

# Numerische Simulation der Musterbildung in der heterogenen Katalyse auf der Rh(110)-Oberfläche

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades  
Doktorin der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.  
genehmigte Dissertation

von  
Dipl.-Math. Monika Hinz  
geboren am 06.01.1969 in Celle

2003

Referent: Prof. Dr. R. Imbihl

Korreferentin: Prof. Dr. K. Krischer

Tag der Promotion: 29. Oktober 2003

Ordnung um der Ordnung willen  
beschneidet den Menschen seiner wesentlichen Kraft,  
der nämlich, die Welt und sich selbst umzuformen.  
Das Leben schafft Ordnung,  
aber die Ordnung bringt kein Leben hervor.

Antoine de Saint-Exupéry



# Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Musterbildungsprozesse auf Katalysatoroberflächen unter Hochvakuumbedingungen durch numerische Simulationen reproduziert. Hierzu wurden realistische mathematische Modelle für die NO-Reduktion mit Wasserstoff und für die Wasserbildung aus Sauerstoff und Wasserstoff in Anwesenheit von Kalium auf einer Rh(110)-Oberfläche entwickelt. Ausgangspunkt war ein bereits für das bistabile System Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> vorhandenes Reaktions-Diffusions-Modell.

Musterbildungsphänomene des Systems Rh(110)/NO + H<sub>2</sub> sind im bistabilen Bereich Frontausbreitung mit parameterabhängiger Änderung der Anisotropievorzugsrichtung und doppelte Metastabilität; im anregbaren Bereich die Ausbreitung von Zielscheibenmustern mit parameterabhängigem Übergang von elliptischer zu rechteckiger Geometrie. Außerdem beobachtet man Ratenoszillationen und sich ausbreitende Wellenfragmente. Wesentliches mechanistisches Element des Anregungsmechanismus ist die repulsive Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Stickstoff.

Im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> kommt es transient zur Ausbreitung von Reaktionsfronten, die verbunden ist mit Kaliummassetransport und einer Kaliumanreicherung im Frontbereich. Durch Inhibierung der dissoziativen Wasserstoffadsorption durch das Kalium verlangsamt sich die Frontausbreitung und es bilden sich schließlich Kalium-Sauerstoff-Koadsorbatinseln in makroskopischer Größenordnung.

Schlüsselfaktoren für dieses Verhalten sind Unterschiede in der Adsorptionsenergie und in der Diffusionsgeschwindigkeit des Kaliums auf den Oberflächenanteilen mit hohem bzw. niedrigem Sauerstoffbedeckungsgrad.

Unter reduzierenden Bedingungen erhält man zeitlich konstante, räumlich periodische Muster wesentlich kleinerer Größenordnung. Die Zuordnung der Reaktanden des Systems in ein klassisches Aktivator-Inhibitor-Modell mit schneller Inhibitordiffusion lässt einen Turing-Mechanismus plausibel erscheinen.

**Schlüsselwörter:** numerische Simulation, Musterbildung, heterogene Katalyse, Rh, chemische Wellen, Turing-Strukturen



# Abstract

Numerical simulations of pattern formation processes on a catalytic surface under high vacuum conditions have been carried out in this work. Realistic mathematical models have been developed for the reduction of NO with hydrogen as well as for the water formation from hydrogen and oxygen in the presence of potassium on a Rh(110) surface. As basis an already existing reaction diffusion model for the bistable system Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> was used.

The system Rh(110)/NO + H<sub>2</sub> shows in the bistable region moving fronts with a parameter dependent change of the main direction of anisotropy and double metastability. In the excitable range moving target patterns with a parameter dependent change of geometry from elliptical to sharp corners are detectable. Further more moving wave fragments and rate oscillations can be observed.

The excitation mechanism is based mainly on repulsive forces between oxygen and nitrogen.

The system Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> shows a transient front movement together with a mass transport of potassium as well as an enrichment of potassium in the front region. Due to an inhibition of dissociative hydrogen adsorption caused by the presence of potassium the front movement slows down and finally, a stationary pattern of macroscopic size, consisting of oxygen potassium coadsorbate islands, results.

The key factors for this behaviour are the differences in the bonding strength and in the diffusion velocity of potassium in the areas of high and low oxygen coverage. Under reducing conditions temporary constant but spacial periodic stationary patterns with considerably lower dimensions result. The correlation of the system reactands to a classical activator inhibitor model with rapid inhibitor diffusion could be possibly attributed to a Turing mechanism.

**Keywords:** numerical simulation, pattern formation, heterogeneous catalysis, Rh, chemical waves, Turing structures



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>I</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	9
2.2	Die Rh(110)-Oberfläche . . . . .	10
2.3	Methoden zur Oberflächenanalytik . . . . .	10
2.3.1	Photoelektronenemissionsmikroskop . . . . .	12
2.3.2	Rasterphotoelektronenmikroskop . . . . .	13
2.3.3	Thermodesorptionsspektroskopie . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>15</b>
3.1	Grundlagen der nichtlinearen Dynamik . . . . .	15
3.2	Reaktions-Diffusions-Systeme . . . . .	19
3.3	Musterbildung in bistabilen, anregbaren und oszillatorischen Medien .	21
3.4	Turingstrukturen . . . . .	26
3.5	Bifurkationsanalyse und numerische Integration von Differentialgleichungen . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Modell für die Musterbildung in der Reaktion <math>O_2 + H_2</math> auf Rh(110)</b>	<b>31</b>
4.1	Einführung . . . . .	31
4.2	Kinetisches Modell für eine homogene Adsorbatschicht . . . . .	33
4.3	Das räumlich ausgedehnte Modell . . . . .	35

<b>II</b>	<b>Musterbildung im System Rh(110)/NO + H<sub>2</sub></b>	<b>39</b>
<b>5</b>	<b>Modell für die Musterbildung in der Reaktion NO+H<sub>2</sub> auf Rh(110)</b>	<b>41</b>
5.1	Einführung . . . . .	41
5.2	Das mathematische Modell . . . . .	44
5.2.1	Beschreibung der lokalen Kinetik . . . . .	44
5.2.2	Bifurkationsanalyse . . . . .	48
5.2.3	Das räumlich ausgedehnte Modell . . . . .	59
5.3	Räumliche Musterbildung . . . . .	63
5.3.1	Pulsausbreitung . . . . .	66
5.3.2	Reaktionsfronten . . . . .	72
5.3.3	Rechteckige Muster . . . . .	75
5.3.4	Doppelte Metastabilität . . . . .	78
5.3.5	Sich ausbreitende Wellenfragmente . . . . .	81
5.4	Diskussion . . . . .	84
<b>III</b>	<b>Musterbildung im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub></b>	<b>87</b>
<b>6</b>	<b>Modell für die Musterbildung in der Reaktion O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> auf einer mit Kalium vorbedeckten Rh(110)-Oberfläche</b>	<b>89</b>
6.1	Einführung . . . . .	90
6.2	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	91
6.2.1	PEEM-Messungen . . . . .	91
6.2.2	SPEM-Messungen . . . . .	94
6.2.3	Stationäre Muster . . . . .	96
6.2.4	Zusammenfassung . . . . .	98
6.3	Das Modell . . . . .	99
6.3.1	Der Transportmechanismus für das Kalium . . . . .	99
6.3.2	Mathematische Beschreibung der Kaliumdiffusion . . . . .	101
6.3.3	TDS-Ergebnisse . . . . .	102
6.3.4	Anpassung der Diffusionsparameter . . . . .	105
6.3.5	Titrationsexperimente . . . . .	106
6.3.6	Die Modellgleichungen . . . . .	109

6.4	Simulation der Frontausbreitung . . . . .	111
6.4.1	Start-Stop-Experiment . . . . .	111
6.4.2	Verlangsamung der Frontausbreitung . . . . .	114
6.4.3	Frontumkehr . . . . .	116
6.4.4	Temperaturabhängigkeit der Frontprofile . . . . .	119
6.5	Räumlich periodische, stationäre Muster . . . . .	121
6.5.1	Ein Turing-Mechanismus . . . . .	121
6.5.2	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	123
6.5.3	Simulation . . . . .	123
6.6	Diskussion . . . . .	128
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>131</b>
<b>A</b>	<b>Abkürzungen und Symbole</b>	<b>137</b>
<b>B</b>	<b>Bifurkationen</b>	<b>141</b>
<b>C</b>	<b>Herleitung der Modellgleichung für die Kaliumdiffusion</b>	<b>147</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>151</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik nimmt für abgeschlossene Systeme die Entropie niemals ab. Augenfällig steht dem die Existenz der lebenden Natur gegenüber. Der gesamte Evolutionsprozess stellt einen Vorgang dar, in dem eine Zunahme von Komplexität durch die Bildung geordneter Strukturen und Muster, also die lokale Abnahme von Entropie, zu beobachten ist. In gleicher Weise zeigen die unterschiedlichsten biologischen Teilsysteme verschiedenste Selbstorganisationsphänomene und Musterbildungsprozesse. Es seien dabei genannt die zeitliche Oszillation im Räuber-Beute-System als Beispiel aus der Populationsdynamik [1], die Aggregation von Zellen des Schleimpilzes *Dictyostelium discoideum* als entwicklungsphysiologisches Beispiel [2], intrazelluläre Calciumwellen [3] oder allgemein alle Prozesse der Morphogenese [4].

Selbstorganisationsprozesse werden aber nicht nur in lebenden Systemen gefunden. Ein schon klassisches Beispiel der Chemie ist die Belousov-Zhabotinsky-(BZ)-Reaktion [5], welche neben zeitlichen Oszillationen auch raumzeitliche Muster aufweist [6, 7]. Beispiele aus dem Bereich der Physik sind die Lichtemission im Laser und das Phänomen der Konvektionsinstabilität (Bénard-Instabilität) [1].

Bei allen genannten Systemen handelt es sich um offene Systeme, die in ständigem Austausch von Materie und Energie mit ihrer Umgebung stehen. Offene Systeme können spontan Strukturen ausbilden ohne den zweiten Hauptsatz zu verletzen, indem sie Entropie in ihre Umgebung exportieren [8, 9]. I. Prigogine prägte hierfür den Begriff der dissipativen Strukturen [10].

Für die systematische Untersuchung von Strukturbildungsmechanismen eignen sich insbesondere chemische Reaktionen sehr gut, da deren Komplexität wesentlich kleiner ist als die biologischer Systeme. Außerdem stellt praktisch jede Reaktion mit konstantem Zufluss der Edukte und konstantem Abfluss der Produkte ein offenes System dar. Neben der Kontrolle von Zu- und Abfluss sind auch die äußeren Bedingungen, wie z. B. die Temperatur, frei wählbar. Überdies sind für viele chemische Prozesse der Reaktionsmechanismus und die Kinetik gut bekannt.

Raumzeitliche Selbstorganisationsphänomene fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht entstehen aus dem Zusammenspiel einer positiven Rückkopplung mit einem Mechanismus, der den Informationsaustausch zwischen den verschiedenen Bereichen des Systems ermöglicht, d. h. einer räumlichen Kopplung. In typischen mathematischen Modellen werden die Konzentrationsänderungen eines chemischen Systems durch gewöhnliche Differentialgleichungen beschrieben. Für die Behandlung räumlicher Effekte werden über die Reaktionskinetik hinaus noch Transportprozesse wie Diffusion und Wärmeleitung betrachtet. Dies führt zu partiellen Differentialgleichungen, den so genannten Reaktions-Diffusions-Systemen.

Auch die in dieser Arbeit modellierten Musterbildungsprozesse von Reaktionen auf einer katalytisch aktiven Oberfläche unter Ultrahochvakuum-(UHV)-Bedingungen sind Reaktions-Diffusions-Systeme. Die Durchführung der Experimente im UHV ermöglicht es, infolge der geringen Umsatzrate unter isothermen Bedingungen zu arbeiten. Dadurch braucht das Phänomen des Wärmetransportes nicht in Betracht gezogen zu werden. Allerdings kann es auf Oberflächen im UHV zu einer neuen Form räumlicher Kopplung durch Variation des Partialdrucks in der Gasphase kommen. Dieser globale Synchronisationsmechanismus wird als Gasphasenkopplung bezeichnet.

Mit Katalysatoreinkristallen erhält man Zugang zu wohldefinierten Oberflächen, für deren Untersuchung verschiedene Methoden mit unterschiedlichen Informationsgehalten zur Verfügung stehen. Hierbei sei zunächst die Photoelektronenemissionsmikroskopie (photo electron emission microscopy: PEEM) genannt, mit der zeitlich

und räumlich aufgelöst eine *in situ* Abbildung der Änderung der lokalen Austrittsarbeit möglich ist. Die Rasterphotoelektronenmikroskopie (scanning photo electron microscopy: SPEM) ist ein chemisch auflösendes Verfahren, mit dem die Konzentrationsverteilung der einzelnen Spezies dargestellt werden kann. Die Abbildung mit niederenergetischen Elektronen (low energy electron microscopy: LEEM) liefert Informationen zur Oberflächenstruktur und -topographie und die Elektronenbeugung (low energy electron diffraction: LEED) gibt Auskunft über die Symmetrie der Oberfläche und des Adsorbates, was die Bestimmung von Strukturmodellen ermöglicht.

Oberflächen besitzen eine Reihe interessanter Eigenschaften, die in anderen chemischen Systemen - wie z. B. in der Flüssigphase - nicht zu finden sind. Bereits im adsorbatfreien Zustand findet man auf vielen Oberflächen eine anisotrope Anordnung der Atome der obersten Schicht. Befinden sich Adsorbate auf der Oberfläche, so kann dies zu einer Vielzahl an Rekonstruktionen der Oberfläche führen. Infolge der unterschiedlichen Bindungsstärken der einzelnen Adsorbate ergeben sich Diffusionskonstanten, die von Spezies zu Spezies um mehrere Größenordnungen variieren können. Außerdem tragen energetische Wechselwirkungen der Adsorbate untereinander dazu bei, dass in der Musterbildung auf katalytischen Oberflächen eine große Bandbreite an Phänomenen zu beobachten ist [11, 12, 13].

Ähnlich wie die BZ-Reaktion ein klassisches Beispiel für Musterbildung in chemischen Systemen ist, bildet die CO-Oxidation an Platin das Paradebeispiel der Musterbildung auf Oberflächen. 1970 waren bei der CO-Oxidation an Platindrähten Ratenoszillationen entdeckt worden [14]. Es wurden viele Mechanismen zur Erklärung dieser Beobachtung vorgeschlagen. *In situ* Experimente an Einkristalloberflächen führten schließlich zur Verifizierung eines der Mechanismen. Die kinetischen Oszillationen an Pt(100) und Pt(110) sind verknüpft mit einem adsorbatinduzierten Phasenübergang des Substrats, durch den die katalytischen Eigenschaften der Oberfläche verändert werden. Man spricht von einem so genannten Phasenübergangsmodell [11, 15, 16, 17, 18]. Weitere ausführlich untersuchte Systeme sind die NO-Reduktion an Pt [19] und Rh [20, 21] sowie die Reaktion  $\text{NO} + \text{CO}$  an Pt [22].

Strukturen, die mittlerweile in vielen Systemen beobachtet wurden, sind die Ausbreitung von Reaktionsfronten, Pulsen und Spiralwellen, aber auch stehende Wellen

oder komplexere Formen einschließlich chemische Turbulenzen.

In katalytischen Reaktionen wurden neben regelmäßigen auch aperiodische oder irreguläre Oszillationen beobachtet. Jedoch nur in wenigen Fällen konnte deterministisches Chaos nachgewiesen werden, zumal die Unterscheidung zwischen niederdimensionaler chaotischer Dynamik und experimentellen Unregelmäßigkeiten oder Rauschen schwierig ist [23, 24, 25, 26].

Es ist offensichtlich, dass die Randbedingungen eines Systems einen Einfluss auf die Musterbildung haben, weshalb die raumzeitliche Musterbildung durch den Gebrauch von mikrostrukturierten Oberflächen zu kontrollieren sein sollte. Hierbei sind neue Effekte zu beobachten, die im homogenen Medium nicht vorhanden sind.

Ein umfassender Überblick über die Musterbildung in der heterogenen Katalyse findet sich in [27].

Die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Reaktionen sind zum einen die NO-Reduktion mit Wasserstoff und zum anderen die Wasserbildung aus Sauerstoff und Wasserstoff in Anwesenheit von koadsorbiertem Kalium auf der Rh(110)-Oberfläche.

Die katalytische NO-Reduktion ist, neben der bereits erwähnten CO-Oxidation, die zweite wichtige Reaktion des Drei-Wege-Autoabgaskatalysators [28]. Auch für diese Reaktion gibt es sowohl im Hoch- als auch im Niederdruckbereich eine Reihe von Untersuchungen auf Einkristallen [29]. Die erste Beobachtung von Oszillationen in der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion wurden 1992 mit einem Feld-Elektronen-Mikroskop auf Feldelektroden gemacht [30, 31, 32].

Die ersten Untersuchungen zur Musterbildung wurden mittels PEEM auf einer Rh(110)-Oberfläche vorgenommen [33]. Diese Fläche ist von besonderem Interesse, da sie eine Vielzahl von adsorbatinduzierten Rekonstruktionen mit Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff bildet. Dies führt zu neuartigen Typen der Musterbildung. So zeigt die anregbare Reaktion  $\text{NO} + \text{H}_2$  auf Rh(110) neben typischen Mustern wie Frontausbreitung, Zielscheibenmustern und Spiralwellen die Ausbreitung von Wellenfragmenten und einen Parameterbereich mit rechteckig geformten Mustern [20]. Eine theoretische Erklärung dieser Effekte lieferte ein Standard-Modell der Musterbildung in dem eine zustandsabhängige Anisotropie berücksichtigt wurde [21]. Hierbei existieren abhängig von der Adsorbatbedeckung innerhalb eines Pulses

verschiedene adsorbatinduzierte Überstrukturen mit unterschiedlicher Diffusionsanisotropie.

Untersuchungen mittels SPEM lieferten die Kenntnis der Adsorbatverteilung innerhalb der Pulse. Mittels LEEM-Untersuchungen konnte die Verteilung der geordneten Überstrukturen im Puls bestimmt werden. Außerdem konnten die Muster über die Beugungsreflexe der einzelnen Überstrukturen abgebildet werden [34].

Ein auf den unterschiedlichen chemischen Reaktivitäten der einzelnen Überstrukturen und auf der Repulsion von Stickstoff und Sauerstoff basierender Anregungszyklus wurde für die Musterbildung dieses Systems vorgeschlagen [35]. Eine mathematische Modellierung dieses Systems fehlte jedoch bislang.

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass ein recht einfacher Anregungsmechanismus, der auf der repulsiven Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Stickstoff beruht sowie nichtfickscher Diffusion, die große Bandbreite an Musterbildungsphänomenen des Systems Rh(110)/NO + H<sub>2</sub> reproduziert und mechanistisch erklärt.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss von koadsorbiertem Kalium auf die Reaktion O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> an der Rh(110)-Oberfläche betrachtet.

Alkalimetalle sind bekannt als Promotoren in der heterogenen Katalyse. Sie finden Anwendung in industriellen chemischen Prozessen, wie der Ammoniak-Synthese mittels des Haber-Bosch-Verfahrens oder bei der Benzin-Produktion mittels Fischer-Tropsch-Synthese. Ohne selber katalytische Aktivität zu entwickeln, verstärken sie den katalytischen Effekt des Substratmetalls.

Eine Reihe von Arbeiten beschäftigt sich mit den elektronischen Eigenschaften von adsorbierten Alkalimetallen und dem Mechanismus des Promotionseffektes [36, 37, 38].

Bisher wurde davon ausgegangen, dass es sich um einen lokalen Effekt handelt mit der impliziten Annahme, dass das entsprechende Alkalimetall auf dem Katalysator homogen verteilt vorliegt.

Studien mit SPEM, PEEM und LEEM zeigen, dass abhängig von den Reaktionsbedingungen räumliche und zeitliche Variationen der Verteilung des Kaliums im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> stattfinden [39].

Je nach Anfangsbedingungen beobachtet man in diesem System die Ausbildung unregelmäßiger stationärer Konzentrationsmuster makroskopischer Größenordnung

oder periodischer stationärer Konzentrationsmuster in der Größenordnung im Bereich von unter  $100 \mu\text{m}$ . Zur Interpretation dieser experimentellen Beobachtungen gibt es prinzipiell mehrere Ansatzpunkte. Einer davon ist der so genannte Turing-Mechanismus, in dem einem klassischen Aktivator-Inhibitor-Modell eine schnelle Inhibitor-Diffusion hinzugefügt wird. Aber auch verschiedene Prozesse der Phasenseparation können die Bildung stationärer Konzentrationsmuster erklären.

Während das Musterbildungsverhalten des unpromotierten Systems gut verstanden und durch ein realistisches Modell reproduziert ist [40], führt die Anwesenheit von Kalium zu den oben beschriebenen Musterbildungsphänomenen, deren mathematische Modellierung den zweiten Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bildet.

Die Arbeit ist in drei Abschnitte gegliedert. Im ersten Teil werden experimentelle und theoretische Grundlagen, die für das Verständnis der Arbeit wesentlich sind, kurz zusammengefasst. Außerdem wird ein Modell für die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff auf der Rh(110)-Oberfläche eingeführt, das als Grundlage für die Modellierung der Systeme Rh(110)/NO + H<sub>2</sub> und Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> dient. Im zweiten Teil wird das für das System Rh(110)/NO + H<sub>2</sub> und im dritten Teil das für das System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> entwickelte Modell vorgestellt.

**Teil I**

**Grundlagen**



# Kapitel 2

## Experimentelle Grundlagen

### 2.1 Experimenteller Aufbau

Im Folgenden soll der Versuchsaufbau erläutert werden (siehe Abbildung 2.1), mit dem die experimentellen Ergebnisse erhalten wurden, welche als Grundlage für die numerischen Simulationen dieser Arbeit dienen.

Die in Kapitel 5 vorgestellten experimentellen Ergebnisse stammen von A. Schaak [34]. Die in Kapitel 6 vorgestellten experimentellen Ergebnisse stammen von H. Marbach [39].

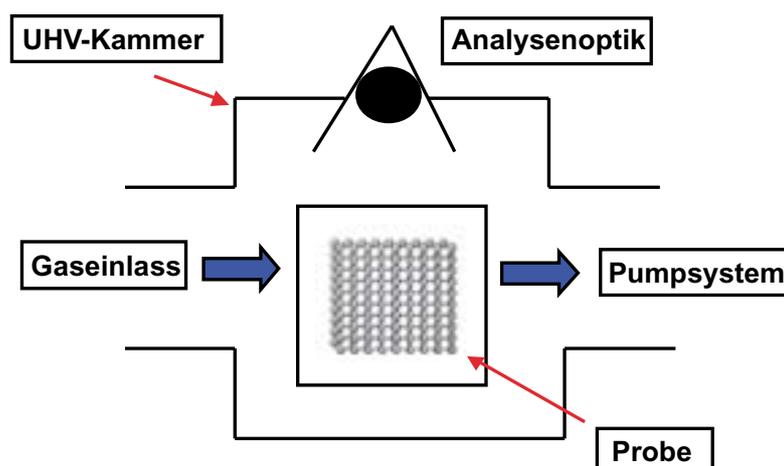


Abbildung 2.1: Schematischer Versuchsaufbau

Alle Experimente wurden in Standard-Ultrahochvakuum-(UHV)-Kammern durchgeführt. Die Vakuumerzeugung erfolgte mit einem Pumpsystem aus Turbo-, Ionengetter- und Titansublimationspumpen. In der Experimentierkammer wurde der Basisdruck bei  $10^{-10}$  mbar gehalten, die Partialdrücke der Reaktionsgase lagen zwischen  $10^{-8}$  mbar und  $10^{-6}$  mbar. Die Reaktionstemperatur wurde zwischen ca. 450 K und 700 K variiert. Der Gaseinlass erfolgte durch ein separates Gaseinlasssystem über Leakventile. Die Vakuum-Kammer wurde als Durchflussreaktor betrieben, wobei die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen zwischen zwei Stößen größer ist als der Kammerdurchmesser. Es entsteht somit kein Druckgradient. Die Umsatzrate ist so gering, dass von isothermen Bedingungen ausgegangen werden kann.

