Kooperation im Raum im wesentlichen auf die Ausdehnung der Temperaturinhomogenität, da die Reichweite von diffusiver Kopplung in den betrachteten Zeiträumen klein ist.

Noch größere Komplexität der Einwirkung auf die Musterbildung kann dadurch erreicht werden, daß der fokussierte Laser mit einer vorgegebenen Geschwindigkeit entlang einer Linie geführt wird. Dies wurde mit zwei in ihrer Wirkung grundsätzlich unterschiedlichen Laserleistungen realisiert. Wur-

de bei überkritischen Laserleistungen gearbeitet, bei denen der stationäre Laserspot immer Sauerstoffwellen auf der CO-bedeckten Probenoberfläche auslöst, zeigten sich je nach Geschwindigkeit der Bewegung unterschiedliche Muster. Bei kleinen Geschwindigkeiten wurden keilförmige Wellen, die äußerlich stark an Machsche Kegel erinnern, erzeugt. Mittlere Geschwindigkeiten ergaben unterbrochene Wellen, die auf Inhomogenitäten der Probe zurückgeführt werden konnten. Bei zu großen Geschwindigkeiten war der Laser nicht mehr in der Lage, Sauerstoffwellen auszulösen.

Wurde der Laserspot mit unterkritischen Laserleistungen bewegt, so war er bei ausreichend langsamer Geschwindigkeit in der Lage, eine vorhandene Sauerstoffwelle zu verformen, so daß sie ebenfalls eine Keilform annahm („Dragging“). War die Bewegung des Laserspots zu schnell, so konnte der Laserspot die Sauerstoffwelle nur eine geringe Zeit beeinflussen. War der Kontakt zur Welle einmal verloren, so entwickelte sich die Welle von da an ungestört weiter. Dieses Phänomen des Abreißen der Welle vom Laserspot wurde theoretisch anhand von Simulationen näher untersucht und als „Turning-Point“-Bifurkation beschrieben. Für die 1D-Simulationen ergaben die Rechnungen zwei unterschiedliche Szenarien: Bei geringen Laserleistungen wird ein einziger Eigenwert instabil, bei höheren Laserleistungen jedoch eine ganze Parabel von Eigenwerten, deren Scheitelpunkt die imaginäre Achse bei Null überschreitet und die Turning-Point-Bifurkation erzeugt. Alle weiteren Eigenwerte, die für den Fall höherer Laserleistungen instabil werden, entsprechen einer kontinuierlichen Kaskade von Hopf-Bifurkationen. Die 2D-Simulationen zeigten ebenfalls eine Turning-Point-Bifurkation.

Der Einfluß der Anisotropie der CO-Diffusion konnte anhand eines mit dem Laserspot mitbewegten Raum-Zeit-Diagramms demonstriert werden. Während in den Simulationen, die keine Anisotropie enthielten, das Ablösen der Sauerstoffwelle vom Laserspot symmetrisch war, zeigte das Raum-Zeit-Diagramm des Experiments eine deutliche Abweichung. Die Sauerstoffwelle scheint auf der Seite des Laserspots, die der Richtung der langsameren CO-Diffusion entspricht, früher zurückzubleiben.

In Analogie zu Experimenten mit globaler Beeinflussung der Musterbildung wurden Messungen zu periodischen Störungen der homogenen Oszillationen der CO-Oxidation durchgeführt. Dazu wurde der Laserspot mit verschiedenen Umlaufgeschwindigkeiten entlang eines Kreises geführt. Für Laserumlauffrequenzen, die deutlich kleiner als die Oszillationsfrequenz der Reaktion sind, konnten stehende oder um den Kreis laufende Strukturen beobachtet werden. Diese Strukturen ließen sich analog der Wirkung eines stationären Laserspots erklären. Auch für Laserumlauffrequenzen, die deutlich höher sind als die Oszillationsfrequenzen, ergab sich ein analoges Bild zu einem stationären Laserspot in homogenen Oszillationen. Die Anregung

war in diesem Fall nur nicht auf einen Punkt beschränkt, sondern verteilte sich auf den gesamten Kreis. Für den Fall, daß die Laserumlauffrequenz ähnlich der Oszillationsfrequenz der Reaktion ist, für den man am ehesten das Phänomen des Frequenzeinfangs erwarten würde, wurde kein qualitativ unterschiedliches Verhalten gefunden. Es gibt einen kontinuierlichen Übergang vom Bereich geringer Laserumlauffrequenzen zum Bereich hoher Laserumlauffrequenzen, der durch die zunehmende Verteilung der Anregung durch den Laserspot auf größere Kreissegmente charakterisiert ist.

