

---

## Wasserstoffoxidation auf Platin(111)

---

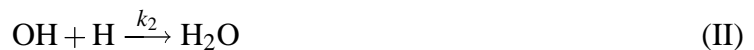
Gegenstand dieses Kapitels ist die Untersuchung der Wasserstoffoxidation auf der Platin(111)-Fläche bei tiefen Temperaturen. In der durch Platin katalysierten Reaktion sind die Reaktanden an der Pt-Fläche dissoziativ chemisorbiert, und die Aktivierungsenergie für die Reaktion ist dadurch stark abgesenkt. Um die Reaktion mit dem STM verfolgen zu können, muß die Reaktionsgeschwindigkeit durch Kühlen herabgesetzt werden. Da neben Wasserstoff und Sauerstoff auch andere Gase an der Pt(111)-Fläche adsorbieren, muß die Reaktion unter hochreinen Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV) beobachtet werden. Auf der Pt(111)-Fläche läuft die Reaktion dabei nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus mit der Reaktionsgleichung  $2H_{ad} + O_{ad} \longrightarrow H_2O$  ab. Bei den STM-Untersuchungen dieses Kapitels wird dieser Prozeß untersucht und nicht die Gesamtreaktion  $2H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O$ . Während Wasser oberhalb von  $T = 170\text{ K}$  von der Pt(111) Fläche desorbiert, bleibt es bei Temperaturen unterhalb von 170 K auf der Oberfläche haften [65–68] und kann auf seine Bildungsreaktion einwirken.

Zunächst wird in Kapitel 3.1 ein Überblick über den Stand der Forschung gegeben, und es werden wichtige Messungen auf atomarer Skala vorgestellt, die für diese Arbeit grundlegend sind. Es stellt sich heraus, daß sich beim Titrieren der sauerstoffbedeckten Pt(111)-Fläche mit Wasserstoff Reaktionsfronten auf mesoskopischer Skala ausbilden. Während die bisherigen Untersuchungen sich auf das Aufklären des Reaktionsmechanismus konzentrierten, wird in dieser Arbeit die raumzeitliche Entwicklung dieser Reaktionsfronten untersucht. In Kapitel 3.2 werden die Experimente vorgestellt, in denen die Fronten charakterisiert wurden. Auf der Grundlage dieser Daten wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. In Kapitel 3.3 wird das

Reaktions-Diffusions-System beschrieben, mit dem die Fronten modelliert wurden. Die numerischen Lösungen der Differentialgleichungen werden diskutiert, und es wird eine analytische Untersuchung der Gleichungen durchgeführt. Insbesondere gelingt es, die Geschwindigkeit der Reaktionsfront in Abhängigkeit der Arrhenius-Parameter der involvierten Geschwindigkeitskonstanten und Diffusionskoeffizienten vorherzusagen. In Kapitel 3.4 werden die Experimente beschrieben, in denen diese Parameter bestimmt wurden. In Kapitel 3.5 wird die mit diesen Parametern nach der Theorie vorhergesagte Frontgeschwindigkeit und -breite mit dem Experiment verglichen. Abschließend folgen in Kapitel 3.6 eine Diskussion des Reaktionsmechanismus und ein qualitativer Vergleich der numerischen Lösungen des RD Systems mit dem Experiment. Die Grenzen der Modellierung als RD-System werden aufgezeigt und ein Ausblick für eine verbesserte Modellierung gegeben.

## 3.1 Überblick über die bisherigen Arbeiten

Der Reaktionsmechanismus der Wasserstoffoxidation auf Pt(111) unterhalb von 170 K nach Völkening, Bedürftig, Jacobi, Wintterlin und Ertl [17–19] läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:



Die Reaktion (I) ist langsam im Vergleich zu (II) und (III) und kann bei tiefen Temperaturen vernachlässigt werden. In diesen Gleichungen kristallisiert sich, was zahlreiche Forscher über die Pt-katalysierte Wasserstoffoxidation erkannt haben [66, 67, 69–78]. Für eine genauere Diskussion der Vorarbeiten siehe [18]. Das System (II,III) ist autokatalytisch, denn nach Reaktion (II) reagieren zwei OH-Moleküle mit Wasserstoff zu zwei Wassermolekülen, die nach Reaktion (III) weiter zu drei OH-Molekülen reagieren. Dieser autokatalytische Mechanismus führt zu einer inhomogenen Reaktion auf der Pt(111)-Fläche, die sich in Form von Reaktionsfronten ausbreitet.

Mit dem STM wurde die Reaktion der Sauerstoffatome beobachtet. Dafür wurde auf der Pt(111)-Fläche eine (2×2)O-Struktur generiert und diese mit Wasserstoff, angeboten aus der Gasphase, titriert. Abbildung 3.1a–h zeigt eine solche STM-Messung mit atomarer Auflösung. Die Sauerstoffatome, abgebildet als dunkle Punkte, reagieren zunächst zu OH (weiße Inseln,

in diesem Experiment zuerst nach 625 s sichtbar). Die Hydroxylspezies reagiert dann mit Wasserstoff (der wegen seiner hohen Mobilität nicht mit dem STM abgebildet werden kann) weiter zu Wasser (weiße Strukturen in den OH-Inseln, ab 1250 s sichtbar).

Die Reaktion von OH mit Wasserstoff zu Wasser (II) konnte auch als eigenständige Reaktion, unabhängig von Reaktion (III), mit dem STM beobachtet werden. Dazu wurde zunächst OH durch H<sub>2</sub>O-Adsorption auf der O-bedeckten Oberfläche präpariert. Anschließend wurde mit H<sub>2</sub> dosiert und die Umwandlung der OH-Phase in Wasser verfolgt (Abbildung 3.2). Man kann dabei nicht von einer voll mit OH bedeckten Fläche starten, da Wasserstoff auf OH nicht dissoziativ adsorbiert [18]. In den OH-Inseln bilden sich erst kleine Wasserstrukturen (helle Punkte), deren Zahl im Laufe der Zeit anwächst. Am Ende liegt ein Moiré-Muster vor, das durch die inkommensurable Struktur von adsorbiertem H<sub>2</sub>O entsteht (Bild f). Dazwischen kommt es ebenfalls zu Moiré-ähnlichen Effekten (c-e), wahrscheinlich durch Mischstrukturen von OH und H<sub>2</sub>O.

Die Reaktion von Wasser und Sauerstoff zu OH (III) konnte nicht zeitaufgelöst mit dem STM verfolgt werden, da während des Rasterns kein Wasser aus der Gasphase in den Bereich unter der Spitze adsorbierte. Adsorbiert man jedoch bei zurückgezogener Tunnelspitze Wasser auf die Pt-(2×2)O-Struktur, so entstehen OH-Inseln, die mit dem STM abgebildet werden können. In Abbildung 3.3 ist ein STM-Bild gezeigt, das nach der Dosierung von 7 L H<sub>2</sub>O auf Pt(111)-(2×2)O bei  $T = 133$  K aufgenommen wurde. Es sind OH-Inseln (helle Bereiche) auf einer geordneten Sauerstoffstruktur (dunkle Bereiche mit hexagonalem Muster) zu erkennen. Für Reaktion (III) wurde von Völkening et al. zunächst eine andere Stöchiometrie vorgeschlagen, die hauptsächlich dem autokatalytischen Charakter des Gesamtschemas Rechnung tragen sollte:

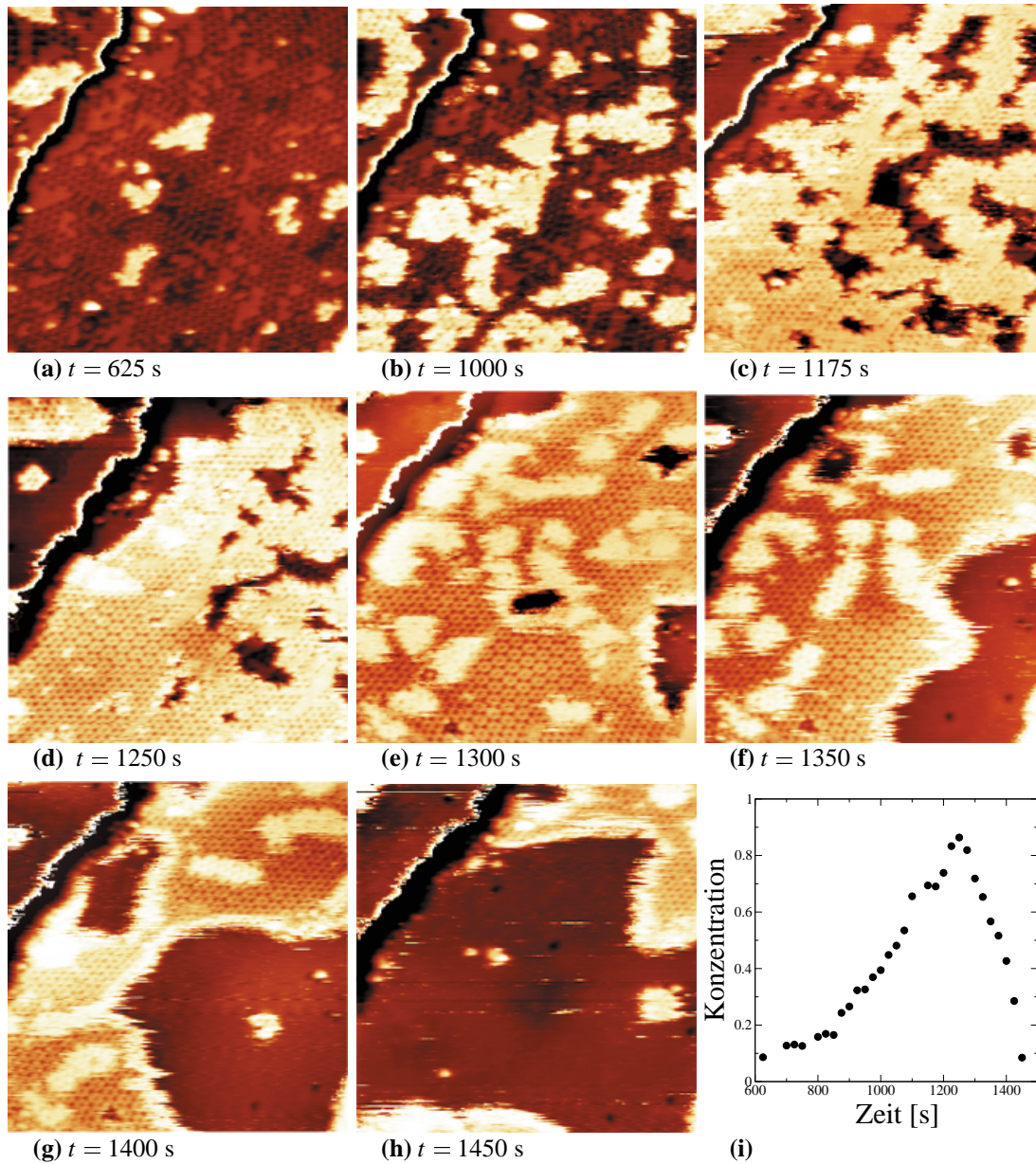


Jedoch ermittelten bereits Creighton und White [79] mit TDS-Isotopenexperimenten eine 2:1-Stöchiometrie für diese Reaktion, die zu Gleichung (III) führt. Die TDS-Isotopenexperimente wurden von Bedürftig et al. [19] reproduziert. Auch das in Abb. 3.1 dargestellte STM-Experiment beweist die ungewöhnliche 2:1-Stöchiometrie [19], worauf in Kapitel 3.2.3 näher eingegangen wird.

Creighton und White fanden durch Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS<sup>1</sup>)-Untersuchungen der Reaktion (III), daß deren Kinetik zweiter Ordnung ist [80]. Sie schlugen die folgende Elementarprozesse für (III) vor:

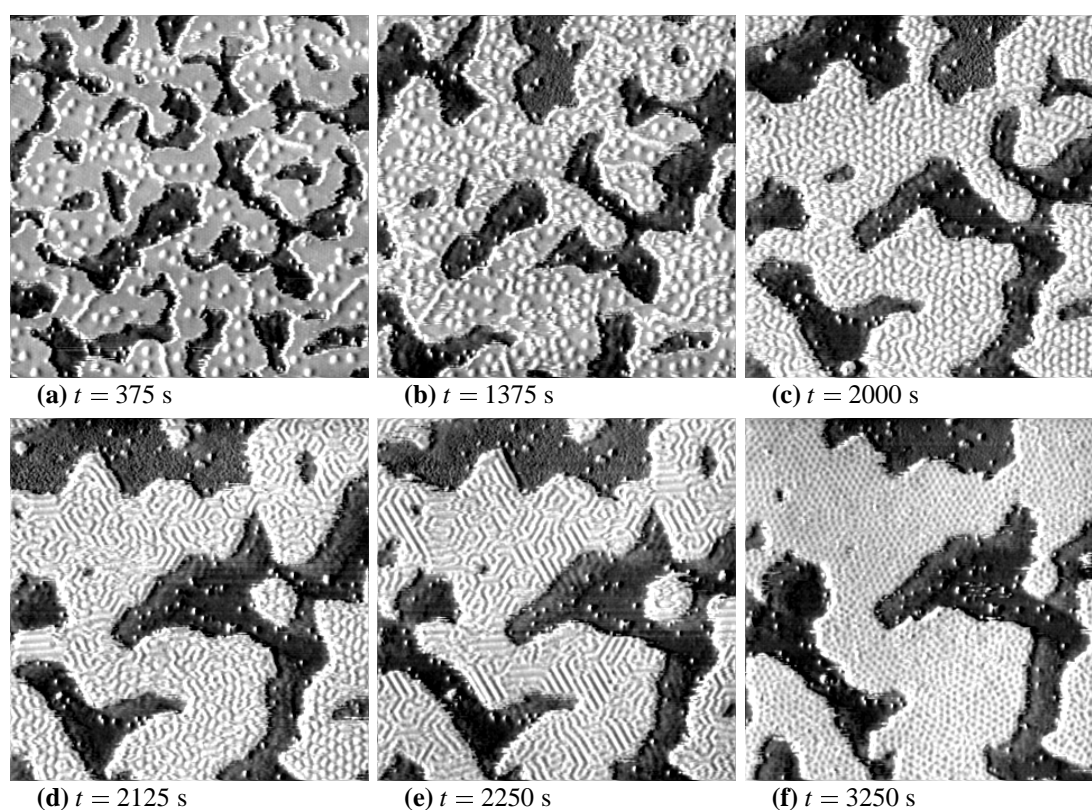
---

<sup>1</sup>Engl. secondary ion mass spectrometry.



**Abb. 3.1:** a–h) Serie von STM-Bildern mit atomarer Auflösung, aufgenommen während der Reaktion der sauerstoffbedeckten Pt(111)-Fläche mit Wasserstoff ( $p = 2 \times 10^{-8}$  mbar) bei  $T = 131$  K. Die Sauerstoffatome (dunkle Punkte in den ersten beiden Bildern) reagieren zuerst zu OH (helle Inseln, die zuerst nach 625 s zu erkennen sind und ab 1250 s die typische hexagonale Struktur der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -OH Phase und die Honigwaben-Struktur der  $(3 \times 3)$ -OH Phase aufweisen), dann zu Wasser (weiße Strukturen die sich ab 1250 s in den OH-Inseln bilden). Bildgröße  $170 \text{ \AA} \times 170 \text{ \AA}$ ,  $U = -0,45 \text{ V}$ ,  $I = 0,8 \text{ nA}$ . i) Die OH-Konzentration (relativ bedeckte Fläche) als Funktion der Zeit. Aus [18].





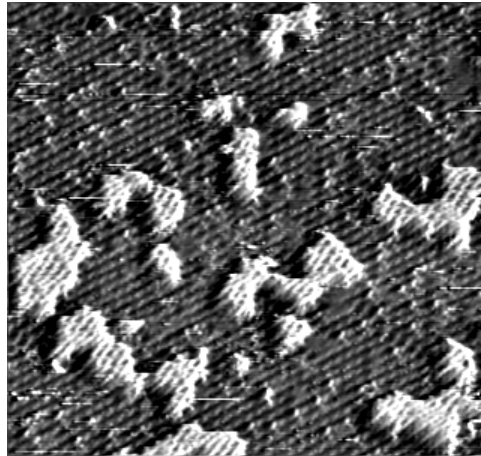
**Abb. 3.2:** STM-Aufnahmen der Reaktion von OH mit  $H_2$  ( $p_{H_2} = 5,3 \times 10^{-9}$  mbar) zu Wasser auf Pt(111) bei  $T = 133$  K. Bildgröße  $770 \text{ \AA} \times 740 \text{ \AA}$ ,  $U = -0,5$  V,  $I = 0,17$  nA. Aus [18].



Der erste Schritt ist dabei langsam und daher bestimmend für die Reaktionsgeschwindigkeit, der zweite Schritt ist schnell und erklärt die Stöchiometrie. Die Reaktion (3.3) ist jedoch nur schwer zu begründen, da reines Wasser auf Platin nicht dissoziiert. Neuere DFT-Rechnungen kommen zu einem anderen Ergebnis für den zweiten Schritt, nämlich zu einer Einbettung des  $H_2O$ -Moleküls in die OH-Phase. Dieser Mechanismus wird in Kap. 3.6.1 diskutiert. Creighton und White fanden für die Arrhenius-Parameter der Geschwindigkeitskonstante  $k_3$

$$E_3^{\text{Creighton}} = 0,44 \pm 0,03 \text{ eV} \quad (3.4)$$

$$v_3^{\text{Creighton}} = 1,0 \times 10^{15 \pm 1,4} \text{ ML}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (3.5)$$



**Abb. 3.3:** STM-Bild der  $(2 \times 2)$ O-bedeckten Pt(111)-Oberfläche nach dem Dosieren von 7 L  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $T = 133$  K. Die hellen Bereiche sind OH-Inseln, dunkle Bereiche mit regelmäßigem Muster ist  $(2 \times 2)$ O, das noch nicht reagiert hat. Bildgröße  $170 \text{ \AA} \times 170 \text{ \AA}$ ,  $U = -0,5$  V,  $I = 0,8$  nA. Aus [18].

In Abbildung 3.4 sind die Strukturmodelle für Sauerstoff ( $\Theta_{\text{O}} = 1/4$ ), Wasser ( $\Theta_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2/3$  [81]) und OH ( $\Theta_{\text{OH}} = 2/3$ ) gezeigt [18, 19]. Die charakteristische  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - und  $(3 \times 3)$ -Struktur von OH erlaubt es, diese Spezies in STM-Experimenten leicht zu identifizieren (vgl. Abb. 3.1d–f). Bei LEED-Experimenten gibt es allerdings keinen Unterschied zwischen der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - und  $(3 \times 3)$ -Struktur von OH, es ergeben sich immer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Beugungsreflexe. Das Auftreten von  $(3 \times 3)$ -Reflexen wurde nicht beobachtet und wird auf den geringen Streuquerschnitt von Wasserstoff, durch dessen Anordnung sich beide Phasen unterscheiden, begründet [19].

## 3.2 Zeitaufgelöste Abbildung von Reaktionsfronten mit dem STM

Nachdem der Mechanismus der Reaktion auf atomarer Ebene aufgeklärt ist, werden im folgenden STM-Experimente vorgestellt, mit denen die raumzeitliche Entwicklung der Reaktionsfronten im Nanometerbereich untersucht wurde.

### 3.2.1 Durchführung der Experimente

Alle STM-Experimente in diesem Kapitel wurden mit der sauerstoffbedeckten Pt(111)-Fläche gestartet. Um die Fläche mit Sauerstoff zu beladen, wurde der gereinigte Pt(111)-Einkristall auf Temperaturen unter 100 K abgekühlt. In diesem Temperaturbereich ist der Haftkoeffizient

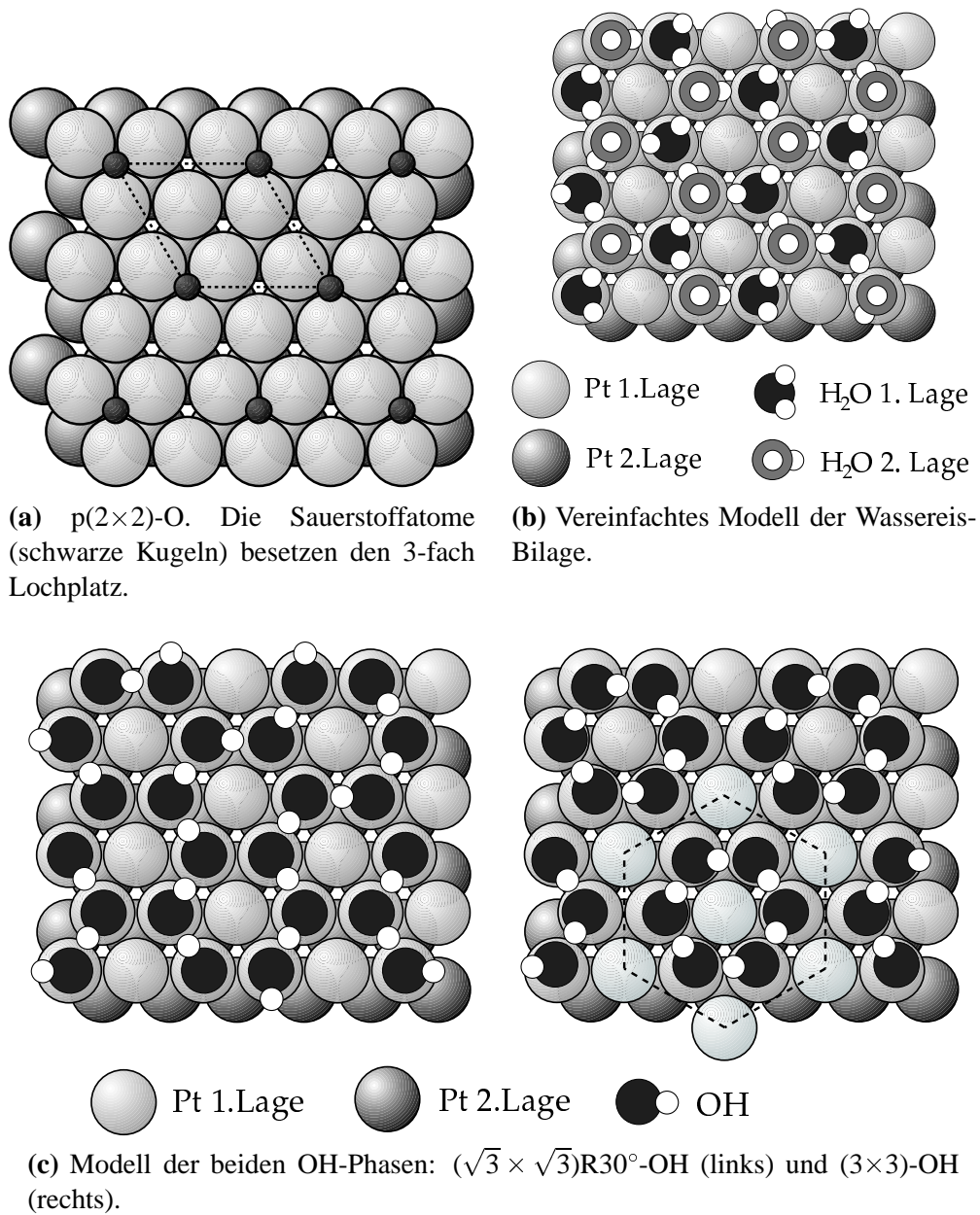
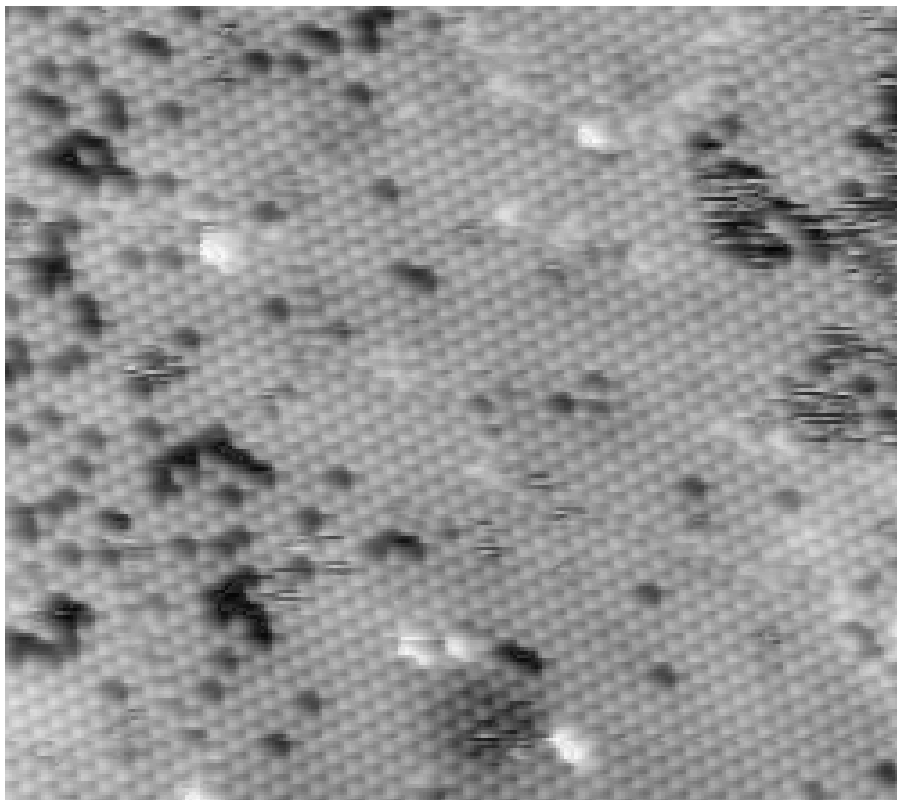