## 2.2 Die Rh(110)-Oberfläche

Das Bravaisgitter des kristallinen Rhodiums ist kubisch-flächenzentriert (fcc: face centered cubic). Abbildung 2.2 a) zeigt, wie die (110)-Fläche in der Elementarzelle des Kristalls liegt. Charakteristisch für diese Oberfläche sind grabenartige Strukturen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung (siehe Abbildung 2.2 b)). Auf dieser anisotropen Oberfläche beobachtet man zahlreiche Rekonstruktionen, d.h. die Rhodiumatome der obersten Schichten ordnen sich räumlich neu an. Daraus ergibt sich eine Minimierung der Oberflächenenergie, so dass der resultierende Energiegewinn die zur Umordnung aufzuwendende Energie überkompensiert. Abhängig von der Adsorbatbedeckung ist auf der Rh(110)-Oberfläche eine Abfolge von so genannten „missing row“-Rekonstruktionen (siehe Abbildung 2.2 b)) [41] zu beobachten. Hierbei werden dichtgepackte Reihen von Rhodiumatomen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung entfernt. Wenn man jede n-te der dichtgepackten  $[1\bar{1}0]$ -Reihen entfernt, erhält man als typische Abfolge für  $n = 4$  eine  $(1 \times 4)$ - , für  $n = 3$  eine  $(3 \times 1)$ - , für  $n = 2$  eine  $(1 \times 2)$ -Rekonstruktion und die  $(1 \times 1)$ -Struktur repräsentiert dann die unrekonstruierte Oberfläche.

## 2.3 Methoden zur Oberflächenanalytik

Zur experimentellen Analyse von Oberflächen steht eine Vielzahl an Methoden zur Verfügung. Diese basieren auf der Wechselwirkung der Oberfläche mit elektromagnetischen Wellen, Feldern oder auch Teilchen. Bei der Auswahl der Untersuchungsme-

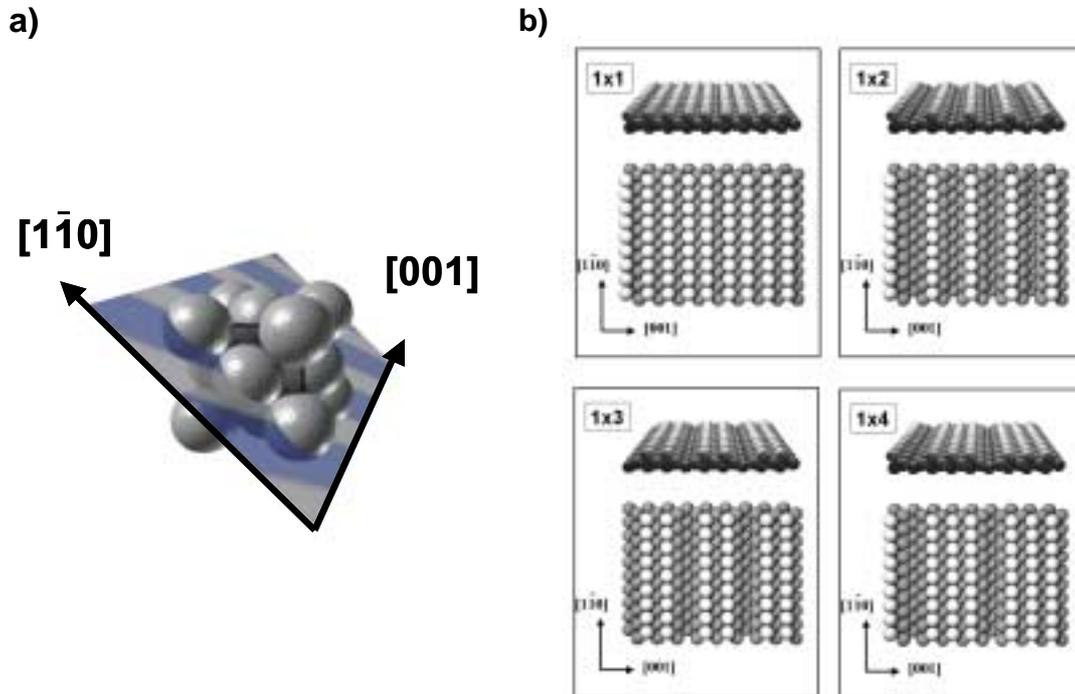


Abbildung 2.2: Die Rh(110)-Oberfläche: a) fcc-Bravaisgitter mit der (110)-Schnittebene, b) unrekonstruierte (1×1)-Oberfläche und „missing row“-Rekonstruktionen aus [39]

thode muss sichergestellt werden, dass die Methode den zu untersuchenden Prozess nicht störend beeinflusst. Im Folgenden sollen jene experimentellen Methoden vorgestellt werden, deren Ergebnisse von den numerischen Simulationen der vorliegenden Arbeit reproduziert werden.

### 2.3.1 Photoelektronenemissionsmikroskop

Das Photoelektronenemissionsmikroskop (PEEM) bildet räumlich und zeitlich aufgelöst Unterschiede in der lokalen Austrittsarbeit *in situ* ab. Die Grundlage der Funktionsweise des PEEM ist der lichtelektrische Effekt (schematische Darstellung siehe Abbildung 2.3 a)). Bestrahlt man eine Metalloberfläche mit Licht, so werden aus ihr Elektronen gelöst und ins Vakuum emittiert, woraus ein so genannter Photostrom als Messsignal resultiert. Die Voraussetzung hierfür ist, dass die Energie  $h\nu$  des auf der Metalloberfläche auftreffenden Lichtes größer ist als die Austrittsarbeit  $\Phi_e$  des entsprechenden Metallelektrons. Adsorbate, die sich auf der Oberfläche befinden, verändern die lokale Austrittsarbeit. Auf der daraus resultierenden lokalen Variation des Photostroms basiert der Kontrastmechanismus des Mikroskops. Eine Erhöhung der Austrittsarbeit führt zu verringerter Photoemission und damit zu dunklen Bereichen im PEEM. Eine Absenkung der Austrittsarbeit hingegen erhöht die Ausbeute und lässt die Oberfläche heller als im adsorbatfreien Zustand erscheinen. Nähere Ausführungen findet man in [42]. In komplexeren Systemen ist aus der adsorbatinduzierten Änderung der Austrittsarbeit allein keine eindeutige Zuordnung der Spezies möglich. Da das PEEM keine direkte chemische Information liefert, benötigt man andere experimentelle Methoden, um die chemische Zusammensetzung der Oberfläche festzustellen.

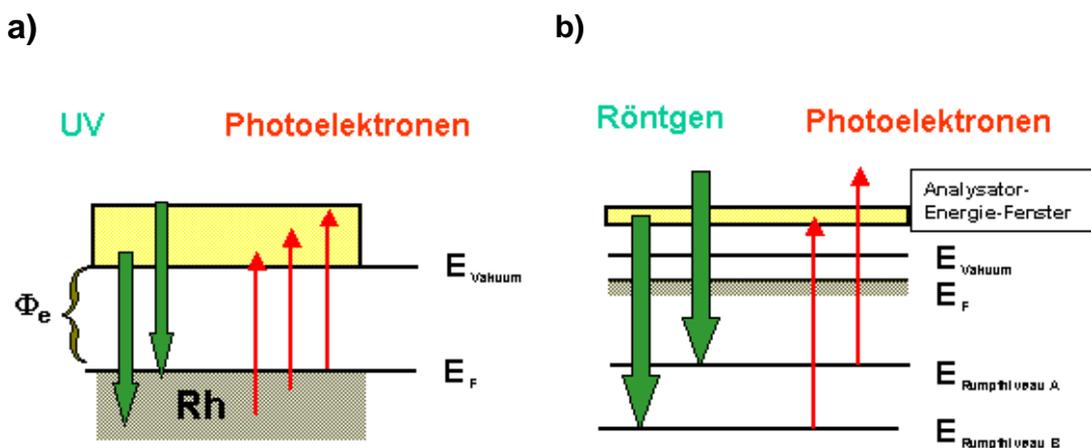


Abbildung 2.3: Methoden zur Oberflächenanalyse: a) PEEM, b) SPEM

### 2.3.2 Rasterphotoelektronenmikroskop

Die Rumpfelektronen eines sich im Grundzustand befindlichen Atoms sind unterschiedlich stark gebunden, so dass das Energieschema dieser Elektronen eine charakteristische Größe für jedes Element ist. Dieses Schema kann als Identifikationsmerkmal für eine bestimmte chemische Spezies dienen. Durch Bestrahlung mit Röntgenlicht können Rumpfelektronen aus der Elektronenhülle herausgelöst werden. Ist die verwendete Energie  $h\nu = E_{\text{Photon}}$  größer als die Bindungsenergie  $E_{\text{Bdg.}}$  der Elektronen, so bewegen sich diese im Vakuum mit der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  weiter. Die Analyse dieser kinetischen Energie (in Abbildung 2.3 b) dargestellt als Analysator-Energie-Fenster) ermöglicht es, die Bindungsenergie zu bestimmen:

$$E_{\text{Bdg.}} = E_{\text{Photon}} - E_{\text{kin}} \quad (2.1)$$

Dies ist die grundlegende Idee der Elektronenspektroskopie sowohl für die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (x-ray photo electron spectroscopy: XPS) als auch für die chemische Analyse (electron spectroscopy for chemical analysis: ESCA).

Die Methode der Röntgenphotoelektronenspektroskopie liefert Photoelektronenspektren, in denen die Anzahl der detektierten Elektronen gegen ihre kinetische bzw. Bindungsenergie aufgetragen ist. Ein Vergleich mit katalogisierten Spektren ermöglicht die Bestimmung der chemischen Spezies. Somit kann eine quantitative und qualitative chemische Analyse durchgeführt werden. Darüber hinaus führt die Änderung des Bindungszustandes zu einer als „chemical shift“ bezeichneten Verschiebung der Bindungsenergie. Man erhält damit zusätzliche Informationen über chemische Prozesse an der Oberfläche.

Die Rasterphotoelektronenspektroskopie (scanning photo electron microscopy: SPEM) liefert Bilder der räumlichen Verteilung einer chemischen Spezies auf einer Oberfläche. Dies wird erreicht, indem der Analysator auf eine elementspezifische Energieposition eingestellt wird (siehe Abbildung 2.3 b)) und dann durch Abrastern die räumliche Verteilung dieser Spezies detektiert wird. Dabei ergibt sich die lokale Konzentration des Elements aus der Proportionalität zur Intensität des Photostroms.

### 2.3.3 Thermodesorptionsspektroskopie

Bei der Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) wird die mit einem Adsorbat bedeckte Probe linear aufgeheizt und die Desorptionsrate über ein Massenspektrometer verfolgt. Das erhaltene Signal gibt Auskunft über die verschiedenen Bindungszustände, über Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Adsorbaten sowie über die Kinetik der Elementarschritte des Desorptionsprozesses [43].

# Kapitel 3

## Theoretische Grundlagen

### 3.1 Grundlagen der nichtlinearen Dynamik

Die Grundlagen der nichtlinearen Dynamik sind in zahlreichen Lehrbüchern wie z. B. [4, 44, 45] zu finden. Die folgende Darstellung erfolgt in starker Anlehnung an [46]. Für ein deterministisches dynamisches System ist die zeitliche Entwicklung zu jedem Zeitpunkt gegeben durch den gegenwärtigen Zustand sowie seine Vergangenheit. Charakterisiert wird das System durch seine Variablen, die so genannten Zustandsgrößen. Im allgemeinen Fall wird die zeitliche Entwicklung durch gekoppelte nichtlineare Differentialgleichungen beschrieben. Für räumlich homogene Systeme reduziert sich die mathematische Beschreibung auf gewöhnliche Differentialgleichungen:

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{F}(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}), \quad (3.1)$$

wobei die Komponenten  $x_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) des Vektors  $\mathbf{x} \in \mathbf{R}^n$  die Zustandsvariablen des Systems sind, die Komponenten  $p_j$  ( $j = 1, \dots, m$ ) des Vektors  $\mathbf{p} \in \mathbf{R}^m$  sind die Systemparameter,  $\mathbf{F}$  ist eine stetige Abbildung  $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{R}^n$ , wobei  $\mathbf{G} \subseteq \mathbf{R}^{n+1}$  eine offene Menge ist und  $t$  ist die Zeit.

Die Systemparameter spannen den Parameterraum  $\mathbf{R}^m$ , die Zustandsvariablen den Phasenraum  $\mathbf{R}^n$  auf. Jedem Punkt im Phasenraum entspricht ein möglicher Zustand des Systems. Mit der Bewegungsgleichung (3.1) wird ein Vektorfeld im Phasenraum festgelegt. Die Lösungen  $\mathbf{x}(t, \mathbf{x}_0)$  von (3.1) mit einem festen Anfangswert  $\mathbf{x}_0 \in \mathbf{R}^n$  (d. h.  $\mathbf{x}(0, \mathbf{x}_0) = \mathbf{x}_0$ ) sind Trajektorien im Phasenraum. Die Gesamtheit aller Tra-

jektorien ist der Fluss im Phasenraum.

Hängt die Funktion  $F$  in (3.1) nicht explizit von der Zeit ab, d.h. gilt

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{p}), \quad (3.2)$$

so heißt das Differentialgleichungssystem autonom. In diesem Fall ist das Vektorfeld stationär. Zwei Trajektorien eines autonomen Systems schneiden sich nicht, außer in den Punkten  $\mathbf{a} \in \mathbf{R}^n$  mit  $\mathbf{F}(\mathbf{a}, \mathbf{p}) = \mathbf{0}$ . Ein solcher Punkt  $\mathbf{a}$  heißt kritischer Punkt, Gleichgewichtslösung oder stationäre Lösung.

Stationäre Lösungen sind ein Beispiel für so genannte Grenzmengen eines dynamischen Systems, diese sind von entscheidender Bedeutung für die Struktur des Vektorfeldes. Eine Klassifikation der Grenzmengen erfolgt aufgrund der Analyse des Verhaltens benachbarter Trajektorien: Nähern sich alle Trajektorien, die in einer Umgebung der stationären Lösung starten, für  $t \rightarrow \infty$  der stationären Lösung, so spricht man von einem positiven Attraktor. Gilt dies für  $t \rightarrow -\infty$ , so heißt die stationäre Lösung negativer Attraktor. Ebenfalls von großer Bedeutung sind stationäre Lösungen vom Satteltyp, die in ihrer Nachbarschaft genau zwei Trajektorien besitzen, die auf die Gleichgewichtslösung zulaufen und zwei, die von ihr weglaufen. Die Analyse eines kritischen Punktes beginnt mit der Linearisierung der Gleichung (3.2) in einer Umgebung  $\Omega_a \subset \mathbf{R}^n$  der Gleichgewichtslösung  $\mathbf{a}$ . Man kann  $\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{p})$  in  $\Omega_a$  schreiben als:

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \underbrace{\mathbf{F}(\mathbf{a}, \mathbf{p})}_{=0} + \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{x}}(\mathbf{a}, \mathbf{p}) \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{a}) + \text{Terme höherer Ordnung} \quad (3.3)$$

Vernachlässigt man die Terme höherer Ordnung und substituiert  $\mathbf{y} = \mathbf{x} - \mathbf{a}$ , so ergibt sich:

$$\frac{d\mathbf{y}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{x}}(\mathbf{a}, \mathbf{p}) \cdot \mathbf{y} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{y} \quad (3.4)$$

mit  $\mathbf{A} = \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{x}}(\mathbf{a}, \mathbf{p})$  eine  $n \times n$ -Matrix mit konstanten Koeffizienten. Falls  $\mathbf{A}$  keine rein imaginären Eigenwerte hat, verändern die Terme höherer Ordnung das Phasenportrait in  $\Omega_a$  nur wenig.

Durch Analyse der Eigenwerte von  $\mathbf{A}$  können die stationären Lösungen klassifiziert werden. In zwei Dimensionen gibt es vier qualitativ unterschiedliche Gleichgewichtslösungen. Wenn sich alle benachbarten Flüsse der stationären Lösung monoton nähern oder sich monoton von ihr entfernen, spricht man von einem Knoten (siehe Abbildung 3.1 a)). Ein Sattelpunkt ist eine Gleichgewichtslösung, der sich genau zwei Trajektorien monoton nähern und von der sich genau zwei Trajektorien monoton entfernen. Alle übrigen sich in der Nähe befindlichen Orbits erreichen die Gleichgewichtslösung nicht, sondern schmiegen sich an die Trajektorien, die die stationäre Lösung erreichen (siehe Abbildung 3.1 b)). Auch oszillatorische Lösungen in der Nähe des kritischen Punktes sind möglich. Hierbei zeigt das zeitliche Verhalten gedämpfte oder sich aufschaukelnde Schwingungen oder gänzlich periodisches Verhalten. Im Phasenportrait finden sich dann Trajektorien, die sich als Spiralen dem

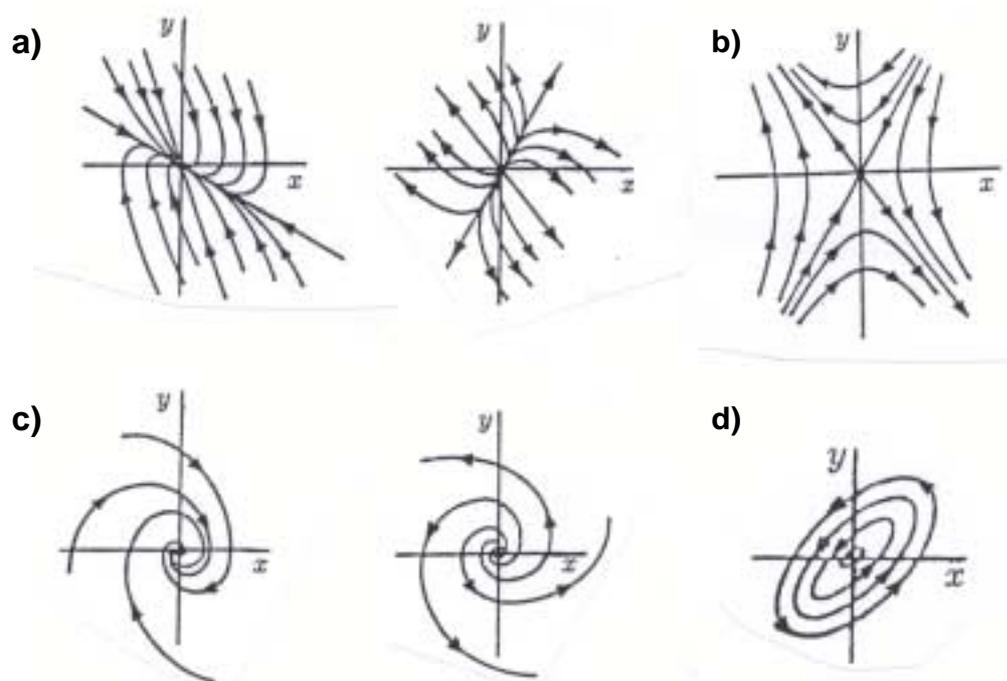


Abbildung 3.1: Gleichgewichtslösungen im zweidimensionalen Phasenraum: a) stabiler und instabiler Knoten, b) Sattelpunkt, c) stabiler und instabiler Wirbel, d) Zentrum aus [4]

kritischen Punkt nähern bzw. sich von ihm weg bewegen (siehe Abbildung 3.1 c)) oder die als geschlossene Orbits die stationäre Lösung umkreisen (siehe Abbildung 3.1 d)). Im ersten Fall nennt man die Gleichgewichtslösung Wirbel, im zweiten Fall Zentrum.

In drei oder mehr Dimensionen können verschiedene Kombinationen der Phasenbilder 2-dimensionaler Unterräume auftreten.

Ein weiteres Beispiel für Grenzmengen ist der Grenzzyklus. Es handelt sich dabei um eine zeitlich periodische Lösung von Gleichung (3.2), die im Phasenraum eine geschlossene Kurve bildet. Auch für Grenzzyklen klassifiziert das Verhalten der benachbarten Trajektorien die Grenzmenge als stabil bzw. instabil, entsprechend der oben beschriebenen Definition.

Zweckmäßig für die Beschreibung von Grenzzyklen ist der so genannte Poincaré-Schnitt, eine  $(n-1)$ -dimensionale transversale Mannigfaltigkeit an dem periodischen Orbit. Das Verhalten der Durchstoßpunkte der Trajektorien durch diese Hyperfläche ermöglicht es, die Dynamik des Systems zu verfolgen. Somit wird das Verhalten des  $n$ -dimensionalen Flusses auf eine  $(n-1)$ -dimensionale Abbildung projiziert:

$$\mathbf{z}_{i+1} = \mathbf{G}(\mathbf{z}_i, \mathbf{p}) \quad (3.5)$$

Die Durchstoßpunkte einfacher Grenzzyklen sind Fixpunkte der Abbildung  $\mathbf{G}$ ; diese erfüllen somit die Gleichung

$$\mathbf{z}_i = \mathbf{G}(\mathbf{z}_i, \mathbf{p}) \quad (3.6)$$

Die stabile Mannigfaltigkeit einer Grenzmenge ist die Menge aller Anfangspunkte, die für  $t \rightarrow \infty$  gegen diese Grenzmenge konvergiert; gilt dieses Verhalten für  $t \rightarrow -\infty$ , so spricht man von der instabilen Mannigfaltigkeit.

Dynamische Systeme können für einen festen Satz an Parameterwerten mehrere Grenzmengen gleichzeitig besitzen. Bei mehr als einer stabilen Grenzmenge spricht man von bi- bzw. multistabilen Systemen. Die Kontinuität des Vektorfeldes verbietet

es, dass alle Flüsse zu diesen Attraktoren führen. Vielmehr müssen im Phasenraum Trajektorien existieren, die keinen dieser Attraktoren erreichen. Diese Trajektorien trennen die Einzugsgebiete der verschiedenen Grenzmengen voneinander. Häufig handelt es sich hierbei um die stabile Mannigfaltigkeit eines Sattelpunktes oder eines Sattलगrenzyklus. Infolge dieser für die Struktur des Phasenraums wichtigen Eigenschaft kommt Sattelpunkten bzw. Sattलगrenzyklen eine besondere Bedeutung zu. Sowohl die Anzahl als auch die Stabilität von Grenzmengen kann mit Änderung der Parameterwerte variieren. Diese qualitative Umstrukturierung des Phasenraums wird als Bifurkation bezeichnet. Um das qualitative Verhalten eines dynamischen Systems zu analysieren ist also die Bestimmung der vorliegenden Bifurkationen wesentlich.

Geht eine Bifurkation mit einer lokalen Stabilitätsänderung einer der Grenzmengen einher, so bezeichnet man diese Bifurkation als lokal. Tritt eine Bifurkation dagegen bei einer bestimmten Konfiguration im Phasenraum auf, ohne dass damit eine lokale Stabilitätsänderung verbunden ist, so spricht man von einer globalen Bifurkation. Eine weitere Eigenschaft anhand derer Bifurkationen klassifiziert werden können, ist die Kodimension. Sie gibt die Anzahl der Parameter an, die zum Auffinden einer bestimmten Bifurkation variiert werden müssen.

Die in dieser Arbeit wichtigen Kodimension-1- und -2-Bifurkationen sind im Anhang B dargestellt.