Für den Fall, daß die oszillierende Reaktion Musterbildung zeigt, wurde für einen entlang einer Linie bewegten Laser ein sogenannter „Lupen-Effekt“ beobachtet. Dabei handelt es sich um eine scheinbare Vergrößerung der vorhandenen Muster. Der Lupen-Effekt konnte mit einer vorübergehenden Reduktion der Oszillationsfrequenz identifiziert werden, welche darin begründet liegt, daß der bewegte Laser an seiner momentanen Position die Phase der Oszillation setzt (auf sauerstoffbedeckt) und diese Stelle anschließend mit ihrer intrinsischen Frequenz oszilliert. Solche Stellen, die eine höhere Frequenz aufweisen, wirken als Schrittmacher und führen nach einiger Zeit zu einer Rückkehr zu den kurzwelligeren Mustern.

Anhand von Experimenten mit unterschiedlichem Feedback wurden noch komplexere Manipulationen der Musterbildung im oszillatorischen Zustand demonstriert. Bei Feedback-Messungen wird die Art der Beeinflussung der Reaktion durch die Rückkopplung einer oder mehrerer meßbarer Größen bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Zeitdauer, die der Laser an vier vorherbestimmten Punkten (die Ecken eines Quadrats) verbrachte, mit Hilfe der mittleren Helligkeit in vier ebenfalls im voraus festgelegten Bereichen berechnet. Je nachdem, welcher Feedback-Algorithmus benutzt wurde, wurden verschiedene Phänomene beobachtet. Es konnte zur Desynchronisation der Oszillation benachbarter Eckpunkte oder aber auch zur Ausbildung eines fast das gesamte Gesichtsfeld des EMSI einnehmenden Rotators kommen. Für den Fall, daß das Feedback so gestaltet wurde, daß ein wesentlicher Parameter, die mittlere Umlaufzeit des Laserspots, variabel wurde, konnte ein weiterer Effekt beobachtet werden: Abhängig von der Stärke des eingestellten Feedbacks gibt es eine (starkes Feedback) oder zwei Zeiten (schwaches Feedback), auf die sich die Umlaufzeit einstellen kann. Für den Fall des schwachen Feedbacks stehen die beiden Zeiten im Verhältnis 3:1, wobei die kleinere Umlaufzeit diejenige ist, die auch für das starke Feedback gefunden wird. Diese korreliert für geringe CO-Partialdrücke gut mit der Oszillationsperiode der Reaktion. Bei höheren CO-Partialdrücken, die geringere Frequenzen und weniger harmonische Schwingungen der Oszillation zur Folge hatten, besteht diese Korrelation jedoch nicht mehr. Sehr kleine Umlaufzeiten, die dazu führten, daß der Laserspot jeweils nur so kurz an dem jeweiligen Punkt verblieb,

daß die resultierende Erwärmung keine Auswirkung auf die Musterbildung hatte, stellen einen weiteren stabilen Zustand dar, auf den sich das kombinierte System aus Reaktion und Feedback-Algorithmus einstellen kann.

Im abschließenden Kapitel dieser Arbeit wurde der Versuch unternommen, die Reaktion aktiv zu steuern. Zum einen wurde demonstriert, wie die Erkenntnisse über das Auslöschen von CO-Wellen dazu verwendet werden können, CO-Wellen auf bestimmte Bereiche zu beschränken und effektiv auf einem Pfad – in diesem Fall einem kreisförmigen – zu führen. Zum anderen wurde gezeigt, daß die zeitlich und räumlich variable Operation der Reaktion zu einer Erhöhung der Reaktionsrate verglichen mit dem stationären Fall führen kann. Dazu wurde der Laserspot auf verschiedenen Wegen über die Probenoberfläche geführt, welche sich im CO-vergifteten Zustand befand. Im Vergleich zur Situation mit stationärem Laserspot konnte eine erhöhte CO<sub>2</sub>-Produktion gemessen werden. Verschiedene Strategien – horizontales und vertikales Rastern sowie Bewegung des Laserspots auf einem Kreis – wurden miteinander verglichen. Zur Anwendbarkeit dieser Methode zur Verbesserung der Reaktionsrate im allgemeinen muß allerdings angemerkt werden, daß die Bedingungen so gewählt waren, daß man durch einfaches Verändern der Reaktionsparameter bereits eine wesentlich höhere Ausbeute an CO<sub>2</sub> hätte erhalten können. Experimente bei diesen optimierten Reaktionsparametern haben im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Erhöhung der Reaktionsrate ergeben. Die vorgestellten Experimente zeigen jedoch prinzipiell, daß es unter Umständen sinnvoll sein könnte, eine Reaktion zeitlich und räumlich zu steuern. So wäre z.B. eine Erhöhung der Selektivität einer komplizierteren Reaktion denkbar. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, daß die Art dieser Steuerung prinzipiell optimierbar ist.