Abb. 3.4: Strukturmodelle von O, OH und H<sub>2</sub>O auf Pt(111). Aus [18].

von Sauerstoff nahezu Eins, und man kann dadurch die Fläche mit einer geringen Sauerstoffdosis beladen. Nach dem Dosieren von 10 L Sauerstoff wurde der Kristall auf 270 K erwärmt. Im Laufe dieser Temperaturbehandlung dissoziieren die chemisorbierten O<sub>2</sub>-Moleküle und die Sauerstoffatome ordnen sich, es kommt zur Ausbildung einer homogenen (2×2)O-Struktur. Anschließend wurde die Probe auf die Reaktionstemperatur gekühlt. Abbildung 3.5 zeigt ein STM-Bild der so generierten Sauerstoffphase. Um die Entwicklung der Reaktionsfronten raumzeitlich zu verfolgen, erwies es sich als günstig, von bereits ausgebildeten Reaktionsfronten, die durch Unterbrechung des H<sub>2</sub>-Nachschubs ausgefroren wurden, auszugehen. Daher wurde zunächst eine kleine Menge Wasserstoff dosiert, um die Reaktion zu starten. Auf die Dosierung von Wasserstoff wurde verzichtet, wenn im unmittelbar vorhergehenden Experiment bereits Wasserstoff in der Meßkammer war. Da Wasserstoff durch die Ionengetterpumpe schlecht gepumpt wird, ist nach dem Einlassen von H in die Kammer der Wasserstoff-Anteil im Restgas signifikant erhöht. Während des Wiedereinkühlens der (2×2)O-Struktur nach dem Heizen auf Raumtemperatur kann der Wasserstoff aus dem Restgas mit dem Sauerstoff auf der Fläche reagieren und so die Reaktion starten. Die Tunnelspitze wurde an die Oberfläche angenähert und es wurde mit dem Rastern begonnen. Auf der Oberfläche wurden bereits ausgebildete, ausgefrorene Reaktionsfronten gesucht. Um die weitere Reaktion zu verfolgen, wurde während des Rasterns mit einem Leak-Ventil Wasserstoff in die Meßkammer eingelassen und ein konstanter Druck von  $5 \times 10^{-9}$  bis  $1 \times 10^{-7}$  mbar eingestellt.

#### 3.2.2 Ergebnisse

Abbildung 3.6a–g zeigt STM-Aufnahmen während der Titration von Pt(111)-(2×2)O mit Wasserstoff. Der Wasserstoff-Druck betrug in diesem Experiment  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-8}$  mbar. Die hellen, nahezu vertikal verlaufenden, ortsfesten Linien sowie der dünne, helle Kreis in der unteren Bildhälfte sind monoatomare Stufen der Pt(111)-Fläche. Die helle, kreisförmige Struktur ist eine Reaktionsfront, die über die Oberfläche hinwegwandert und dabei den Sauerstoff in adsorbiertes Wasser umwandelt. Durch die hohe Rasterweite (die Bildgröße beträgt  $2200 \text{ \AA} \times 2200 \text{ \AA}$ ) sind die einzelnen Spezies auf der Oberfläche nicht atomar aufgelöst. Aufgrund der Vorbehandlung ist aber bekannt, daß die gesamte Fläche, also auch die Fläche außerhalb der Reaktionsfront, zu Beginn mit Sauerstoff bedeckt ist. Auf der Fläche im Inneren der kreisförmigen Reaktionsfront muß sich eigentlich adsorbiertes Wasser als das Reaktionsprodukt befinden, in dieser Messung wurden die Wasserinseln jedoch nicht von dem STM aufgelöst. Die Reaktionsfront selbst besteht aus vielen kleinen OH-Inseln, die zu einer granularen Struktur der Reaktionsfront führen. Daß die Spezies in der Reaktionsfront tatsächlich OH ist, erkennt man im Vergleich mit dem Experiment auf atomarer Skala (Abb. 3.1), in der das



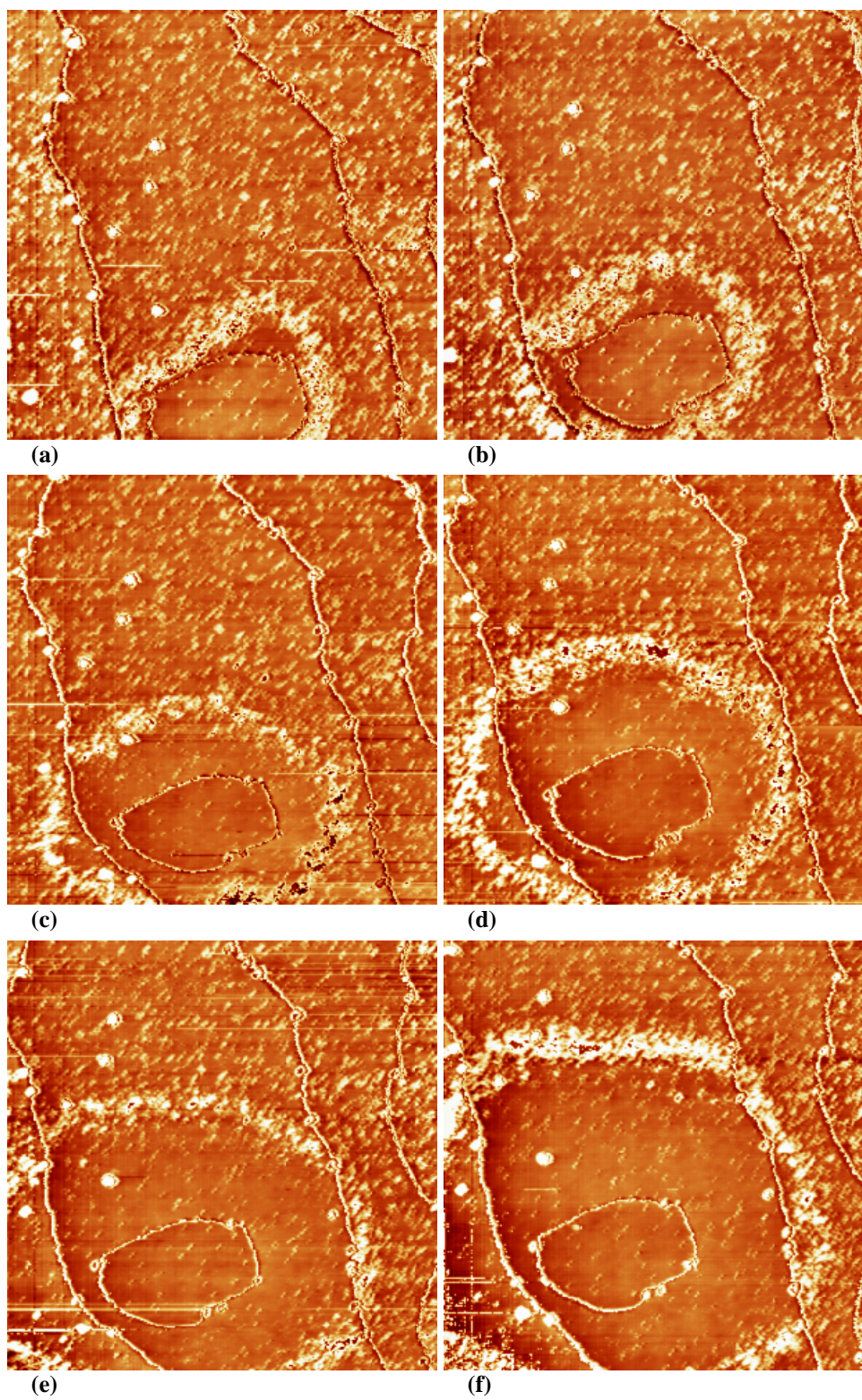
**Abb. 3.5:** STM-Bild der  $(2 \times 2)$ O-Struktur auf Platin(111) bei  $T = 130$  K. Die Struktur wurde generiert durch Dosieren von 5 L  $O_2$  bei 90 K und anschließendes Heizen auf 270 K. Bildgröße  $220 \text{ \AA} \times 220 \text{ \AA}$ ,  $U = -0,5 \text{ V}$ ,  $I = 0,7 \text{ nA}$ .

Vorüberwandern einer Reaktionsfront an einer festen Stelle der Oberfläche beobachtet wurde. Aufgrund der charakteristischen  $(3 \times 3)$ - und  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur der Inseln identifiziert man diese als OH. Da OH somit ein Intermediat der Reaktion darstellt<sup>2</sup> und Wasser in diesem STM-Experiment verdrängt wird, muß die Spezies in der Reaktionsfront OH sein. Vor der Reaktionsfront erkennt man in dem mit Sauerstoff bedeckten Bereich zusätzliche helle, kleine Inseln, die hinter der Reaktionsfront verschwunden sind. Daher muß es sich um eine an der Reaktion beteiligte Spezies handeln, wahrscheinlich ebenfalls um kleine OH-Inseln.

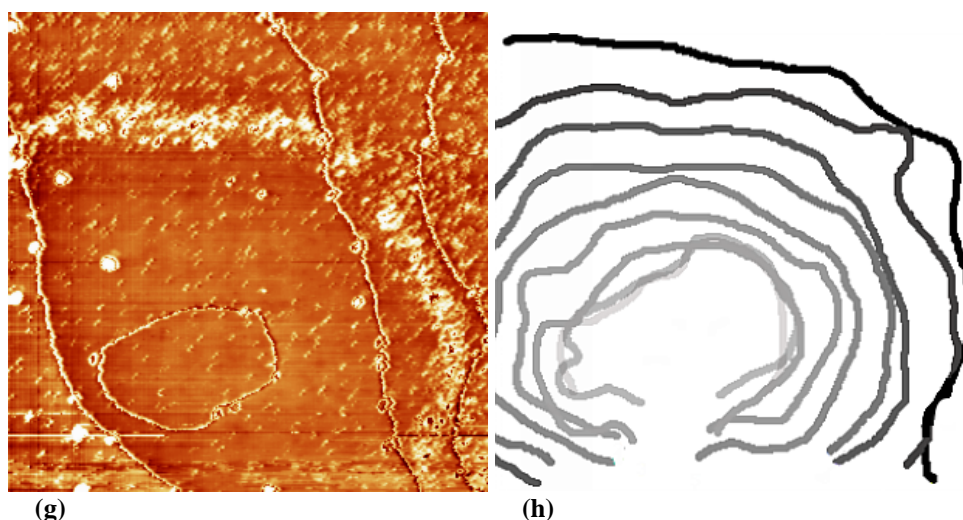
In Abbildung 3.7 ist der Radius der Reaktionsfront des in Abb. 3.6 gezeigten Experimentes als Funktion der Zeit aufgetragen, in Abb. 3.7b die Frontbreite. Der Zeitnullpunkt entspricht dem Zeitpunkt, an dem Wasserstoff in die Kammer eingelassen wurde. Nach zwei Minuten vergrößert sich der Frontradius proportional zur Zeit, die Durchschnittsgeschwindigkeit beträgt  $15 \pm 3 \text{ nm/min}$  (durchgezogene Linie in Abb. 3.7a), die Breite der Reaktionsfront bleibt dabei

<sup>2</sup>Daß OH ein Intermediat in der Reaktion darstellt, ist auch das Ergebnis anderer Untersuchungen, vgl. [17, 19, 66, 78].





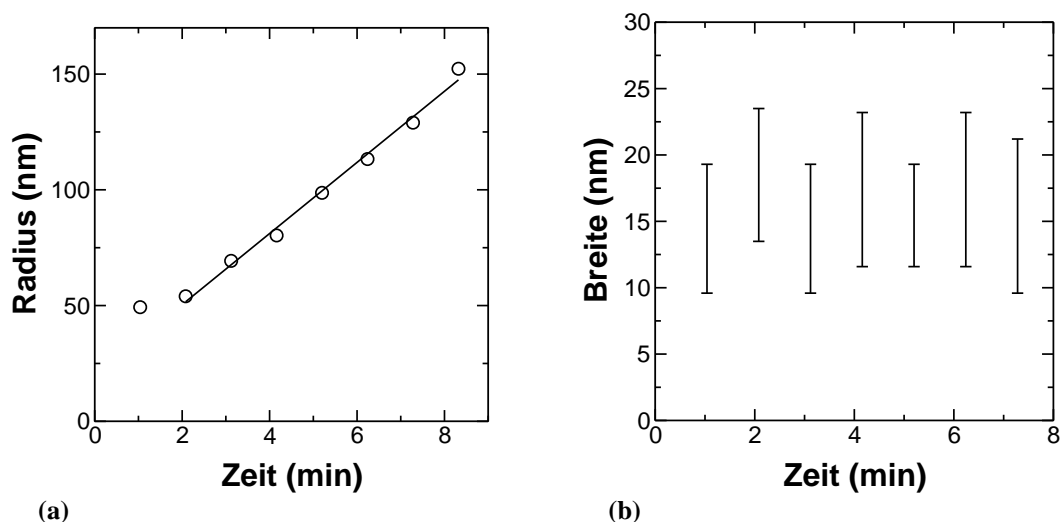




**Abb. 3.6:** a–g) Serie von hintereinander aufgenommenen STM-Bildern während der Reaktion der sauerstoffbedeckten Pt(111)-Fläche mit Wasserstoff ( $p_{\text{H}_2} = 2 \times 10^{-8}$  mbar) bei  $T = 112$  K. Die kreisförmige, helle Struktur besteht aus OH-Inseln, die im Laufe der Zeit als eine Reaktionsfront über die Oberfläche hinwegläuft. Die Fläche vor der Reaktionsfront ist mit Sauerstoff bedeckt, das Wasser hinter der Reaktionsfront wurde in dieser Messung nicht aufgelöst. Die dünnen, vertikal verlaufenden Linien sowie der dünne, ortsfeste weiße Kreis in der unteren Bildhälfte sind monoatomare Stufen. Bildgröße  $2200 \text{ \AA} \times 2200 \text{ \AA}$ ,  $U = -0,8 \text{ V}$ ,  $I = 0,17 \text{ nA}$ ,  $t_y = 62 \text{ s}$ . h) Position der Reaktionsfront aus den Bildern der gesamten Bildserie.

konstant (Durchschnittsbreite 17 nm). Die anfängliche Abweichung von diesem Geschwindigkeitsgesetz wird durch Anfangsprozesse, die erforderlich sind, um die Reaktion nach dem Ausfrieren wieder in Gang zu setzen, verursacht. Nach dem Annähern des STM wurde die Situation in Abb. 3.6a vorgefunden. Erst nachdem zwei STM-Bilder aufgenommen waren, wurde Wasserstoff in die Kammer eingelassen. In Abb. 3.6f erkennt man entsprechend, daß sich die Reaktionsfront während der ersten zwei Aufnahmen nicht fortbewegt hat.

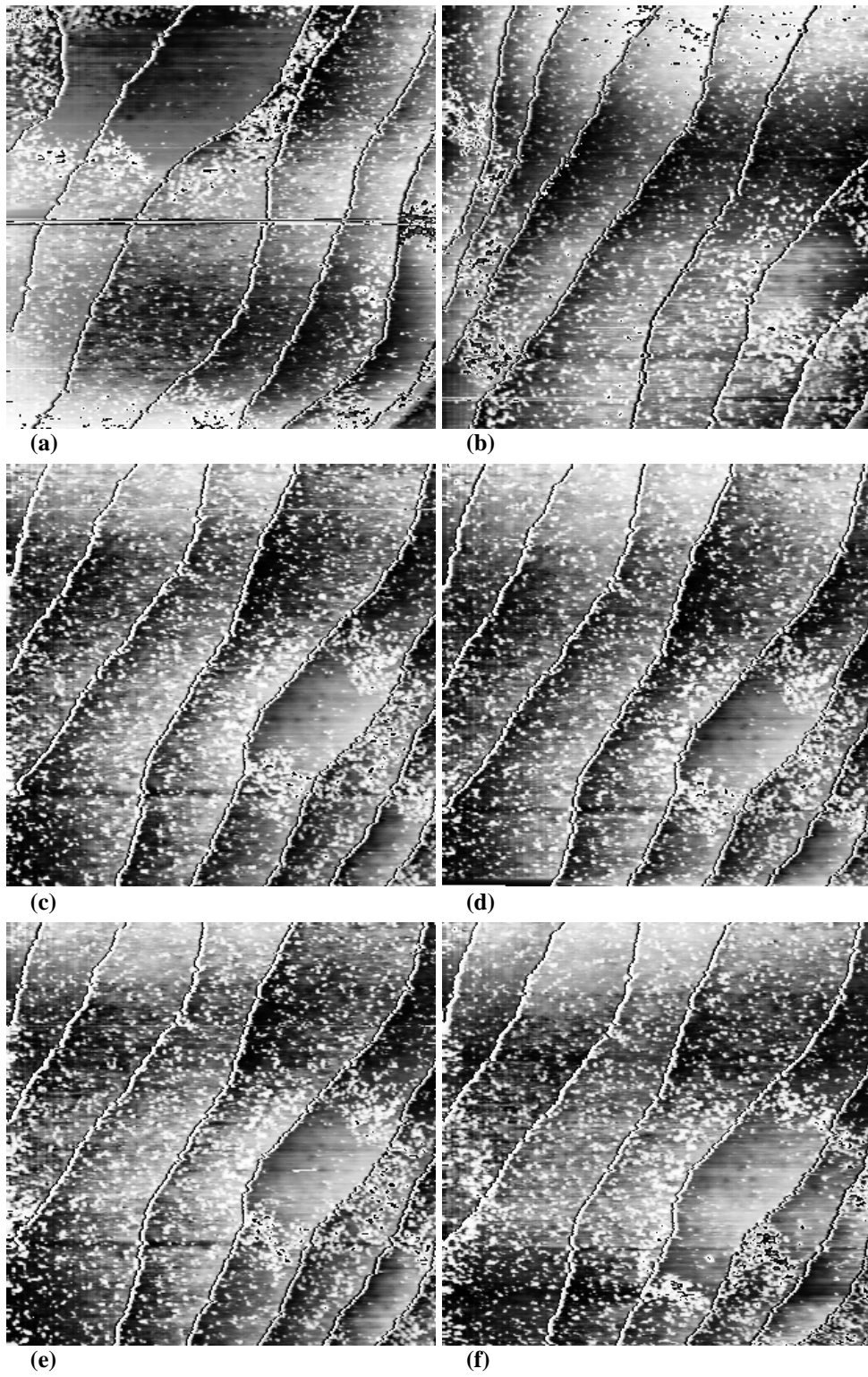
Abbildung 3.8 zeigt ein weiteres Titrationsexperiment, die Bildgröße ist  $2200 \text{ \AA} \times 2200 \text{ \AA}$ . Nach dem Präparieren der Sauerstoffstruktur wurden 5 L  $\text{H}_2$  dosiert, um die Reaktion zu starten. Das Bild 3.8a zeigt die Oberfläche unmittelbar nach dem Annähern des STM. Deutlich sind zwei kreisförmige Reaktionsfronten zu erkennen, eine in der oberen linken und eine in der unteren rechten Bildhälfte. Nach der Aufnahme a) wurde der Rasterbereich des STM so verändert, daß ein möglichst großer Bildteil mit der unreaktierten, sauerstoffbedeckten Oberfläche gefüllt ist. Nach dem Verschieben des Rasterbereichs ist in Bild b) in der rechten Bildhälfte eine weitere kreisförmige Reaktionsfront, und in der linken Bildhälfte ein Kreisbogen einer schon weiter ausgebildeten Reaktionsfront zu erkennen. Nach einem weiteren Verschieben des Rasterbereichs (Bild c) wurde ein konstanter Wasserstoff-Druck von  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-8}$  mbar

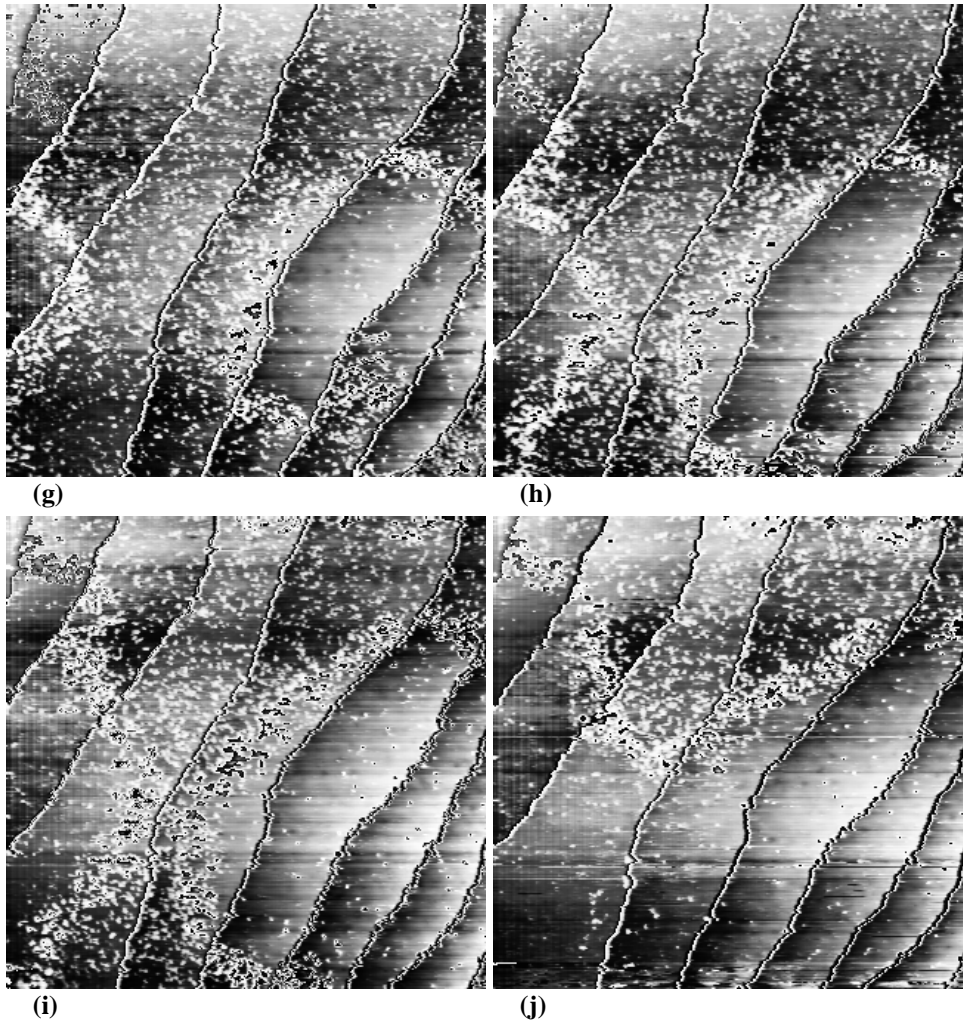


**Abb. 3.7:** Frontradius und Frontbreite des in Abb. 3.6 gezeigten Experiments. Der Frontradius vergrößert sich nach dem Starten der Reaktion durch  $H_2$ -Zufuhr aus der Gasphase proportional zur Zeit, die Frontbreite bleibt dabei konstant. Die Durchschnittsgeschwindigkeit der Reaktionsfront beträgt  $15 \pm 3$  nm/min, die Durchschnittsbreite 17 nm.

eingestellt (Bild d). Im weiteren Verlauf der Messung (Bild e-j) vergrößert sich die kreisförmige Reaktionsfront in der rechten Bildhälfte. Zusätzlich wandert die in Bild b links zu erkennende Reaktionsfront von der linken Seite in den Rasterbereich. Das Fortschreiten der Reaktionsfronten wird dabei nicht durch die monoatomaren Stufen der Pt(111)-Fläche (dünne vertikale Linien) behindert.