## 3.2 Reaktions-Diffusions-Systeme

Das in Kapitel 3.1 diskutierte autonome System (Gleichung 3.2) kann zur Beschreibung der Ratengleichungen chemischer Reaktionen verwendet werden. In der hier vorliegenden Arbeit sind die benutzten Variablen folgendermaßen gewählt: Die Komponenten des Vektors der Zustandsvariablen sind die Bedeckungsgrade der im jeweiligen System involvierten Adsorbatspezies.

Dabei ist der Bedeckungsgrad  $\theta_i$  der Spezies  $i$  folgendermaßen definiert:

$$\theta_i := \frac{\text{Anzahl der besetzten Adsorptionsplätze pro Flächeneinheit}}{\text{Anzahl der vorhandenen Adsorptionsplätze pro Flächeneinheit}}$$

Damit gilt  $0 \leq \theta_i \leq 1$ . Die in den betrachteten Systemen relevanten Parameter sind die Temperatur und die Partialdrücke der beteiligten Edukte. Schließlich beschreiben die Komponenten der Abbildung  $\mathbf{F}$  den funktionalen Zusammenhang der Adsorptions-, Desorptions- und Reaktionsprozesse bezogen auf die jeweilige Spezies. In Kapitel 3.1 wurden nur räumlich homogene Prozesse und damit gewöhnliche Differentialgleichungen besprochen. Bei chemischen Reaktionen, die weit vom thermodynamischen Gleichgewicht gehalten werden, kann es durch die Kopplung von Reaktion und Diffusion auch zu einer inhomogenen Verteilung der Komponenten kommen.

Diffusion bedeutet lokaler Materiefluss  $\mathbf{j}_i$  der Spezies  $i$  unter der Wirkung eines Gradienten des chemischen Potentials  $\mu_i$ :

$$\mathbf{j}_i = -L_i \nabla \mu_i \quad (3.7)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $L_i$  heißt Transportkoeffizient. Betrachtet man im einfachsten Fall  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \theta_i$  mit  $\theta_i$  als ortsabhängigen Bedeckungsgrad der Spezies  $i$ , so ergibt sich für den eindimensionalen Fall:

$$L_i \frac{d\mu_i}{dx} = L_i RT \frac{d \ln \theta_i}{dx} = L_i RT \frac{d \ln \theta_i}{d\theta_i} \frac{d\theta_i}{dx} = L_i RT \frac{1}{\theta_i} \frac{d\theta_i}{dx} = D_i \frac{d\theta_i}{dx},$$

mit  $D_i = L_i RT \frac{1}{\theta_i} \Leftrightarrow L_i = \frac{D_i \theta_i}{RT}$   $D_i$ : Diffusionskoeffizient der Spezies  $i$

Man erhält also das 1. Ficksche Gesetz

$$\mathbf{j}_i = -D_i \nabla \theta_i. \quad (3.8)$$

Da die Teilchenzahl bei der Diffusion erhalten bleibt, gilt mit der Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{j}_i = \nabla \cdot D_i \nabla \theta_i \quad (3.9)$$

Ist der Diffusionskoeffizient ortsunabhängig, ergibt sich damit das 2. Ficksche Gesetz

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} = D_i \Delta \theta_i. \quad (3.10)$$

Die Kopplung zwischen dem funktionalen Zusammenhang für die Adsorptions-, Desorptions- und Reaktionsprozesse und der Diffusion führt auf die Gleichung eines allgemeinen Reaktions-Diffusions-Systems:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \mathbf{F}(\theta, \mathbf{p}) + \nabla \cdot \mathbf{D} \nabla \theta \quad (3.11)$$

Kompliziertere Zusammenhänge für die chemischen Potentiale der beteiligten Spezies sowie die Betrachtung des Einflusses von freien Adsorptionsplätzen auf die Diffusion führen jeweils auf entsprechend komplexere Diffusionsterme.

### 3.3 Musterbildung in bistabilen, anregbaren und oszillatorischen Medien

Eines der Standardmodelle im Bereich der Musterbildung ist das FitzHugh-Nagumo-Modell:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= f(u, v, \mathbf{p}) + D_u \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= g(u, v, \mathbf{p}) \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\text{mit } f(u, v, \mathbf{p}) = -u^3 + u - v \quad \text{und} \quad g(u, v, \mathbf{p}) = \varepsilon(u - av + b)$$

$$\mathbf{p} = (a, b, \varepsilon)$$

Es handelt sich hierbei um ein Zweivariablenmodell in dem die beiden Komponenten genau definierte Eigenschaften besitzen. Die Variable  $u$  wird autokatalytisch produziert, d. h. die Bildung erfolgt nach einem Mechanismus folgender Art:



Wird hierbei die Konzentration der Spezies  $B$  konstant gehalten, so ergibt sich ein steiler Anstieg der Konzentration von  $X$ . Die Variable  $u$  wird als Aktivator bezeichnet und die Variable  $v$  als Inhibitor. Letzterer kontrolliert das Anwachsen des Aktivators. Insgesamt spricht man von einem so genannten Aktivator-Inhibitor-Modell. Für das allgemeine FitzHugh-Nagumo-Modell (siehe Gleichungen 3.12) ist nur für den Aktivator ein Diffusionsterm implementiert.

Zur weiteren Analyse dieses dynamischen Systems soll das qualitative Verhalten der so genannten Nullkurven betrachtet werden:

Diese sind durch die Kurven  $f(u, v, \mathbf{p}) = 0$  bzw.  $g(u, v, \mathbf{p}) = 0$  im  $u$ - $v$ -Phasenraum definiert. Die Schnittpunkte der Nullkurven ergeben die stationären Zustände des Systems. Abbildung 3.2 zeigt vier verschiedene mögliche Verhaltensweisen der Nullkurven.

In Abbildung 3.2 a) schneiden sich die Nullkurven nur in einem Punkt, d. h. das System besitzt genau eine stabile stationäre Lösung. Wird dieses System aus seiner Gleichgewichtslage wegbewegt, dann kehrt es unmittelbar wieder in diese zurück. Ein solches System heißt monostabiles Medium.

In dem in Abbildung 3.2 b) dargestellten System schneiden sich die Nullkurven dreimal. Zwei der kritischen Punkte sind stabil und dazwischen befindet sich ein Sattelpunkt. Befindet sich dieses System in einer der Gleichgewichtslagen und wird es nur geringfügig aus dieser ausgelenkt, so beobachtet man dasselbe Zurückrelaxieren in die Gleichgewichtslage wie im monostabilen Fall. Erfolgt jedoch eine genügend große Auslenkung über einen gewissen Schwellenwert hinaus (in der Abbildung mit einem Kreuz markiert), so resultiert ein Übergang des Systems von der ursprünglichen Gleichgewichtslage zur zweiten Gleichgewichtslage. In dieser verbleibt es, wenn kein weiterer Eingriff von außen erfolgt. Ein solches System nennt man ein bistabiles Medium.

In Abbildung 3.2 c) ist ein System zu sehen, das wiederum nur einen stabilen stationären Zustand besitzt. Bei genügend großer Auslenkung verhält es sich jedoch anders als ein monostabiles System: Bevor dieses System wieder in seine Gleichgewichtslage zurückkehrt, durchläuft es einen großen Bogen im Phasenraum. Dies ist verbunden mit einer zunächst großen Änderung des Aktivators, der für eine Weile nur langsam wieder abfällt, während der Inhibitor zunimmt. Dann kommt es zu einem sehr schnellen Abfall des Aktivators auf etwa den Ausgangswert und durch langsame Abnahme des Inhibitors wird schließlich die Gleichgewichtslage zurückerhalten. Die Zeit, die das System benötigt, um nach einer Anregung wieder zur Gleichgewichtslage zurückzukehren, wird Refraktärzeit genannt. In diesem Zeitraum kann es nicht

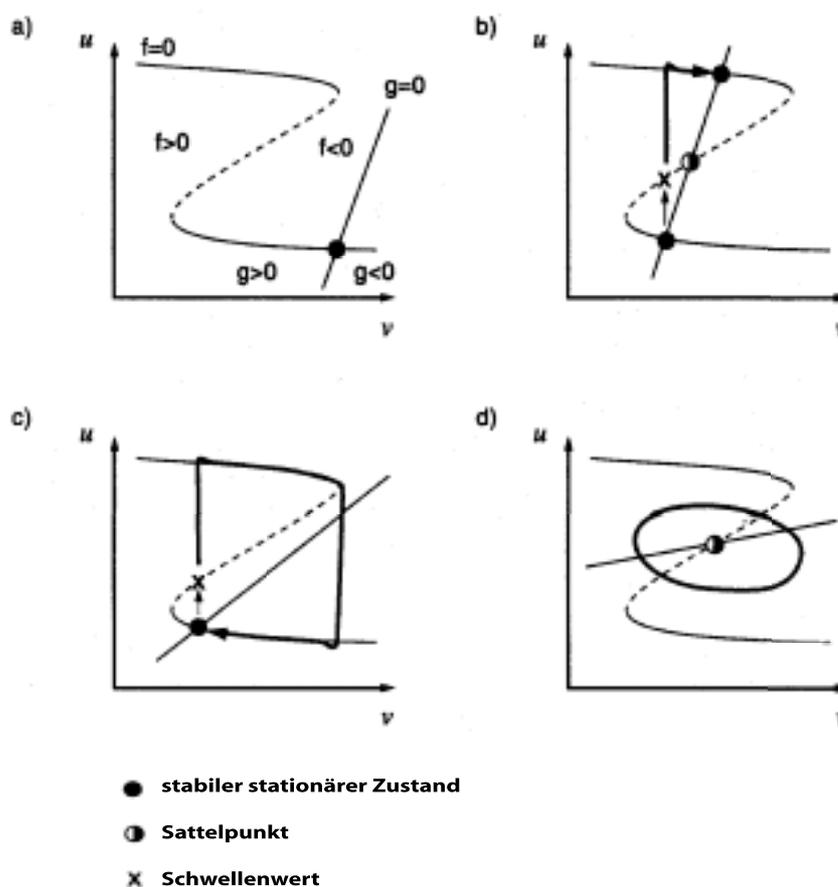


Abbildung 3.2: Nullklinen eines a) monostabilen, b) bistabilen, c) anregbaren, d) oszillatorischen Mediums aus [34]

durch eine weitere Störung angeregt werden. Bei einem solchen System handelt es sich um ein anregbares Medium.

Schließlich soll noch auf einen weiteren Typ eingegangen werden, auf das so genannte oszillatorische Medium. Hierbei besitzen die Nullklinen einen gemeinsamen Schnittpunkt, der ein Zentrum ist. Diese Situation ist in Abbildung 3.2 d) dargestellt. Das System führt hierbei periodische Bewegungen im Phasenraum aus. Ein Orbit um das Zentrum herum ist ebenfalls als Beispiel dargestellt.

Sind aktive Medien durch Diffusion räumlich gekoppelt, dann ergeben die einzelnen Typen folgende räumliche Musterbildungsphänomene:

In einem monostabilen Medium ergibt sich keine räumliche Musterbildung, d. h. der homogene Zustand ist stabil.

In einem bistabilen Medium führt eine räumlich begrenzte Störung zur Ausbreitung einer Reaktionsfront. Dabei wird das System vom einen stabilen Zustand vor der Front in den zweiten stabilen Zustand hinter der Front überführt. Diese als Triggerwelle bezeichnete Front hat eine konstante Geschwindigkeit und ein stationäres Frontprofil im mitbewegten System. In Systemen, die aus mehreren Komponenten bestehen, können bei identischen Parameterwerten die beiden stabilen Zustände durch Fronten gegenseitig ineinander überführt werden. Man bezeichnet dies als doppelt metastabiles Medium. Die Variation eines Bifurkationsparameters kann zur Veränderung der Frontgeschwindigkeit führen. Charakteristisch für bistabile Medien ist der Äquistabilitätspunkt, an dem die Frontgeschwindigkeit den Wert null annimmt. Durch eine weitere Variation über den Äquistabilitätspunkt hinaus tritt eine Umkehr der Ausbreitungsrichtung der Front auf. Die Ausbreitung einer Reaktionsfront im bistabilen Medium ist in Abbildung 3.3 a) für den eindimensionalen Fall (Simulation) und in Abbildung 3.3 b) für den zweidimensionalen Fall (experimentelles Ergebnis) dargestellt.

In einem anregbaren Medium führt eine räumlich begrenzte Störung zur Ausbreitung eines Pulses. Das bedeutet, dass die Variablen wie oben für den Weg im Phasenraum beschrieben, kurzfristig ansteigen, um dann letztendlich wieder die Gleichgewichtslage einzunehmen. Dieser Puls breitet sich räumlich aus. Auch hier ist die Wellengeschwindigkeit konstant und das Pulsprofil im mitbewegten System stationär. Die Pulsausbreitung im anregbaren Medium ist in Abbildung 3.3 c) für den eindimensio-

nen Fall (Simulation) dargestellt. Im zweidimensionalen Fall ergeben sich daraus so genannte Zielscheibenmuster (siehe Abbildung 3.3 d) (experimentelles Ergebnis) oder Spiralwellen.

Schließlich ist in Abbildung 3.3 e) eine Zeitreihe für oszillatorisches Verhalten (Simulation) gezeigt.

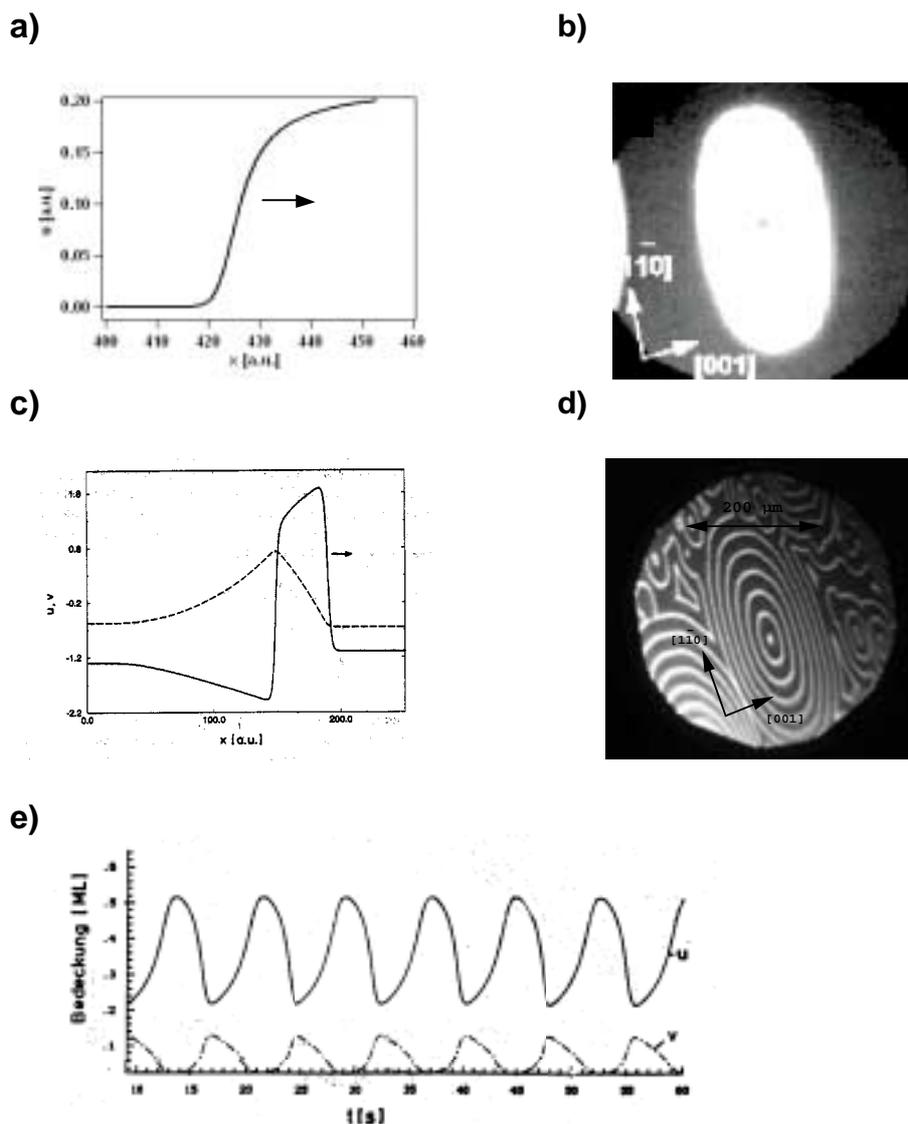


Abbildung 3.3: Musterbildung in a), b) bistabilen, c), d) anregbaren und e) oszillatorischen Medien; b) PEEM-Bild der Frontausbreitung im System Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> aus [34], d) PEEM-Bild des Zielscheibenmusters im System Rh(110)/NO + H<sub>2</sub> aus [34]

### 3.4 Turingstrukturen

Erweiterte Modelle vom Aktivator-Inhibitor-Typ beinhalten im Gegensatz zu den Gleichungen 3.12 auch eine Diffusion des Inhibitors:

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial t} &= f(u, v, \mathbf{p}) + D_u \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= g(u, v, \mathbf{p}) + D_v \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\end{aligned}\quad (3.14)$$

$$\begin{aligned}\text{mit } f(u, v, \mathbf{p}) &= -u^3 + u - v \quad \text{und} \quad g(u, v, \mathbf{p}) = \varepsilon(u - av + b) \\ \mathbf{p} &= (a, b, \varepsilon)\end{aligned}$$

In einem derartigen System kann es nach Veränderung eines Kontrollparameters zur Herausbildung einer räumlich periodischen, zeitlich unveränderlichen Struktur aus einem stabilen, homogenen Ruhezustand kommen (siehe Abbildung 3.4). Voraussetzung hierfür ist, dass die Inhibitordiffusion deutlich schneller ist als die Aktivatordiffusion. Diese stationären Muster werden Turing-Strukturen genannt, nach A. Turing, der diesen Mechanismus 1952 als Modell für die Morphogenese vorgeschlagen hat [47].

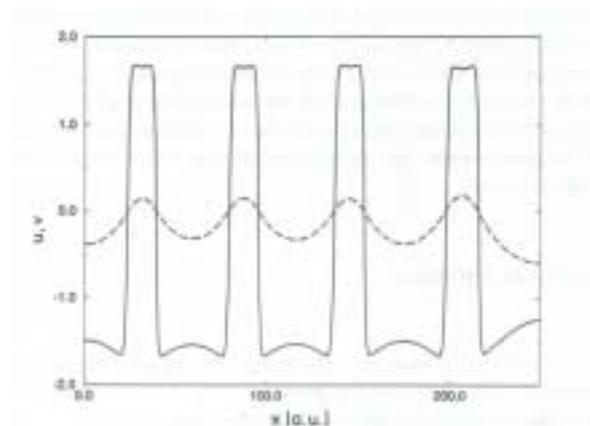


Abbildung 3.4: Turing-Struktur im FitzHugh-Nagumo-Modell aus [48]

Experimentell konnten Turing-Strukturen in einem chemischen System erst 1992 in der CIMA-Reaktion, einer Reaktion von Chlorid, Iodid und Malonsäure in einem Gel, beobachtet werden [49]. Durch das Gel ergeben sich dabei die notwendigen Unterschiede in den Diffusionskonstanten der Aktivator- und Inhibitorspezies. Auch die Facettierung der Pt(110)-Fläche unter Reaktionsbedingungen kann als Turing-Struktur interpretiert werden [50]. Als eine Vorstufe von Turing-Strukturen werden die so genannten Filamente (stationäre, solitäre Muster), im Experiment mit Halbleitern [51] und Gasentladungssystemen [52, 53] beobachtet.

Im Folgenden soll der Entstehungsmechanismus der Turing-Strukturen erläutert werden:

Im Ausgangszustand sind die Konzentrationen  $u$  und  $v$  räumlich homogen. Eine Störung dieser Verteilung führt zu einer lokalen Zunahme der Reaktionsrate beider Komponenten und zum Anstieg der Konzentrationen  $u$  und  $v$  (siehe Abbildung 3.5 a)). Durch die nun vorliegenden Gradienten kommt es zur Diffusion beider Spezies. Die schnellere Inhibitor diffusion führt zu einem Anstieg der Konzentration  $v$  in der Umgebung der ursprünglichen Störung und damit zu einer dortigen Abnahme der Reaktionsraten.

Die so entstandenen Reaktionssenken haben - im Vergleich zu den noch weiter außen liegenden Bereichen - niedrigere Konzentrationen  $u$  und  $v$  (siehe Abbildung 3.5 b)). Durch die - im Vergleich zur Inhibitor diffusion - langsame Aktivator diffusion ergibt sich im Gebiet der Ursprungsstörung ein weiterer Anstieg der Reaktionsraten. Infolge dieser Gradienten kommt es also auch von außen zur Diffusion der beiden Spezies in die Region der Reaktionssenken. Der Unterschied der Diffusionsgeschwindigkeit hat hierbei wiederum einen verstärkenden Einfluss auf die Reaktionssenken, da der Inhibitor von außen schneller dort hin diffundiert als der Aktivator. Auf diese Weise erfolgt in den außerhalb der Reaktionssenken gelegenen Bereichen eine Inhibitorverarmung und es entstehen dort erneut Bereiche mit erhöhten Reaktionsraten (siehe Abbildung 3.5 c)). Diese Abfolge von Schritten setzt sich fort und führt dazu, dass schließlich das gesamte Intervall mit räumlichen Oszillationen der Konzentrationen  $u$  und  $v$  erfüllt ist.

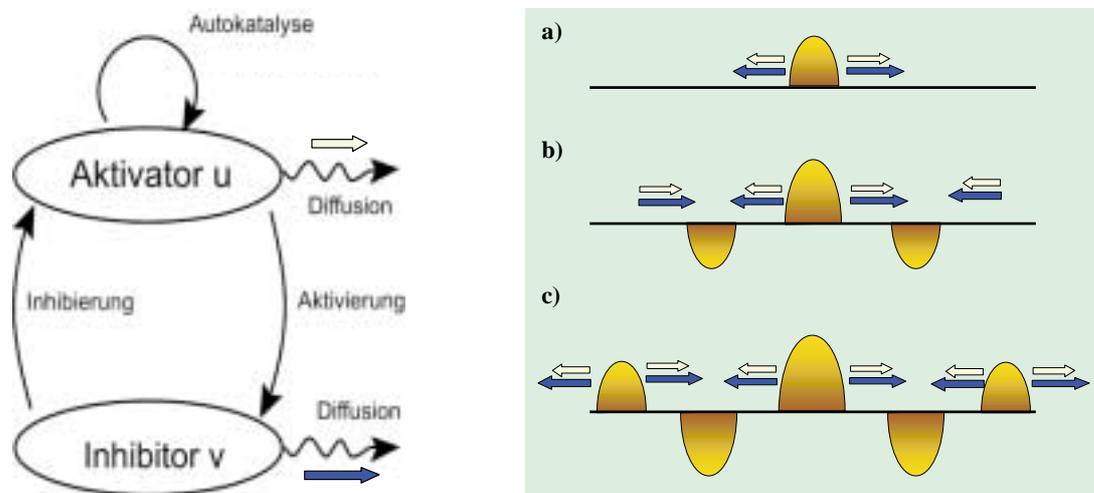


Abbildung 3.5: Aktivator-Inhibitor-System und schematische Entwicklung einer Turing-Struktur nach [39]

### 3.5 Bifurkationsanalyse und numerische Integration von Differentialgleichungen

Wie in Kapitel 3.1 ausgeführt, charakterisieren die Grenzmengen, deren Stabilität sowie vorhandene Bifurkationen das Verhalten der zugrundeliegenden nichtlinearen Differentialgleichungssysteme. Verfahren zur Berechnung stationärer Lösungen von gekoppelten Gleichungssystemen in Abhängigkeit eines Parameters sind die sogenannten Kontinuationsalgorithmen [54, 55]. Wird das ursprüngliche Gleichungssystem durch zusätzliche Bedingungen, die das Auftreten bestimmter Bifurkationen beschreiben, erweitert, so kann damit das dynamische Verhalten untersucht werden. Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Bifurkationsanalysen sind mit einem am Caltech/Pasadena entwickelten Programmpaket namens AUTO durchgeführt worden. Die darin verwendeten Algorithmen sind ausführlich in [56] beschrieben.

