
Einleitung

Im Jahre 1906 präsentierte Robert Luther, seit 1886 ein Assistent Wilhelm Ostwalds und zu dieser Zeit Direktor des Labors für Physikalische Chemie in Leipzig, erstmals eine chemische Reaktion, die sich als eine Folge der Kopplung von chemischer Reaktion und Diffusion frontartig ausbreitet [1–4]. Die frontartige Ausbreitung der Permanganat-Oxidation von Oxalat wurde dabei durch einen Indikator sichtbar gemacht, wobei die Reaktionsfront in Form einer Farbgrenzfläche rot-weiß erkennbar war, die sich mit konstanter Geschwindigkeit c verschob. In der Folgezeit wurden weitere chemische Systeme entdeckt, in denen es zu einer raumzeitlichen Musterbildung kommt; das bekannteste Beispiel für ein solches chemisches System ist die Belusov-Zhabotinsky-Reaktion [5–7]. Auch bei manchen Reaktionen, die an der Oberfläche von Einkristallen ablaufen, kommt es zu einer raumzeitlichen Musterbildung. Mit einer in den späten 80er Jahren entwickelten Mikroskopietechnik, dem Photoemissions-Elektronenmikroskop (PEEM¹), gelang es, die bei der CO-Oxidation auf einer Platin-Einkristalloberfläche auftretenden Muster direkt sichtbar zu machen [8–10]. Die Modellierung von chemischen Systemen, die Musterbildung auf makroskopischer (größer als 10^{-5} m) und mesoskopischer Skala (10^{-8} bis 10^{-5} m) aufweisen, geschieht traditionell durch sogenannte Reaktions-Diffusions-Systeme. Durch diese Art der Modellierung gelingt es, wesentliche experimentelle Befunde der CO-Oxidation auf Pt(110) zu beschreiben. Eine RD-Modellierung ist immer dann angebracht, wenn die Größe der durch Selbstorganisation ent-

¹Engl. photo emission electron microscope.

stehenden Muster viel größer als die Diffusionslängen² der beteiligten chemischen Spezies ist. Zum Beispiel haben die feinsten Strukturen bei der CO-Oxidation auf Platin eine Größe von ca. 10^{-5} m, dagegen ist die Diffusionslänge von CO von der Größenordnung 10^{-8} m, also etwa 1000 Mal kleiner. Schwierigkeiten bei der Modellierung als RD-System treten jedoch auf, wenn die Größe der Muster in der Größenordnung der Diffusionslänge liegt [11]. Gittergas-Modelle auf der Basis von Monte-Carlo-Algorithmen, die auf der atomaren Ebene (kleiner als 10^{-8} m) zu guten Ergebnissen führen, sind aufgrund des immensen Rechenaufwands in der Systemgröße limitiert und können keine Strukturen auf mesoskopischer Skala erfassen.

Seit der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (STM) durch Binnig und Rohrer im Jahre 1982 [12, 13] steht ein Instrument zur Verfügung, mit dem im Gegensatz zu bisherigen Untersuchungsmethoden³ direkte Einblicke in Prozesse auf atomarer Ebene möglich sind. Mit dem STM wurden eine Vielzahl von katalytischen Prozessen auf atomarer Ebene untersucht und aufgeklärt [14]; durch zeitaufgelöste Messungen gelingt es, auch die Dynamik von Oberflächenreaktionen zu bestimmen. Selbst die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten aus der statistischen Auswertung von Teilchenzahlfluktuationen in atomar aufgelösten STM Bildern ist möglich [15].

In dieser Arbeit werden STM-Messungen beschrieben, in denen die durch Pt(111) katalysierte Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff untersucht wurde. Insbesondere soll geklärt werden, ob das Konzept der Modellierung eines musterbildenden chemischen Systems als Reaktions-Diffusions-System auch auf mesoskopischer Ebene gültig ist. Obwohl die Wasserstoffoxidation schon seit 1823 [16] erforscht wird, gelang es erst kürzlich Völkening durch STM- und Bedürftig durch HREELS-Experimente in den Arbeitsgruppen von Wintterlin und Jacobi, den Reaktionsmechanismus der Wasserstoffoxidation auf Pt(111) bei tiefen Temperaturen aufzuklären [17–20]. Unterhalb der Desorptionstemperatur von Wasser wirkt dieses katalytisch auf seine eigene Bildung. Durch die Diffusion von Wasser kommt es als Folge dieses Effekts zu einer frontartigen Ausbreitung der Reaktion über die Oberfläche. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Beispielen von chemischer Musterbildung liegt die Breite dieser Reaktionsfronten in der Größenordnung von einigen Nanometern. Durch die Wahl des Rasterbereichs ist man in der Lage, mit dem STM die atomaren Reaktionsprozesse aufzulösen; zusätzlich kann man die Muster auf mesoskopischer Skala beobachten, also genau in dem Bereich, für den eine Modellierung als RD-System kritisch ist. Damit stellt diese Untersuchung eine Verknüpfung der Reaktionsbeschreibungen auf atomarer und auf mesoskopischer Ebene dar.