Es war sehr schwierig, mit dem STM gleichzeitig alle beteiligten Spezies abzubilden. In den eben besprochenen Messungen ist das OH in der Front sehr gut sichtbar, jedoch nicht das Wasser, das hinter der Reaktionsfront auf der Oberfläche liegt. Daß es jedoch möglich ist, auch das Wasser aufzulösen, ist in Abbildung 3.9 gezeigt. Es handelt sich hier um die gleiche Versuchsführung wie in dem Experiment zu Abb. 3.6. Auch hier wurde eine  $(2 \times 2)O$ -Struktur mit Wasserstoff zu Wasser reagiert, der  $H_2$ -Druck in dieser Messung betrug  $p_{H_2} = 5 \times 10^{-8}$  mbar, die Reaktionstemperatur  $T = 111$  K. Im Gegensatz zu Abb. 3.6 und 3.8 wurde in dieser Messung das Reaktionsprodukt Wasser aufgelöst. In Abb. 3.9a ist die Fläche hauptsächlich von Sauerstoff bedeckt, wieder mit einigen OH-Inseln. In den darauffolgenden Bildern dringen von unten links und oben rechts zwei Reaktionsfronten in den beobachteten Bereich. Hinter den Reaktionsfronten bleibt auf der Platinfläche das adsorbierte Wasser zurück, erkennbar an den großen, hellen Wasserinseln. In dieser Messung konnte dagegen das OH in der Reaktionsfront nicht gut aufgelöst werden. Das Auflösungsvermögen des STM für OH oder  $H_2O$  korreliert nicht mit den Tunnelbedingungen und muß daher von dem Zustand der Tunnelspitze in den jeweiligen Experimenten abhängig sein. Auch in Abbildung 3.10 sind Wasserinseln





**Abb. 3.8:** Serie von hintereinander aufgenommenen STM-Bildern während der Reaktion der sauerstoffbedeckten Pt(111)-Fläche mit Wasserstoff ( $p_{\text{H}_2} = 2 \times 10^{-8}$  mbar) bei  $T = 112$  K. Wie in Abb. 3.6 sind OH-Reaktionsfronten zu erkennen, die über die Oberfläche hinweglaufen. Auch in dieser Messung konnte das Wasser nicht aufgelöst werden. Die dünnen, vertikal verlaufenden Linien sind monoatomare Stufen der Pt-Fläche. Bildgröße  $2200 \text{ \AA} \times 2200 \text{ \AA}$ ,  $U = 0,6 \text{ V}$ ,  $I = 0,17 \text{ nA}$ ,  $t_y = 62 \text{ s}$ .

auf Pt(111) zu sehen, die durch vollständige Umsetzung der  $(2 \times 2)\text{O}$ -Phase mit Wasserstoff in Abwesenheit der Tunnelspitze gebildet wurden.

Stoppt man die Wasserstoffzufuhr, so erhält man ausgefrorene Reaktionsfronten. Da die Reaktion aufgrund des fehlenden Reaktionsprodukts nicht mehr fortschreiten kann, werden die Verhältnisse auf der Oberfläche eingefroren. Abbildung 3.11 zeigt eine solche statische Reaktionsfront. Hier wurden  $2,5\text{L H}_2$  bei  $T = 110\text{K}$  auf die Pt- $(2 \times 2)\text{O}$ -Struktur dosiert und anschließend auf  $T = 129\text{K}$  geheizt. Man erkennt deutlich den inhomogenen Verlauf der Reaktion: ganz links im Bild dunkle Bereiche, die mit Sauerstoff bedeckt sind, ganz rechts im Bild die mit Wasser bedeckte Fläche. Dazwischen liegt ein Übergangsbereich, der OH enthält. Im Vergleich mit Abb. 3.2, die die direkte Reaktion von OH und H zeigt, erkennt man auch in dieser Abbildung die typischen hellen, weißen Strukturen auf den OH-Inseln, die Mischstrukturen zwischen OH und  $\text{H}_2\text{O}$  darstellen.

Durch zeitaufgelöste STM-Messungen wurden bei Reaktionstemperaturen von  $T = 108\text{K}$  bis  $134\text{K}$  die Frontgeschwindigkeit und die Frontbreite gemessen. In Abbildung 3.19 sind die gemessenen Frontgeschwindigkeiten, in Abbildung 3.20 die Frontbreiten, jeweils als Funktion der Temperatur aufgetragen. Für die Frontbreite wurden dabei auch STM Bilder ausgewertet, die durch Unterbrechung der Wasserstoffzufuhr aus der Gasphase 'eingefroren' wurden. Für die Messung der Frontgeschwindigkeiten ist die maximale Temperatur theoretisch die Desorptionstemperatur von Wasser ( $T_{des, \text{H}_2\text{O}} = 170\text{K}$  [65–68]), da oberhalb nicht mehr genügend Wasser auf der Fläche vorhanden ist und der Reaktionsmechanismus (II,III) zusammenbricht. Experimentell war die maximale Temperatur jedoch auf  $134\text{K}$  beschränkt, da bei noch höheren Temperaturen die Rastergeschwindigkeit des STM nicht mehr ausreichte, um die Reaktionsfronten zu verfolgen. Die Experimente wurden teilweise mit Deuterium durchgeführt; ein Isotopeneffekt im Unterschied zu Messungen mit  $\text{H}_2$  war dabei jedoch nicht feststellbar<sup>3</sup>.

#### 3.2.3 Diskussion

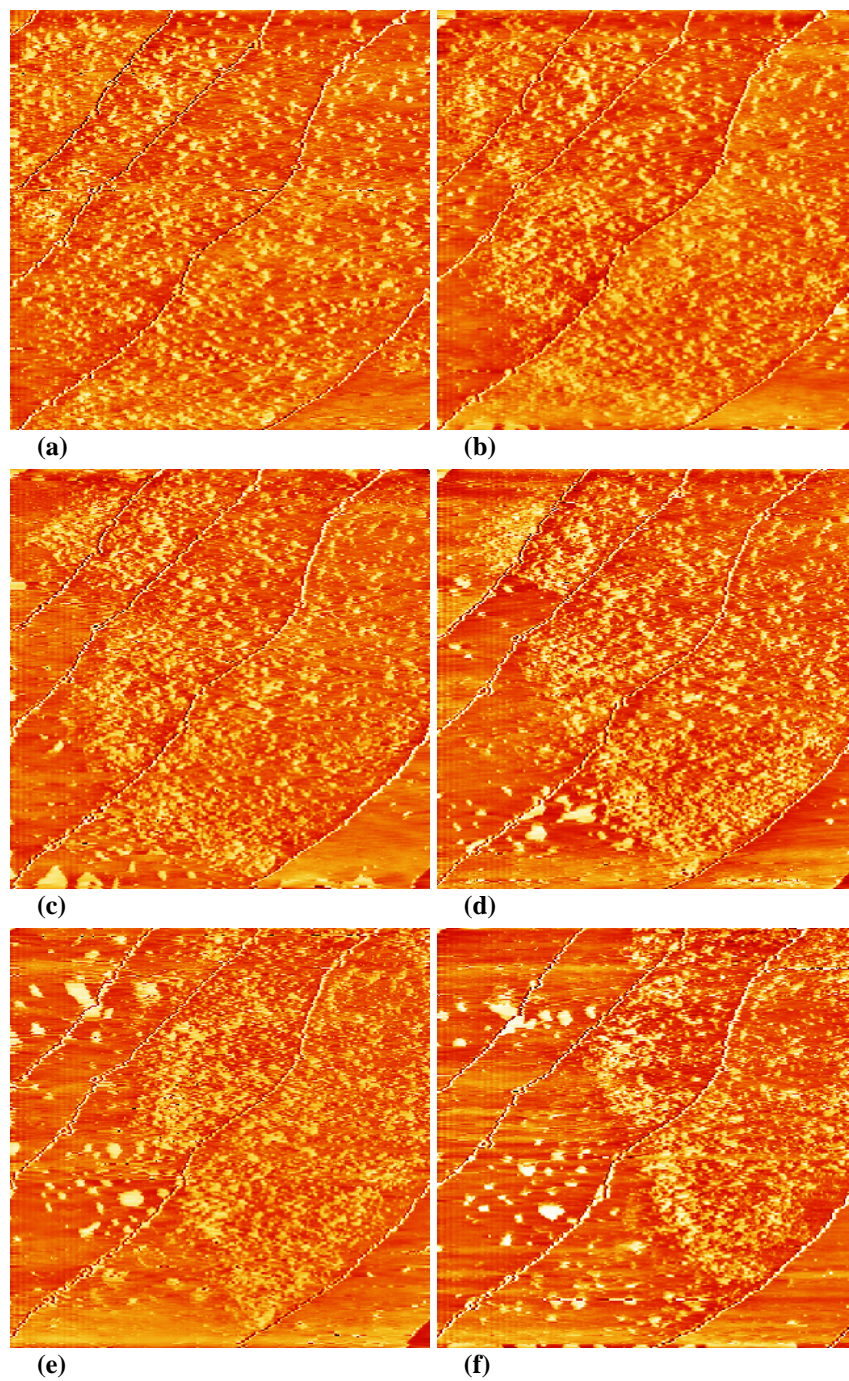
Die STM-Daten auf kleiner Skala (wie in Abb. 3.1) zeigen die atomaren Prozesse in den Fronten. Es ergeben sich damit wichtige Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus, auf deren Grundlage dann ein Modell für die Frontausbreitung aufgestellt werden soll.

In Abbildung 3.1a ( $t = 625\text{s}$ ) und b ( $t = 1000\text{s}$ ) wachsen OH-Inseln auf der ansonsten fast restlos mit  $(2 \times 2)\text{O}$ -bedeckten Platin(111)-Fläche. Am Rand dieser OH-Inseln erkennt man keine Lücken zur  $(2 \times 2)\text{O}$ -Phase. Wenn das OH durch Reaktion (I) gebildet worden wäre, bliebe lokal die Konzentration an Sauerstoffatomen konstant. Die Bildung der OH-Inseln in der  $(2 \times 2)\text{O}$ -Phase muß dann zwangsläufig mit der Bildung von freier Fläche einhergehen, da

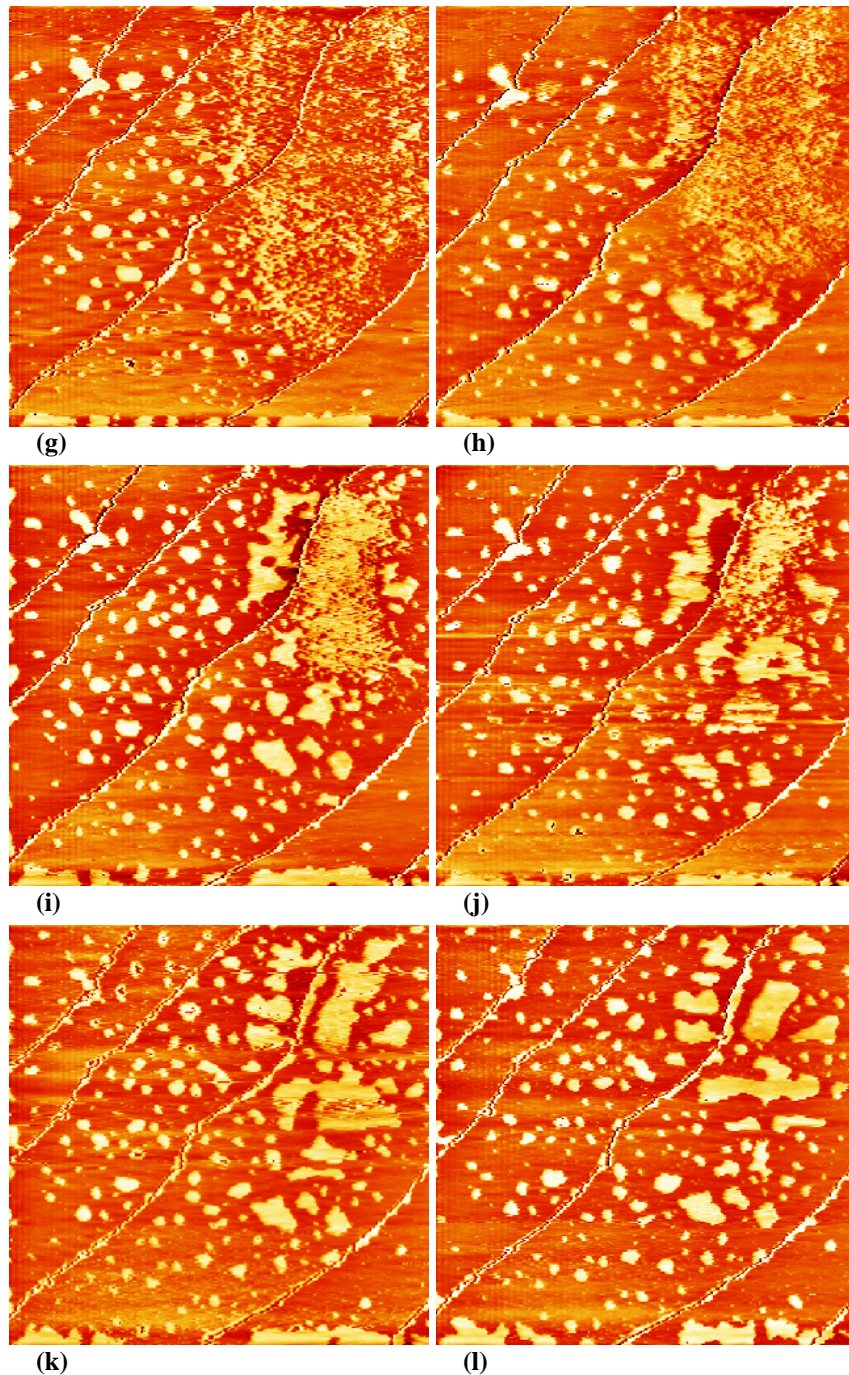
---

<sup>3</sup>Ein möglicher Isotopeneffekt ist kleiner als die Meßungenauigkeit.

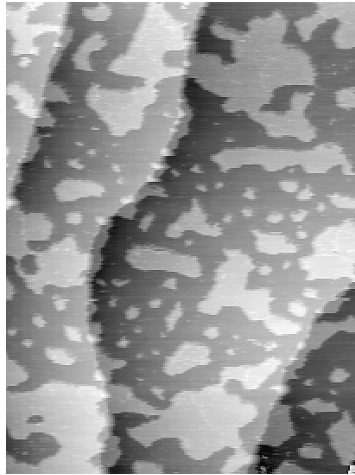




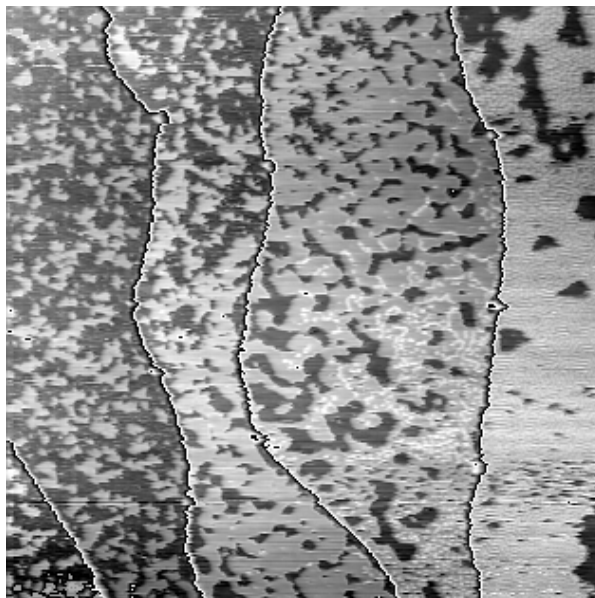




**Abb. 3.9:** a–f) Serie von hintereinander aufgenommenen STM-Bildern während der Reaktion der sauerstoffbedeckten Pt(111)-Fläche mit Wasserstoff ( $p_{\text{H}_2} = 5 \times 10^{-8}$  mbar) bei  $T = 111$  K. Im Gegensatz zu Abb. 3.6 wurden in diesem Experiment die Wasserinseln hinter der Reaktionsfront aufgelöst. Bildgröße  $2200 \text{ \AA} \times 2200 \text{ \AA}$ ,  $U = -1,0 \text{ V}$ ,  $I = 0,17 \text{ nA}$ ,  $t_y = 62 \text{ s}$ .



**Abb. 3.10:** Wasserinseln auf Pt(111) nach der vollständigen Umsetzung der  $(2 \times 2)$ O-Phase mit Wasserstoff. Bildgröße  $1400 \text{ \AA} \times 1900 \text{ \AA}$ ,  $U = -3,2 \text{ V}$ ,  $I = 0,17 \text{ nA}$ .



**Abb. 3.11:** STM-Bild einer eingefrorenen Reaktionsfront. Bei  $T = 110 \text{ K}$  wurden  $2,5 \text{ L H}_2$  auf die  $(2 \times 2)$ O-Struktur dosiert und anschließend auf  $T = 129 \text{ K}$  geheizt. Bildgröße  $2200 \text{ \AA} \times 2200 \text{ \AA}$ ,  $U = -0,8 \text{ V}$ ,  $I = 0,17 \text{ nA}$ .

die OH-Phase mit  $\Theta_{\text{OH}} = 2/3$  eine höhere Bedeckung an Sauerstoffatomen als die O-Phase mit  $\Theta_{\text{O}} = 1/4$  aufweist. Im Gegensatz dazu steht aber der experimentelle Befund, daß am Rand der OH-Inseln keine freie Fläche gebildet wird, also die lokale Konzentration der Sauerstoffatome zugenommen hat. Die freie Fläche kann auch nicht durch die Diffusion der Sauerstoffatome aufgefüllt worden sein, da die Sauerstoffatome erst ab einer Temperatur von  $T = 200\text{ K}$  mobil werden [57]. Dosiert man eine vollständig mit O-bedeckte Fläche mit Wasser, so erhält man ebenfalls eine lückenlose Bedeckung der Fläche mit OH [18, 19]. Daher kann das OH nicht durch Reaktion (I) gebildet worden sein. (Da die Bedeckung von Wasser der Bedeckung von OH entspricht<sup>4</sup>, bleibt das Argument auch dann gültig, wenn es sich bei den Inseln in Abb. 3.1 um eine  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ -Mischphase handelt. Auf diese Mischphase wird in Kapitel 3.6.1 näher eingegangen.) Da bei vollständigem Umsatz nach Reaktion (III) jedes Sauerstoffatom der  $\text{O}(2 \times 2)$ -Phase mit genau zwei Wassermolekülen reagiert, wird die lokale O-Konzentration von  $1/4$  auf  $3/4$  erhöht. Vorausgesetzt, die beiden  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle kommen von „außen“ durch Diffusion zu dem betrachteten O-Atom, kann also durch die OH-Bildung nach Reaktion (III) die lokale O-Konzentration zunehmen. Das erklärt den experimentellen Befund, der umgekehrt konsistent mit der OH-Bildung nach Reaktion (III) und der Diffusion von Wasser in sauerstoffbedeckte Bereiche ist.

Die Diffusion von Wasser und die dadurch bedingte lokale Zunahme der Bedeckung an O-Atomen zeigen sich auch auf einer im Vergleich zur Bildgröße von Abb. 3.1 ( $170\text{ \AA} \times 170\text{ \AA}$ ) größeren Skala. Abbildung 3.1i zeigt, daß im Maximum die relative Flächenbedeckung der OH-Phase  $\langle \Theta \rangle_{\text{OH}} = 85\%$  beträgt. Dies entspricht einer Bedeckung von  $\Theta_{\text{OH}}^{\text{exp}} = 0,57$ , ist also etwas kleiner als die maximale Bedeckung von  $3/4$ . Zu Beginn war in diesem Experiment nicht die gesamte Fläche mit Sauerstoff bedeckt, die Anfangs-Sauerstoffbedeckung war etwas geringer als  $1/4$ <sup>5</sup>.

Die maximal mögliche Bedeckung von OH bei einer vollständigen Umsetzung der vollständig mit O bedeckten Fläche nach Reaktion (III) beträgt  $3/4$  und ist damit höher als die strukturbedingt maximal mögliche Bedeckung von OH  $\Theta_{\text{OH}} = 2/3$ . Daher kann nicht alles OH in Form einer  $(3 \times 3)$ - oder  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Phase vorliegen. Bei genauer Betrachtung von Abb. 3.1 erkennt man, daß anfangs in den OH-Inseln kleine flache Bereiche vorhanden sind. Diese kann man als eine  $(1 \times 1)$ OH-Phase interpretieren, deren Existenz in Messungen auf noch kleinerer Skala bestätigt wurde [19]; damit wäre dann die lokale OH-Bedeckung größer als  $2/3$  und die überschüssigen OH-Moleküle könnten in Form dieser  $(1 \times 1)$ -Phase vorliegen.

Bei dieser Diskussion muß beachtet werden, daß global die Anfangs-Sauerstoffkonzentration

---

<sup>4</sup>Der geringe Unterschied von  $\Theta_{\text{H}_2\text{O}}$  zu  $\Theta_{\text{OH}}$  aufgrund der Inkommensurabilität der Wasserstruktur kann vernachlässigt werden.