Für die Berechnung der Lösungen nichtlinearer Differentialgleichungen muss im allgemeinen auf numerische Verfahren zurückgegriffen werden, da diese Gleichungen nur in Ausnahmefällen analytisch lösbar sind. Für die Integration der Modellsyste-

me in einer Raumrichtung wurden selbstgeschriebene Fortran77-Programme in Verbindung mit Unterprogrammen der NAG-Bibliothek (Version 19) verwendet. Dabei wurde die NAG-Routine D03PCF als Integrator für steife Differentialgleichungssysteme verwendet.

Die Randbedingungen wurden vom Neumann-Typ (Zero flux) gewählt:

$$\left. \frac{\partial \theta_i}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial \theta_i}{\partial x} \right|_{x=L} = 0, \quad i = 1, \dots, n \quad (3.15)$$

wobei L die Länge des Raumintervalls bezeichnet.

Als Computer dienten SGI-Workstations vom Typ Indy und O2.

Die Integration der Modellgleichungen im System Rh(110)/NO + H<sub>2</sub> in zwei Raumrichtungen wurde von A. Makeev (mit dem dieses Modell gemeinsam entwickelt wurde) mit von ihm selbstentwickelten Integrationsroutinen durchgeführt.



# Kapitel 4

## Modell für die Musterbildung in der Reaktion $\text{O}_2 + \text{H}_2$ auf Rh(110)

Zunächst wird ein von A. Makeev et al. [40] entwickeltes mathematisches Modell präsentiert, das experimentelle Ergebnisse der anisotropen Frontausbreitung in der Reaktion  $\text{O}_2 + \text{H}_2$  auf einer Rh(110)-Oberfläche reproduziert. Das bistabile System Rh(110)/ $\text{O}_2 + \text{H}_2$  ist Teil zweier komplexerer Systeme, nämlich des Systems Rh(110)/NO +  $\text{H}_2$  und des Systems Rh(110)/K/ $\text{O}_2 + \text{H}_2$ . Daher wurde das im Folgenden vorzustellende mathematische Modell als Ausgangsbasis für die Modellierung der komplexeren Systeme gewählt.

### 4.1 Einführung

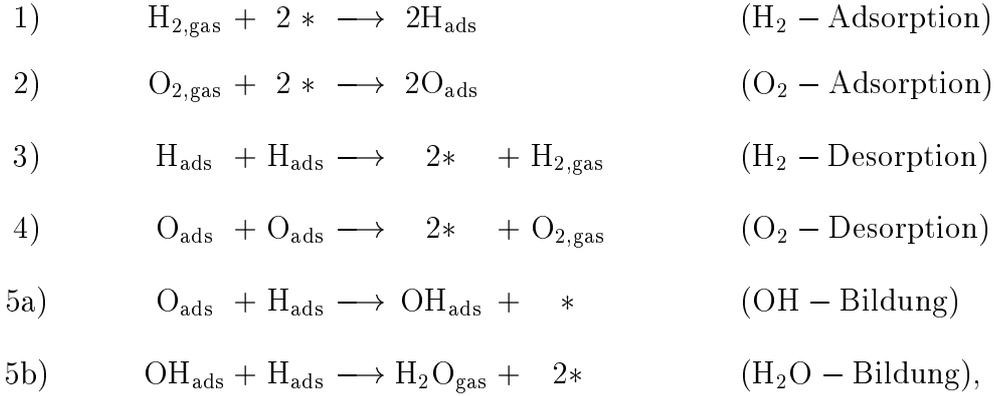
Das Zusammenspiel zwischen nichtlinearer Reaktionskinetik und Diffusion der Adsorbatspezies kann eine Reihe raumzeitlicher Muster auf Katalysatoroberflächen hervorrufen, wie in zahlreichen Beispielen in den letzten Jahren gezeigt worden ist [13, 27]. Einer der Hauptunterschiede zwischen Musterbildung auf Oberflächen und Musterbildung in der Flüssigphase liegt in den unterschiedlichen Diffusionseigenschaften: Die Diffusion in der Flüssigphase ist isotrop, auf Oberflächen kann sie sehr komplex sein, zum einen durch den Einfluss der Substratwellung, die anisotrope Diffusion bewirken kann, zum anderen durch Adsorbatwechselwirkungen, die nicht länger eine Beschreibung durch bedeckungsgradunabhängige Diffusionskoeffizienten erlauben. Ebenfalls im Gegensatz zur Flüssigphase, in der alle Teilchen ungefähr

gleich schnell diffundieren, können die Diffusionskoeffizienten auf Oberflächen als Konsequenz der unterschiedlichen Bindungsstärke der Adsorbateilchen über mehrere Größenordnungen hinweg variieren [57, 58]. Infolge dieser Komplexität sind neue Typen von Mustern auf Katalysatoroberflächen möglich. Ein Beispiel sind die rechteckigen Spiralwellen- und Zielscheibenmuster, die im anregbaren System  $\text{Rh}(110)/\text{NO} + \text{H}_2$  beobachtet wurden [35, 59] und deren Simulation Teil der vorliegenden Arbeit ist (siehe Kapitel 5). Die ungewöhnliche Form der Muster konnte auf eine zustandsabhängige Anisotropie zurückgeführt werden, die wegen der Anwesenheit sauerstoff- und stickstoffinduzierter Rekonstruktionen mit verschiedenen Anisotropien in diesem System auftritt [21]. In einem Versuch, die Komplexität des Systems zu reduzieren, wurde zusätzlich die Reaktion  $\text{O}_2 + \text{H}_2$  auf  $\text{Rh}(110)$  mit dem Photoelektronenemissionsmikroskop (PEEM) untersucht [60, 61]. Diese Reaktion ist bistabil und beinhaltet nur sauerstoffinduzierte Rekonstruktionen, die alle nach dem „missing row“-Prinzip aufgebaut sind. Diese sauerstoffinduzierten Rekonstruktionen haben, betrachtet man die geometrische Wellung, eine ähnliche Anisotropie wie die reine  $\text{Rh}(110)$ -Oberfläche. Es war daher überraschend, dass, abhängig von Temperatur und Wasserstoffpartialdruck, die Anisotropie der Fronten auch bei dieser Reaktion stark variierte: Beginnend bei Fronten, die in der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung elliptisch verlängert sind, bis zu Fronten, die in der  $[001]$ -Richtung elliptisch verlängert sind.

Das Modell für das System  $\text{Rh}(110)/\text{O}_2 + \text{H}_2$  besteht aus einem System von zwei gekoppelten nichtlinearen Reaktions-Diffusions-Gleichungen mit den Bedeckungsgraden von Wasserstoff und Sauerstoff als unabhängige Variablen. Schlüsselfaktoren des mathematischen Modells sind die Diffusion von Wasserstoff und Sauerstoff und der starke inhibierende „site blocking“-Effekt, den der adsorbierte Sauerstoff auf die Adsorption und vermutlich auch auf die Diffusion von Wasserstoff ausübt. Das Modell reproduziert den experimentell bestimmten Bistabilitätsbereich, die Abhängigkeit der Frontausbreitungsgeschwindigkeit vom Wasserstoffpartialdruck und von der Temperatur sowie den parameterabhängigen Wechsel der Frontanisotropie. Die Simulationen zeigen somit, dass die Sauerstoffdiffusion nicht vernachlässigt werden kann, obwohl sie unter typischen Bedingungen um mehrere Größenordnungen langsamer als die Wasserstoffdiffusion verläuft.

## 4.2 Kinetisches Modell für eine homogene Adsorbatschicht

Für die Modellierung der katalytischen Oberflächenreaktion  $O_2 + H_2$  auf  $Rh(110)$  wird von folgenden elementaren Reaktionsschritten ausgegangen:



wobei  $*$  einen freien Adsorptionsplatz bezeichnet. Vernachlässigt wird der Reaktionsschritt  $OH_{\text{ads}} + OH_{\text{ads}} \longrightarrow H_2O + O_{\text{ads}}$ , der unter typischen Reaktionsbedingungen nur einen kleinen Beitrag leistet.  $H_{2,\text{gas}}$  und  $O_{2,\text{gas}}$  sind die Reaktanden in der Gasphase mit den Partialdrücken  $p_{H_2}$  und  $p_{O_2}$ .  $O_{\text{ads}}$ ,  $H_{\text{ads}}$  und  $OH_{\text{ads}}$  bezeichnen die Adsorbatspezies auf der Oberfläche. Einziges Reaktionsprodukt ist  $H_2O_{\text{gas}}$ .

Wenn eine Adsorbatschicht homogen auf der Katalysatoroberfläche verteilt ist, dann kann die zeitliche Veränderung der Sauerstoff- und Wasserstoffbedeckungen durch zwei gekoppelte gewöhnliche Differentialgleichungen (ODEs) beschrieben werden:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\theta_H}{dt} &= k_1 p_{H_2} (\theta_{*,\text{ads}})^2 + \gamma k_1 p_{H_2} (1 - \theta_H)^2 - k_3 (\theta_H)^2 - 2k_5 \theta_H \theta_O =: f_H, \\
 \frac{d\theta_O}{dt} &= k_2 p_{O_2} (1 - \theta_H - \theta_O)^2 - k_4 (\theta_O)^2 - k_5 \theta_H \theta_O =: f_O,
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

wobei  $\theta_H$  und  $\theta_O$  die Bedeckungsgrade der Adsorbatspezies  $H_{\text{ads}}$  und  $O_{\text{ads}}$  sind.  $\theta_{*,\text{ads}} = \max\{1 - \theta_H - \beta_{\text{ads}}\theta_O, 0\}$  beschreibt die Konzentration der für die  $H_2$ -

Adsorption zur Verfügung stehenden freien Plätze. Der Parameter  $\beta_{\text{ads}}$  kontrolliert den Inhibierungseffekt von  $\text{O}_{\text{ads}}$  auf die Rate der  $\text{H}_2$ -Adsorption. Die Adsorption von  $\text{H}_2$  auf Defektplätzen, d. h. auf Plätzen, wo die Oberfläche strukturell fehlgeordnet ist oder die Adsorbatschicht unregelmäßig ausgebildet ist, wird durch den zweiten Term mit dem Faktor  $\gamma$  berücksichtigt, wobei  $\gamma$  die Konzentration dieser Defektplätze bezeichnet. Für den Term, der die Wasserbildung ( $k_5$ ) beschreibt, wurde angenommen, dass die Reaktionsrate durch die Bildung von  $\text{OH}_{\text{ads}}$  (Schritt 5a) limitiert ist, während die Addition des zweiten Wasserstoffatoms (Schritt 5b) praktisch sofort geschehen sollte. Die Parameter des kinetischen Modells sind in Tabelle 4.1 gegeben. Die Auftreffraten,  $k_1$  und  $k_2$ , wurden mit Hilfe der kinetischen Gastheorie berechnet

Reaktionsschritt	$\nu_i$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$E_i$ [kJ/mol]	Ref.
$\text{H}_2$ – Adsorption <sup>a</sup>	$2,186 \times 10^6 \text{ mbar}^{-1}$	0	kin. Gastheorie, [62]
$\text{O}_2$ – Adsorption	$0,546 \times 10^6 \text{ mbar}^{-1}$	0	kin. Gastheorie, [62]
$\text{H}_2$ – Desorption	$10^{13}$	72	[63]
$\text{O}_2$ – Desorption	$10^{12}$	205	[64]
$\text{H}_2\text{O}$ – Bildung	$10^{13}$	90	[65] + Anpassung

<sup>a</sup> Zusätzlich:  $\beta_{\text{ads}} = 1,1$  und  $\gamma = 4 \times 10^{-4}$

Tabelle 4.1: Kinetische Parameter

unter der Annahme, dass die Anfangskoeffizienten,  $s_0(\text{H}_2)$  und  $s_0(\text{O}_2)$ , für beide Gase gleich 1 sind (damit gilt  $k_1 = 4k_2$ ). In der Literatur findet man  $s_0(\text{H}_2) = 0,97$  und  $s_0(\text{O}_2) = 0,95$  [62]. Für die temperaturabhängigen Ratenkonstanten  $k_3, k_4$  und  $k_5$  wurde eine Arrheniusabhängigkeit nach  $k_i = \nu_i \exp(-E_i/RT)$  angenommen, wobei die präexponentiellen Faktoren  $\nu_i$  und die Aktivierungsenergien  $E_i$  der Literatur entnommen wurden. Als unbekannte Parameter bleiben noch  $\beta_{\text{ads}}$  und  $\gamma$ . Beide Parameter stehen im Zusammenhang mit dem Prozess der  $\text{H}_2$ -Adsorption auf der sauerstoffbedeckten Oberfläche. Ihre Werte wurden abgeschätzt durch Anpassung

an experimentelle Daten.

In einem bestimmten Bereich der Partialdrücke und der Temperatur zeigt das durch die Gleichungen (4.1) beschriebene Reaktionsmodell Bistabilität: Ein durch  $O_{\text{ads}}$  vergifteter Zustand mit niedriger Reaktivität koexistiert mit einem reaktiven Zustand niedriger Bedeckung. Im Zustand mit geringer Reaktivität findet die Wasserstoffadsorption nur an Defektstellen statt, d. h.  $\theta_{*,\text{ads}} \approx 0$ . In beiden Zuständen ist der Bedeckungsgrad von  $H_{\text{ads}}$  sehr niedrig. Typische Werte für  $\theta_{\text{H}}$  sind kleiner als  $10^{-6}$  für den inaktiven Zustand und etwa  $10^{-3}$  für den reaktiven Zustand. Der zweite Wasserstoffadsorptionsterm, der in den Gleichungen (4.1) die Wasserstoffadsorption auf Defektplätzen beschreibt, wird nur dann wichtig, wenn  $\theta_{*,\text{ads}} \rightarrow 0$ , zumal der Parameter  $\gamma$  als klein angenommen wird.

Es sollte erwähnt werden, dass das Modell, Gleichungen (4.1), vom so genannten „mean field“-Typ ist, und dass damit alle räumlichen Korrelationen in der Adsorbatschicht außer Acht gelassen worden sind. Die Rekonstruktion der  $Rh(110)$ -Oberfläche mit der Bildung von geordneten Sauerstoffüberstrukturen wurde nicht explizit mit einbezogen. Dennoch sind diese Phänomene implizit berücksichtigt durch eine geeignete Wahl der Modellparameter, z. B.  $\beta_{\text{ads}}$  und  $\gamma$ .

### 4.3 Das räumlich ausgedehnte Modell

Verbindet man die chemische Diffusion adsorbierter Teilchen auf einer Katalysatoroberfläche mit Platzwechselfvorgängen, so ist es offensichtlich, dass freie Plätze für den Diffusionsprozess in ähnlicher Weise notwendig sind wie für die Adsorption. Chemische Diffusion in gemischten Adsorbatschichten ist somit bedeckungsgradabhängig durch „site blocking“-Effekte, auch wenn keine energetischen Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen vorhanden sind [66]. Der traditionelle Ansatz, der dem zweiten Fickschen Gesetz folgt, um Diffusionsterme zu den Gleichungen, die die lokale Reaktionskinetik beschreiben, hinzuzufügen, ignoriert den Einfluss von Koadsorbat-spezies auf die Diffusion. Für eine realistische Beschreibung der chemischen Diffusion sollte im Prinzip die Diffusivität jeder Adsorbatspezies von räumlichen Korrelationen und den Bedeckungen und Diffusivitäten aller koadsorbierten Spezies abhängen. In dieser Studie wird nur auf den „site blocking“-Effekt eingegangen, den der adsorbierte Sauerstoff auf die Wasserstoffdiffusion ausübt. Hierbei wird angenommen, dass

beide Spezies den selben Adsorptionsplatz belegen. Die eindimensionalen Reaktions-Diffusions-Gleichungen enthalten dann räumliche Ableitungen zweiter Ordnung, sowohl für die Adsorbatbedeckungsgrade, als auch für die Konzentration der freien Plätze:

$$\frac{\partial \theta_{\text{H}}}{\partial t} = f_{\text{H}} + D_{\text{H}} \left\{ \theta_{*,\text{diff}} \frac{\partial^2 \theta_{\text{H}}}{\partial x^2} - \theta_{\text{H}} \frac{\partial^2 \theta_{*,\text{diff}}}{\partial x^2} \right\}, \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial \theta_{\text{O}}}{\partial t} = f_{\text{O}} + D_{\text{O}} \left\{ (1 - \theta_{\text{H}} - \theta_{\text{O}}) \frac{\partial^2 \theta_{\text{O}}}{\partial x^2} - \theta_{\text{O}} \frac{\partial^2 (1 - \theta_{\text{H}} - \theta_{\text{O}})}{\partial x^2} \right\}, \quad (4.3)$$

wobei  $\theta_{*,\text{diff}} = \max\{1 - \theta_{\text{H}} - \beta_{\text{diff}}\theta_{\text{O}}, \delta_{\text{diff}}\}$  die Konzentration der für die Diffusion der Wasserstoffatome zur Verfügung stehenden Plätze ist. Der Parameter  $\beta_{\text{diff}}$  kontrolliert den Inhibierungseffekt des Sauerstoffs auf die Rate der Wasserstoffdiffusion. Der Parameter  $\delta_{\text{diff}}$  zieht in Betracht, dass strukturelle Defekte in der geordneten Sauerstoffschicht auf Rh(110) existieren. Diese Wahl erlaubt eine langsame Wasserstoffdiffusion auf der sauerstoffbedeckten Oberfläche auch dann, wenn  $\theta_{\text{O}}$  einen Schwellenwert  $1/\beta_{\text{diff}}$  überschreitet. Die Parameter  $\beta_{\text{diff}}$  und  $\delta_{\text{diff}}$  wurden als effektive phänomenologische Parameter durch Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten abgeschätzt.

In früherer Modellierung von Reaktionsfronten in katalytischen Oberflächenreaktionen wurde im allgemeinen angenommen, dass - wenn die Mobilität der verschiedenen Adsorbatspezies stark voneinander abweicht - nur die Diffusion der sehr mobilen Adsorbatspezies berücksichtigt werden muss, da die Diffusivität dieser Adsorbatspezies die Frontgeschwindigkeit und das Frontprofil bestimmen sollte. Bei der Modellierung der katalytischen CO-Oxidation auf Pt-Oberflächen wurde beispielsweise die Sauerstoffdiffusion vernachlässigt, da Sauerstoff, verglichen mit adsorbiertem CO, infolge seiner höheren Bindungsstärke bei tieferen Temperaturen als praktisch immobil betrachtet werden kann [66, 67, 68].

Auf den ersten Blick scheint dieses Konzept auch auf das System Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> zuzutreffen, in dem ohne Zweifel Wasserstoff wesentlich mobiler ist als Sauerstoff. Ein genauerer Blick auf die physikalische Situation zeigt, dass dieses Argument falsch ist. Tatsächlich differieren die Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff und Wasserstoff bei  $T \approx 600$  K um wenigstens drei Größenordnungen. Jedoch muss man außerdem einen zweiten Faktor, der den Massenfluss bestimmt, in Betracht ziehen, nämlich den

Gradienten des Bedeckungsgrades. In einem Frontprofil ist der Unterschied zwischen den Bedeckungen im inaktiven und im aktiven Zustand für Sauerstoff nahezu immer gleich eins, während für Wasserstoff die gleiche Größe infolge der sehr schnellen Wasserstoffdesorption etwa drei Größenordnungen kleiner ist. Dementsprechend sind die Gradienten der Bedeckungsgrade über das Frontprofil für Sauerstoff um etwa drei Größenordnungen größer als für Wasserstoff, wodurch der Unterschied der Diffusivitäten kompensiert wird. Für das betrachtete System kann also die Sauerstoffdiffusion auch bei niedrigen Temperaturen, z. B. bei  $T \approx 500$  K, nicht vernachlässigt werden.

Die Parameter der Diffusion ( $D_H$ ,  $D_O$ ,  $\beta_{\text{diff}}$ ,  $\delta_{\text{diff}}$ ), werden im allgemeinen für die verschiedenen kristallographischen Richtungen der anisotropen  $Rh(110)$ -Oberfläche verschiedene Werte haben. Die Diffusionskoeffizienten,  $D_H$  und  $D_O$ , sind in Arrheniusform gegeben

$$D_A = D_A^0 \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{diff},A}}{RT}\right), \quad A = H, O. \quad (4.4)$$

Die Parameter der Diffusion sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Diffusion	$D_A^0$ [cm <sup>2</sup> /s]	$E_{\text{diff},A}$ [kJ/mol]	$\beta_{\text{diff}}$	$\delta_{\text{diff}}$
$H_{\text{ads}}$ , $[1\bar{1}0]$ -Richtung	$4 \times 10^{-3}$	18	1,1	0,05
$H_{\text{ads}}$ , $[001]$ -Richtung	$1 \times 10^{-3}$	18	2,0	0,05
$O_{\text{ads}}$ , $[1\bar{1}0]$ -Richtung	$2,5 \times 10$	120	-	-
$O_{\text{ads}}$ , $[001]$ -Richtung	$1 \times 10^2$	120	-	-

Tabelle 4.2: Parameter der Diffusion in den Modellrechnungen



## Teil II

Musterbildung im System

**Rh(110)/NO + H<sub>2</sub>**



# Kapitel 5

## Modell für die Musterbildung in der Reaktion $\text{NO} + \text{H}_2$ auf $\text{Rh}(110)$

Mit dem mathematischen Modell, das in diesem Kapitel vorgestellt werden soll, lässt sich die Bildung räumlicher Muster bei der Reaktion  $\text{NO} + \text{H}_2$  auf einer  $\text{Rh}(110)$ -Oberfläche sehr detailliert reproduzieren. Dieses Modell entstand in Zusammenarbeit mit A. Makeev [69].

Für das System gewöhnlicher Differentialgleichungen, das die lokale Kinetik beschreibt, wurde eine Bifurkationsanalyse durchgeführt. Mit der Einführung von „site blocking“-Effekten, die die Koadsorbate auf die diffundierenden Spezies ausüben, lässt sich die Anisotropie der Oberflächendiffusion in Betracht ziehen. Das räumlich ausgedehnte Modell reproduziert die experimentell bestimmten, anregbaren und bi-stabilen Bereiche sowie die Existenzbereiche der verschiedenen Typen chemischer Wellenmuster. Elliptische und rechteckige Zielscheibenmuster, sich bewegende Wellenfragmente und variierende Frontgeometrien im Bereich der doppelten Metastabilität lassen sich simulieren. Darüber hinaus ist die Abhängigkeit der Puls- bzw. Frontgeschwindigkeit vom Wasserstoffpartialdruck reproduzierbar.

### 5.1 Einführung

Die  $\text{Rh}(110)$ -Oberfläche ist eine strukturell sehr variable Oberfläche, was sich in einer großen Zahl verschiedener sauerstoff- und stickstoffinduzierter Rekonstruktionen zeigt [41, 70]. Dieser Reichtum an Strukturen spiegelt sich auch im betrachteten Sys-

tem ( $\text{NO} + \text{H}_2$  auf  $\text{Rh}(110)$ ) in einer Fülle verschiedener Wellenmuster wider [20], [35],[71]. Elliptische und rechteckige Zielscheibenmuster [20, 21], Wellenfragmente, die sich entlang bestimmter kristallographischer Richtungen bewegen [71], und die gleichzeitige Existenz verschiedener Frontgeometrien [21] sind in diesem System beobachtet worden.