²Die Diffusionslänge ist die mittlere Wegstrecke, die die diffundierenden Teilchen durch Diffusion zurücklegen können. Die Diffusionslänge ist zum Beispiel durch die Reaktion der Teilchen beschränkt.

³Das maximale Auflösungsvermögen des PEEM liegt bei einigen Mikrometern (10^{-6} m) und ist damit viel geringer als die Längenskala der Elementarprozesse, die in der Größenordnung von 10^{-9} m liegen.

Luther erkannte, daß für die Ausbreitung einer Front die zugrundeliegende Reaktion auto-katalytisch sein muß. Mit diesem von Ostwald 1890 [21, 22] im Rahmen der Untersuchungen von Henry über die Umwandlung von „ γ -Oxysäuren in Lactone“ [23] eingeführten Begriff werden Reaktionen bezeichnet, bei denen das Reaktionsprodukt auf seine eigene Bildung katalytisch einwirkt. Wenn das Reaktionsprodukt beweglich ist, kann es in unreaktierte Bereiche diffundieren und dort seine Bildungsreaktion starten; es kommt zu einer frontartigen Ausbreitung. Für die Geschwindigkeit der Reaktionsfront leitete Luther die Formel

$$c \propto \sqrt{kD} \quad (1.1)$$

ab, wobei k eine Geschwindigkeitskonstante und D eine Diffusionskonstante ist.

Dreißig Jahre später (1937) untersuchten Fisher [24] und Kolmogoroff et al. [25] die Frontausbreitung als eine Folge von Reaktion und Diffusion mathematisch. Sie generalisierten das Reaktions-Diffusions-Konzept, um auch ganz andere Phänomene, wie zum Beispiel die Ausbreitung einer vorteilhaften Genmutation in einer sich vermehrenden Bevölkerung, zu modellieren. Die Ausbreitung einer vorteilhaften Genmutation wird durch die Gleichung

$$\frac{\partial u}{\partial t} = ku(1-u) + D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (1.2)$$

modelliert [24]; hierbei ist u die Häufigkeit des Gens, k die Wahrscheinlichkeit, daß bei der Fortpflanzung die vorteilhafte Genmutation übernommen wird, und D eine Diffusionskonstante. Kolmogoroff et al. [25] zeigten, daß sich frontartige Lösungen von (1.2) mit der Geschwindigkeit

$$c = 2\sqrt{kD} \quad (1.3)$$

ausbreiten und bestätigten damit die Gleichung (1.1) von Luther.

Eine frontartige Ausbreitung ist nicht nur in chemischen Systemen bekannt, sondern existiert auch in ganz anderen Bereichen. Waldbrände [26], die Pest-Epidemie Ende des 14. Jahrhunderts in Europa [27, 28] und die Verbreitung des Ackerbaus in der Jungsteinzeit [29, 30] zeigen eine frontartige Ausbreitung. Dabei ist die Frontgeschwindigkeit c der Frontlösung eines Reaktions-Diffusions-Systems im allgemeinen viel größer als die Geschwindigkeit der Ausbreitung durch reine Diffusion nach dem zweiten Fickschen Gesetz [31]

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (1.4)$$

Nimmt man für niedermolekulare Lösungen für die Diffusionskonstante einen Wert von

$D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ und für die Geschwindigkeitskonstante $k \approx 10^7 \text{ sec}^{-1}$ an, so erhält man mit (1.3) für die Geschwindigkeit einen Wert $c \approx 20 \text{ cm s}^{-1}$. Um eine Strecke von einem Millimeter zurückzulegen, benötigt die Triggerwelle entsprechend eine Zeit von $t \approx 5 \times 10^{-3} \text{ sec}$. Um eine Information über eine Distanz l durch reine Diffusion nach Gleichung (1.4) zu übermitteln, benötigt man eine Zeit von $t \approx l^2/D$ [32]. Mit den oben genannten Werten ergibt sich $t \approx 10^3 \text{ sec}$. Die Informationsübertragung durch eine Reaktionsfront geschieht also um über fünf Größenordnungen schneller.