<sup>5</sup>Aus dem experimentellen Wert von  $\Theta_{\text{OH}}^{\text{exp}} = 0,57$  ergibt sich eine Anfangs-Sauerstoffkonzentration von  $\Theta_{\text{O}}^{\text{exp}} = 0,19$ . Damit müssen zu Beginn 76 % der Gesamtfläche mit Sauerstoffatomen bedeckt gewesen sein.

tration ( $\approx 1/4$ ) nicht abnehmen kann. Die lokale Erhöhung der Sauerstoffkonzentration ist nur durch die laterale Inhomogenität des Reaktionssystems (II,III) möglich. Nachdem die Reaktion abgelaufen ist, ist aller Sauerstoff zu Wasser umgewandelt worden. In STM-Bildern der Platinfläche nach der Reaktion müssen entsprechend  $\langle \Theta \rangle_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Reakt.}} = 37\%$  der Gesamtfläche mit Wasser bedeckt sein (Gleichung 0.1). In Abbildung 3.9f beträgt der Anteil der Wasserinseln an der Gesamtbildfläche aber nur 20%. Auch bei diesem Experiment wird jedoch Wasser durch die Tunnelspitze aus dem Bild verdrängt, wie im Folgenden noch ausführlicher diskutiert wird. Da dadurch weniger Wasser auf dem beobachteten Flächenbereich liegt, sinkt entsprechend auch der Anteil der Wasserinseln an der Gesamtbildfläche. In Abbildung 3.10 beträgt die relative Flächenbedeckung der Wasserinseln 39%, was hervorragend mit den geforderten  $\langle \Theta \rangle_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Reakt.}} = 37\%$  bei maximaler Umwandlung des Sauerstoffs nach (II,III) übereinstimmt.

Die Daten liefern darüber hinaus qualitative Informationen über die Oberflächenbeweglichkeiten der beteiligten Spezies. Da das OH in Abb. 3.1 nach Reaktion (III) entstanden ist, muß Wasser zum Reaktionsort diffundiert sein. Wasser auf Pt(111) ist auch bei Temperaturen unterhalb von 150 K noch sehr mobil. Ein Zeichen für die niedrige Bindungsenergie an die Oberfläche ist, daß in Abb. 3.6 und 3.8 die Tunnelspitze das Wasser aus dem Bild verdrängt. Auch in Abbildung 3.9 erkennt man, daß sich die Wasserinseln weit hinter der Reaktionsfront teilweise wieder auflösen, also auch hier Wasser aus dem Bild verdrängt wird. Die starke Wechselwirkung der STM-Spitze mit Wasserinseln ist schon aus früheren Arbeiten bekannt [82]. Auch die horizontalen Streifen in Abb. 3.1 werden durch die hohe Mobilität von Wasser verursacht. Die Struktur der Wasserinseln in Abb. 3.9 ändert sich von Bild zu Bild, ein weiteres Zeichen dafür, daß die lokale Wasserkonzentration schwankt. Auch das Auftreten von Wasser in großflächigen Wasserinseln zeigt dessen hohe Mobilität an. Aufgrund der unvollständigen Flächenbedeckung des Reaktionsproduktes  $\langle \Theta \rangle_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Reakt.}} = 37\%$  muß die Wasserphase hinter der Reaktionsfront zwangsläufig in Inseln vorliegen. Dabei zeigt die Entstehung von großen Wasserinseln mit großen Zwischenräumen an, daß die einzelnen Wassermoleküle weite Strecken durch Diffusion zurücklegen können. Im Gegensatz dazu ist dies bei OH nicht der Fall. Obwohl die relative Flächenbedeckung die gleiche wie bei Wasser ist, weist die OH-Front in Abb. 3.6 und 3.1 eine feinkörnige, granulare Gesamtstruktur auf. Die Aufteilung der OH-Phase geschieht hier in Form kleiner Inseln. Die OH-Moleküle sind so fest an die Oberfläche gebunden, daß sie keine größeren Distanzen durch Diffusion zurücklegen können. Ein weiteres Anzeichen für die Immobilität von OH ist, daß die OH-Inseln über lange Zeit ihre Form behalten und keine Fluktuationen feststellbar sind. Dies zeigt sich in den ersten Aufnahmen der in Abb. 3.6 und 3.8 gezeigten Experimente, in denen noch kein Wasserstoff aus der Gasphase angeboten wurde. Die Reaktionsfronten stehen ortsfest, und innerhalb der OH-Inselstruktur der Front sind auf der Raster-Zeitskala des STM keine Änderungen feststellbar. Das gleiche gilt

für STM-Messungen an reinem OH [18], auch dort konnten keine Fluktuationen ausgemacht werden. Wie oben erwähnt, ist für die Sauerstoffatome bereits aus der Literatur bekannt, daß diese unterhalb von  $T = 200\text{ K}$  immobil sind. Es läßt sich also als Ergebnis festhalten, daß bei den niedrigen Temperaturen im Experiment das OH ebenso wie der Sauerstoff fest an die Oberfläche gebunden sind, Wasser jedoch auf der Oberfläche diffundieren kann.

Im vorausgehenden Abschnitt wurde die Interaktion der STM-Tunnelspitze mit adsorbiertem Wasser als Zeichen für eine schwache Bindung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle an die Oberfläche gewertet. Trotz dieser Interaktion der Spitze mit dem Adsorbat hat die Spitze keinen Einfluß auf den Hauptreaktionsmechanismus. Dosierte man z.B. eine kleine Menge Wasserstoff bei zurückgezogener Spitze und rastert danach mit dem STM die Oberfläche ab, so findet man Reaktionsfronten, die aufgrund des fehlenden  $\text{H}_2$ -Nachschubs ortsfest stehen (Abb. 3.11 und Abb. 3.8a–c). Die Anwesenheit der Tunnelspitze kann also nicht der Grund für die Ausbildung der Reaktionsfronten sein. Des weiteren wurden in dem Experiment in Abb. 3.6 erst nach dem dritten Bild, in dem in Abb. 3.8 gezeigten Experiment erst nach dem vierten Bild ein konstanter  $\text{H}_2$ -Hintergrunddruck eingestellt. Erst nach dem Anbieten von Wasserstoff breitet sich die Reaktionsfront weiter über die Oberfläche aus. Die Spitze allein ist also auch nicht der Grund für die Bewegung der Reaktionsfront. Die schnelle Rasterrichtung der Spitze ist die Horizontale, die langsame Richtung die Vertikale. Insgesamt breitet sich dennoch die Reaktionsfront in Abb. 3.6 mit nahezu konstanter Kreisform über die Oberfläche aus, so daß keine Vorzugsrichtung erkennbar ist. Würde die Kinetik hauptsächlich von der STM-Spitze verursacht sein, sollte dies wegen der Rasterung zu einer Vorzugsrichtung der Reaktionsfront führen. Auch in Abb. 3.8 ist keine bevorzugte Ausbreitungsrichtung zu erkennen. In den in Abb. 3.8 und Abb. 3.9 gezeigten Experimenten dringt die Reaktionsfront von Bereichen außerhalb des beobachteten Flächenausschnittes in den sichtbaren Bereich vor. Wäre die Kinetik von dem STM bestimmt, wäre dieser Effekt nicht erklärbar. Wie in Kapitel 3.3.3 gezeigt werden wird, läßt sich die Kinetik des RD-Systems durch eine Linearisierung der kinetischen Gleichungen um den instabilen Fixpunkt (die mit Sauerstoff bedeckte Fläche) bestimmen. Für die Frontgeschwindigkeit ist daher die Wasserkonzentration weit vor der Reaktionsfront entscheidend. Da sich Wassercluster erst in Gebieten höherer  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration bilden, hat die Wechselwirkung der Tunnelspitze mit den Wasserclustern demnach keinen Einfluß auf die Reaktionskinetik, und eine Verfälschung der experimentellen Daten ist nicht zu erwarten.

Zusammengefaßt wurde durch zeitaufgelöste STM-Messungen auf mesoskopischer Skala der Mechanismus der Wasserstoffoxidation bestätigt. Reaktionsfronten wurden beobachtet, die sich mit konstanter Geschwindigkeit und konstanter Breite über die Oberfläche ausbreiten. Die Geschwindigkeit dieser Reaktionsfronten wurde bei Temperaturen zwischen  $T = 108\text{ K}$  und  $134\text{ K}$  gemessen. Zusammen mit den Messungen auf atomarer Skala wurde dabei der

autokatalytische Reaktionsmechanismus (II,III), insbesondere die Stöchiometrie von Reaktion III, bestätigt. Wasser ist dabei die einzige mobile Spezies, OH und Sauerstoff sind fest an die Oberfläche gebunden. Obwohl die Tunnelspitze das Wasser aus dem Bild verdrängen kann, kann ein Einfluß der Spitze auf die Kinetik der Reaktion vernachlässigt werden.

### 3.3 Modellierung der Reaktion

Im vorhergehenden Kapitel wurde gezeigt, daß die Wasserstoffoxidation bei tiefen Temperaturen zur Ausbildung von chemischen Reaktionsfronten im mesoskopischen Bereich führt. Basierend auf den experimentellen Ergebnissen wird nun ein Reaktions-Diffusions-System für die Modellierung entwickelt, wobei allein das Wasser die diffundierende Spezies ist.

#### 3.3.1 Das Reaktions-Diffusions-System

Ein RD-System nach Gl. (1.5) besteht aus einem Reaktionsteil  $\vec{f}(\vec{u})$  und dem Diffusionsteil  $\hat{D}\Delta\vec{u}$ . Mit der stochastischen Reaktionswahrscheinlichkeit<sup>6</sup> (1.9) für die Gleichungen (II,III) und mit dem Befund, daß Wasser die einzige diffundierende Sauerstoff-Spezies ist, ergibt sich

$$\frac{\partial}{\partial t}[\text{O}] = -k_3[\text{H}_2\text{O}][\text{O}] \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}[\text{H}_2\text{O}] = -2k_3[\text{H}_2\text{O}][\text{O}] + k_2[\text{OH}][\text{H}] + D\Delta[\text{H}_2\text{O}] \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}[\text{OH}] = 3k_3[\text{H}_2\text{O}][\text{O}] - k_2[\text{OH}][\text{H}] \quad (3.8)$$

Dabei bedeuten die eckigen Klammern die lokale Konzentrationen der Spezies. Die Konstanten  $k_2$  und  $k_3$  sind die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (II) und (III) und haben die Dimension  $\text{ML}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $D$  ist die Diffusionskonstante von Wasser. Reaktion (I) wurde vernachlässigt, da diese unter den experimentellen Bedingungen sehr langsam ist und keine Rolle spielt [83]. Für Reaktion (III) wurde, wie in Kapitel 3.1 besprochen, eine Reaktion zweiter Ordnung angenommen, da dies aus der Literatur bekannt ist [80]. Die Rückreaktion von (II) spielt keine Rolle, da Wasser auf der Pt-Oberfläche nicht dissoziiert. Die Rückreaktion von Reaktion (III) kann zwar experimentell beobachtet werden [66, 70, 75, 79, 84, 85], jedoch spielt diese erst bei Temperaturen höher als  $T = 200 \text{ K}$  eine merkbare Rolle [79]. Daher wurden die Rückreaktionen von (II) und (III) beim Aufstellen der Gleichungen für das RD-System nicht

---

<sup>6</sup>Siehe Kap. 1 für eine vergleichende Diskussion zwischen der stochastischen Interpretation und dem Massenwirkungsgesetz.



berücksichtigt.

Während der Experimente wird ständig Wasserstoff aus der Gasphase mit ausreichendem Hintergrunddruck angeboten<sup>7</sup>. Aufgrund des hohen dissoziativen Haftkoeffizienten<sup>8</sup> und der hohen Mobilität von Wasserstoff<sup>9</sup> ist die Konzentration von Wasserstoff räumlich und zeitlich konstant. Als Wasserstoffkonzentration wird auf der ganze Fläche und zu jeder Zeit die maximal mögliche angenommen

$$[\text{H}] = 1 \text{ ML} \quad . \quad (3.9)$$

Da die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  und die Wasserstoffkonzentration  $[\text{H}]$  in den Gleichungen (3.6–3.8) nur zusammen in Termen der Form  $k_2[\text{H}]$  vorkommen, können später alle Abweichungen von (3.9) durch eine Korrektur von  $k_2$  berücksichtigt werden.

Der Übersichtlichkeit halber werden neue Variablen für die Konzentrationen eingeführt:

$$b := [\text{O}] \quad (3.10)$$

$$u := [\text{H}_2\text{O}] \quad (3.11)$$

$$v := [\text{OH}] \quad . \quad (3.12)$$

Mit dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten

$$\kappa = k_2/k_3 \quad (3.13)$$

und (3.9) ergibt sich dann für das RD-System (3.6–3.8)

<sup>7</sup>Mit der Formel  $Z = p/\sqrt{2\pi mk_B T}$  mit  $Z$ : Stoßzahl (Stöße pro Fläche und Zeit),  $p$ : Druck,  $m$ : Masse ergibt sich für Wasserstoff ( $m_{\text{H}_2} = 2u = 3,3 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ) bei einem Druck von  $p = 5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$  ein Wert von  $Z = 2,4 \text{ MLmin}^{-1}$ .

<sup>8</sup>Bei 120 K beträgt der Anfangs-Haftkoeffizient  $S_o$  für die Pt(111)-Fläche  $S_o = 0,1$ , für eine gestufte Pt(997)-Fläche  $S_o = 0,32$  [86, 87]. Für die Dissoziation des  $\text{H}_2$ -Moleküls ist dabei keine meßbare Energiebarriere vorhanden [88].

<sup>9</sup>Für die Diffusionsbarriere geben Seebauer et al. [89] relativ hohe Werte zwischen  $E_D^{\text{H}} \approx 0,5 \text{ eV}$  und  $0,3 \text{ eV}$  an, jedoch verknüpft mit einem sehr hohen präexponentiellen Faktor ( $D_0^{\text{H}} = 3 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bis  $0,5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ). In einer neueren Studie von Graham et al. [90] wurde mit He-Streuung eine Aktivierungsbarriere von  $E_D^{\text{H}} = 68 \pm 5 \text{ meV}$  und ein präexponentieller Faktor von  $D_0^{\text{H}} = 1,1 \pm 0,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Berechnete Werte für die Aktivierungsenergie liegen bei  $E_D^{\text{H}} > 0,2 \text{ eV}$  [91]. Für niedrige Temperaturen erwartet man außerdem eine H-Diffusion durch das quantenmechanische Tunneln [92].

$$\frac{1}{k_3} \frac{\partial b}{\partial t} = -ub \quad (3.14)$$

$$\frac{1}{k_3} \frac{\partial u}{\partial t} = -2ub + \kappa v + \frac{D}{k_3} \Delta u \quad (3.15)$$

$$\frac{1}{k_3} \frac{\partial v}{\partial t} = 3ub - \kappa v . \quad (3.16)$$

Durch eine Transformation auf dimensionslose Größen kann die explizite Abhängigkeit der Gleichungen von den Parametern  $k_3$  und  $D$  eliminiert werden. Dazu mißt man die Zeit in Einheiten der „charakteristischen Zeit“  $\tau$  mit

$$\tau = 1/k_3 \quad (3.17)$$

$$t \rightarrow t\tau \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow \frac{1}{\tau} \frac{\partial}{\partial t} = k_3 \frac{\partial}{\partial t} \quad (3.19)$$

und Längen in Einheiten der „charakteristischen Länge“  $L_D$  mit

$$L_D = \sqrt{D/k_3} \quad (3.20)$$

$$x \rightarrow L_D x \quad (3.21)$$

$$\Delta \rightarrow \frac{1}{L_D^2} \Delta = \frac{k_3}{D} \Delta . \quad (3.22)$$

Die Gleichungen (3.14–3.16) transformieren sich dann in das dimensionslose System

$$\frac{\partial b}{\partial t} = -ub \quad (3.23)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -2ub + \kappa v + \Delta u \quad (3.24)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = 3ub - \kappa v . \quad (3.25)$$

Will man physikalische Längen  $x_{\text{phys}}$  im Experiment mit Längen der numerischen Simulation  $x_{\text{num}}$  oder die physikalische Geschwindigkeit  $c_{\text{phys}}$  mit der aus numerischen Simulationen resultierenden Geschwindigkeit  $c_{\text{num}}$  vergleichen, so ergibt sich mit (3.17) und (3.20)

$$x_{\text{phys}} = x_{\text{num}} \sqrt{\frac{D}{k_3}} \quad (3.26)$$

$$c_{\text{phys}} = c_{\text{num}} \sqrt{Dk_3}. \quad (3.27)$$

Für eine nähere Analyse des Systems (3.23–3.25) wird zunächst nur auf den Reaktionsteil eingegangen. Dies entspricht physikalisch einer Reaktion, bei der jede Spezies zu jedem Zeitpunkt auf der Fläche vollkommen homogen verteilt ist. Ohne den Diffusionsterm in Gleichung (3.24) wird durch (3.23–3.25) ein dynamisches System definiert

$$\dot{\vec{X}}(t) = \vec{f}(\vec{X}(t)) \quad (3.28)$$

$$\vec{X}(t) = \begin{pmatrix} b(t) \\ u(t) \\ v(t) \end{pmatrix}. \quad (3.29)$$

Die stationären Lösungen des Systems sind diejenigen Lösungen, die Fixpunkten im Phasenraum entsprechen, für die also die Ableitung nach  $t$  verschwindet. Setzt man die linke Seite von (3.23–3.25) gleich Null, so erhält man die zwei Fixpunkte

$$\vec{X}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ u \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.30)$$

und

$$\vec{X}_2 = \begin{pmatrix} b \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.31)$$

Der Punkt  $\vec{X}_1$  entspricht der allein mit Wasser bedeckten, der Punkt  $\vec{X}_2$  der allein mit Sauerstoff bedeckten Fläche.

Für eine lineare Stabilitätsanalyse müssen die Eigenwerte der Jacobi-Matrix in den Punkten  $\vec{X}_1$  und  $\vec{X}_2$  berechnet werden. Für das linearisierte System ergibt sich für die Umgebung von  $\vec{X}_1$

$$\dot{\vec{X}}(t) = \left. \frac{\partial f_i}{\partial X_j} \right|_{\vec{X}_1} \vec{X}_1 = \hat{J}_1 \vec{X}_1 = \begin{pmatrix} -u & 0 & 0 \\ -2u & 0 & \kappa \\ 3u & 0 & -\kappa \end{pmatrix} \vec{X}_1 \quad (3.32)$$

und für die Umgebung von  $\vec{X}_2$

$$\dot{\vec{X}}(t) = \left. \frac{\partial f_i}{\partial X_j} \right|_{\vec{X}_2} \vec{X}_2 = \hat{J}_2 \vec{X}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -b & 0 \\ 0 & -2b & \kappa \\ 0 & 3b & -\kappa \end{pmatrix} \vec{X}_2 . \quad (3.33)$$

Für die Eigenwerte der Jacobi-Matrix  $\hat{J}_1$  erhält man

$$\mathfrak{E}_{\hat{J}_1} = \{0, -\kappa, -u\} \quad (3.34)$$

und für die Eigenwerte von  $\hat{J}_2$

$$\mathfrak{E}_{\hat{J}_2} = \left\{ 0, -\frac{1}{2} \left( 2b + \kappa + \sqrt{4b^2 + 8b\kappa + \kappa^2} \right), -\frac{1}{2} \left( 2b + \kappa - \sqrt{4b^2 + 8b\kappa + \kappa^2} \right) \right\} . \quad (3.35)$$

Da  $\kappa$  und die Konzentration  $u$  positiv sind, sind alle Eigenwerte im Punkt  $\vec{X}_1$  negativ. Die nur mit Wasser bedeckte Fläche stellt also einen absolut stabilen Fixpunkt da. Dies ist auch physikalisch evident, denn kleine Auslenkungen aus dem Gleichgewicht bei  $\vec{X}_1$  bedeuten, daß neben Wasser auch noch geringe Mengen an Sauerstoff oder OH vorhanden sind. Diese reagieren aber mit Wasser und Wasserstoff wieder zu Wasser, das System wird zurück in den stabilen Fixpunkt getrieben.

Mit der Abschätzung

$$\sqrt{4b^2 + 8b\kappa + 4\kappa^2} > \sqrt{4b^2 + 4b\kappa + \kappa^2} = 2b + \kappa \quad (3.36)$$

erkennt man, daß die linearisierte Funktion in  $\vec{X}_2$  einen positiven und einen negativen Eigenwert besitzt. Der Fixpunkt  $\vec{X}_2$ , der der allein mit Sauerstoff bedeckten Fläche entspricht, ist daher instabil. Da ein Eigenwert von  $\hat{J}_2$  Null ist und die anderen beiden entgegengesetzte Vor-

zeichen besitzen, ist der Fixpunkt  $\vec{X}_2$  ein Sattelpunkt. Ist neben Sauerstoff auch noch Wasser oder OH in verschwindend geringer Konzentration auf der Fläche vorhanden, so reagiert das Wasser mit dem Sauerstoff nach (III) zu OH und dieses nach (II) weiter zu Wasser. Durch kleine Auslenkungen aus dem Gleichgewicht wird das System aus dem Sattelpunkt  $\vec{X}_2$  hin zu dem stabilen Fixpunkt  $\vec{X}_1$  getrieben.

Berücksichtigt man die Diffusion von Wasser, so müssen die Gleichungen (3.23–3.25) numerisch gelöst werden. In Kapitel 3.3.2 werden numerische Lösungen zu speziellen Anfangsbedingungen gezeigt und das Verhalten der Lösungen diskutiert. Es ergeben sich Reaktionsfronten, die über die Fläche hinwegwandern. In Kapitel 3.3.3 wird gezeigt, daß die Geschwindigkeit dieser Fronten analytisch berechnet werden kann. In Kapitel 3.6.2 wird auf spezielle Probleme beim Vergleich der Simulationen mit dem Experiment eingegangen.

### 3.3.2 Numerische Integration des RD-Systems

Für die zweidimensionale numerische Integration des Differentialgleichungssystems (3.23–3.25) wurde ein Gitter von  $512 \times 512$  Punkten  $(i, j)$ ;  $i, j = 1, \dots, 512$  und ein Euler-Algorithmus verwendet. Die Lösung der parabolischen Differentialgleichung

$$\partial_t u = D\Delta u \quad (3.37)$$

wird dabei durch die Rechenvorschrift

$$u_{i,j}^{t+1} = u_{i,j}^t + D \frac{k}{h^2} (u_{i,j+1}^t + u_{i-1,j}^t + u_{i,j-1}^t + u_{i+1,j}^t - 4u_{i,j}^t) \quad (3.38)$$

berechnet, wobei  $k$  der Zeitschichtabstand und  $h$  die Maschenweite des Gitters ist [93]. Am Rand des Gitters wurde der Fluß der Wassermoleküle nach jeder Iteration auf Null gesetzt („no-flux“-Bedingung, Neumannsche Randbedingung). Die Gitterlänge von 512 Punkte in x- und y- Richtung entspricht dabei der Systemlänge  $L_S$ , die in Einheiten der charakteristischen Länge  $L_D$  (Gleichung 3.20) angegeben wird. Da in Kapitel 3.3.1 gezeigt wurde, daß die rein mit Sauerstoff bedeckte Fläche stabil ist und es zu keiner Reaktion kommt, muß in der Anfangsbedingung für die Simulationen die Fläche einen OH- oder H<sub>2</sub>O-Keim enthalten. Als Anfangsbedingung wurde darum

$$b(i,j) = \begin{cases} 0 & \text{wenn } (i-256)^2 + (j-256)^2 \leq \alpha R^2 \\ 1/4 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.39)$$

$$u(i,j) = \begin{cases} 2/3 & \text{wenn } (i-256)^2 + (j-256)^2 < \alpha R^2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.40)$$

$$v(i,j) = 0 \quad (3.41)$$

gesetzt. Dies entspricht einem kreisförmigen H<sub>2</sub>O-Keim inmitten einer ansonsten nur mit Sauerstoff bedeckten Fläche.  $R$  ist dabei der Radius des Wasserkeims in Einheiten von  $L_D$ .