Infolge der großen Anzahl an Oberflächenphasen, die involviert sind, würde man einen komplexeren Anregungsmechanismus für die chemischen Wellen erwarten. Überraschenderweise kann ein vergleichsweise einfaches Modell, das auf der Destabilisierung der Stickstoffadsorbatschicht durch koadsorbierten Sauerstoff basiert, die experimentellen Beobachtungen erklären [21]. Der Anregungsmechanismus für chemische Wellen im System  $\text{Rh}(110)/\text{NO}+\text{H}_2$  wurde als erstes von Mertens et al. vorgeschlagen [35] und anschließend durch *in situ* Messungen mittels Rasterphotoelektronenmikroskopie (SPEM) und durch Abbildung mit niederenergetischen Elektronen (LEEM) verifiziert. Diese Experimente lieferten Konzentrationsprofile der Adsorbate und die Abfolge geordneter Strukturen in einem sich ausbreitenden Puls [35, 75, 76]. Auf diesen Ergebnissen basiert die Formulierung des in dieser Arbeit vorliegenden Modells.

Kurz nach der Entdeckung rechteckiger Muster zeigte ein allgemeines Aktivator-Inhibitor-Modell, dass die Berücksichtigung zustandsabhängiger Anisotropie die Simulation der ungewöhnlichen Muster ermöglicht [35, 71]. Die zustandsabhängige Anisotropie ist dem Erscheinen verschiedener N,O-induzierter Rekonstruktionen mit verschiedenen Vorzugsrichtungen innerhalb eines Pulses zuzuordnen. Bei den sauerstoffinduzierten Rekonstruktionen vom „missing row“-Typ ist dies die  $[1\bar{1}0]$ -Richtung, während die Rh-N-Rh-Ketten stickstoffinduzierter Rekonstruktionen zu einer schnelleren Diffusion in der  $[001]$ -Richtung führen sollten [41, 70, 77, 78, 79].

Im bereits in Kapitel 4 vorgestellten bistabilen System  $\text{Rh}(110)/\text{O}_2 + \text{H}_2$  ist experimentell ein parameterabhängiger Wechsel der Vorzugsrichtung der Frontausbreitung zu beobachten [60]. Diese parameterabhängige Anisotropie schien im Widerspruch zu der Tatsache zu stehen, dass alle relevanten Rekonstruktionen vom „missing row“-Typ sind und, ausgehend von der geometrischen Furchung, die Vorzugsrichtung die  $[1\bar{1}0]$ -Richtung sein sollte. Die Entwicklung eines mathematischen Modells mit nicht-fickscher Diffusion löst den Widerspruch. Die hierbei verwendeten Diffusionsterme

ziehen „site blocking“ der Diffusionsspezies durch Koadsorbate in Betracht. Außerdem wurde die Diffusion des Sauerstoffs, (trotz dessen geringer Mobilität verglichen mit der des Wasserstoffs,) nicht vernachlässigt. Das so formulierte Modell reproduziert die experimentellen Ergebnisse nahezu quantitativ.

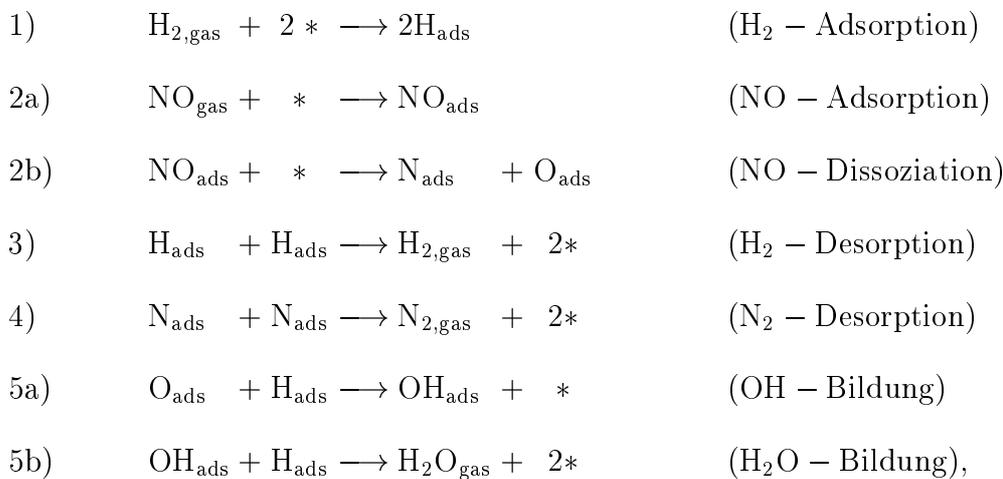
Das Modell der  $O_2 + H_2$ -Reaktion auf  $Rh(110)$  dient als Basis für die Behandlung des komplexeren Systems  $Rh(110)/NO+H_2$ . Für die Formulierung des Anregungsmechanismus sind eine Fülle experimenteller Studien verfügbar, in denen die Adsorption der einzelnen Reaktanden [41, 70, 77, 78, 79], ihr Koadsorptionsverhalten [35, 80, 81] und das Verhalten chemischer Wellen untersucht worden sind [20], [71]-[76]. Der Existenzbereich der verschiedenen chemischen Wellenmuster ist im Detail dargestellt [72, 74]. Elektronenbeugungsexperimente (LEED) zeigen die Verteilung der verschiedenen Oberflächenphasen [72], und *in situ* Studien mit SPEM und LEEM liefern Informationen über die chemischen und strukturellen Änderungen in einem Puls [75, 76]. Zusätzlich zeigen Isotopenaustauschexperimente mit  $H_2/D_2$ , dass die Wasserstoffdiffusion die Puls- und Frontgeschwindigkeit bestimmt [61].

Die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Ergebnisse belegen, dass das entwickelte mathematische Modell, das auf einem recht einfachen Anregungsmechanismus basiert, und das nichtficksche Diffusion annimmt, die umfangreichen experimentellen Ergebnisse nahezu quantitativ reproduziert.

## 5.2 Das mathematische Modell

### 5.2.1 Beschreibung der lokalen Kinetik

Die folgenden elementaren Reaktionsschritte sind für die Modellierung der NO+H<sub>2</sub>-Reaktion auf Rh(110) wesentlich:



wobei \* einem freien Adsorptionsplatz entspricht.  $\text{H}_{2,\text{gas}}$  und  $\text{NO}_{\text{gas}}$  sind die Reaktanden in der Gasphase mit den Partialdrücken  $p_{\text{H}_2}$  und  $p_{\text{NO}}$ .  $\text{H}_{\text{ads}}$ ,  $\text{NO}_{\text{ads}}$ ,  $\text{N}_{\text{ads}}$ ,  $\text{O}_{\text{ads}}$  und  $\text{OH}_{\text{ads}}$  bezeichnen die Adsorbatspezies auf der Oberfläche. Als Reaktionsprodukte erhält man  $\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}$  und  $\text{N}_{2,\text{gas}}$ .  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}$  als denkbare Reaktionsprodukte sind im Mechanismus nicht berücksichtigt, da sie bei niedrigen Drücken in den Experimenten nicht festgestellt wurden [35].

Die experimentellen Daten zeigen, dass der Schritt der NO-Dissoziation bei Temperaturen oberhalb von 450 K sehr schnell verläuft, weshalb hier die NO-Desorption vernachlässigt werden kann [82]. Die Desorption von molekularem Sauerstoff ist in dem hier betrachteten Temperaturbereich nicht signifikant und wird ebenfalls ausgeklammert [83].

Das folgende kinetische Modell, bestehend aus drei gekoppelten gewöhnlichen Differentialgleichungen (ODEs), beschreibt die Kinetik der  $NO+H_2$ -Reaktion auf  $Rh(110)$ :

$$\begin{aligned}\frac{d\theta_H}{dt} &= k_1 p_{H_2} (\theta_{*,1})^2 - k_3 (\theta_H)^2 - 2k_5 \theta_H \theta_O =: f_H, \\ \frac{d\theta_N}{dt} &= k_2 p_{NO} \theta_{*,2} - k_4 (\theta_N)^2 =: f_N, \\ \frac{d\theta_O}{dt} &= k_2 p_{NO} \theta_{*,2} - k_5 \theta_H \theta_O =: f_O,\end{aligned}\tag{5.1}$$

wobei  $\theta_H$ ,  $\theta_N$  und  $\theta_O$  die Bedeckungsgrade der Adsorbatspezies  $H_{ads}$ ,  $N_{ads}$  und  $O_{ads}$  sind.  $\theta_{*,i} = 1 - \theta_H - \alpha_i \theta_N - \beta_i \theta_O \geq 0$  beschreibt den Bedeckungsgrad freier Plätze, die für die  $H_2$ -Adsorption ( $i = 1$ ) und für die  $NO$ -Adsorption ( $i = 2$ ) zur Verfügung stehen. Die Parameter  $\alpha_i$  und  $\beta_i$  berücksichtigen den Inhibierungseffekt des atomaren Stickstoffs ( $N_{ads}$ ) und Sauerstoffs ( $O_{ads}$ ) auf die  $H_2$ - bzw.  $NO$ -Adsorption. Für die Kinetik der Wasserbildung im Term  $k_5$  wird angenommen, dass die Bildung von  $OH$  (Schritt 5a) ratenlimitierend ist, während die Anlagerung des zweiten Protons (Schritt 5b) schnell erfolgt [65, 83]. Die Konstanten des Modells sind in den Tabellen 5.1 und 5.2 gegeben. Die Berechnung der Auftreffraten der Gase, gegeben durch die

Reaktionsschritt	$\nu_i$ [mbar $^{-1}$ s $^{-1}$ ]	$s_0$	$\alpha_i$	$\beta_i$
$H_2$ -Adsorption	$2,186 \times 10^6$	1	$\frac{5}{3}$	1,1
$NO$ -Adsorption	$1,890 \times 10^5$	0,67	1,05	1,115

Tabelle 5.1: Parameter der Adsorption von  $H_2$  und  $NO$

Konstanten  $k_1$  und  $k_2$ , erfolgte mit Hilfe der kinetischen Gastheorie für  $T = 300$  K unter Verwendung von Literaturdaten für die Anfangshafteffizienten  $s_0(H_2)$  und  $s_0(NO)$  [84, 85]. Für die temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten wurde

eine Arrheniusabhängigkeit  $k_i = \nu_i \cdot \exp(-E_i/RT)$  ( $i = 3, 4, 5$ ) angenommen, mit Literaturwerten für die präexponentiellen Faktoren  $\nu_i$  und die Aktivierungsenergien  $E_i$  aus [65, 84, 86].

Eine signifikante Abnahme der Bindungsstärke von adsorbiertem Stickstoff  $N_{\text{ads}}$  durch koadsorbierten Sauerstoff ist eine gut dokumentierte Tatsache für Rh(110) [72]. TDS-Untersuchungen zeigen eine Verschiebung des  $N_2$ -Desorptionsmaximums

Reaktionsschritt	$\nu_i$ [ $s^{-1}$ ]	$E_i$ [kJ/mol]	Ref.
H <sub>2</sub> -Desorption	$10^{13}$	72	[84]
N <sub>2</sub> -Desorption	$10^{10}$	118	[86]
H <sub>2</sub> O-Bildung	$10^{13}$	90	[65]

Tabelle 5.2: Temperaturabhängige Parameter

um ca. 80 K zu niedrigerer Temperatur, wenn Stickstoff mit 0,5 ML Sauerstoff koadsorbiert ist. Diese Verschiebung ist repulsiven Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Stickstoff- und Sauerstoffatomen zuzuordnen. Um diese repulsiven Wechselwirkungen in Betracht zu ziehen, wurde eine lineare Abhängigkeit der Aktivierungsenergie für die  $N_2$ -Desorption,  $E_4$ , vom Sauerstoffbedeckungsgrad eingeführt:

$$E_4 = E_4^0 - E_{\text{rep}}\theta_{\text{O}}$$

Simulationsanpassungen an experimentelle  $N_2$ -Thermodesorptionsspektren liefern den Wert  $E_{\text{rep}} = 24$  kJ/mol [34].

Die Ableitung der Konstanten  $\alpha_i$  und  $\beta_i$  erfolgte durch Anpassung an experimentelle Daten. Die Werte für  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und  $\beta_2$  wurden durch Anpassung der Grenzen des Bistabilitätsbereiches des experimentellen Bifurkationsdiagramms erhalten (siehe Kapitel 5.3). Die Bestimmung des Wertes für  $\beta_1$  erfolgte bereits im Modell für das System Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> durch Simulation von Titrationsexperimenten der teilweise sauer-

stoffvorbedeckten  $Rh(110)$ -Oberfläche mit  $H_2$  [40]. Experimente haben gezeigt, dass beide atomaren Adsorbate,  $N_{ads}$  und  $O_{ads}$ , die Haftwahrscheinlichkeit für die dissoziative  $NO$ -Adsorption signifikant herabsenken [35, 85]. Die entsprechenden Werte für  $\alpha_2$  und  $\beta_2$  wurden ebenfalls basierend auf diesen Daten angepasst. Es waren keine Daten aus Koadsorptionsexperimenten verfügbar, die den Einfluss von voradsorbiertem Stickstoff ( $N_{ads}$ ) auf die  $H_2$ -Adsorption quantifizieren konnten. Dennoch wurde gefunden, dass die Reaktivität einer gemischten  $N+O$ -Adsorbatschicht für die Bildung von  $H_2O$  in einer Wasserstoffatmosphäre, verglichen mit einer reinen Sauerstoffadsorbatschicht mit demselben Sauerstoffbedeckungsgrad, stark reduziert ist [35]. Daher muss ein starker inhibitorischer Effekt des adsorbierten Stickstoffs auf die Wasserstoffadsorption existieren. Der Einfachheit halber nehmen wir an, dass der korrespondierende „site blocking“-Effekt für  $\theta_N < 0,5$  mit dem Faktor  $\alpha_1$  ein-geht.

Nachdem die  $(2 \times 1)$ - $N$ -Rekonstruktion bei  $\theta_N = 0,5$  vervollständig ist, ändert sich der Einfluss des „site blocking“-Effektes. In dem Fall, dass nur Stickstoff als Adsorbat vorhanden ist, wechselt die Anzahl an freien Plätzen, die für die Adsorption von  $H_2$  zur Verfügung steht, in folgender Weise:

$$\theta_{*,1} = \begin{cases} 1 - \alpha_1 \theta_N, & \text{für } \theta_N \leq 0,5 \\ 1 - (2 - \alpha_1) \theta_N - \frac{2}{3}, & \text{für } \theta_N > 0,5 \end{cases} \quad (5.2)$$

Unter typischen Reaktionsbedingungen sind hauptsächlich atomarer Sauerstoff und Stickstoff auf der Oberfläche vorhanden, während der Wasserstoffbedeckungsgrad infolge der schnellen Desorption und der schnellen  $H_2O$ -Bildung sehr klein ist. Beide, atomarer Sauerstoff und Stickstoff, verursachen eine große Vielfalt an geordneten Strukturen und Rekonstruktionen auf der  $Rh(110)$ -Oberfläche [41, 70]. Im Modell werden die adsorbatinduzierten Rekonstruktionen nicht explizit berücksichtigt. Diese Vereinfachung ist gerechtfertigt, weil die experimentellen Daten nicht anzeigen, dass Veränderungen in der Substratstruktur drastische Veränderungen in den Adsorptionseigenschaften hervorrufen, wie es z. B. bei den rekonstruierten Phasen auf  $Pt(100)$  und  $Pt(110)$  oder bei der Sauerstoffhaftung auf der  $1 \times 1$ -Phase der Fall ist [13, 27]. Die Bildung geordneter Phasen wurde ebenfalls vernachlässigt, da das Mo-

dell alle räumlichen Korrelationen ignoriert. Indirekt fließt die Wirkung der geordneten O- und N-Adsorbatschichten auf die Oberfläche durch die phänomenologischen Parameter  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  und  $E_{\text{rep}}$  ein.

## 5.2.2 Bifurkationsanalyse

Einen Überblick über das dynamische Verhalten des Dreivariablenmodells, Gleichungen (5.1), liefert folgende Bifurkationsanalyse. Die Konstruktion dieser Diagramme erfolgte mit einem Paket von Kontinuationsalgorithmen, das unter dem Namen AUTO von E. Doedel publiziert wurde [56].

Um numerische Instabilitäten durch stückweise definierte Funktionen zu vermeiden, wurde die Funktion, die die Anzahl an freien Oberflächenplätzen für die  $H_2$ -Adsorption beschreibt, in einem kleinen Intervall nahe der Unstetigkeitsstelle der Ableitung bei  $\theta_N = 0,5$  (z. B.  $b = 0,499$ ; s.u.) durch ein kubisches Polynom ersetzt:

$$\frac{d\theta_H}{dt} = k_1 p_{H_2} (A(\theta_N) - \theta_H - \beta_1 \theta_O)^2 - k_3 \theta_H^2 - 2k_5 \theta_H \theta_O$$

$$A(\theta_N) = \begin{cases} f_1(\theta_N) = 1 - \frac{5}{3}\theta_N & , \quad 0 \leq \theta_N \leq b \\ f_2(\theta_N) = a_0 + a_1\theta_N + a_2\theta_N^2 + a_3\theta_N^3 & , \quad b < \theta_N < 0,5 \\ f_3(\theta_N) = \frac{1}{3} - \frac{1}{3}\theta_N & , \quad 0,5 \leq \theta_N \leq 1 \end{cases}$$

$$a_0 = \frac{3 + 4b^2 - 12b}{3(1 - 2b)^2}, \quad a_1 = \frac{-5 + 36b - 4b^2}{3(1 - 2b)^2}, \quad a_2 = \frac{-8(1 + 4b)}{3(1 - 2b)^2}, \quad a_3 = \frac{16}{3(1 - 2b)^2}$$

Es gilt

$$\lim_{\theta_N \rightarrow b} f_2(\theta_N) = 1 - \frac{5}{3}b = f_1(b), \quad \lim_{\theta_N \rightarrow 0,5} f_2(\theta_N) = \frac{1}{6} = f_3(0,5),$$

$$\lim_{\theta_N \rightarrow b} \frac{f_2(\theta_N) - f_1(b)}{\theta_N - b} = -\frac{5}{3} = f_1'(b), \quad \lim_{\theta_N \rightarrow 0,5} \frac{f_2(\theta_N) - f_3(0,5)}{\theta_N - 0,5} = -\frac{1}{3} = f_3'(0,5),$$

$$\lim_{\theta_N \rightarrow b} f_2'(\theta_N) = -\frac{5}{3} = f_1'(b), \quad \lim_{\theta_N \rightarrow 0,5} f_2'(\theta_N) = -\frac{1}{3} = f_3'(0,5).$$

Die sich ergebende Funktion  $A(\theta_N)$  ist somit stetig differenzierbar.

In den Abbildungen 5.1(a)-(d) sind eindimensionale (1D) Bifurkationsdiagramme mit dem Sauerstoffbedeckungsgrad  $\theta_O$  in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck  $p_{H_2}$  dargestellt. Sie zeigen das Verhalten der stationären Zustände des ODE-Systems

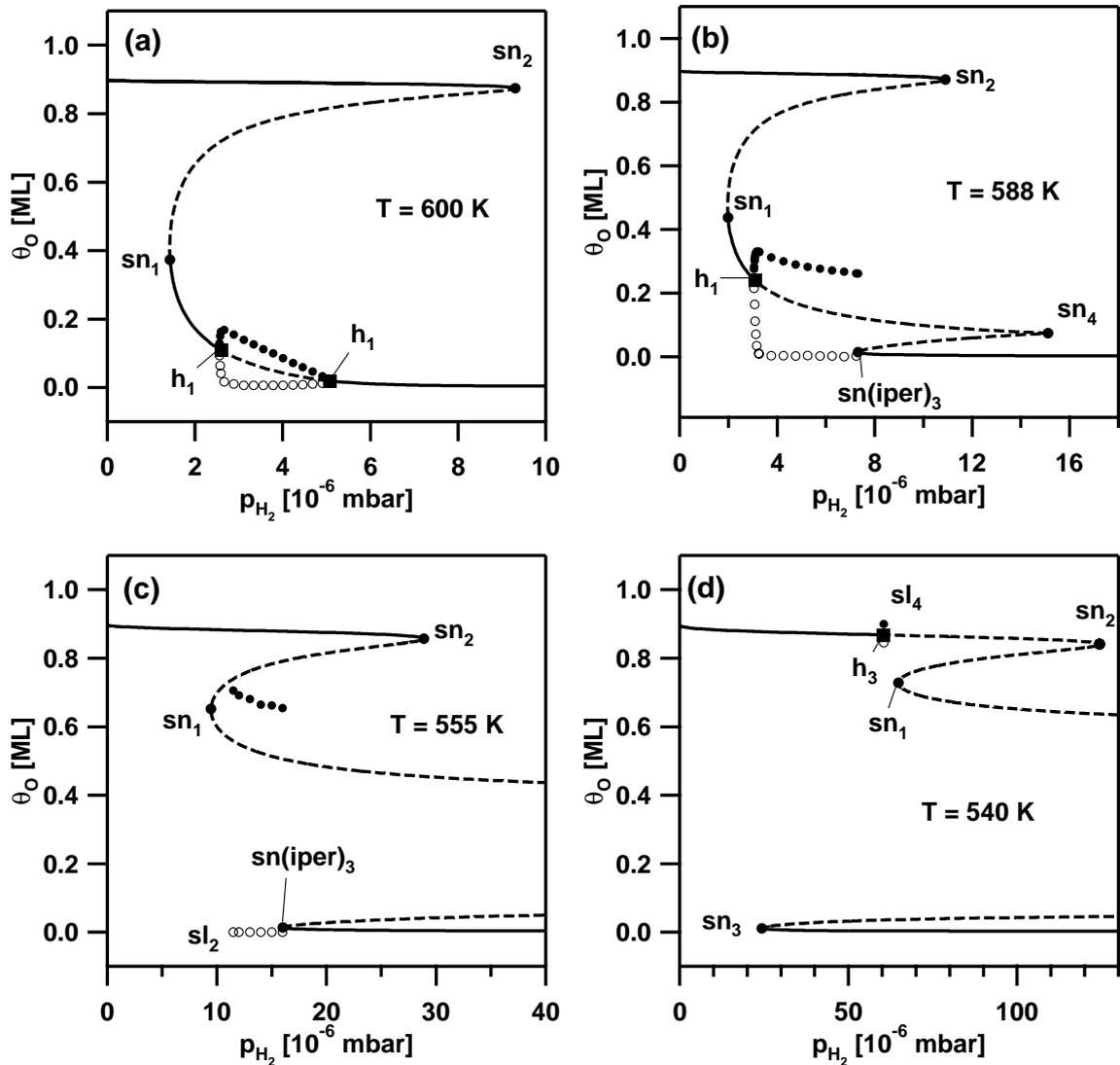


Abbildung 5.1: Eindimensionale Bifurkationsdiagramme des ODE-Systems für  $p_{NO} = 1,6 \times 10^{-6}$  mbar

und die Entwicklung kinetischer Oszillationen bei verschiedenen Temperaturen. Der NO-Druck  $p_{\text{NO}}$  wurde bei  $1,6 \times 10^{-6}$  mbar konstant gehalten, und die Temperatur  $T$  wurde von 540 – 600 K variiert. Dies entspricht dem Parameterbereich der meisten Experimente. Stabile Zweige der Reaktion sind mit durchgezogenen Linien markiert, gestrichelte Linien zeigen instabile stationäre Zustände an. Ausgefüllte Kreise markieren den maximalen, offene Kreise den minimalen Bedeckungsgrad der periodischen Orbits. Die verschiedenen Diagramme zeigen im Wesentlichen zwei stabile stationäre Zustände: Einen reaktiven, in dem der Sauerstoffbedeckungsgrad nahe bei null ist, so dass  $\text{H}_2$  und NO dissoziativ adsorbieren können, und einen inaktiven Zustand, in dem ein hoher Sauerstoffbedeckungsgrad ( $\theta_{\text{O}} \approx 0,9 \text{ ML}$ ) die dissoziative Adsorption inhibiert.