Das Geschwindigkeitsgesetz (1.1) kann als Konsequenz der erstmaligen Modellierung einer chemischen Reaktion als Reaktions-Diffusions-System (RD-System) angesehen werden [4]. Allgemein werden Systeme, die sich mit Gleichungen der Form

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \vec{f}(\vec{u}) + \hat{D} \nabla^2 \vec{u} \quad (1.5)$$

beschreiben lassen, als Reaktions-Diffusions-Systeme bezeichnet [8, 32–38]. $\vec{u} = \vec{u}(\vec{x}, t)$ ist dabei ein Vektor, der die Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Spezies als Komponenten enthält, \hat{D} ist eine Matrix von Diffusionskonstanten der Spezies. Die Diffusion ist dabei in Form des zweiten Fickschen Gesetzes (1.4) mit einem konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten D berücksichtigt. Bei chemischen Reaktionen entspricht \vec{u} dem Vektor der Konzentrationen und die vektorwertige Funktion $\vec{f}(\vec{u})$ entspricht dem Reaktionsteil. Man bezeichnet eine Lösung von Gleichung (1.5) als wellenartig⁴, wenn die Abhängigkeit von Raum und Zeit zusammengefaßt werden kann zu

$$u(x, t) = u(x - ct) = u(\xi) \quad , \quad (1.6)$$

wobei c die positive Frontgeschwindigkeit bedeutet [32, 35]. Die Wellenlösung heißt zusätzlich frontartig [32] oder eine Triggerwelle [33], wenn die Randbedingungen

$$u(\xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow -\infty} u_0 \quad (1.7)$$

$$u(\xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow +\infty} 0 \quad (1.8)$$

erfüllt sind. Die sich ausbreitende Welle induziert (triggert) dabei einen Übergang von einem stabilen Zustand des Systems ($u = 0$) in einen anderen stabilen Systemzustand ($u = u_0$). Wenn man den Reaktionsmechanismus nicht kennt, nimmt man für die Reaktion oft eine Massenwirkungskinetik an

⁴Engl. traveling wave; die wörtliche Übersetzung lautet „wandernde Welle“.

$$\vec{f}_i(\vec{u}) = \sum_r k_r \prod_l u_l^{s_l^r}, \quad (1.9)$$

wobei s_l^r die stöchiometrischen Koeffizienten der Spezies l in der Reaktion r und k_r die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion r ist [36]. Eine Massenwirkungskinetik nach C. M. Guldberg und P. Waage [39] bedeutet dabei, daß bei einer Reaktion zwischen zwei Reaktionspartnern A und B die Rate proportional zum Produkt der Konzentrationen an A und B ist. Statt die einzelnen Stöße der Moleküle untereinander zu betrachten, arbeitet man mit Wahrscheinlichkeiten, die durch die Interpretation der Konzentrationen als relative Häufigkeiten bestimmt sind, und mittelt so über alle Molekülstöße. Gleichungen der Form (1.9) heißen daher auch „mean-field“⁵-Ratengleichungen für die chemische Kinetik [40, 41]. Bei chemischen Gleichungen, die sich nicht in der Form $A + B \longrightarrow C$ beschreiben lassen, ist der Ansatz (1.9) im allgemeinen inkorrekt. Er hat dann lediglich formale Bedeutung, um überhaupt kinetische Gleichungen angeben zu können.

Für diese Arbeit wird folgende Definition für ein chemisches Reaktions-Diffusions-System gegeben: Ein chemisches RD-System ist ein System, das mit Gleichungen der Form (1.5) beschrieben werden kann. Insbesondere sind alle Diffusionskoeffizienten unabhängig von den Konzentrationen, und der Reaktionsteil $\vec{f}(\vec{u})$ wird stochastisch mit Ratengleichungen implementiert, d.h. die Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion ist proportional zum Produkt der lokalen Konzentrationen der beteiligten Spezies. In RD-Systemen werden die Eigenschaften der einzelnen Teilchen durch Kontinuumsvariablen (Konzentrationen) ersetzt und Fluktuationen vernachlässigt.

Im Folgenden wird die raumzeitliche Entwicklung der Reaktionsfronten bei der Wasserstoffoxidation auf Pt(111) untersucht, und mit der Modellierung der Reaktion als RD-System wird analysiert, ob das RD-Konzept auch auf den mesoskopischen Bereich übertragbar ist. Zudem werden die Experimente auf die Rhodium(111)-Fläche erweitert. In Kapitel 2 wird zunächst kurz in die Rastertunnelmikroskopie eingeführt und die experimentellen Aufbauten beschrieben. Die Untersuchungen zur Wasserstoffoxidation und die Modellierung werden in Kapitel 3 beschrieben, das den Schwerpunkt dieser Arbeit darstellt. In Kapitel 4 werden Experimente zur Wasserstoffoxidation auf Rhodium(111) vorgestellt und auf Unterschiede zur Platin-katalysierten Reaktion eingegangen. Mit einer Zusammenfassung in Kapitel 5 werden noch einmal die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit herausgearbeitet.

⁵Engl. gemittelttes Potential.