Die raumzeitliche Entwicklung dieser Anfangsverteilung für die Parameter  $R = 2,0$ ,  $L_S = 100$  und  $\kappa = 0,025$  ist in Abb. 3.12 gezeigt. Die Bilder a–f zeigen Querschnitte der Konzentrationsprofile entlang der x-Achse durch die Gittermitte. Wasser diffundiert in den mit Sauerstoff bedeckten Bereich und reagiert dort nach Reaktion (III) mit Sauerstoff zu OH. Durch die Diffusion nimmt die Wasserkonzentration im Anfangskeim ab, und es kommt zur Ausbildung eines OH-Hügels an der O/H<sub>2</sub>O-Grenze. Im Folgenden diffundiert weiter Wasser von innen nach außen und reagiert zu OH, wodurch sich die O/OH-Grenzfläche weiter nach außen verschiebt. Das OH wiederum reagiert nach Reaktion (II) mit Wasserstoff zu Wasser. Dadurch nimmt die OH-Konzentration im Inneren ab und entsprechend die Wasserkonzentration zu. Durch diese zweite Reaktion schiebt sich auch die OH/H<sub>2</sub>O-Grenzfläche nach außen und folgt der O/OH-Grenze. Insgesamt kommt es zur Ausbildung einer OH-Front, die sich nach außen ausbreitet. Wegen Reaktion (II) nimmt die OH-Konzentration in der Reaktionsfront nicht stetig zu. Der in Bild f gezeigte Zustand ist stabil, und in weiteren Iterationen kommt es nicht mehr zu einem Anwachsen der OH-Konzentration in der Front. In der für die Abbildung gewählten Parameterkonfiguration entwickelte sich das konstante Frontprofil erst relativ spät und nahe am Gitterrand. Für andere Parametersätze verläuft die Anfangsphase wesentlich schneller, und das Wandern der konstanten Konzentrationsprofile in der Front kann besser beobachtet werden. In diesem Fall läßt sich aber das Entstehen der Reaktionsfront nur schlecht beobachten.

In Abb. 3.12g–i sind die zu Abb. 3.12d–f gehörigen zweidimensionalen Konzentrationsprofile für OH gezeigt, wobei die Konzentration durch den Grauwert codiert ist. Dunkle Bereiche entsprechen einer hohen OH-Konzentration, helle Bereiche einer niedrigen OH-Konzentration. Deutlich erkennt man die sich kreisförmig nach außen fortbewegende Reaktionsfront, die sich in Form eines OH-Maximums über die Oberfläche schiebt. Dieses OH-Maximum bedeutet einen lokalen Überschuß an Sauerstoff-Spezies, die im Anfangsprozeß dem Wasserkeim entnommen werden. Der Aufbau der OH-Front geschieht durch Umwandlung von Wasser in OH nach Reaktion (III). Dadurch nimmt die Wasserkonzentration in der Mitte zunächst ab

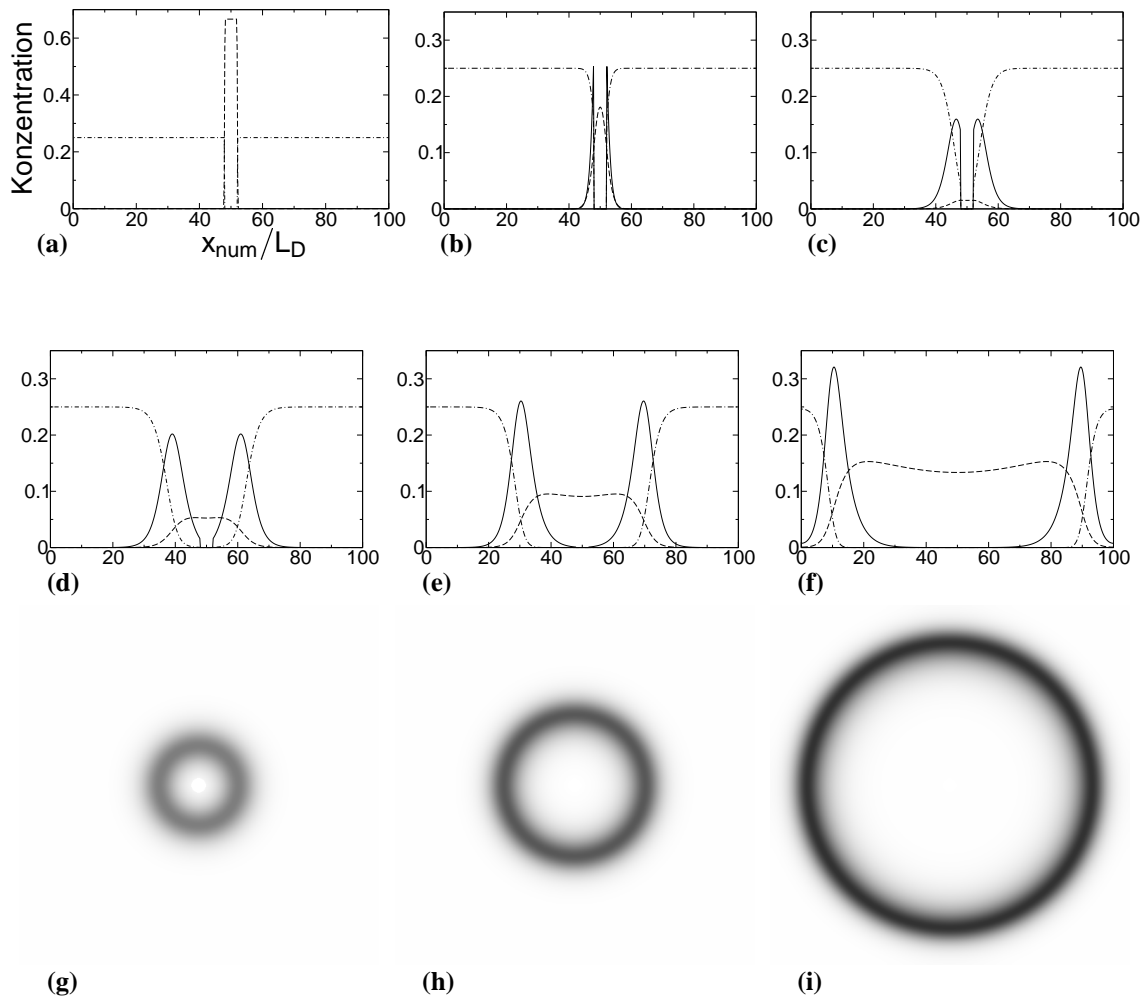


(Abb. 3.12a–c). Nachdem die Reaktionsfront ausgebildet ist und über die Oberfläche wandert, entsteht an ihrer Rückseite fortlaufend Wasser. Das Minimum am Ort des Wasserkeims wird durch Diffusion des hinter der Reaktionsfront neu gebildeten Wassers wieder ausgeglichen, so daß es am Ort des Wasserkeims mit der Zeit wieder zu einem Anstieg der Wasserkonzentration kommt (Abb. 3.12d–f).

Vor der Reaktionsfront beträgt die Sauerstoffkonzentration  $1/4$ . In der Reaktionsfront, die einen konstanten OH-Gehalt hat, wird der Sauerstoff über das Zwischenprodukt OH in Wasser umgewandelt, es kommen keine Sauerstoffatome dazu. Aufgrund der globalen Erhaltung der Gesamtzahl der Sauerstoffatome ist daher die Wasserkonzentration nach dem Passieren der Front ebenfalls  $1/4$ . Dafür muß jedoch die Front weit entfernt vom Wasserkeim sein, so daß die im vorherigen Abschnitt diskutierten Anfangseffekte keine Rolle mehr spielen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die experimentelle Entsprechung der Adsorbatkonzentration in den Simulationen die Bedeckung des jeweiligen Adsorbats ist. Wie bereits in Kapitel 3.2.3 diskutiert wurde, bedeutet eine mittlere Wasserkonzentration von  $1/4$  nach dem Passieren der Reaktionsfront, daß 37 % der Fläche mit den (kompakten) Wasserinseln bedeckt ist.

Da experimentell keine Abhängigkeit der Frontgeschwindigkeit von der Krümmung der Reaktionsfront nachzuweisen war, kann die Reaktionsfront durch eine ebene Welle angenähert werden; eine eindimensionale mathematische Behandlung reicht daher aus. In Abbildung 3.13 sind Konzentrationsprofile für verschiedene Werte von  $\kappa$  gezeigt. Diese Profile wurden durch eindimensionale numerische Integration von (3.23–3.25) berechnet. Das eindimensionale Gitter bestand dabei aus 1024 Punkten  $i = 1, \dots, 1024$ , die zusammen der Systemlänge  $L_D$  entsprechen. Die Konzentrationsprofile stammen von Zeitpunkten, an denen sich bereits ein konstantes Profil der Reaktionsfront eingestellt hat. In Abbildung 3.14 ist das Maximum der OH-Konzentration als Funktion von  $\kappa$  gezeigt (schwarze Kreise, ●). Man erkennt, daß kleine Werte für  $\kappa$  einen hohen OH-Gehalt in der Front bedeuten, hohe Werte für  $\kappa$  einen kleinen OH-Gehalt. Nach dem Reaktionsschema (II,III) ist das leicht zu verstehen. Wenn der Wert für  $\kappa$  ansteigt, bedeutet dies, daß bei festem  $k_3$  die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  größer wird. Die OH verbrauchende Reaktion (II) wird also schneller bezüglich der OH produzierende Reaktion (III). Daher nimmt der OH-Gehalt in der Reaktionsfront ab. Abbildung 3.14 zeigt zusätzlich die Frontbreite, ebenfalls als Funktion von  $\kappa$  (schwarze Dreiecke, ▲). Die Breite der Reaktionsfront wurde hierfür definiert als der Abstand zwischen zwei Punkten, auf denen die OH-Konzentration auf 10% des Maximalwertes abgefallen ist. Bis zu  $\kappa = 0,1$  nimmt die Breite der Front mit zunehmendem  $\kappa$  ab. Wie gerade diskutiert, bedeuten steigende Werte für  $\kappa$  eine Abnahme des OH-Maximums in der Front. Dabei schrumpft auch das gesamte OH-Profil, und entsprechend wird die Frontbreite kleiner.

Bisher wurde für die Argumentation die Rolle des diffundierenden Wassers vernachlässigt.



**Abb. 3.12:** a–f) Querschnitte der zweidimensionalen numerischen Lösungen des Reaktions-Diffusions-Systems (3.23–3.25) mit den Parametern  $R = 2,0$ ,  $L_S = 100$  und  $\kappa = 0,025$ . Das erste Bild zeigt die Anfangskonfiguration, einen Wasserkeim auf einer ansonsten nur mit Sauerstoff bedeckten Fläche. Die nachfolgenden Bilder zeigen die Zeitentwicklung der Reaktionsfront. Die durchgezogene Linie ist die OH-Konzentration, die gestrichelte Linie die Wasser-Konzentration und die punktgestrichelte Linie die Sauerstoffkonzentration. g–i) Zweidimensionale OH-Profile der jeweils darüberliegenden Querschnitte d, e und f. Die Konzentration ist durch den Grauwert codiert, je dunkler ein Bereich, desto größer ist dort die OH-Konzentration.

Eine Änderung von  $\kappa$  bedeutet aber immer auch eine Änderung des Konzentrationsprofils von Wasser. Die Beeinflussung der Diffusion durch die Reaktion<sup>10</sup> führt dazu, daß sich auch die Symmetrie der Konzentrationsprofile ändert. Diese Asymmetrie ist der Grund, daß es ab  $\kappa = 0,1$  wieder zu einem Anstieg der Frontbreite mit wachsendem  $\kappa$  kommt.

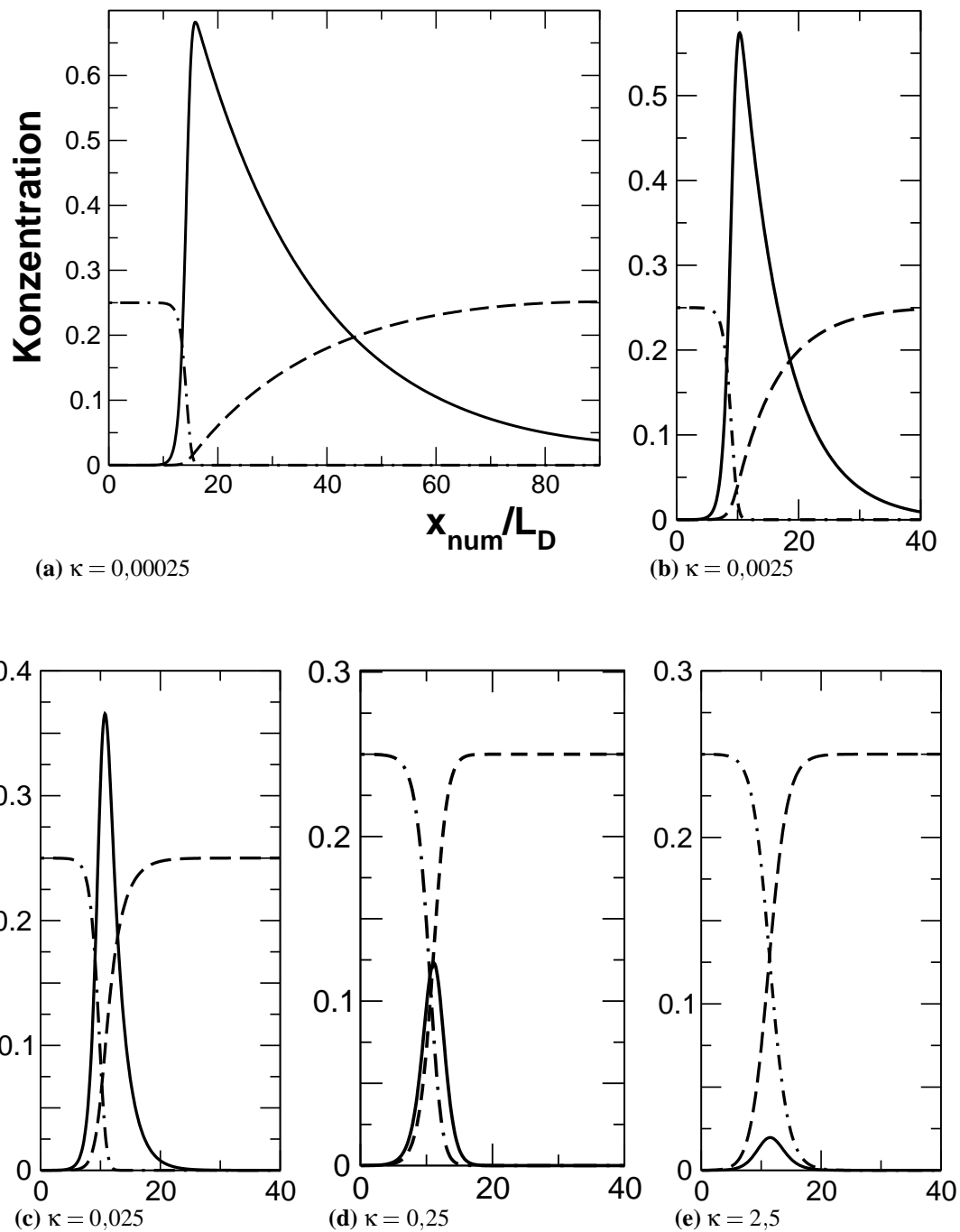
Im vorherigen Abschnitt wurde auf die Auswirkungen der Änderung von  $\kappa$  auf die Konzentrationsprofile eingegangen. Eine Änderung von  $\kappa$  ist gleichbedeutend mit einer Veränderung von  $k_2$  und  $k_3$ . Es stellt sich die Frage, wie sich eine Änderung der Diffusionskonstante  $D$  auf die numerischen Simulationen auswirkt. Die Diffusionskonstante  $D$  kommt in der dimensionslosen Form (3.23–3.25) des RD-Systems nicht mehr vor. Stattdessen geht  $D$  durch die charakteristische Länge  $L_D$  in die Transformation (3.21) ein, d. h., je nach Diffusionskonstante wird die Raumachse unterschiedlich skaliert. Daher wirkt sich in den dimensionslosen Darstellungen eine Änderung von  $D$  nicht auf die Form der zeitlichen Entwicklung (Abb. 3.12) und die Form der Konzentrationsprofile (Abb. 3.13) aus. Für den Vergleich von Längen und Geschwindigkeiten aus den Simulationen mit realen Größen muß nach den Gleichungen (3.26–3.27) in den physikalischen Raum transformiert werden, wobei die Diffusionskonstante berücksichtigt werden muß. So ergeben sich z.B. aus einem höheren Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D} = aD$  nach Gleichung (3.26) um einen Faktor  $\sqrt{a}$  breitere Fronten, die sich nach Gleichung (3.27) mit einer um den Faktor  $\sqrt{a}$  größeren Geschwindigkeit ausbreiten.

### 3.3.3 Analytische Untersuchungen des RD-Systems

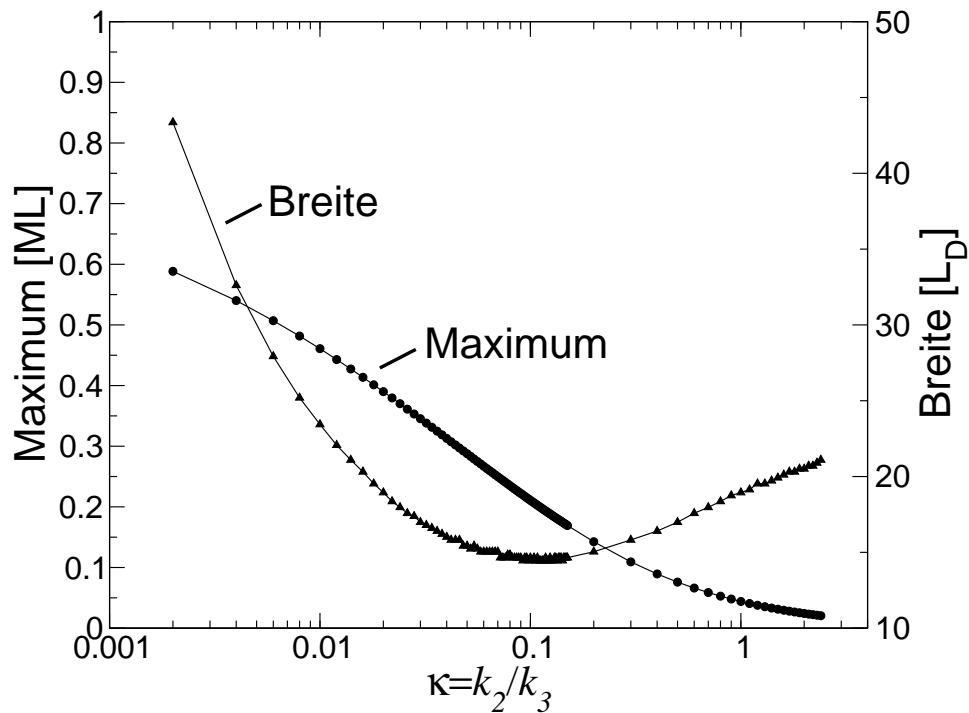
In den vorhergehenden Kapiteln wurde gezeigt, daß die Lösungen des RD-Systems (3.23–3.25) Reaktionsfronten sind. Dabei breitet sich der stabile Zustand (die mit Wasser bedeckte Fläche) in den instabilen Zustand (die mit Sauerstoff bedeckte Fläche) aus. Eine frontartige Ausbreitung eines stabilen Zustandes in einen instabilen Zustand ist auch aus dem Fisher-Modell (1.2) bekannt [24, 25, 35, 36]. Für dieses Modell berechnete Kolmogorov et al. [25] die Geschwindigkeit der Ausbreitung. Später wurde diese Methode zum „leading-edge-approach“ verallgemeinert [94–97]. Die Idee dabei ist, daß die Bewegung der Front durch ihre führende Grenze („leading edge“) determiniert ist und man daher die Entwicklung des Systems durch Linearisierung der RD-Gleichungen um den instabilen Fixpunkt erhält. Im Folgenden wird gezeigt, daß sich die minimale Geschwindigkeit  $c_{\min}$  der Reaktionsfronten analytisch berechnen läßt.

Für die Ableitung der Frontgeschwindigkeit werden die Reaktions-Diffusions-Gleichungen (3.23–3.25) in einer Dimension behandelt. In einer Dimension existieren exakte Lösungen in

<sup>10</sup>Die Wasserdiffusion ist proportional zu dem Gradienten an Wasser. Da durch die Reaktionen (II) und (III) Wasser produziert oder verbraucht wird, wird die Diffusion durch die Reaktion beeinflusst.



**Abb. 3.13:** Konzentrationsprofile der eindimensionalen Lösung des Systems (3.23–3.25) für verschiedene Werte von  $\kappa = k_2/k_3$  ( $R = 2,0$ ,  $L_S = 200$ ). Abgebildet sind die Profile nach genügend langen Simulationszeiten, so daß diese jeweils die endgültige, konstante Form zeigen und Anfangseffekte keine Rolle mehr spielen.



**Abb. 3.14:** Frontbreite in Einheiten von  $L_D = \sqrt{D/k_3}$  und Maximum der OH-Konzentration in der Front als Funktion von  $\kappa$ . Die Werte wurden numerischen Lösungen des Systems (3.23–3.25) entnommen. Die Frontbreite wurde hier definiert als der Abstand zwischen den Punkten, bei denen die OH Konzentration auf 10 % ihres Maximalwertes abgefallen ist.