Einen systematischen Überblick über das dynamische Verhalten des Reaktionssystems in der  $p_{\text{H}_2}$ - $T$ -Parameterenebene gibt das zweidimensionale (2D) Bifurkationsdiagramm in Abbildung 5.2. Die Konstruktion dieses Diagramms mit  $T$  und  $p_{\text{H}_2}$  als Kontinuationsparameter und konstant gehaltenem NO-Druck erfolgte durch Verfolgung des Ortes von Bifurkationspunkten der 1D-Bifurkationsdiagramme im zweidimensionalen Parameterraum. Außerdem wurde die Lage von sl-, sniper- und snp-Bifurkationslinien ermittelt und im Diagramm eingezeichnet. Die verschiedenen Bifurkationslinien verschmelzen in Kodimension-2-Bifurkationspunkten, die durch Großbuchstaben gekennzeichnet sind. Fünf verschiedene Typen existieren im physikalisch interessanten Parameterbereich (siehe Tabelle 5.3). Zwei Oszillationsbereiche (markiert durch Schraffur) sind vorhanden: Ein großer bei niedrigem  $p_{\text{H}_2}$ , der sich über einen Bereich von 550 K – 600 K erstreckt und ein sehr schmaler bei höherem  $p_{\text{H}_2}$ . Nur der erste Bereich hat eine Entsprechung im Experiment.

Schnitte des 2D-Bifurkationsdiagramms parallel zur Abszisse entsprechen einer Projektion der Bifurkationspunkte der 1D-Bifurkationsdiagramme auf die  $p_{\text{H}_2}$ -Achse bei den entsprechenden konstant gehaltenen Temperaturen. In Abbildung 5.3 ist ein Ausschnitt des 2D-Diagramms mit zwei 1D-Schnitten (rot markiert) und den zugehörigen 1D-Diagrammen für  $T = 600 \text{ K}$  und  $T = 588 \text{ K}$  zu sehen. Das 1D-Bifurkationsdiagramm für  $T = 600 \text{ K}$  ist in Abbildung 5.3(b) zu sehen: Startet man bei niedrigem  $p_{\text{H}_2}$ , so existiert ein stabiler stationärer Zustand mit hohem Sauerstoffbedeckungsgrad. Bei Erhöhung von  $p_{\text{H}_2}$  erfolgt ein Übergang von einem

einzelnen stationären Zustand in zwei stabile Knoten (einen stabilen stationären Zustand mit hohem Sauerstoffbedeckungsgrad und einen weiteren mit niedrigem Sauerstoffbedeckungsgrad) und einen dazwischen liegenden Sattelpunkt. Dieser Übergang findet über eine Sattelknotenbifurkation,  $sn_1$ , statt. Weitere Erhöhung von  $p_{H_2}$  bewirkt, dass der stationäre Zustand mit niedrigem Sauerstoffbedeckungsgrad seine Stabilität in einer Hopfbifurkation,  $h_1$  (markiert durch ein ausgefülltes Quadrat), verliert. Es entwickeln sich kinetische Oszillationen, die den jetzt instabilen Zweig umgeben. Diese Hopfbifurkation ist superkritisch, da ein stabiler periodischer Or-

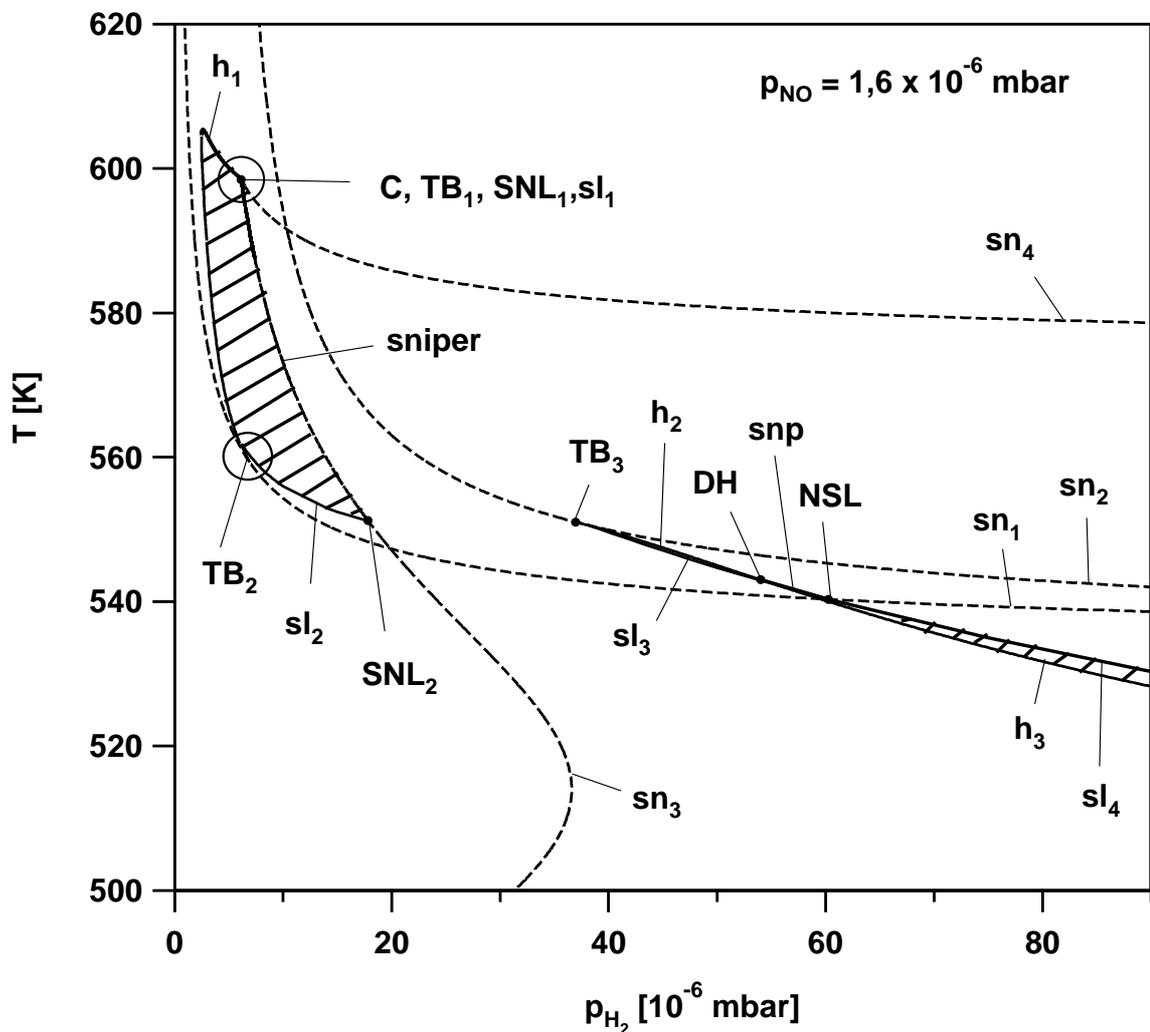


Abbildung 5.2: Zweidimensionales Bifurkationsdiagramm des ODE-Systems

bit erzeugt wird. Die Oszillationen verschwinden beim zweiten Überschreiten der superkritischen Hopfbifurkationslinie  $h_1$  bei  $p_{\text{H}_2} \approx 5,05 \times 10^{-6}$  mbar. Hierbei wird der stationäre Zustand mit dem niedrigen Sauerstoffbedeckungsgrad wieder stabil. Somit entsteht ein zweiter Bistabilitätsbereich, der in einer zweiten Sattelknotenbifurkation,  $sn_2$ , verschwindet. In diesem Punkt treffen der stabile stationäre Zustand mit hohem Sauerstoffbedeckungsgrad und der Sattelpunkt zusammen und löschen sich gegenseitig aus. Es bleibt für höheres  $p_{\text{H}_2}$  nur noch der stationäre Zustand mit niedrigem Sauerstoffbedeckungsgrad übrig.

Mit abnehmender Temperatur wächst die Breite des Oszillationbereiches, wie in Ab-

Kodimension-1-Bifurkationen	
Sattel-Knoten-Bifurkation	sn
Hopf-Bifurkation	h
Sattel-Schlaufen-Bifurkation	sl
Sattel-Knoten-Bifurkation auf einem Grenzyklus	sniper
Sattel-Knoten-Bifurkation von Grenzyklen	snp
Kodimension-2-Bifurkationen	
Kuspe	C
Takens-Bogdanov-Punkt	TB
Entartete Hopf-Bifurkation	DH
Neutrale Sattel-Schlaufen-Bifurkation	NSL
Sattel-Knoten-Schlaufen-Bifurkation	SNL

Tabelle 5.3: Abkürzungen der Bifurkationen

bildung 5.3(a) zu sehen ist. Bei  $T \approx 598,5$  K ändert die obere  $p_{H_2}$ -Grenze dieses Oszillationsbereiches ihren Charakter.

Abbildung 5.3(c) zeigt das 1D-Diagramm bei  $T = 588$  K. Startet man bei niedrigem  $p_{H_2}$ , so findet man wiederum den stabilen stationären Zustand mit hohem Sauerstoffbedeckungsgrad, sowie den Wechsel zu bistabilem Verhalten am Bifurkationspunkt  $sn_1$ . Bei etwas höherem  $p_{H_2}$  treten auch hier kinetische Oszillationen an der Hopf-

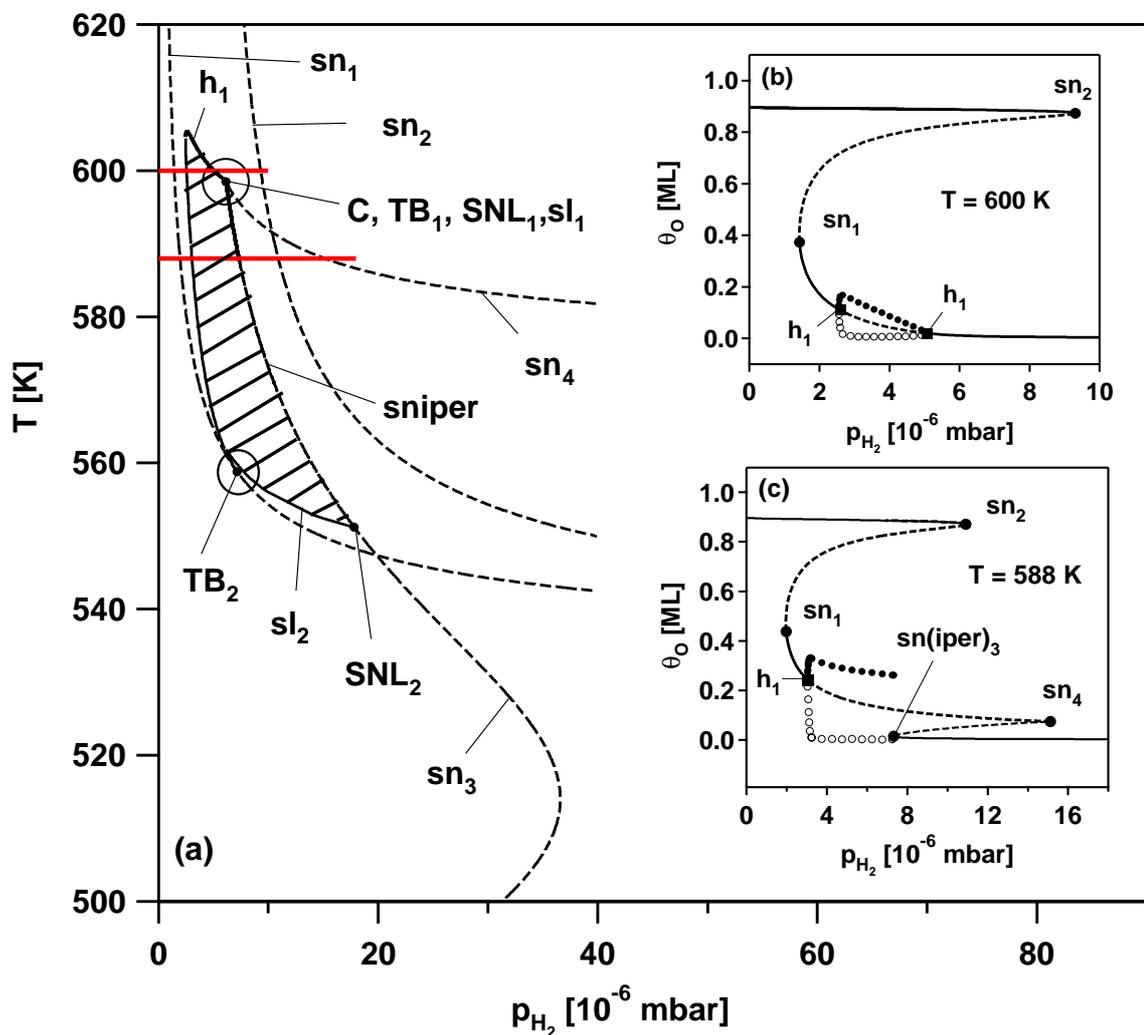


Abbildung 5.3: Zweidimensionales Bifurkationsdiagramm des ODE-Systems (a) mit 1D-Schnitten (rot markiert) bei  $T = 600$  K (b) und  $T = 588$  K (c) für  $p_{NO} = 1,6 \times 10^{-6}$  mbar

bifurkation  $h_1$  auf. Die Oszillationen verschwinden bei  $p_{\text{H}_2} \approx 7,32 \times 10^{-6}$  mbar in einer Kollision mit einer dritten Sattelknotenbifurkation,  $\text{sn}(\text{iper})_3$ . Bei diesem Wasserstoffpartialdruck entsteht ein Bereich mit mehreren stationären Zuständen, und zwar entstehen ein zweiter Sattelpunkt und ein stabiler stationärer Zustand, beide mit niedrigem Sauerstoffbedeckungsgrad. Das Verschwinden der Oszillationen findet hier nicht durch eine Hopfbifurkation statt. Nähert man sich dem Sattelknoten  $\text{sn}(\text{iper})_3$ , so wächst stattdessen die Periode der Orbits, die zu den kinetischen Oszillationen gehört, stark an. Wenn der Bifurkationspunkt erreicht wird, geht sie gegen unendlich. Das gleichzeitige Verschwinden eines periodischen Orbits und das Erscheinen zweier stationärer Zustände wird als *sniper* (Sattel-Knoten-Bifurkation auf einem Grenzyklus) bezeichnet. Die Nomenklatur  $\text{sn}(\text{iper})_3$  soll den Doppelcharakter des Bifurkationspunktes als *sn* und *sniper* verdeutlichen. Bei  $p_{\text{H}_2} \approx 10,9 \times 10^{-6}$  mbar verschwindet der obere stabile stationäre Zustand zusammen mit dem oberen Sattelpunkt im Sattelknoten  $\text{sn}_2$  und bei  $p_{\text{H}_2} \approx 15,12 \times 10^{-6}$  mbar verschwinden die zwei instabilen stationären Zustände, die mit einem niedrigen Sauerstoffbedeckungsgrad verbunden sind, in einem vierten Sattelknoten ( $\text{sn}_4$ ). Wiederum bleibt nur der stabile stationäre Zustand mit niedrigem Sauerstoffbedeckungsgrad bei höherem Wasserstoffpartialdruck übrig.

Im Temperaturbereich von 598 K–600 K sind drei Kodimension-2-Bifurkationspunkte vorhanden. Abbildung 5.4(b) zeigt diese Situation im Detail. Die Sattelknotenlinien  $\text{sn}_3$  und  $\text{sn}_4$  verschmelzen bei  $T \approx 599,14$  K in einem Kuspenspunkt (C). Bei  $T \approx 598,51$  K trifft die Hopfbifurkationslinie  $h_1$  auf die  $\text{sn}_4$ -Linie und endet in einem Takens-Bogdanov-Punkt ( $\text{TB}_1$ ). Es ist charakteristisch für diese Kodimension-2-Bifurkation, dass in ihr eine Sattel-Schlaufen-Bifurkationslinie (hier:  $\text{sl}_1$ ) entspringt. Ähnlich dem oben beschriebenen Verhalten einer *sniper*-Bifurkation terminiert die Sattel-Schlaufen-Bifurkation den Bereich der kinetischen Oszillationen an der oberen  $p_{\text{H}_2}$ -Grenze. Der Unterschied zwischen *sniper* und *sl* besteht darin, dass an Sattel-Schlaufen-Bifurkationen periodische Orbits verschwinden, indem sie mit einem Sattelpunkt verschmelzen, ohne dass ein neuer stationärer Zustand entsteht. Bei  $T \approx 598,46$  K trifft die Sattel-Schlaufen-Bifurkationslinie  $\text{sl}_1$  mit der  $\text{sn}_3$ -Linie in einer Sattel-Knoten-Schlaufen-Bifurkation ( $\text{SNL}_1$ ) zusammen, aus der die oben betrachtete *sniper*-Linie entspringt.

Bei weiterer Temperaturabnahme wird ein weiterer Takens-Bogdanov-Punkt,  $TB_2$ , gefunden. In Abbildung 5.4(c) ist diese Situation im 2D-Parameterraum im Detail gezeigt. Bei Temperaturen unterhalb von 558,79 K (dem Wert für  $TB_2$ ) ist die untere  $p_{H_2}$ -Grenze des großen Oszillationsbereiches durch die Sattel-Schlaufen-Bifurkationslinie  $sl_2$  gegeben.

In Abbildung 5.5 ist ein Ausschnitt des 2D-Bifurkationsdiagramms bei niedrigen Temperaturen zusammen mit zwei 1D-Schnitten (rot markiert) und den zugehörigen 1D-Diagrammen für  $T = 555$  K und  $T = 540$  K zu sehen. Abbildung 5.5(b)

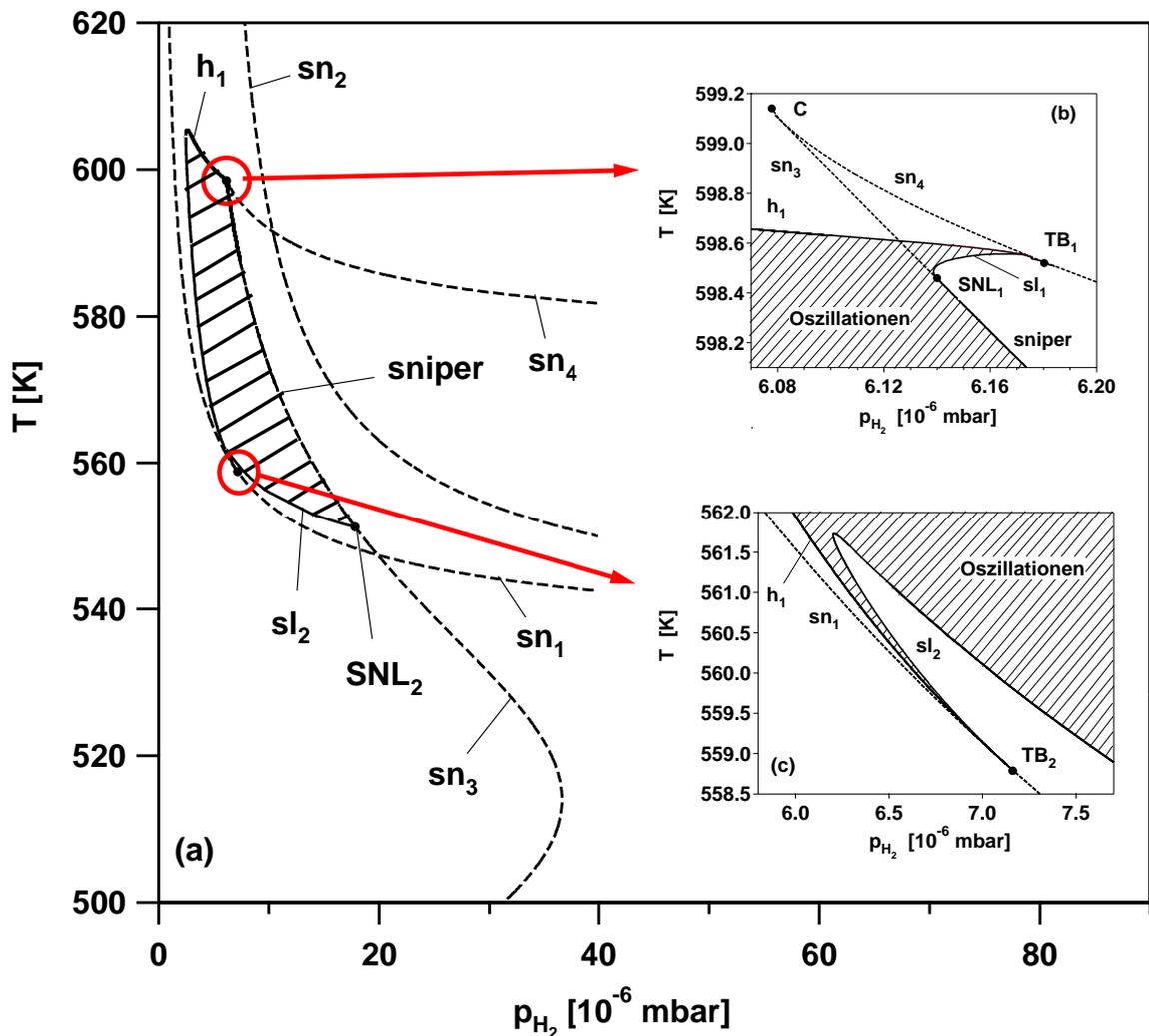


Abbildung 5.4: Details des 2D-Bifurkationsdiagramms in Abbildung 5.2

zeigt den 1D-Schnitt bei  $T = 555$  K. Aus der Existenz verschiedener Sattel-Knoten-Bifurkationen ergeben sich einige Bereiche mit mehreren stationären Zuständen. Zwischen  $sn_2$  und  $sn(iper)_3$  befindet sich der größere der beiden Oszillationsbereiche.