Form von ebenen Wellen. Wenn der Krümmungsradius der Reaktionsfronten in zwei Dimensionen groß genug ist, so daß die Kreisfronten als ebene Wellen angesehen werden können, kann die eindimensionale Behandlung übernommen werden. Für ebene Wellen bietet sich eine Koordinatentransformation in das gleichförmig bewegte Bezugssystem der Front an. Hierfür wird eine neue Koordinate  $\xi$  eingeführt

$$\xi = x - ct . \quad (3.42)$$

Hier ist  $c$  die konstante Geschwindigkeit der Reaktionsfront im Labor-Bezugssystem. Ein konstantes  $c$  ergibt sich sowohl aus den Experimenten als auch aus den numerischen Simulationen. Alle Konzentrationen sind jetzt nur noch Funktionen von  $\xi$ , z.B. ausgeschrieben für den Sauerstoff

$$b(x,t) = b(x - ct) = b(\xi) . \quad (3.43)$$

Die Ableitungen nach  $x$  und  $t$  gehen über in

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial \xi}{\partial t} \frac{\partial}{\partial \xi} = -c \frac{\partial}{\partial \xi} \quad (3.44)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \xi} = \frac{\partial}{\partial \xi} \quad (3.45)$$

Die partiellen Differentialgleichungen (3.23–3.25) gehen damit in ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen in der Variablen  $\xi$  über

$$-c b' = -u b \quad (3.46)$$

$$-c u' = \kappa v - 2u b + u'' \quad (3.47)$$

$$-c v' = -\kappa v + 3u b \quad (3.48)$$

wobei die Striche die Ableitung nach  $\xi$  bedeuten. Setzt man die Gleichungen (3.46) und (3.48) in Gleichung (3.47) ein und integriert einmal, so ergibt sich

$$b' = \frac{u b}{c} \quad (3.49)$$

$$u' = -c(b + u + v - b_0) \quad (3.50)$$

$$v' = \frac{-3u b + \kappa v}{c} \quad (3.51)$$

mit  $b_0$  als Gesamt-Sauerstoffkonzentration. Durch dieses Gleichungssystem ist ein dynamisches System

$$\vec{X}'(\xi) = \vec{f}(\vec{X}(\xi)) \quad (3.52)$$

$$\vec{X}(\xi) = \begin{pmatrix} b(\xi) \\ u(\xi) \\ v(\xi) \end{pmatrix} \quad (3.53)$$

mit der Jacobi-Matrix



$$\frac{\partial f_i}{\partial X_j} = \begin{pmatrix} u/c & b/c & 0 \\ -c & -c & -c \\ -3u/c & -3b/c & \kappa/c \end{pmatrix} \quad (3.54)$$

definiert. Die Lösungen des dynamischen Systems sind durch  $\xi$  parametrisierte Trajektorien  $\vec{X}(\xi)$  im Phasenraum. Die Projektionen auf die Achsen zu den Punkten  $\xi$  sind dabei nach Gleichung (3.53) die gesuchten Lösungen  $b(\xi)$ ,  $u(\xi)$  und  $v(\xi)$ . Diese Lösungen entsprechen im Bezugssystem des Experiments entweder dem mit  $-c$  multiplizierten zeitlichen Anstieg der Konzentrationen an einem festen Ort

$$b, u, v(\xi = x - ct) \stackrel{x:=0}{=} b, u, v(-ct) \quad (3.55)$$

oder der räumlichen Verteilung der Konzentrationen zu einer festen Zeit

$$b, u, v(\xi = x - ct) \stackrel{t:=0}{=} b, u, v(x) . \quad (3.56)$$

Als Beispiel ist in Abb. 3.15 nach Gleichung (3.56) die Trajektorie der in Abb. 3.13d gezeigten Lösung zu  $\kappa = 0,25$  dargestellt (dicke, durchgezogene Linie). Für die bessere Lesbarkeit sind zusätzlich die Projektionen auf die  $u$ - $b$ - und die  $u$ - $v$ -Ebene eingezeichnet (dünne, durchgezogene Linien). Man erkennt, daß die Sauerstoffkonzentration  $b$  von 0,25 auf Null abnimmt und gleichzeitig die Wasserkonzentration  $u$  von Null auf 0,25 zunimmt. Dazwischen steigt die OH-Konzentration erst von Null auf ein Maximum bei 0,125 an und fällt danach wieder bis auf Null ab.

Setzt man die linke Seite von (3.49–3.51) gleich Null, so erhält man die beiden Fixpunkte

$$\vec{X}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ b_0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.57)$$

und

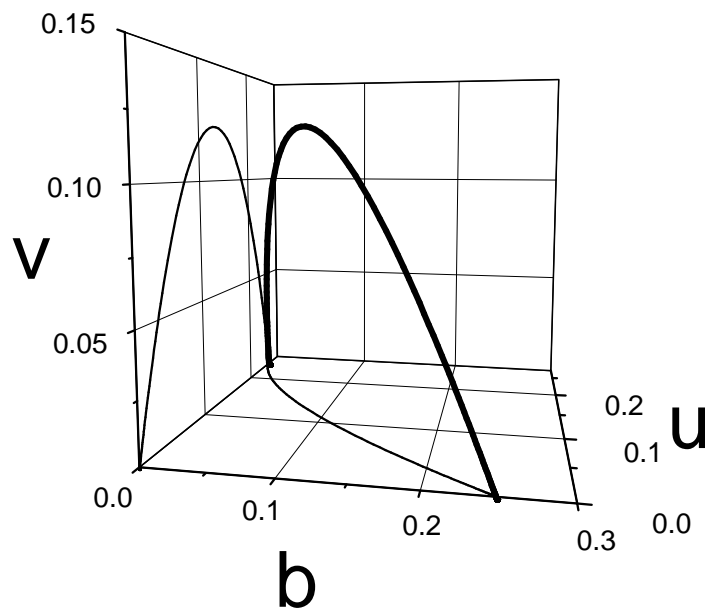


Abb. 3.15: Orbit der in Abb. 3.13d gezeigten numerischen Lösung.

$$\vec{X}_2 = \begin{pmatrix} b_0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.58)$$

Der Punkt  $\vec{X}_1$  entspricht der vollständig mit Wasser bedeckten,  $\vec{X}_2$  der vollständig mit Sauerstoff bedeckten Fläche. Im Punkt  $\vec{X}_2$  ist ein Eigenwert der Jacobi-Matrix (3.54) immer reell und echt positiv (vgl. Anhang A). Die anderen beiden Eigenwerte sind entweder ebenfalls reell und beide negativ, oder sie sind zueinander konjugiert-komplex mit negativem Realteil. Da ein Eigenwert immer rechts und zwei Eigenwerte immer links der imaginären Achse liegen, ist der Fixpunkt  $\vec{X}_2$  instabil. Sind die beiden Eigenwerte links der imaginären Achse komplex, so bedeutet das, daß der heterokline Orbit, der  $\vec{X}_2$  mit  $\vec{X}_1$  verbindet, sich dem Punkt  $\vec{X}_2$  spiralförmig nähert. Die Wasser- und die OH-Konzentration  $u$  und  $v$  oszillieren dann und nehmen negative Werte an. Die entsprechenden Lösungen sind dann unphysikalisch, da es keine negativen Konzentrationen gibt. Um physikalisch sinnvolle Lösungen zu erhalten, ist es notwendig, daß alle Eigenwerte im Punkt  $\vec{X}_2$  rein reell sind. In Anhang A wird gezeigt, daß sich mit dieser Forderung eine untere Schranke  $c_{\min}$  für die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Reaktionsfronten

berechnen läßt. Die minimale Frontgeschwindigkeit  $c_{\min}$  errechnet sich mit der Beziehung

$$c_{\min} = \sqrt{\frac{\kappa}{\tilde{\kappa}}}, \quad (3.59)$$

wobei  $\tilde{\kappa}$  die einzige positive reelle Wurzel des Polynoms

$$P(\tilde{\kappa}) = 6(1 - \beta)\tilde{\kappa}^3 + \left(-\frac{177\beta^2}{4} + \frac{171\beta}{2} - \frac{153}{4}\right)\tilde{\kappa}^2 + (12\beta^3 + 21\beta^2 - 45\beta + 18)\tilde{\kappa} - 6 + 3\beta^2 + 6\beta \quad (3.60)$$

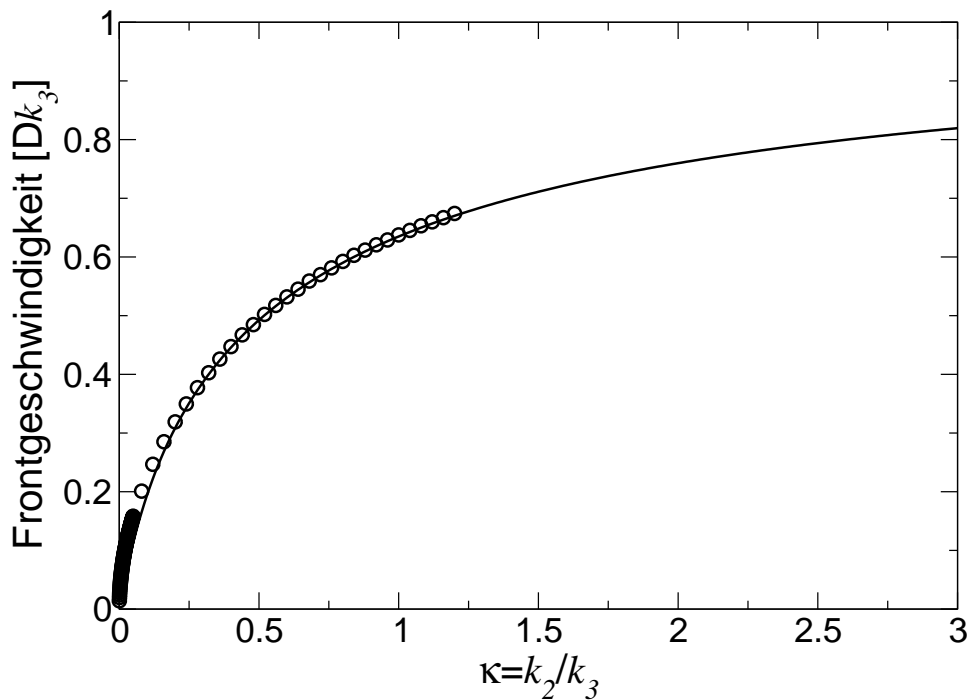
mit

$$\beta = 1 + \frac{2b_o}{\kappa} \quad (3.61)$$

ist.

In Abbildung 3.16 ist die dimensionslose Frontgeschwindigkeit  $c_{\min}$  (bestimmt durch Gleichung (3.59)) als Funktion von  $\kappa$  gezeigt (durchgezogene Linie). Zusätzlich eingezeichnet ist die aus der numerischen Integration des Systems (3.23–3.25) bestimmte Frontgeschwindigkeit ( $\circ$ ). Die minimale Frontgeschwindigkeit zeigt eine wurzelartige Abhängigkeit von  $\kappa$ , wie sie bereits von Luther und Kolmogoroff et al. angegeben wurde (Kap. 1, Gleichungen (1.1) und (1.3)). Qualitativ zeigt sich hier die Ähnlichkeit mit dem Fisher-Modell (1.2), wobei allerdings in letzterem nur eine Spezies beteiligt ist.

Die Frontgeschwindigkeit  $c_{\min}$  stellt eine untere Grenze für die möglichen Geschwindigkeiten der Front dar. Alle Fronten mit einer kleineren Geschwindigkeit als  $c_{\min}$  sind instabil, alle Fronten mit einer größeren Geschwindigkeit sind stabil. Daß sich die Fronten mit der unteren Grenze der stabilen Geschwindigkeiten  $c_{\min}$  ausbreiten, läßt sich durch ein physikalisches Analogon veranschaulichen [96, 98]; so bestimmt beim Wachstum von Kristallen die Wachstumsgeschwindigkeit der langsamsten Facette das Gesamtwachstum. Dennoch existiert kein allgemeiner Beweis für diese Aussage und Fronten in Reaktions-Diffusions-Systemen können auch Geschwindigkeiten annehmen, die größer sind als die minimale Geschwindigkeit. Für jedes Gleichungssystem ist eine umfangreiche mathematische Analyse notwendig, um zu beweisen, daß immer die minimale Frontgeschwindigkeit angenommen wird. Im Fall des vorliegenden RD-Systems existieren dagegen offensichtlich auch Frontlösungen, die sich mit einer größeren Geschwindigkeit als mit der minimalen Geschwindigkeit ausbreiten. In Ab-



**Abb. 3.16:** Frontgeschwindigkeit in Einheiten von  $L_D/\tau = \sqrt{Dk_3}$  als Funktion von  $\kappa$ . Die durchgezogene Linie ist die analytische Lösung gemäß Gl. (3.59), die Kreise stellen die Frontgeschwindigkeit aus eindimensionalen numerischen Lösungen des RD-Systems (3.23–3.25) dar.

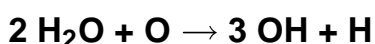
bildung 3.16 erkennt man für kleine  $\kappa$ -Werte eine Abweichung zwischen der Vorhersage nach Gleichung (3.59) und den aus der numerischen Lösung bestimmten Geschwindigkeiten. Die aus numerischen Simulationen bestimmte Geschwindigkeit ist dabei größer als die Vorhersage aus der linearen Analyse. Für größere  $\kappa$ -Werte stimmen beide Geschwindigkeiten jedoch gut überein.

### 3.4 Experimente zur Bestimmung der kinetischen Parameter der Einzelreaktionen

In Kapitel 3.3 wurde das Reaktionssystem (II,III) als ein Reaktions-Diffusions-System modelliert. Diese Modellierung konnte die Ausbildung von Reaktionsfronten reproduzieren, deren Geschwindigkeit sich durch Simulationen und durch analytische Berechnung bestimmen lässt. Für einen quantitativen Vergleich mit den in Kap. 3.2 beschriebenen Experimenten ist jedoch die Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  und  $k_3$  sowie der Diffusionskonstante von Wasser  $D$  erforderlich. Da die Reaktionen (II) und (III) auch unabhängig voneinander ablaufen, ist es möglich, alle Parameter getrennt voneinander experimentell zu bestimmen. In

Kapitel 3.4.1 und 3.4.2 wird die Bestimmung von  $k_2$  und  $k_3$ , in Kapitel 3.4.3 die Bestimmung der Diffusionskonstante  $D$  beschrieben.

### 3.4.1 Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion

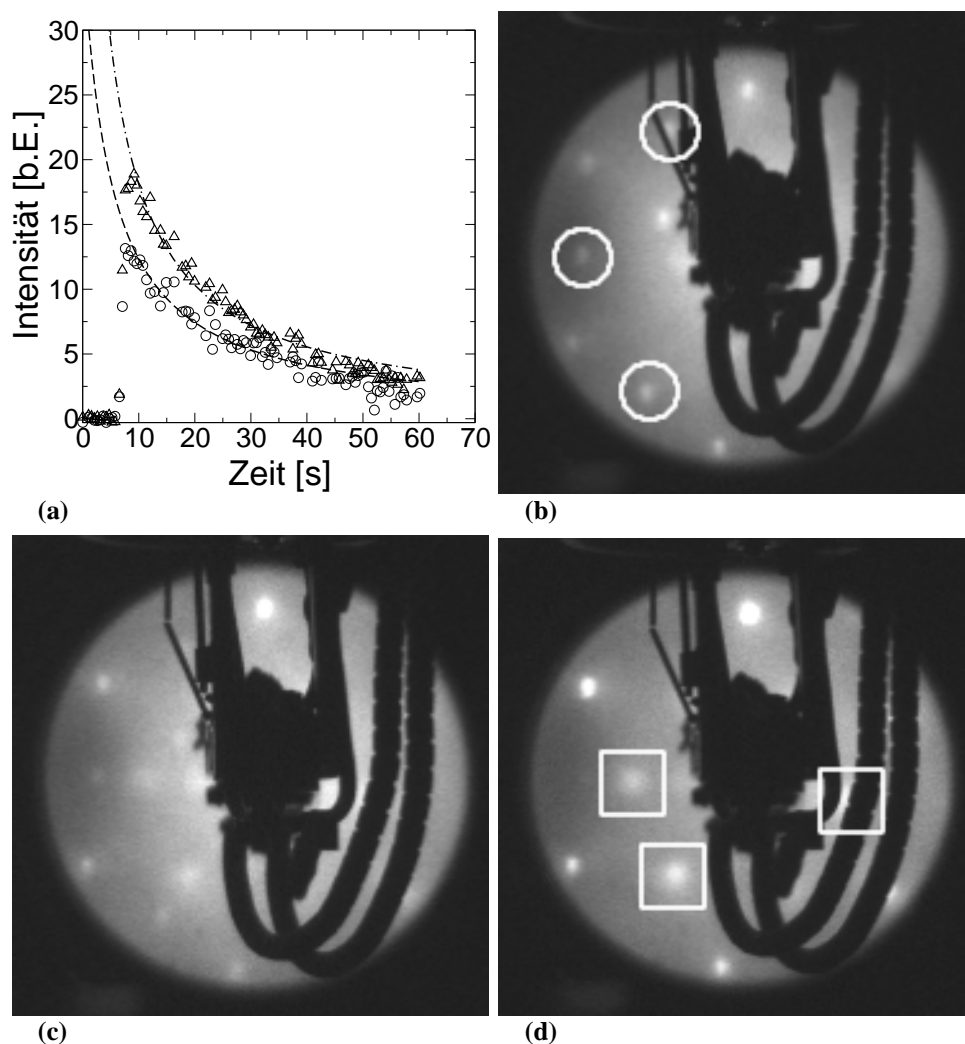


Es war nicht möglich, die Reaktion (III) mit dem STM zeitaufgelöst zu verfolgen, da Wasser aus der Gasphase nicht unter die Tunnelspitze gelangte. Es gelang jedoch, die Geschwindigkeitskonstante durch LEED-Experimente zu bestimmen. Zunächst wurde eine Pt-(2×2)O-Phase präpariert und durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff eine konstante Temperatur zwischen 105 K und 155 K eingestellt. Wasser wurde dann mit der in Abbildung 2.1 (vgl. Kap. 2.3) gezeigten Vorrichtung schlagartig in die Meßkammer dosiert. Eine schnelle Expansion ist erforderlich, um einen möglichst genauen Anfangszeitpunkt für die Reaktion zu definieren. Ein langsamer Einlaß der notwendigen Wassermenge würde dazu führen, daß die Reaktion nach dem Einlassen bereits merklich fortgeschritten ist. Eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante durch das Anpassen einer reaktionszeitabhängigen Funktion ist dann nicht mehr möglich. Die im Volumen  $V$  gespeicherte Wassermenge wurde so gewählt, daß sie der stöchiometrischen Menge, die für eine vollständige Umsetzung erforderlich ist, entspricht. Für die Eichung wurde der Druck im Volumen  $V$  sukzessiv erhöht, bis die LEED-Reflexe der (2×2)O-Phase nach der Reaktion gerade verschwanden und so eine stöchiometrische Reaktion anzeigten. Um die Adsorption der Wassermoleküle auf die Oberfläche nicht durch die LEED-Elektronen zu behindern, wurde der Elektronenstrahl erst fünf bis zehn Sekunden nach der Expansion des Wasservorrats angeschaltet. Danach wurde die Intensität der (2×2)-Reflexe als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Die (2×2)O-Phase reagiert mit dem adsorbierten Wasser nach Reaktion (III) zur  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ - oder (3×3)-OH-Struktur. Dabei nimmt entsprechend der mit einer (2×2)-Struktur bedeckte Bereich ab, der mit der OH-Struktur bedeckte Bereich zu<sup>11</sup>. In Abbildung 3.17a ist der zeitliche Abfall der Intensitäten der (2×2)-Reflexe für ein Experiment bei  $T = 137 \text{ K}$  gezeigt. Abbildung 3.17b-d zeigt dabei den LEED-Bildschirm, wie er von einer Videokamera aufgenommen wurde. Die (2×2)-Reflexe nehmen ab, gleichzeitig entwickeln sich  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Reflexe.

Wie im Anhang B hergeleitet, ist für das Reaktionsschema (3.2–3.3) der Zeitverlauf der Sauerstoffkonzentration (Anfangs-Sauerstoffkonzentration  $[\text{O}]_0 = 1/4$ ) gegeben durch

---

<sup>11</sup>Wie in Kapitel 3.1 erwähnt, erkennt man im LEED-Bild keinen Unterschied zwischen  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{OH}$  und (3×3)OH. Es erscheinen nur  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Reflexe.



**Abb. 3.17:** a) LEED-Intensitäten der  $[1; \frac{1}{2}]$ - und  $[\frac{1}{2}; \frac{1}{2}]$ -Reflexe als Funktion der Zeit bei der Reaktion der  $(2 \times 2)$ -Struktur mit Wasser bei 137 K. Bei  $t = 0$  wurde  $\text{H}_2\text{O}$  auf die  $\text{Pt}(111)$ - $(2 \times 2)\text{O}$ -Struktur dosiert. Das Wasser reagiert mit Sauerstoff unter Bildung von OH. Die gestrichelte und die punkt-gestrichelte Linie sind Anpassungen an die experimentellen Daten, wobei für das Zeitverhalten eine Funktion proportional zu (3.63) angenommen wurde. b-d) Die Sauerstoff- $(2 \times 2)$ -Reflexe (in b umrahmt von weißen Kreisen) verschwinden, gleichzeitig entwickeln sich die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Reflexe der OH-Phase (in b umrahmt von weißen Rechtecken).



$$[\text{O}](t) = \frac{1/4}{1 + k_3 t/2} \quad (3.62)$$

Unter der Annahme, daß sich alle O-Atome in der geordneten (2×2)-Struktur befinden, ist die Intensität der halbzahligen LEED-Reflexe proportional zur Sauerstoffkonzentration auf der Oberfläche. Mit (3.62) ist entsprechend der Zeitverlauf der Intensität

$$I_{(2 \times 2)} \propto \frac{1/4}{1 + k_3 t/2} \quad (3.63)$$

Durch Anpassen der Funktion (3.63) an die experimentellen Daten kann die Geschwindigkeitskonstante  $k_3$  bestimmt werden. Die gestrichelte und die punkt-gestrichelte Linie in Abb. 3.17a sind solche Anpassungen, jeweils mit dem gleichen Parameter  $k_3$ .

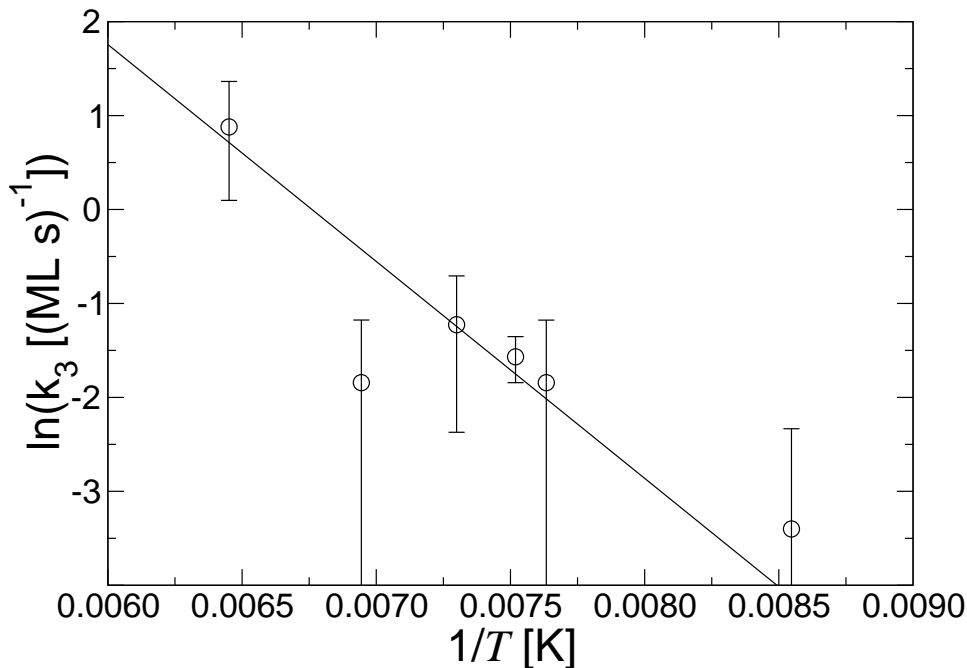
Die LEED-Untersuchungen zeigten jedoch auch, daß schon bei  $T = 105$  K eine Reaktion zu OH stattfindet. Diese Temperatur ist niedriger als die Einsatztemperatur der Reaktion von 110 K [20]. Es wurde daher angenommen, daß die Reaktion zum Teil durch die LEED-Elektronen induziert wird. Um diesen Effekt zu eliminieren, wurden die Geschwindigkeitskonstanten zwischen  $T = 105$  K und 111 K gemittelt, und von den bei höheren Temperaturen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten abgezogen. Damit wurde die Reaktion unterhalb von  $T = 111$  K als rein durch die LEED-Elektronen verursacht betrachtet. Da sich die Gesamtreaktion bei höheren Temperaturen aus der thermischen Reaktion und der temperaturunabhängigen Reaktion durch die LEED-Elektronen additiv zusammensetzt, wird durch diese Vorgehensweise der LEED-Effekt eliminiert.

Abbildung 3.18 zeigt die Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_3$ , die um den Effekt der LEED-Elektronen bereinigt sind. Für die Aktivierungsenergie  $E_3$  und den präexponentiellen Faktor  $\nu_3$  ergibt sich aus der Steigung und dem y-Achsenabschnitt

$$E_3 = 0,20 \pm 0,09 \text{ eV} \quad (3.64)$$

$$\nu_3 = 6,0 \times 10^{6 \pm 2,4} \text{ ML}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (3.65)$$

Die Abweichungen von den Arrhenius-Parametern (3.4) und (3.5) von Creighton und White sind vermutlich auf die kleinen Temperaturbereiche in beiden Untersuchungen zurückzuführen. Während hier die Experimente bei Temperaturen zwischen  $T = 111$  K und 155 K durchgeführt wurden, lagen die Temperaturen in der Studie von Creighton und White zwischen  $T = 130$  K und 142 K. Die Arrhenius-Parameter sind nur als grobe Abschätzung zu betrachten.



**Abb. 3.18:** Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstante  $k_3$  der Reaktion  $2\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 3\text{OH} + \text{H}$ . Die einzelnen Meßwerte wurden durch Anpassen an den zeitlichen Abfall der  $(2 \times 2)$ -LEED-Reflexe gemäß Gleichung (3.63) bestimmt (vgl. Fig. 3.17). Die Arrhenius-Parameter sind  $E_3 = 0,2 \pm 0,09$  eV und  $\nu_3 = 6,0 \times 10^{6 \pm 2,4} \text{ML}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

Die absoluten Werte von  $k_3$  stimmen besser mit denen von Creighton und White überein. Bei  $T = 133$  K beträgt das Verhältnis 13, bei  $T = 144$  K zwei. Neuere DFT-Berechnungen ergeben für die Aktivierungsenergie von Reaktion (III) einen Wert von  $\approx 0,3$  eV [99].

### 3.4.2 Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Von Völkening wurde die Reaktion (II) mit dem STM zeitaufgelöst beobachtet. Dafür wurde OH durch Dosierung von Wasser auf eine Pt-( $2 \times 2$ )O-Phase und anschließendes Heizen auf  $T = 180$  K präpariert [18]. Da Wasserstoff nicht auf OH adsorbiert [18], wurde für die Messungen von einer Teilbedeckung mit OH ausgegangen. Aus der Gasphase wurde Wasserstoff angeboten und die Reaktion auf der Oberfläche mit dem STM verfolgt. Das Experiment ist in Abb. 3.2 gezeigt. Zu Beginn sieht man  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{OH}$ - und  $(3 \times 3)\text{OH}$ -Inseln auf einer ansonsten leeren Pt(111)-Fläche. Im Laufe der Zeit werden diese zu Wasser umgewandelt. Weitere Details über das Experiment finden sich in [18]. Nimmt man an, daß die H-Adsorption auf den leeren Bereichen der Pt-Fläche schnell genug erfolgt und nicht geschwindigkeitsbestimmend ist, ergeben sich unter der zusätzlichen Annahme einer Reaktion zweiter Ordnung für  $T = 133$  K und 149 K die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2 = 4,3 \times 10^{-4} \text{ML}^{-1} \text{s}^{-1}$

und  $5,5 \times 10^{-3} \text{ML}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Die entsprechenden Arrhenius-Parameter sind

$$E_2 = 0,27 \text{ eV} \quad (3.66)$$

$$v_2 = 8,7 \times 10^6 \text{ML}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (3.67)$$

Auch in diesem Fall sind die Arrhenius-Parameter nur als eine grobe Abschätzung zu betrachten, die allerdings für die experimentellen Temperaturen realistische Werte für  $k_2$  liefern. DFT-Rechnungen ergeben für die Aktivierungsenergie  $E_2$  einen Wert von 0,2 eV [99], was gut mit (3.66) ist übereinstimmt.

### 3.4.3 Die Diffusionskonstante von H<sub>2</sub>O

Für das Fortschreiten der Reaktionsfront ist die Diffusion von Wasser verantwortlich. Dabei müssen die Wassermoleküle aus den mit Wasser bedeckten Bereichen hinter der Reaktionsfront durch die OH-Front in die mit Sauerstoff bedeckten Bereiche vordringen. Die Diffusion von Wasser auf der blanken Platin(111)-Fläche ist dabei wesentlich schneller als die Diffusion auf dem sauerstoffbedecktem Platin, da bei letzterem die Wechselwirkung zwischen H<sub>2</sub>O und O die Beweglichkeit von Wasser einschränkt [19]. Neben der reinen Diffusion spielt in der OH-Front selbst vermutlich noch ein H-Transfer-Prozeß der Art  $\text{H}_2\text{O} + \text{OH} \longrightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  eine Rolle. Da dieser Prozeß jedoch wahrscheinlich schneller ist als die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser, wirkt er nicht limitierend für die Diffusion. Wesentlich für die Frontausbreitung ist daher die Diffusion von Wasser in Bereiche vor der Reaktionsfront, also die Diffusion von Wasser auf O-bedecktem Platin. Es ist möglich, diesen Diffusionskoeffizienten mit STM-Experimenten zu bestimmen.

Dosiert man kleine Wassermengen auf eine vollständig mit Sauerstoff bedeckte Pt(111)-Fläche in Abwesenheit der Tunnelspitze, reagiert das Wasser nach Reaktion (III) zu OH. Nach dem Annähern der Spitze erkennt man in STM-Bildern Inseln mit der typischen  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur von OH. Abbildung 3.3 zeigt ein solches STM-Bild nach der Dosierung von 0,27 L H<sub>2</sub>O [18]. Da OH auf Platin bei tiefen Temperaturen nicht mobil ist, zeigt die Bildung von OH-Inseln, daß die Wassermoleküle nicht sofort nach der Adsorption mit Sauerstoff reagieren. Die Annahme für die Auswertung ist, daß Wasser auf der Sauerstoffstruktur diffundiert, bis es entweder mit einem weiteren Wassermolekül zusammentrifft und einen immobilen Wassercluster bildet, oder an eine bereits existierende OH-Insel anhaftet. Im weiteren Verlauf reagiert dann das Wasser in Wasserclustern oder an OH-Inseln mit Sauerstoff aus der unmittelbaren Umgebung zu OH. Mit dieser Annahme liefert die Inseldichte direkte Informationen über die Diffusionslänge von Wassermolekülen auf der (2×2)-O-Phase. Nimmt man an, daß die OH-Inseln

durch homogene Keimbildung mit einem kritischen Keimradius von  $i = 1$  entstehen [100,101], so kann man eine Formel anwenden, die für das epitaktische Wachstum von dünnen Schichten abgeleitet wurde. Bezeichnet  $N$  die Inseldichte,  $R$  die Wasser-Adsorptionsrate und  $\Theta$  die Gesamtdosis an  $\text{H}_2\text{O}$ , so gilt für die Inseldichte [102, 103]

$$N = \frac{3R\Theta}{D} . \quad (3.68)$$

Mit einem  $720 \text{ \AA} \times 720 \text{ \AA}$  großen STM Bild mit 254 OH-Inseln wurde die Diffusionskonstante mit Gleichung (3.68) zu  $D = 8,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bei  $T = 130 \text{ K}$  bestimmt. Mit dem üblichen präexponentiellen Faktor

$$D_0 = 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (3.69)$$

errechnet sich daraus eine Aktivierungsenergie von

$$E_D = 0,21 \text{ eV} . \quad (3.70)$$

## 3.5 Quantitativer Vergleich: Experiment – RD-Modell

Für den Vergleich mit dem Experiment müssen die dimensionslose Frontgeschwindigkeit und Frontbreite, die durch numerische Simulationen bestimmt wurden, in reale physikalische Größen umgerechnet werden. Wie in Kapitel 3.3.1 abgeleitet, geschieht die Umrechnung der numerischen Größen in die entsprechenden physikalischen Größen mit die Formeln (3.27) und (3.26). Nimmt man für  $k_2$ ,  $k_3$  und  $D$  eine Arrhenius-Abhängigkeit an,

$$k_2 = v_2 e^{-\frac{E_2}{k_B T}} \quad (3.71)$$

$$k_3 = v_3 e^{-\frac{E_3}{k_B T}} \quad (3.72)$$

$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{k_B T}} \quad (3.73)$$

so berechnet sich mit (3.27) und (3.26) die Temperaturabhängigkeit der physikalischen Frontgeschwindigkeit  $c_{phys}$  und Frontbreite  $l_{phys}$

$$c_{phys}(T) = c_{num}(\kappa(T)) \sqrt{D_o v_3 e^{-\frac{E_D+E_3}{k_B T}}} \quad (3.74)$$

$$l_{phys}(T) = l_{num}(\kappa(T)) \sqrt{\frac{D_o}{v_3} e^{-\frac{E_D-E_3}{k_B T}}} \quad (3.75)$$

mit

$$\kappa(T) = \frac{v_2}{v_3} e^{-\frac{E_2-E_3}{k_B T}} . \quad (3.76)$$

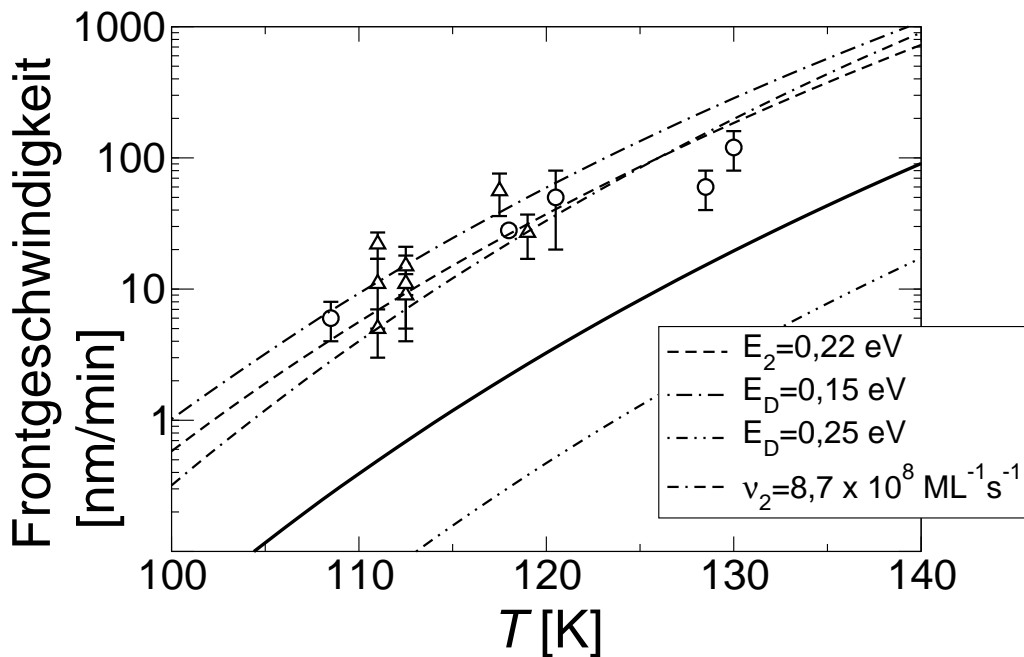
Für einen Vergleich mit den experimentell ermittelten Frontgeschwindigkeiten und Frontbreiten (Kap. 3.2) werden die in unabhängigen Experimenten ermittelten Arrhenius-Parameter  $E_2$ ,  $E_3$ ,  $E_D$ ,  $v_2$ ,  $v_3$ ,  $D_o$  (siehe Kap. 3.4) in die Gleichungen (3.74) und (3.75) eingesetzt. Es existieren keine weiteren Parameter, die durch Anpassen bestimmt werden müßten.

Abbildung 3.19 zeigt die Frontgeschwindigkeiten aus Experimenten mit Wasserstoff ( $\Delta$ ) und Deuterium ( $\circ$ ) und gleichzeitig die nach Gleichung (3.74) mit den Parametern (3.66–3.67), (3.64–3.65) und (3.69–3.70) berechnete theoretische Frontgeschwindigkeit (durchgezogene Linie) als Funktion der Temperatur. Da die minimale Frontgeschwindigkeit  $c_{min}$  des Systems für kleine  $\kappa$  signifikant von der tatsächlichen Geschwindigkeit  $c_{num}$  abweicht (vgl. Abb. 3.16), wurde für die Vorhersage  $c_{num}(\kappa)$  durch numerische Integration des RD-Systems bestimmt. Es ergibt sich jedoch keine signifikante Änderung, wenn man  $c_{num}(\kappa)$  nicht durch numerische Integration sondern nach Gleichung (3.59) berechnet. Die Geschwindigkeiten aus den Simulationen  $c_{phys}$  sind eine Größenordnung niedriger als die experimentellen Frontgeschwindigkeiten. Der Trend<sup>12</sup> in der Temperaturabhängigkeit der Frontgeschwindigkeit wird jedoch korrekt vorhergesagt.

Die theoretische Frontbreite  $l_{phys}(T)$  wurde nach Gleichung (3.75) und den durch Simulationen bestimmten numerischen Frontbreiten  $l_{num}(\kappa)$  (Abb. 3.14) sowie den Parametern (3.66–3.67), (3.64–3.65) und (3.69–3.70) berechnet. In Abbildung 3.20 ist  $l_{phys}(T)$  zusätzlich zu den experimentell bestimmten Frontbreiten eingezeichnet (durchgezogene Linie). Die Vorhersage nach dem RD-Modell liefert Frontbreiten, die bei  $T = 108$  K um drei Größenordnungen, bei 134 K um eine Größenordnung von den Experimenten abweichen. Auch die Temperaturabhängigkeit beider Größen ist unterschiedlich. Während das RD-Modell einen leichten Abfall der Frontbreite mit steigender Temperatur vorhersagt, zeigen die Experimente einen leichten Anstieg der Frontbreite.

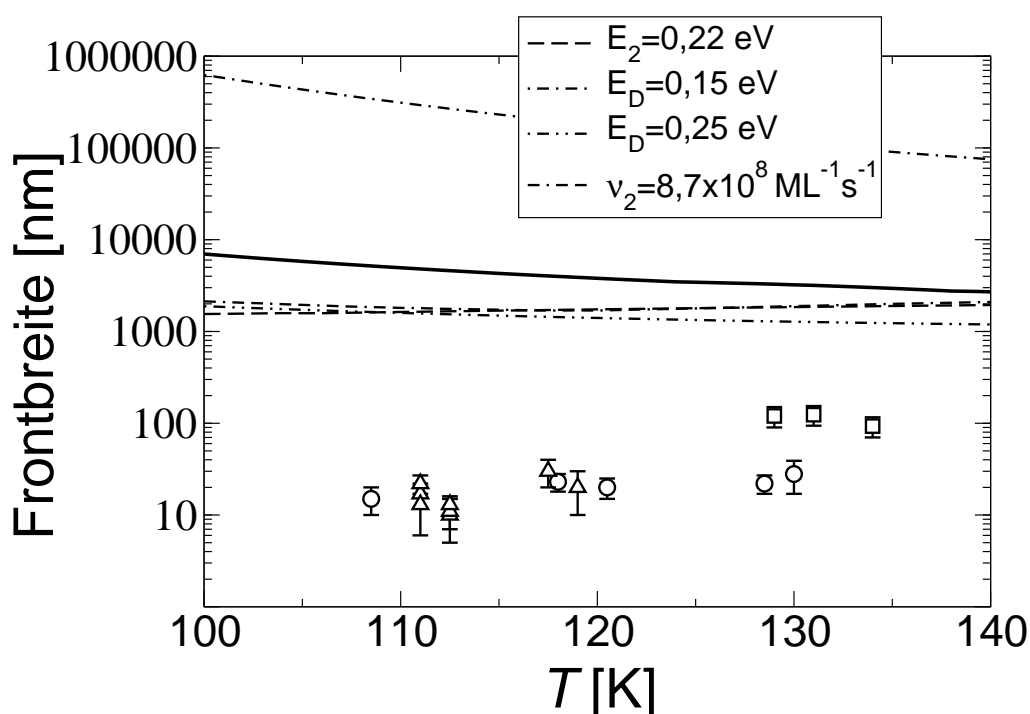
Die Abweichung der Vorhersagen des RD-Modells für die Frontgeschwindigkeit und Front-

<sup>12</sup>Die Steigung in der logarithmischen Auftragung.



**Abb. 3.19:** Vergleich der experimentellen Frontgeschwindigkeiten und der Vorhersage nach dem Modell. Die Datenpunkte sind die aus STM-Experimenten mit Wasserstoff ( $\triangle$ ) und Deuterium ( $\circ$ ) gewonnenen Frontgeschwindigkeiten, die durchgezogene Linie ist die Vorhersage der Frontgeschwindigkeit nach Gleichung (3.74), wobei die experimentellen Arrhenius-Parameter aus Kap. 3.4 benutzt wurden:  $v_2 = 8,7 \times 10^6$  ML<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>,  $E_2 = 0,27$  eV,  $v_3 = 6,0 \times 10^6$  ML<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>,  $E_3 = 0,20$  eV,  $D_0 = 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s,  $E_D = 0,21$  eV. Eingezeichnet sind zusätzlich Vorhersagen für die Frontgeschwindigkeit für folgende Parametervariationen:  $E_2 = 0,22$  eV (---),  $E_D = 0,15$  eV (- · -),  $E_D = 0,25$  eV (· · -),  $v_2 = 8,7 \times 10^8$  ML<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> (- - -). Die übrigen Parameter wurden dabei jeweils nicht verändert.

breite könnte zunächst durch die Meßfehler in den Arrhenius-Parametern begründet werden, die zu einer falschen Vorhersage führen. In Kapitel 3.4 wurde bereits diskutiert, daß die Arrhenius-Parameter relativ große Fehler aufweisen. Andererseits wurde auch festgestellt, daß die mit den Arrhenius-Parametern berechneten Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  und  $k_3$  relativ zuverlässig für den Temperaturbereich der Experimente sind. Man kann nun durch leichte Veränderung der Arrhenius-Parameter versuchen, ob die mit den neuen Parametern berechneten Vorhersagen für die Frontgeschwindigkeit und die Frontbreite zu einer besseren Übereinstimmung mit dem Experiment führen. Für die Frontgeschwindigkeit erzielt man eine perfekte Übereinstimmung, wenn man innerhalb der Meßgenauigkeit entweder  $v_2$  um zwei Größenordnungen auf  $v_2 = 8,7 \times 10^8$  ML<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> erhöht oder  $E_2$  von 0,27 eV auf  $E_2 = 0,22$  eV vermindert (Abb. 3.19). Dagegen ergibt sich für die Frontbreite keine nennenswerte Verbesserung, die Abweichung beträgt bei tiefen Temperaturen zwei, bei höheren Temperaturen eine Größenord-



**Abb. 3.20:** Experimentelle Frontbreiten und die Vorhersage nach dem Modell. Die Datenpunkte sind die experimentellen Frontbreiten, bestimmt durch zeitaufgelöste Experimente mit Wasserstoff ( $\triangle$ ) und Deuterium ( $\circ$ ) sowie durch Experimente, in denen die Fronten durch Unterbrechung der  $\text{H}_2$ -Zufuhr ausgefroren wurden ( $\square$ ). Die durchgezogene Linie ist die Modellvorhersage für die gleichen Arrhenius Parameter wie für die Frontgeschwindigkeit (Abb. 3.19). Eingezeichnet sind zusätzlich Vorhersagen für die Frontbreite für folgende Parametervariationen:  $E_2 = 0,22 \text{ eV}$  ( $-\cdot-\cdot-$ ),  $E_D = 0,15 \text{ eV}$  ( $-\cdot-\cdot-$ ),  $E_D = 0,25 \text{ eV}$  ( $\cdot\cdot-\cdot-$ ),  $v_2 = 8,7 \times 10^8 \text{ ML}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $\cdot-\cdot-\cdot$ ). Die übrigen Parameter wurden dabei jeweils nicht verändert.

nung (Abb. 3.20). Darüber hinaus führen diese Werte zu falschen Werten für  $\kappa$ . Aus dem experimentellen OH-Gehalt der Reaktionsfront kann man nämlich mit Hilfe der Abbildung 3.13 abschätzen, daß  $\kappa$  kleiner als  $10^{-2}$  sein muß<sup>13</sup>. Mit den Werten für  $v_2$  und  $E_2$ , die zu einer Verbesserung der Vorhersage für die Frontgeschwindigkeit führen, ergibt sich jedoch nach (3.13) ein Wert von  $\kappa \approx 0,3$ . Verringert man die Aktivierungsenergie der Diffusion von  $E_D = 0,21$  auf  $0,15 \text{ eV}$ , so verbessert sich die Vorhersage für die Frontgeschwindigkeit, aber gleichzeitig verschlechtert sich die Vorhersage für die Frontbreite. Erhöht man  $E_D$  auf  $0,25 \text{ eV}$ , so führt dieser neue Wert für die Frontbreite über den gesamten Temperaturbereich zu einer Übereinstimmung innerhalb einer Größenordnung; gleichzeitig verringert sich aber  $c_{phys}(T)$ , so daß für die Frontgeschwindigkeit die Abweichung auf insgesamt zwei Größenordnungen anwächst. Auch wenn man die von Creighton und White bestimmten Arrhenius-Parameter (3.4–3.5) für

<sup>13</sup>siehe auch Kapitel 3.6.2 auf Seite 73.



$k_3$  benutzt, sind die Übereinstimmungen schlechter als in Abb. 3.19 und 3.20. Es ist also nicht möglich, eine Parameterkombination zu finden, die zu einer befriedigenden Übereinstimmung der Vorhersagen für die Frontgeschwindigkeit und für die Frontbreite gleichzeitig führt. Meistens führt eine Verbesserung der Vorhersage für  $c_{phys}$  zu einer Verschlechterung von  $l_{phys}$  und umgekehrt. Insgesamt ist daher die Diskrepanz der Vorhersagen nach dem RD-Modell nicht auf Fehler in den Parameterwerten zurückzuführen. Vielmehr muß dafür die Modellierung als RD-System verantwortlich gemacht werden, die offensichtlich für die mikroskopische Ebene versagt. Dieses Versagen des RD-Ansatzes wird im nächsten Kapitel ausführlicher diskutiert.

## 3.6 Diskussion

Im Folgenden wird zunächst der Reaktionsmechanismus (II,III) diskutiert und die Konsistenz mit neueren DFT-Rechnungen geprüft. Anschließend wird gezeigt, daß das in Kapitel 3.3 entwickelte RD-Modell qualitativ mit dem Experiment übereinstimmt. Danach wird das Versagen des RD-Modells im quantitativen Vergleich diskutiert und auf Unzulänglichkeiten in der Modellierung als RD-System zurückgeführt.