Aus dem Überblick in Abbildung 5.5(a) ist ersichtlich, dass bei  $T \approx 551,23$  K ein zweiter Sattel-Knoten-Schlaufen-Punkt,  $SNL_2$ , vorhanden ist, in dem sich  $sl_2$

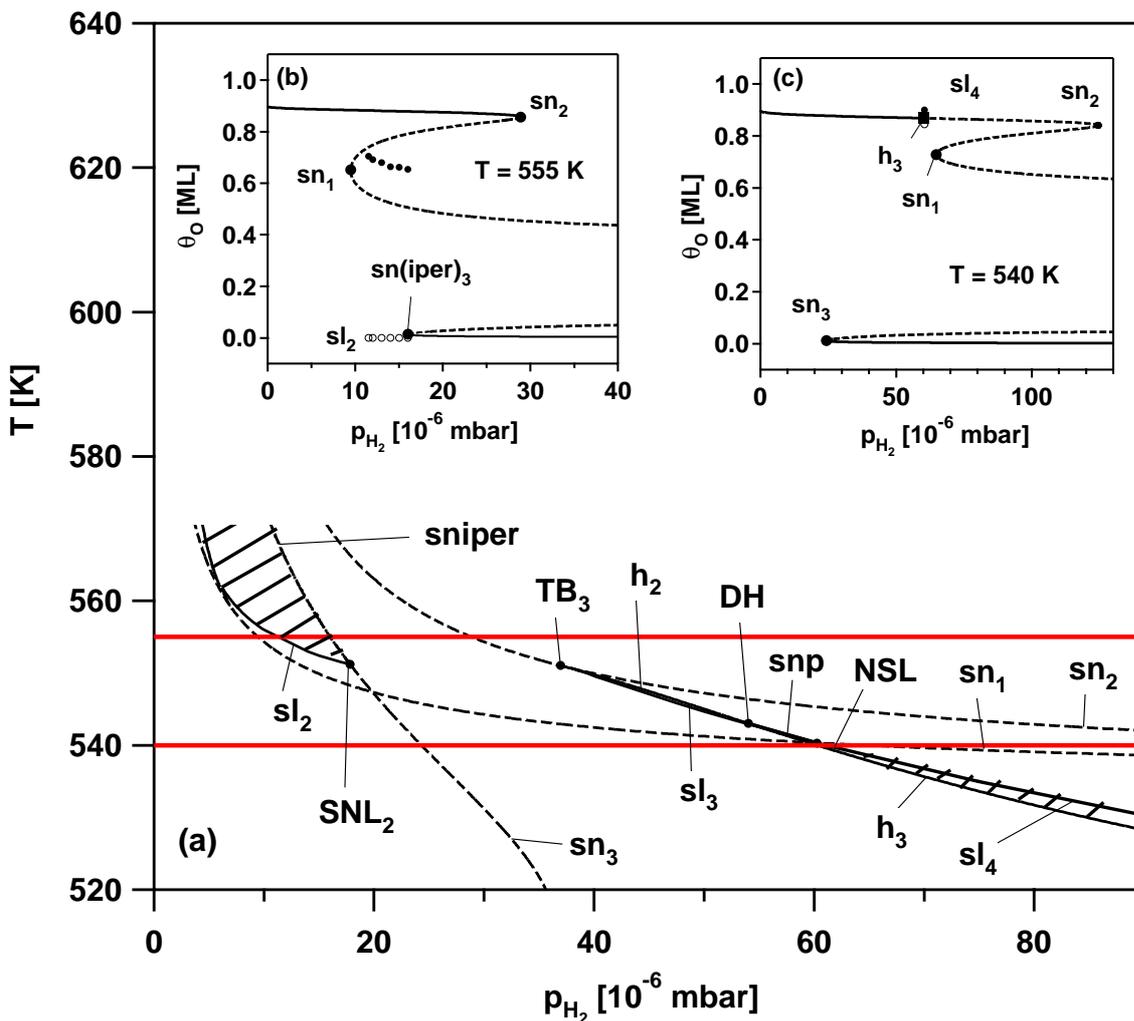


Abbildung 5.5: Zweidimensionales Bifurkationsdiagramm des ODE-Systems (a) mit 1D-Schnitten (rot markiert) bei  $T = 555$  K (b) und  $T = 540$  K (c) für  $p_{NO} = 1,6 \times 10^{-6}$  mbar

und  $sn_3$  treffen. Bei  $T \approx 551,05$  K befindet sich ein dritter Takens-Bogdanov-Punkt,  $TB_3$ . Er markiert die obere Grenze des schmalen Oszillationsbereiches. Eine Hopf-,  $h_2$ , sowie eine Sattel-Schlaufen-,  $sl_3$ , Bifurkationslinie haben hier ihren Ursprung. Abbildung 5.6 zeigt im Detail die Entwicklung dieser Bifurkationslinien. Die Hopf-Bifurkationen  $h_2$  sind subkritisch, ändern aber ihren Charakter zu superkritischen Hopf-Bifurkationen,  $h_3$ , durch eine Entartete Hopf-Bifurkation, DH. Aus diesem Kodimension-2-Bifurkationspunkt entspringt eine Linie von Sattel-Knoten-Bifurkationen von Grenzyklen,  $snp$ . Bei  $snp$ -Punkten treffen zwei periodische Orbits aufeinander und löschen sich gegenseitig aus. Relativ nahe bei der DH gibt es eine Neutrale Sattel-Schlaufen-Bifurkation, NSL, in der sowohl die  $sl_3$ - als auch die  $snp$ -Linie enden. Gleichzeitig entspringt an der NSL eine andere Sattel-Schlaufen-Bifurkationslinie,  $sl_4$ .

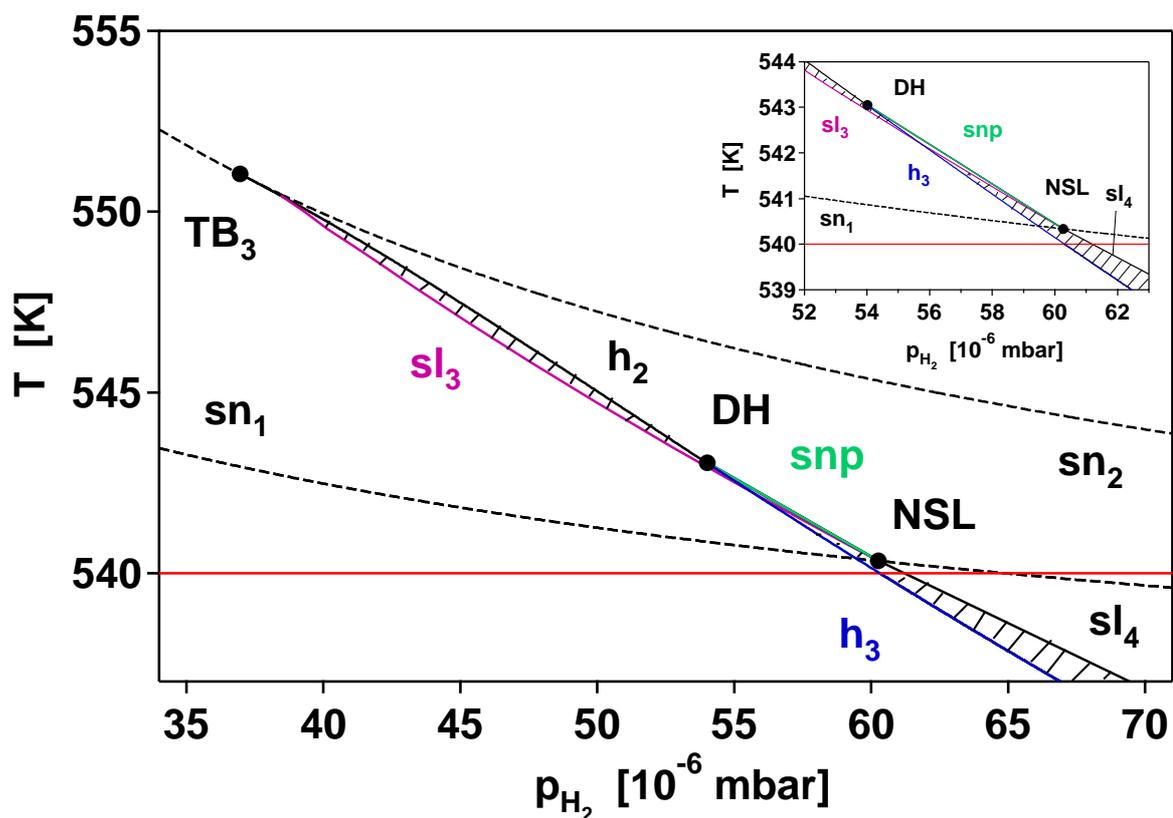


Abbildung 5.6: Details des 2D-Bifurkationsdiagramms in Abbildung 5.2; Region in der Nähe von  $TB_3$

Abbildung 5.5(c) zeigt das 1D-Verhalten bei  $T = 540$  K. Bei dieser Temperatur ist  $sn_3$  der erste Bifurkationspunkt, den man bei Anhebung von  $p_{H_2}$  antrifft. Somit erzeugt dieser Sattelknoten einen Bistabilitätsbereich zusammen mit dem stabilen stationären Zustand, der verbunden ist mit hohem Sauerstoffbedeckungsgrad. Bei  $p_{H_2} \approx 60,31 \times 10^{-6}$  mbar entsteht an der superkritischen Hopfbifurkation  $h_3$  ein schmaler Bereich kinetischer Oszillationen mit sehr kleinen Amplituden. Die prinzipielle Entwicklung ist wie folgt: Die Oszillationsamplitude wächst kontinuierlich mit steigendem  $p_{H_2}$ . Die Oszillationen verschwinden in einem abrupten Übergang, wenn der Grenzzyklus mit dem Sattelpunkt  $sl_4$  kollidiert. Die Oszillationsperiode geht gegen unendlich, wenn sich der Bifurkationsparameter, also  $p_{H_2}$ , dem Bifurkationspunkt nähert. Zur selben Zeit bleibt die Oszillationsperiode groß, bis sie beim Überschreiten des Bifurkationspunktes plötzlich null wird.

Ein Beispiel der simulierten Oszillationen ist in Abbildung 5.7 gegeben. Abbildungsteil (a) zeigt die Reaktionsraten von  $H_2O$  und  $NO$  und Teil (b) die Bedeckungsgrade  $\theta_N$  und  $\theta_O$  in Abhängigkeit der Zeit.

Um den Oszillationsmechanismus zu diskutieren, wurde ein Oszillationszyklus in drei Bereiche unterteilt:

1. Startet man mit einer hauptsächlich mit Sauerstoff bedeckten Oberfläche, so ist die  $H_2$ -Adsorption und damit die Reaktion größtenteils inhibiert. Die Bildung einiger weniger freier Adsorbatplätze, z. B. durch Reaktion an strukturellen Defekten, initiiert das reaktive Verschwinden des Sauerstoffes. Diese Reaktion ist zunächst langsam, aber durch den selbstbeschleunigten Anstieg der Anzahl freier Adsorptionsplätze verläuft die Reaktion autokatalytisch. Es bildet sich eine im Wesentlichen adsorbatfreie Oberfläche, die die Rolle eines kurzlebigen Intermediats spielt.
2. Auf der reinen Rh(110)-Oberfläche können  $NO$  und Wasserstoff adsorbieren und unbehindert dissoziieren. Da Sauerstoff die Oberfläche aufgrund der Reaktion mit koadsorbiertem Wasserstoff als  $H_2O$  verlässt, führt dies zu einer Erhöhung des Stickstoffbedeckungsgrades auf der Oberfläche.
3. Auf der stickstoffbedeckten Oberfläche kann weiterhin  $NO$  adsorbieren und dissoziieren, während die Adsorption von  $H_2$  stark zurückgedrängt wird. Der Anstieg der Sauerstoffbedeckung bewirkt die Bildung einer gemischten O-N-

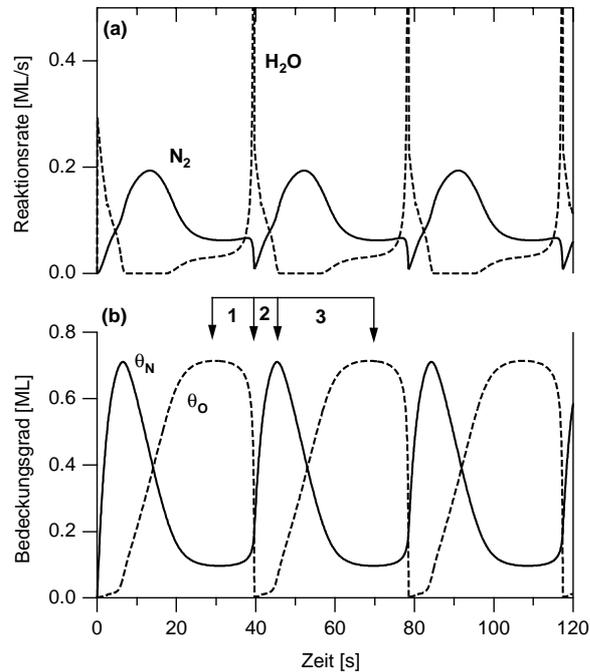


Abbildung 5.7: Simulierte Oszillationen bei  $T = 556$  K,  $p_{H_2} = 10^{-5}$  mbar und  $p_{NO} = 1,6 \times 10^{-6}$  mbar

Adsorbatschicht. Durch repulsive O-N-Wechselwirkungen wird die  $N_2$ -Desorption erleichtert, was den Stickstoff destabilisiert, und der Ausgangszustand einer sauerstoffbedeckten Oberfläche ist wieder erreicht.

### 5.2.3 Das räumlich ausgedehnte Modell

Um räumliche Musterbildung im System  $Rh(110)/NO+H_2$  zu beschreiben, ist eine realistische Beschreibung der Oberflächendiffusion essentiell. Das bedeutet, dass ein Abrücken von einfacher Fickscher Diffusion mit bedeckungsgradunabhängigen Diffusionskoeffizienten in den Reaktions-Diffusions-Gleichungen notwendig ist. Die Behandlung der chemischen Diffusion in der gemischten Adsorbatschicht folgt im Wesentlichen der Modellierung des bistabilen Systems  $Rh(110)/O_2+H_2$  (vgl. Kapitel 4) [40]. Die dortige Simulation bezieht „site blocking“-Effekte für die Wasserstoffdif-

fusion durch koadsorbierten Sauerstoff ein. Verglichen mit der  $O_2 + H_2$ -Reaktion auf Rh(110) ist im nun betrachteten System atomarer Stickstoff als zusätzliche Spezies auf der Oberfläche vorhanden. Für jede der drei diffundierenden Spezies (H, N und O) blockieren die anderen beiden koadsorbierten Spezies freie Adsorbatplätze, die für die Diffusion notwendig sind [87]. Das eindimensionale (1D) Reaktions-Diffusions-System wird repräsentiert durch ein System von drei partiellen Differentialgleichungen (PDEs):

$$\frac{\partial \theta_A}{\partial t} = f_A + D_A \left( \theta_{\text{diff},A} \frac{\partial^2 \theta_A}{\partial x^2} - \theta_A \frac{\partial^2 \theta_{\text{diff},A}}{\partial x^2} \right), \quad (5.3)$$

worin A für H, N oder O steht. Die lokale Reaktionskinetik ist enthalten in  $f_A$  (vgl. Gleichungen (5.1)). Der Diffusionsterm besteht aus zwei Teilen, wobei der erste Ausdruck den Laplaceoperator angewandt auf den Adsorbatbedeckungsgrad  $\theta_A$  enthält und der zweite Ausdruck den Laplaceoperator angewandt auf die Konzentration der für die Diffusion freien Adsorbatplätze. Wir nehmen an, dass die Konzentration der für die Diffusion zur Verfügung stehenden Oberflächenplätze linear vom Adsorbatbedeckungsgrad aller beteiligten Spezies abhängt:

$$\theta_{\text{diff},A} = \max(1 - \theta_H - \alpha_{\text{diff},A}\theta_N - \beta_{\text{diff},A}\theta_O, \delta_{\text{diff},A}), \quad (5.4)$$

mit den Parametern  $\alpha_{\text{diff},A}$  und  $\beta_{\text{diff},A}$ , die den „site blocking“-Effekt des Stickstoffs bzw. des Sauerstoffs auf die Diffusion von A kontrollieren. Wegen der sehr kleinen Konzentration an adsorbiertem Wasserstoff ist der „site blocking“-Effekt von Wasserstoff vernachlässigbar. Wir gehen davon aus, dass als Konsequenz von strukturellen Defekten der Oberfläche keine komplette Blockierung der Adsorbatdiffusion durch Koadsorbate möglich ist und führen deshalb die Defektparameter  $\delta_{\text{diff},A}$  ein, für die wir kleine Werte annehmen. Ohne diese Defektparameter würde beispielsweise eine makroskopische Wasserstoffdiffusion vollständig verschwinden, wenn der Sauerstoffbedeckungsgrad den Schwellenwert von  $1/\beta_{\text{diff},H}$  überschreitet. Mit diesen Defektparametern kann eine langsame Diffusion von Wasserstoff mit dem Diffusionskoeffizienten  $\delta_{\text{diff},H}D_H$  durch strukturelle Defekte in der Sauerstoffschicht stattfinden. Die Parameter  $\alpha_{\text{diff},A}$ ,  $\beta_{\text{diff},A}$  und  $\delta_{\text{diff},A}$  sind als effektive phänomenologische Parameter zu betrachten und ihre Abschätzung erfolgt durch Anpassung der Simulationser-

gebnisse an das Experiment. Einige dieser Parameter sind bereits bei der Simulation der Frontausbreitung im System  $Rh(110)/O_2 + H_2$  bestimmt worden (vgl. Kapitel 4) [40]. Die Substitution  $\xi = x - vt$  in den Gleichungen (5.3) führt ein mitbewegtes Koordinatensystem ein, wodurch die Ausbreitungsgeschwindigkeit der sich bewegenden Wellen (einzelne Pulse und Fronten) berechnet werden kann. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit  $v$  ist dabei ein zusätzlicher unbekannter Parameter. In diesem sich mitbewegenden Koordinatensystem reduziert sich das Drei-Variablen-System von PDEs zu drei ODEs zweiter Ordnung:

$$D_A \left( \theta_{\text{diff},A} \frac{d^2 \theta_A}{d\xi^2} - \theta_A \frac{d^2(\theta_{\text{diff},A})}{d\xi^2} \right) + v \cdot \frac{d\theta_A}{d\xi} + f_A = \Psi_A = 0 \quad (5.5)$$

Lösungen erhält man mit folgenden Randbedingungen:

$$\theta_A(-\infty) = \theta_{A,1}, \quad \theta_A(+\infty) = \theta_{A,2}, \quad \frac{d\theta_A}{d\xi}(\pm\infty) = 0, \quad (5.6)$$

worin  $\theta_{A,1}$  und  $\theta_{A,2}$  stabile stationäre Lösungen der Gleichungen (5.1) sind ( $\theta_{A,1} = \theta_{A,2}$  für eine einzelne Pulslösung). Um die Lösungen dieser „traveling wave“-ODEs, Gleichungen (5.5) und (5.6), zu berechnen, wird eine Finite-Differenzen-Diskretisierung kombiniert mit einem Algorithmus zum Auffinden des korrekten Wertes der Ausbreitungsgeschwindigkeit (nur der korrekte Wert liefert  $\Psi_A \rightarrow 0$ ) benutzt.

Es erfolgt eine Umformung der Gleichungen in räumlich verteilte ODEs, um das Reaktions-Diffusions-System (inklusive der zweidimensionalen Version) zu lösen. Für die numerische Berechnung wird ein impliziter Algorithmus für steife ODEs mit automatischer Schrittweiten- und Genauigkeitskontrolle verwendet. In der 2D-Simulation ist die x-Richtung immer parallel zur kristallographischen [001]-Richtung, während die y-Richtung parallel zur  $[1\bar{1}0]$ -Richtung ist. Alle hier gezeigten Simulationen werden mit derselben Wahl der Diffusionskonstanten, die in Tabelle 5.4 aufgelistet sind, durchgeführt. Die Diffusionskoeffizienten  $D_A$  sind in Arrhenius-Form gegeben:  $D_A = D_A^0 \exp(-E_{\text{diff},A}/RT)$ .

Ein allgemeines Problem ist, dass keine experimentellen Daten für die Konstanten  $D_A$ ,  $\alpha_{\text{diff},A}$ ,  $\beta_{\text{diff},A}$  und  $\delta_{\text{diff},A}$  vorhanden sind, die verschiedene Werte für die kristallographischen Richtungen  $[1\bar{1}0]$  und  $[001]$  auf der  $Rh(110)$ -Oberfläche liefern. Ex-

perimentelle Daten existieren jedoch für die Wasserstoffdiffusion auf Rh(111) und Rh(332) [58], [88]-[90]. Diese Werte dienen als Leitlinien zur Wahl der richtigen Größenordnung der Wasserstoffdiffusion auf Rh(110). Die meisten Diffusionskonstanten stammen aus vorhergehenden Studien des Systems Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>, in denen die Konstanten durch Anpassung der anisotropen Frontausbreitung gewonnen wurden (vgl. Kapitel 4) [40]. Die Bestimmung der restlichen Konstanten erfolgt in dieser Studie durch Anpassung der anisotropen chemischen Wellenmuster.

Die Simulation der Frontausbreitung im System Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> zeigt, dass die Sauerstoffdiffusion trotz der niedrigen Mobilität verglichen mit der des Wasserstoffs nicht vernachlässigbar ist. Im betrachteten System muss darüberhinaus die Stick-

Diffusion	$D_A^0$ [cm <sup>2</sup> /s]	$E_{\text{diff,A}}$ [kJ/mol]	$\alpha_{\text{diff}}$	$\beta_{\text{diff}}$	$\delta_{\text{diff}}$
H <sub>ads</sub> , [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung	$4 \times 10^{-3}$	18	1,5	1,1	0,05
H <sub>ads</sub> , [001]-Richtung	$1 \times 10^{-3}$	18	1,5	1,5	0,05
N <sub>ads</sub> , [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung	$2 \times 10^{-5}$	40	1	1	0
N <sub>ads</sub> , [001]-Richtung	0	-	-	-	-
O <sub>ads</sub> , [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung	$2,5 \times 10^1$	120	1	1	0
O <sub>ads</sub> , [001]-Richtung	$1 \times 10^2$	120	1	1	0

Tabelle 5.4: Parameter der Diffusion

stoffdiffusion zur Diffusion von Sauerstoff und Wasserstoff ins Verhältnis gesetzt werden. Als Konsequenz der unterschiedlichen Bindungsstärke auf der Rh(110)-Oberfläche sollte atomarer Stickstoff schneller diffundieren als Sauerstoff, jedoch

langsamer als Wasserstoff. Die Aktivierungsenergie für die Stickstoffdiffusion lässt sich mit einer sehr groben Faustregel abschätzen, nach der die Aktivierungsenergie für die Diffusion etwa ein Drittel der Bindungsenergie beträgt, d. h.  $E_{\text{diff,N}} = E_4/3$  [58]. Des Weiteren sollte die Diffusion von atomarem Stickstoff der geometrischen Wellung der  $Rh(110)$ -Oberfläche folgen und demnach schnell entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Tröge und langsam senkrecht zu ihnen sein. Für die Stickstoffdiffusion in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung wird der Wert  $D_N^0 = 2 \times 10^{-15} \nu_4 \text{ cm}^2/\text{s}$  benutzt, und in  $[001]$ -Richtung wird die Stickstoffdiffusion vernachlässigt ( $D_{N,[001]} = 0$ ). Um die Simulationsergebnisse mit experimentellen PEEM-Bildern, die die Änderung der lokalen Austrittsarbeit widerspiegeln, zu vergleichen, ist es notwendig, Bedeckungsgrade in Änderungen der lokalen Austrittsarbeit zu konvertieren, aus denen der Graustufenwert der PEEM-Bilder in erster Näherung berechnet werden kann. In diesem System ist die Änderung der lokalen Austrittsarbeit hauptsächlich durch den Bedeckungsgrad des Sauerstoffs bestimmt. Im System  $Rh(110)/O$  hängt die lokale Austrittsarbeit für  $\theta_O < 0,5$  linear vom Sauerstoffbedeckungsgrad ab, oberhalb von  $\theta_O = 0,5$  bleibt die Austrittsarbeit etwa konstant [35]. Bei Sättigung zeigt die Sauerstoffschicht einen Wert für die Austrittsarbeit von ca. 1000 meV, während die zugehörige Änderung der lokalen Austrittsarbeit für die Stickstoffschicht bei  $\theta_N = 0,5$  etwa viermal niedriger ist. Entsprechend lässt sich die lokale PEEM-Intensität  $I$  durch den Ausdruck annähern

$$I = 1 - \min(0,5 \theta_N + 2 \theta_O, 1), \quad I \in [0; 1]. \quad (5.7)$$

### 5.3 Räumliche Musterbildung

Das hauptsächliche Ziel der vorliegenden Studien war es, ein mathematisches Modell zu konstruieren, das die experimentell bestimmten Existenzbereiche für die verschiedenen Typen von chemischen Wellenmustern im System  $Rh(110)/NO+H_2$  reproduziert [10]. Das experimentelle Bifurkationsdiagramm, das die Ergebnisse von PEEM-Messungen zusammenfasst, ist in Abbildung 5.8(a) zu sehen. Es zeigt zwei Hauptregionen: Einen bistabilen Bereich, in dem Übergänge vom sauerstoffbedeckten in einen sauerstofffreien Zustand über sich ausbreitende Reaktionsfronten stattfinden, und einen anregbaren Bereich, in dem Zielscheibenmuster und in geringerem Ausmaß auch Spiralwellen beobachtet werden. Außerdem existiert ein Bereich so

genannter doppelter Metastabilität (DM) oder dynamischer Stabilität, in dem unterschiedliche Frontgeometrien, elliptische und rechteckige, gleichzeitig vorhanden sind [21, 92]. Im anregbaren Bereich sind elliptisch und rechteckig geformte Zielscheibenmuster (RP) und sich ausbreitende Wellenfragmente (WF) vorhanden.