### 3.6.1 Der Reaktionsmechanismus

Durch den von Völkening et al. vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus (II,III) werden viele bisherige Probleme der Wasserstoffoxidation behoben. Dies ist insbesondere das Auftreten einer Induktionsphase bei der Wasserbildung [66, 71, 80], wobei eine Vordosierung mit Wasser beschleunigend wirkt [72], die Tatsache, daß Reaktion (III) auch bei sehr niedrigen Temperaturen schnell abläuft [66, 80] und daß die Wasserbildungsrate oberhalb der Desorptionstemperatur von Wasser ( $T_{des} = 170\text{ K}$ ) viel geringer ist als unterhalb [17–19]. Die durch die Reaktionsfronten verursachte räumliche Inhomogenität der Reaktion erklärt die aus der Literatur [71] bekannte zeitliche Induktionsphase für die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$ , die Wasserbildung ist durch die endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit der Reaktionsfronten limitiert. Durch eine Vordosierung von Wasser wird eine Vielzahl von Keimen für die Frontausbreitung geschaffen und dadurch die Wasserbildung insgesamt beschleunigt [72]. Oberhalb der Desorptionstemperatur von Wasser ist kein  $\text{H}_2\text{O}$  auf der Platinfläche vorhanden, und der autokatalytische Reaktionsmechanismus (II,III) bricht zusammen [17–19]. Die Wasserbildung erfolgt dann ausschließlich nach den Reaktionen (I) und (II). Da die langsame Reaktion (I) dabei geschwindigkeitsbestimmend ist, kommt es zu einer deutlichen Herabsetzung der Wasserbildungsrate.

Dennoch wäre es denkbar, daß die Wasserstoffoxidation nach einem anderen Reaktionsschema abläuft, das aber auch zur Ausbildung von OH-Fronten führt. Wegen der hohen Dich-

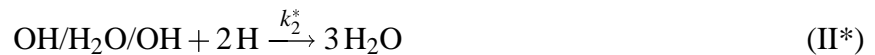
te der  $\text{H}_2\text{O}$ -Struktur von  $\approx 2/3$  (verglichen mit  $1/4$  für die  $(2 \times 2)\text{O}$ -Struktur) nimmt durch die Umwandlung von Sauerstoff zu Wasser die relative Flächenbedeckung von  $\langle \Theta \rangle_{\text{O}} = 1$  auf  $\langle \Theta \rangle_{\text{H}_2\text{O}} = 3/8$  ab. Die Reaktion ist daher mit einer Bildung von unbedeckten Bereichen zwischen den Wasserinseln verbunden. Wenn man nun annimmt, daß Wasserstoff nur auf den unbedeckten Bereichen adsorbieren kann, so würde das ebenfalls zu einer frontartigen Ausbreitung der Grenzfläche  $\text{O}/\text{H}_2\text{O}$  nach einer Art Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus führen. Nach der Nukleation adsorbiert  $\text{H}_2$  auf der freien Fläche zwischen den zu Beginn gebildeten Wasserinseln. An der Grenzfläche zu dem mit Sauerstoff bedeckten Bereich reagieren dann die H-Atome direkt mit Sauerstoff unter Bildung des Zwischenprodukts OH zu Wasser. Durch den geringeren Platzbedarf der Wasserinseln wird dadurch neue freie Fläche geschaffen, auf der wieder Wasserstoff aus der Gasphase adsorbieren kann. Durch die sich ausbreitende Grenzfläche kommt es zu einer frontartigen Ausbreitung der OH-bedeckten Bereiche. Durch TPD-Experimente wurde aber nachgewiesen, daß die  $(2 \times 2)\text{O}$ -Phase Wasserstoff aufnehmen kann. Dafür wurde die vollständig mit der  $(2 \times 2)\text{O}$ -Struktur bedeckte Pt-Fläche bei  $T = 100\text{ K}$  mit Wasserstoff gesättigt. Begleitende LEED-Messungen zeigten nach dem Dosieren von  $200\text{ L H}_2$  durch ein  $(2 \times 2)$ -Beugungsbild, daß bei  $100\text{ K}$  noch keine Reaktion stattfand. Anschließend wurde ein TPD-Spektrum aufgenommen. Es zeigt sich, daß bei  $T \approx 170\text{ K}$  Wasser von der Fläche desorbiert, daher muß die  $(2 \times 2)\text{O}$ -Phase bei  $100\text{ K}$  Wasserstoff aufgenommen haben. Während des Heizens reagierte dann der Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu Wasser. Durch Auswertung der Flächen im Spektrum im Vergleich mit einem TDS-Spektrum von H auf blankem Pt wurde festgestellt, daß die Wasserbedeckung dabei  $1/4$  der Bedeckung einer gesättigten Wasserstoffstruktur auf unbedecktem Pt(111) beträgt. Daher kann Wasserstoff leere Plätze zwischen den O-Atomen der vollen Sauerstoffstruktur besetzen. Auch Verheij [104] et al. bewiesen durch Molekularstrahlexperimente, daß Wasserstoff auf der  $(2 \times 2)\text{O}$ -Struktur adsorbieren kann, wobei der Anfangs-Haftkoeffizient sogar noch etwas größer ist als für die Adsorption auf der freien Pt(111)-Fläche. Da die  $(2 \times 2)\text{O}$ -Struktur eine offene Struktur mit relativ viel Platz zwischen den einzelnen Sauerstoffatomen ist, sind diese Ergebnisse verständlich. Auch sollten die dissoziierten H-Atome in die offene Sauerstoffstruktur diffundieren können, da der Wasserstoff auch bei tiefen Temperaturen sehr mobil ist und sich keine Konzentrationsgradienten aufbauen können. Es ist daher unwahrscheinlich, daß ein Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus, der auf einer räumlichen Trennung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff beruht, für die Fronten verantwortlich ist. Ein solcher Mechanismus würde darüber hinaus voraussetzen, daß es an der O/H-Grenzfläche zur Reaktion  $\text{O} + \text{H} \longrightarrow \text{OH}$  kommt. OH würde also nach Reaktion (I) gebildet werden. Die atomar aufgelöste Reaktionssequenz (Abb. 3.1) zeigt jedoch eine lokale Dichtezunahme bei der Bildung der OH-Phase (Kapitel 3.2.3 auf S. 37), ein klarer Beleg für die Bildung von OH nach Reaktion

(III) durch eindiffundierte H<sub>2</sub>O-Moleküle. Daß OH nicht durch Reaktion (I) gebildet wird, folgt auch aus der hohen Aktivierungsenergie für diesen Schritt, die aus DFT-Rechnungen (siehe unten) erhalten wurde.

Das Reaktionsschema (II,III) ist grundsätzlich in Übereinstimmung mit theoretischen Untersuchungen von Michaelides und Hu [83, 99]. Durch DFT-Rechnungen fanden die Autoren eine niedrige Aktivierungsenergie der Reaktionen (II) und (III) und eine hohe Aktivierungsenergie von Reaktion (I) ( $\approx 1$  eV). Dies ist in Übereinstimmung mit dem Modell, denn die Schritte (II) und (III) können auch bei niedrigen Temperaturen ablaufen, die Reaktion (I) dagegen ist bei tiefen Temperaturen vernachlässigbar. Andererseits sagen die Autoren für Reaktion (III) eine endotherme Reaktion voraus, da die Bindungsenergie eines Wasserstoffatoms zu einem Pt-Atom der Oberfläche niedriger ist als die Bindungsenergie eines Wasserstoffatoms zu einem Sauerstoffatom. Die Autoren folgern, daß von den zwei durch Reaktion (III) gebildeten Wassermolekülen nur ein Wassermolekül mit O zu OH weiterreagiert und das zweite Wassermolekül in die geordnete OH-Phase eingebaut wird. Dies bedeutet, daß die mit dem STM beobachtete  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur nicht nur OH-Moleküle und H-Atome enthält, sondern vielmehr aus einer geordneten OH/H<sub>2</sub>O-Mischung besteht, die pro Elementarzelle ein OH- und ein H<sub>2</sub>O-Molekül enthält. Zusätzlich wird eine reine  $(1 \times 1)$ OH-Phase gebildet, deren Existenz bereits in STM-Experimenten nachgewiesen wurde [19]. Damit wird die Reaktion (III) durch die Reaktionsgleichung



formuliert. Bezeichnet man das Reaktionsprodukt von (III\*) mit OH/H<sub>2</sub>O/OH, so ergibt sich folgendes alternatives Reaktionsschema für die Wasserstoffoxidation



Wie in der ursprünglichen Reaktion (III) besteht auch die Reaktion (III\*) vermutlich aus zwei Schritten, wobei durch die langsamere Reaktion (III\*,a) die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt wird und der Einbau des zweiten Wassermoleküls in Reaktion (III\*,b) eine schnelle nachfolgende Reaktion ist, die die Stöchiometrie einstellt. Allerdings stellen Michaelides und Hu fest, daß ein synchroner Mechanismus für Reaktion (III\*) energetisch günstiger ist. Dies

stellt aber eine trimolekulare Reaktion dar, die sehr unwahrscheinlich ist. Daher wird diese Möglichkeit nicht berücksichtigt. Gegen eine Reaktion von Wasser mit Sauerstoff nach (III\*) spricht allerdings ein schwerwiegender experimenteller Befund. So zeigen HREEL-Spektren, die nach der Dosierung von H<sub>2</sub>O auf Pt-(2×2)O aufgenommen wurden, keine Schermoden des H<sub>2</sub>O-Moleküls [19], was gegen die Existenz einer OH/H<sub>2</sub>O-Mischphase spricht. Michaelides und Hu schlagen vor, daß durch die Geometrie der OH/H<sub>2</sub>O-Phase die Schermode des Wassermoleküls nicht sichtbar ist. Liegt das Wassermolekül nämlich flach auf der Oberfläche, kann die Schermode nicht angeregt werden und ist daher in den Spektren nicht sichtbar.

Es ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht möglich, zuverlässig zu entscheiden, ob die Wasserstoffoxidation nach dem Reaktionsschema (II,III) oder nach dem Schema (II\*,III\*b) abläuft. Wie in Anhang C gezeigt, führen jedoch beide Schemata zu identischen Differentialgleichungen für die Kinetik. Da der Reaktionsmechanismus (II,III) einfacher zu überschauen ist und experimentelle Befunde gegen das Schema (II\*,III\*b) sprechen, wurde in dieser Arbeit der Mechanismus (II,III) zugrunde gelegt.

### 3.6.2 Qualitativer Vergleich: Experiment – RD-Modell

In diesem Kapitel wird zusammenfassend gezeigt, daß durch das Reaktions-Diffusions-System (3.23–3.25) auf der Basis der Reaktionen (II,III) qualitativ alle experimentellen Beobachtungen der Wasserstoffoxidation bei tiefen Temperaturen erklärt werden. Am wichtigsten ist hierbei, daß das RD-System die Ausbildung von OH-Reaktionsfronten durch die Ausbreitung eines instabilen Zustands (die mit Sauerstoff bedeckte Fläche) in einen stabilen Zustand (die mit Wasser bedeckte Fläche) reproduziert. Dies ist besonders gut im Vergleich der OH-Front des in Abbildung 3.6 dargestellten Experiments mit der zweidimensionalen Darstellung der OH-Konzentration der Simulationen in Abbildung 3.12g–i zu erkennen.

Für die Simulationen wurde ein Wasserkeim als Anfangsbedingung gesetzt, von dem aus sich die Reaktionsfront entwickelt. Im Experiment kann ein solcher Wasserkeim durch die sehr langsame Reaktion (I) durch die direkte Umwandlung von Wasserstoff und Sauerstoff zu OH gefolgt von Reaktion (II), der Umwandlung dieses OH zu Wasser, erfolgen. Eine andere Möglichkeit der Wasserbildung zu Beginn ist die Adsorption aus dem Restgas, das immer auch Wasser enthält. Im Experiment wurden keine eindeutigen Anzeichen für eine heterogene Keimbildung, wie etwa die bevorzugte Frontausbildung an Defekten, gefunden. In Abbildung 3.6 wirkt die kreisförmige monoatomare Stufe in der unteren Bildhälfte als Startzentrum der Reaktionsfront, dagegen schließt die kreisförmige Reaktionsfront in Abb. 3.8c keinen Defekt ein. In den Simulationen führt jeder Wasserkeim unabhängig von seiner Größe zur Ausbildung einer Reaktionsfront, die sich von dem Keim aus kreisförmig ausbreitet. Im

Reaktions-Diffusions-System (3.23–3.25) existiert kein rücktreibendes Moment, wie zum Beispiel die Dissoziation von reinem Wasser, so daß ein einmal gebildeter Keim sich nicht wieder auflösen kann. Dies ist ein wichtiger Unterschied zur klassischen homogenen Keimbildung, in der der „kritische Keimradius“ eine wichtige Rolle spielt [101]. Keime, deren Radius größer als der kritische Keimradius ist, wachsen; Keime mit kleinerem Radius lösen sich wieder auf.

In den Abbildungen 3.6 und 3.8 erkennt man vor der Reaktionsfront in dem mit Sauerstoff bedeckten Bereich kleine, helle Strukturen. Diese hellen Strukturen sind wahrscheinlich OH-Inseln. Die Entstehung dieser OH-Inseln kann entweder durch Reaktion (I) oder durch Wasseradsorption aus dem Restgas erfolgen. Den numerischen Simulationen zufolge sollte jede dieser OH-Inseln als Keim für eine Frontausbreitung wirken. An jeder Inseln müßte sich also eine Reaktionsfront entwickeln, deren zeitliche Entwicklung mit dem STM verfolgt werden könnte. Dies ist jedoch nicht der Fall, in dem in Abb. 3.6 gezeigten Experiment kommt es nur zur Ausbildung einer einzigen dominierenden Reaktionsfront, in Abb. 3.8 wachsen nur die kreisförmige Reaktionsfront rechts und die Reaktionsfront links. In Simulationen war es nicht möglich, durch das Setzen zweier Wasserkeime mit stark unterschiedlicher Wasserkonzentration zu erreichen, daß es zur Ausbildung nur einer dominierenden Reaktionsfront kommt, die über den kleineren Keim hinwegläuft, bevor es auch dort zum Start einer Front kommt. Der Unterschied in der Zeitenwicklung beider Keime ist dafür nicht groß genug, es kommt immer zur Ausbildung zweier Reaktionsfronten. Daher muß es im Experiment einen Mechanismus geben, der dazu führt, daß ein Keim nicht weiter wachsen kann. Es liegt nahe, Wechselwirkungen der diffundierenden Wassermoleküle dafür verantwortlich zu machen, die zu einer Clusterbildung führen. Wassermoleküle am Rand eines solchen Clusters können sich dann von diesem nur schwer lösen. Bereits an dieser Stelle zeigen sich also erste Hinweise, daß der Einfluß von Wechselwirkungen nicht vernachlässigt werden kann.

In der in Abb. 3.13a gezeigten Simulation ist die Konzentration an Sauerstoff in Form von OH in der Reaktionsfront größer als die Sauerstoffkonzentration vor und die Wasserkonzentration hinter der Reaktionsfront. Dieses über die Platinoberfläche wandernde Maximum der Sauerstoff-Spezies erklärt auch die lokale Dichtezunahme bei STM-Experimenten auf atomarer Skala (Abb. 3.1). Dort kommt es lokal zu einer Erhöhung der Konzentration von Sauerstoffhaltigen Spezies (O, OH, H<sub>2</sub>O). Die Menge des in der Front gespeicherten Sauerstoffs ist allerdings von  $\kappa$  abhängig, große Werte für  $\kappa$  führen zu einem kleinen OH-Maximum (Abb. 3.13). Vergleicht man die OH-Front auf den STM-Bildern mit den Frontprofilen in Abbildung 3.13, so schätzt man aus dem OH-Maximum für  $\kappa$  einen Wert kleiner als  $\kappa < 10^{-2}$  ab. Mit den in Kapitel 3.4 bestimmten Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich für  $T = 133$  K ein Wert von  $\kappa = k_2/k_3 = 4,3 \times 10^{-4} \text{ ML}^{-1} \text{ s}^{-1} / 0,21 \text{ ML}^{-1} \text{ s}^{-1} = 2 \times 10^{-3}$ , was gut mit dieser Abschätzung aus den Simulationen übereinstimmt. Die in den Simulationen beobachtete Asymmetrie des

OH-Konzentrationsprofils konnte experimentell nicht beobachtet werden, da aus den STM-Bildern auf größerer Skala keine direkten Rückschlüsse über die lokale OH-Konzentration möglich sind.

### 3.6.3 Grenzen des RD-Systems und Ausblick für die Modellierung

Wie in Kapitel 3.5 diskutiert, ist es nicht möglich, gleichzeitig sowohl die Frontgeschwindigkeit als auch die Frontbreite innerhalb eines vertretbaren Fehlers vorherzusagen. Nachdem das Versagen des RD-Modells nicht durch falsche Parametersätze verursacht wird, muß davon ausgegangen werden, daß das Modell selbst nicht geeignet ist, die Verhältnisse vollständig quantitativ zu beschreiben. Wie in Kapitel 1 beschrieben, geht der RD-Ansatz von einer „mean-field“-Beschreibung aus. Implizit bedeutet dies eine stochastische Besetzung aller Adsorptionsplätze durch die chemischen Spezies. Die STM-Beobachtungen zeigen jedoch Effekte, die im Widerspruch dazu stehen. Wie in Kapitel 3.1 und 3.2 gezeigt, bilden die Wassermoleküle Inseln. Für die Inselbildung müssen starke attraktive Wechselwirkungen mit anderen Wassermolekülen verantwortlich gemacht werden, die durch Wasserstoff-Brückenbindungen vermittelt werden. Wasserstoff-Brückenbindungen wirken auch in der OH-Struktur [19]. Speziell die Diffusion von Wasser wird daher sicher von den attraktiven Wechselwirkungen mit den OH- oder Wassermolekülen in der unmittelbaren Umgebung gehemmt.

Es erscheint auch für eine erste Verbesserung des Modells wenig sinnvoll, diese die Diffusion hemmenden Kräfte in Form eines „effektiven Diffusionskoeffizienten“ zu berücksichtigen. Es wurde bereits diskutiert, daß der Diffusionskoeffizient von Wasser für die sauerstoffbedeckte Fläche kleiner ist als der für die blanke Platinfläche. Mit den Werten  $E_D = 0,21$  eV für die Aktivierungsenergie der Diffusion auf der mit Sauerstoff bedeckten Fläche (Kap. 3.4.3) und  $E_D = 0,13$  eV für die blanke Platin-Fläche [99] ergibt sich für den Temperaturbereich  $T = 108 \dots 134$  K ein Verhältnis beider Diffusionskonstanten von  $3 \times 10^{-7}$  bis  $5 \times 10^{-6}$ . Daher werden die Wassermoleküle nach dem Durchdringen der Reaktionsfront in den sauerstoffbedeckten Flächen beträchtlich abgebremst. In Studien zur Frontausbreitung in RD-Systemen wurde gezeigt, daß ein solcher zustandsabhängiger Diffusionskoeffizient die Art der Frontausbreitung abändern kann [105–107]. So kann z. B. ein Übergang von „gezogenen“ zu „geschobenen“ Fronten induziert werden, was einen großen Einfluß auf die Frontgeschwindigkeit und auf das Frontprofil hat. Der Begriff „gezogene“ Fronten bedeutet, daß die Fronten durch die Ausbreitung von linearen Störungen um den instabilen Zustand „mitgezogen“ werden [107]. Nur für diesen Fall liefert der leading-edge-approach die minimale Frontgeschwindigkeit. Mit „geschobenen“ Fronten bezeichnet man Fronten, deren Geschwindigkeit durch nichtlineare Prozesse in der Reaktionsfront selbst bestimmt ist [107]. Ein weiterer Effekt, der nicht durch

einen RD-Ansatz mit Diffusion nach dem Fickschen Gesetz beschrieben werden kann, ist ein zweiter Transportweg für das Wasser durch die OH-Front. Ein Wassermolekül, das entweder zu einer OH-Insel zugefügt wird oder selbst in dieser OH-Insel gebildet wird, kann vermutlich leicht ein Wasserstoffatom an das OH abgeben. Dieser schnelle Prozeß sollte an der Stelle innerhalb der Front eine große Rolle spielen, an der die lokale Bedeckung von OH und H<sub>2</sub>O groß ist und Platzblockaden dominierend werden. Schließlich kann für den mesoskopischen Bereich angenommen werden, daß Fluktuationen, die ebenfalls in einer RD-Beschreibung nicht berücksichtigt werden können, nicht vernachlässigbar sind. Zum Beispiel führen Fluktuationen bei Fronten, die zwei stabile Fixpunkte verbinden, zu Abweichungen der Vorhersage für die Frontgeschwindigkeit [108]. Speziell für das Fisher-Modell wurde nachgewiesen, daß Fluktuationen zu einer um 25 % größeren Frontgeschwindigkeit führen [109].

Eine vollständige Berücksichtigung der oben genannten Effekte kann nur durch ein Gittergasmodell erfolgen, wobei die Kinetik durch Monte-Carlo-Algorithmen beschrieben wird. Die stochastischen Prozesse für die Reaktion und Diffusion werden dabei durch die sogenannte mikroskopische Mastergleichung beschrieben. Da die Reichweiten der Wechselwirkungen von der Größenordnung einiger Gitterkonstanten ( $10^{-9}$  m) sind, die Diffusionslänge<sup>14</sup> eines einzelnen Wassermoleküls auf der blanken Platin-Fläche wahrscheinlich jedoch in der Größenordnung einiger Mikrometer ( $10^{-6}$  m) liegt, muß die Systemgröße entsprechend groß sein. Da dies zu einem exponentiellen Anstieg des Rechenaufwands führt, ist eine solche Vorgehensweise zur Zeit aber praktisch noch nicht möglich.

Eine weitere Möglichkeit, die oben genannten Effekte miteinzubeziehen, besteht darin, die mikroskopische Mastergleichung<sup>15</sup> durch „coarse-graining“ anzuwenden [11, 110–113]. Dabei wird die mikroskopische Dynamik lokal gemittelt und eine Mastergleichung für die gemittelte Bedeckung angewendet. Obwohl die Dynamik von Spezies mit einer stetigen, gemittelten Bedeckung beschrieben wird, gelingt es, die internen Fluktuationen des Systems auf der mikroskopischen Ebene durch ein System von stochastischen partiellen Differentialgleichungen in der makroskopischen Beschreibung zu berücksichtigen. Da dieses Modell durch Mittelung auf mesoskopischer Ebene ein System beschreibt, wobei die mikroskopischen Eigenschaften miteinbezogen werden, heißt diese Vorgehensweise mesoskopische Modellierung [11, 113]. Die Mittelung der mikroskopischen Dynamik, die bisher in Mittelungsboxen gleicher Größe erfolgte, könnte für eine Beschreibung der Wasserstoffoxidation auf Pt(111) dabei noch varia-

---

<sup>14</sup>Die Diffusionslänge ist der mittlere Abstand, den ein Teilchen durch Diffusion zurücklegen kann, bevor es reagiert hat.

<sup>15</sup>Eine Mastergleichung ist eine Differentialgleichung für die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Gesamtzustandes eines Systems. Das Gesamtsystem besteht dabei aus einer Menge von Untersystemen, die jeweils ihren Zustand wechseln können. Die Übergangswahrscheinlichkeit der Einzelprozesse, die Markov-Prozesse sein müssen (d. h., die Übergangswahrscheinlichkeiten darf nicht von Zuständen zu früheren Zeitpunkten abhängen), wird dabei stochastisch beschrieben.



bel erfolgen. So könnte man für Bereiche in der Reaktionsfront eine feinere Maschenweite als für Bereiche außerhalb vorsehen. Eine solche dynamische Mittelung wurde bereits erfolgreich für die elastizitätstheoretische Beschreibung von Versetzungen in Kristallen angewendet [114].