Die Simulationen reproduzieren alle experimentell beobachteten Mustertypen, wie im berechneten Bifurkationsdiagramm in Abbildung 5.8(b) demonstriert. Hierin sind Bifurkationslinien des ODE-Systems eingefügt sowie die mit dem Reaktions-Diffusions-Modell berechneten Linien  $pb_1$ ,  $pb_2$ ,  $fb_1$  und  $el_1$ . Der Vergleich zwischen experimentellem und berechnetem Bifurkationsdiagramm zeigt, dass die Existenzbereiche dieselbe Topologie haben, und dass die großen Regionen sogar quantitative Übereinstimmung zeigen.

Ein Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Bereichen von Bistabilität und Anregbarkeit über einen großen Bereich des Wasserstoffpartialdrucks ist in Abbildung 5.9 zu sehen. Nach oben bzw. unten gerichtete Dreiecke markieren die experimentellen Daten für Bistabilität bzw. Anregbarkeit. Der Anregbarkeitsbe-

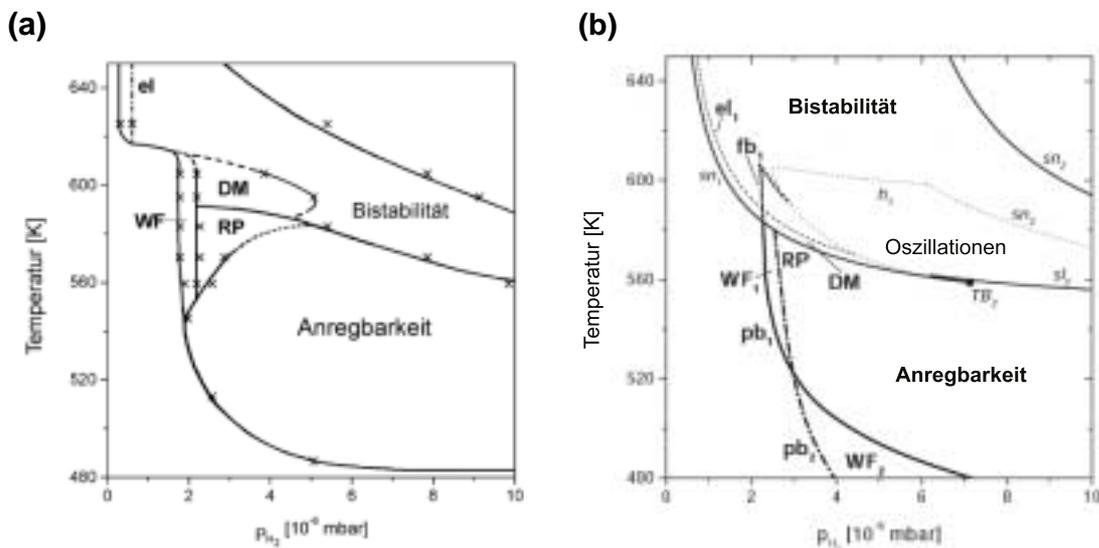


Abbildung 5.8: Vergleich zwischen (a) experimentellem [34] und (b) simuliertem Bifurkationsdiagramm. Abkürzungen: RP = rechteckige Muster, WF = Wellenfragmente, DM = doppelte Metastabilität, el = Äquistabilitätslinie

reich des Modells ist mit breiten Linien markiert. Ausgefüllte Kreise repräsentieren Kodimension-2-Bifurkationen des ODE-Systems.

Der Hauptunterschied zwischen Modell und Experiment liegt darin, dass der Oszillationsbereich in den Simulationen wesentlich größer ist als im Experiment. Makroskopische Ratenoszillationen waren im Experiment nahe der oberen  $p_{H_2}$ -Grenze des anregbaren Bereichs zu beobachten, aber da der Oszillationsbereich sehr schmal ist, wurde er nicht im experimentellen Bifurkationsdiagramm (Abbildung 5.8(a)) markiert [73]. Für einen sinnvollen Vergleich zwischen Experiment und Simulation sind zwei weitere Faktoren in Betracht zu ziehen: Um makroskopische Ratenoszillationen unter isothermen Niederdruckbedingungen ( $p < 10^{-3}$  mbar) zu erhalten, muss eine Gasphasenkopplung die lokalen Oszillationen auf der Einkristalloberfläche synchronisieren. Ein solcher Effekt der Synchronisation, der experimentelle Parameter einbeziehen müsste, wie z. B. die Pumprate und das Kammervolumen sowie mögliche Heterogenitäten der Probenoberfläche, ist nicht Bestandteil des Modells. Darüber

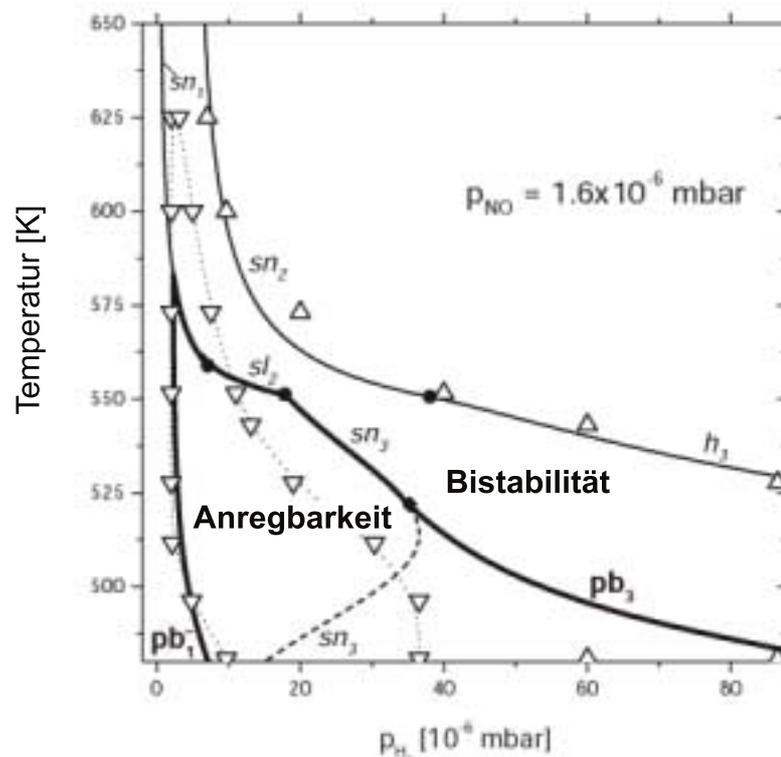


Abbildung 5.9: Direkter Vergleich zwischen experimentellem (durch Dreiecke markiert) [34] und simuliertem (mit Linien markiert) Bifurkationsdiagramm

hinaus koexistieren im Modell oszillatorische Lösungen mit dem sauerstoffbedeckten Zustand. Da die Amplitude der Oszillationen typischerweise klein ist (außer im Bereich nahe der  $sl_2$ ), könnte sich der Hauptteil des Oszillationsbereichs im Modell der experimentellen Detektion entziehen und unter Bistabilität zusammengefasst sein.

Im Folgenden werden die fünf verschiedenen Mustertypen des Existenzbereichs diskutiert.

### 5.3.1 Pulsausbreitung

Ein typisches experimentelles PEEM-Bild von Zielscheibenmustern ist in Abbildung 5.10 zu sehen. Die sich bewegenden weißen Säume im PEEM-Bild repräsentieren sich ausbreitende Pulse in einem anregbaren Medium [20, 21, 73]. Die Muster sind anisotrop mit der schnelleren Ausbreitung in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung. *In situ* Messungen mit SPEM liefern das Konzentrationsprofil eines solchen Pulses [75]. Dieses ist in Abbildung 5.11 zu sehen. Mit LEEM-Experimenten konnte darüber hinaus die Abfolge geordneter Adsorbatphasen entlang des Pulsprofils bestimmt werden [76].

Simulationen haben gezeigt, dass die Anregung eines Pulses eine große Amplitu-

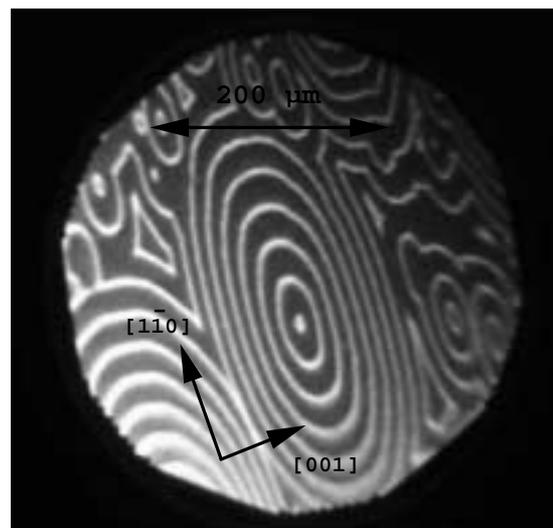


Abbildung 5.10: PEEM-Bild eines Zielscheibenmusters ( $T = 530$  K,  $p_{H_2} = 6,4 \times 10^{-7}$  mbar,  $p_{NO} = 1,7 \times 10^{-7}$  mbar, aus [73])

denstörung des inaktiven sauerstoffbedeckten Zustandes erfordert. In Abbildung 5.12 ist die 1D-Simulation eines einzelnen Pulses, der sich mit einer konstanten Geschwindigkeit von ca.  $1 \mu\text{m/s}$  bewegt, zu sehen. Als Anfangsbedingung diente eine weitgehend sauerstoffbedeckte Oberfläche mit einer schmalen adsorbatfreien Zone am rechten Rand, an dem die Pulsausbreitung startet. Ein Vergleich mit dem experimentellen Pulsprofil in Abbildung 5.11 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Der sich ausbreitende Puls repräsentiert eine Region hoher katalytischer Aktivität, wohingegen die sauerstoffbedeckte Hintergrundphase, wegen des Inhibierungseffekts des chemisorbierten Sauerstoffes auf die Wasserstoffadsorption, praktisch inaktiv ist [35].

Der Mechanismus für die Pulsanregung ist dem Mechanismus für Oszillationen (vgl. Kapitel 5.2.2) sehr ähnlich. Die führende Front des Pulses fungiert als Quelle für Wasserstoff, da dieser aus der Gasphase leicht auf der nahezu adsorbatfreien Oberfläche adsorbieren kann. Wasserstoff kann durch Diffusion in die Sauerstoffschicht eindringen und den Sauerstoff reaktiv über Wasserbildung entfernen. Auf den so entstandenen freien Plätzen kann mehr Wasserstoff aus der Gasphase adsorbieren,

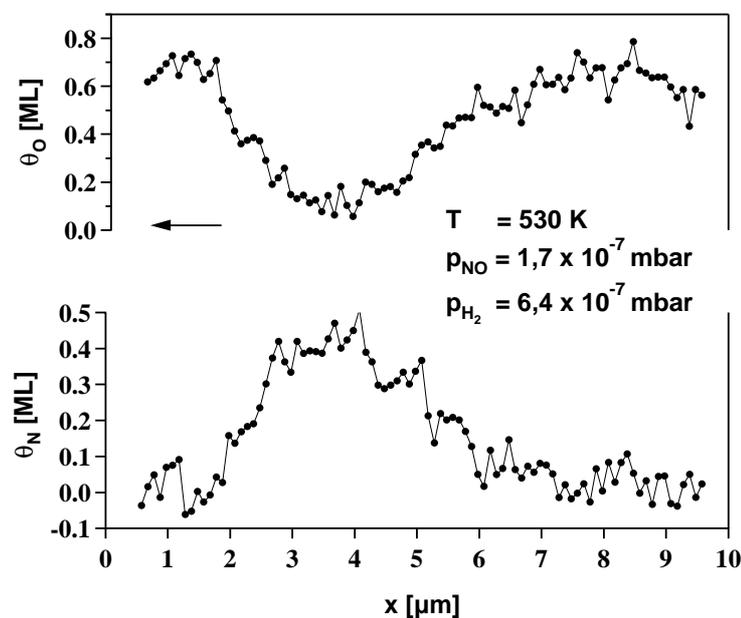


Abbildung 5.11: Experimentell mit SPEM bestimmtes Konzentrationsprofil eines sich ausbreitenden Pulses (nach [75])

was einen autokatalytischen Anstieg der Anzahl an freien Plätzen verursacht. Infolge diffuser Kopplung resultiert eine sich ausbreitende Reaktionsfront. Auf der weitgehend adsorbatfreien Oberfläche hinter der Front können NO und Wasserstoff dissoziativ adsorbieren. Die Sauerstoffatome aus der NO-Dissoziation reagieren mit Wasserstoff, Stickstoff dagegen akkumuliert auf der Oberfläche. Im Gegensatz zu Wasserstoff, dessen Adsorptionsrate auf der stickstoffbedeckten Oberfläche stark herabgesenkt ist, kann NO noch immer adsorbieren und dissoziieren. Eine gemischte N+O-Koadsorbatphase entwickelt sich, die den refraktorischen Schwanz des sich ausbreitenden Pulses bildet [76, 79]. Durch repulsive O-N-Wechselwirkungen, die die Rate der N<sub>2</sub>-Bildung stark erhöhen, ersetzt Sauerstoff Schritt für Schritt den Stickstoff [35, 86]. Der inaktive sauerstoffbedeckte Zustand ist wieder hergestellt. Im

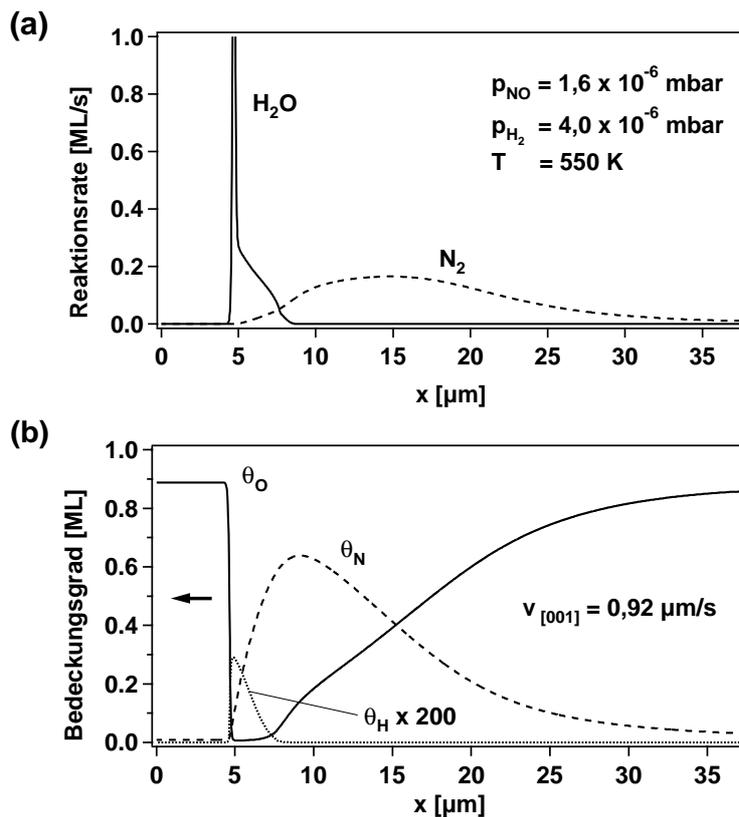


Abbildung 5.12: Berechnete räumliche Profile eines sich ausbreitenden Pulses: (a) Bildungsrate der Reaktionsprodukte (b) Konzentrationen der Adsorbatspezies

Anregungszyklus repräsentiert der sauerstoffbedeckte Zustand den Ruhezustand, die stickstoffbedeckte Oberfläche den angeregten Zustand und die gemischte Phase, im Experiment gegeben durch eine  $c(2 \times 4)$ - $2O,N$ -Struktur, den Refraktärzustand des Systems [79].

Die unteren  $p_{H_2}$ -Grenzen des Existenzbereiches für stabile Pulse in  $[001]$ - und  $[1\bar{1}0]$ -Richtung sind in Abbildung 5.8(b) durch die Kurven  $pb_1$  und  $pb_2$  gegeben. Die Berechnung der Grenzen erfolgte in 1D-Simulationen für variierende Temperaturen auf zwei verschiedene Weisen: Zum einen durch direkte Integration der PDEs (5.3) und zum anderen durch Untersuchung der Lösungen der „traveling wave“-ODEs (5.5). Die stabilen Pulse, die man bei hohem  $p_{H_2}$  erhält, dienen für die PDEs als neue Anfangsbedingungen. Durch Weiterführung der Integration bei schrittweise vermindertem  $p_{H_2}$  gelangt man zu einem kritischen Wert, bei dem die sich ausbreitenden Pulse instabil werden und verschwinden. Mit den „traveling wave“-ODEs wurde die Geschwindigkeit  $v$  der sich ausbreitenden Pulse als Funktion vom  $p_{H_2}$  berechnet. Startet man mit hohem  $p_{H_2}$ , dann wird die Geschwindigkeit graduell kleiner mit abnehmendem  $p_{H_2}$ , bis ein Umkehrpunkt bei  $v > 0$  festgestellt wird, in dem eine stabile Pulslösung mit einer instabilen verschmilzt [91]. Beide Methoden ergaben in etwa das gleiche Ergebnis.

Ein Vergleich der experimentellen Puls- bzw. Frontgeschwindigkeit mit der berechneten Geschwindigkeit für variierenden Wasserstoffpartialdruck ist in Abbildung 5.13 für die zwei kristallographischen Richtungen der  $Rh(110)$ -Oberfläche gezeigt. Die resultierende Quadratwurzelabhängigkeit vom  $p_{H_2}$  zeigt, dass der Wasserstoffbedeckungsgrad die Puls- bzw. Frontgeschwindigkeit limitiert. Entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung reproduzieren die Simulationen die experimentell gemessenen Geschwindigkeiten sehr gut, während diese entlang der  $[001]$ -Richtung um den Faktor zwei abweichen. Durch Anheben des Wasserstoffdrucks bei festgehaltener Temperatur findet ein Übergang von einzelnen Pulsen zu Fronten statt. Abbildung 5.13 zeigt, dass bei  $T = 540$  K kein qualitativer Wechsel in der Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom  $p_{H_2}$  während dieses Überganges zu bemerken ist. Die Breite der sich ausbreitenden Pulse wächst drastisch mit  $p_{H_2}$  wie in Abbildung 5.14 gezeigt. Bei einem kritischen Wert von  $p_{H_2} \approx 2,42 \times 10^{-5}$  mbar (dem Wert für  $sn_3$ ) divergiert

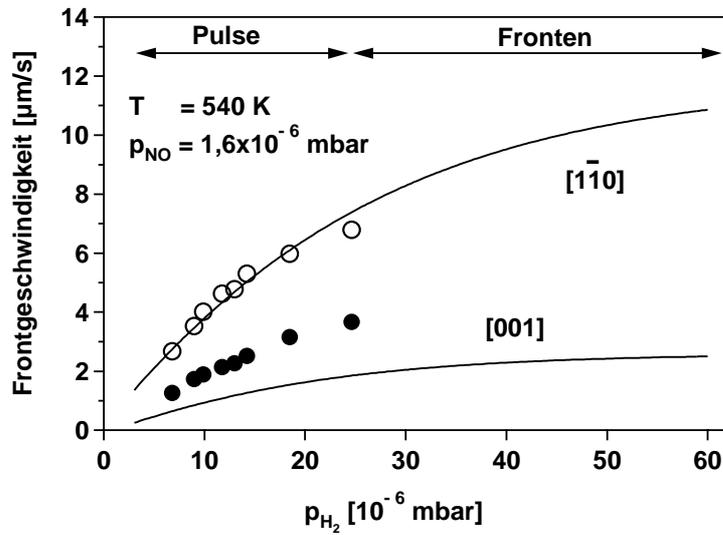


Abbildung 5.13: Abhängigkeit der Front- bzw. Pulsgeschwindigkeit vom  $p_{\text{H}_2}$ ; experimentelle (Kreise) [34] und berechnete (Linien) Frontgeschwindigkeiten

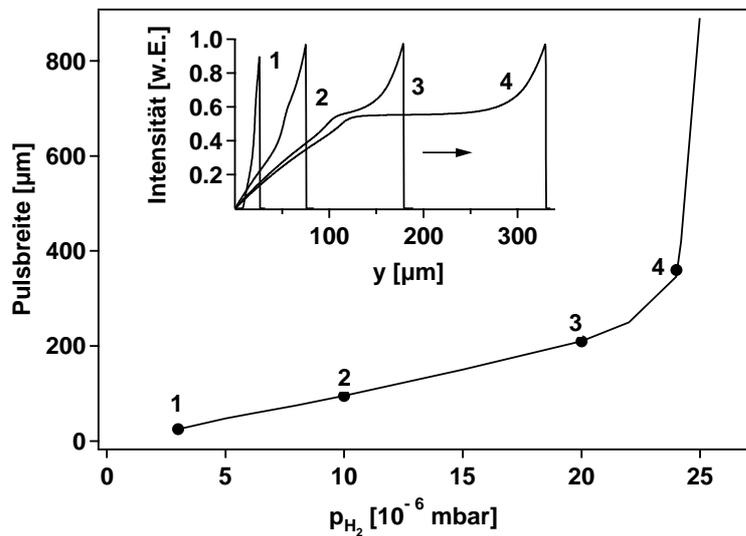


Abbildung 5.14: Breite der simulierten Pulse in Abhängigkeit vom  $p_{\text{H}_2}$  bei  $T = 540$  K und  $p_{\text{NO}} = 1,6 \times 10^{-6}$  mbar; berechnete PEEM-Intensitätsprofile sind in der kleinen Abbildung zu sehen: **1**  $p_{\text{H}_2} = 3 \times 10^{-6}$  mbar, **2**  $p_{\text{H}_2} = 1 \times 10^{-5}$  mbar, **3**  $p_{\text{H}_2} = 2 \times 10^{-5}$  mbar und **4**  $p_{\text{H}_2} = 2,4 \times 10^{-5}$  mbar

die Pulsbreite, was den Übergang von Pulsen zu Fronten markiert. Die Einfügung in Abbildung 5.14 zeigt simulierte Pulse bei variierendem  $p_{H_2}$ , die mit den experimentellen PEEM-Intensitätsprofilen, die in Abbildung 5.15 gezeigt sind, verglichen werden sollten. (Es ist zu beachten, dass sich hierin die Pulse anders als in Abbildung 5.14 von rechts nach links ausbreiten.) Das Modell reproduziert die Form der experimentellen Profile, gegeben durch eine Spitze an der führenden Kante und einem plateauartigen Teil bei hohem  $p_{H_2}$  gut.

Wie in Abbildung 5.14 demonstriert, überschätzt das Modell die typische Pulsbreite. Insbesondere bei hohem  $p_{H_2}$  zeigen die simulierten Pulse lange Refraktären, was bedeutet, dass die Ersetzung der Stickstoffschicht durch Sauerstoff in der Simulation zu langsam erfolgt. Der Hauptfaktor für die langsame Ersetzung ist, dass im Modell keine Prekursorcinetik für die NO-Adsorption enthalten ist und daher die dissoziative NO-Adsorption durch die wenigen zur Verfügung stehenden freien Plätze sehr langsam wird. Ein zweiter Faktor, der zu diesem Effekt beiträgt, ist, dass die N-O-Repulsion im Modell in stark vereinfachter Weise behandelt wird, wodurch die sauerstoffstimulierte  $N_2$ -Desorption potentiell unterschätzt wird.

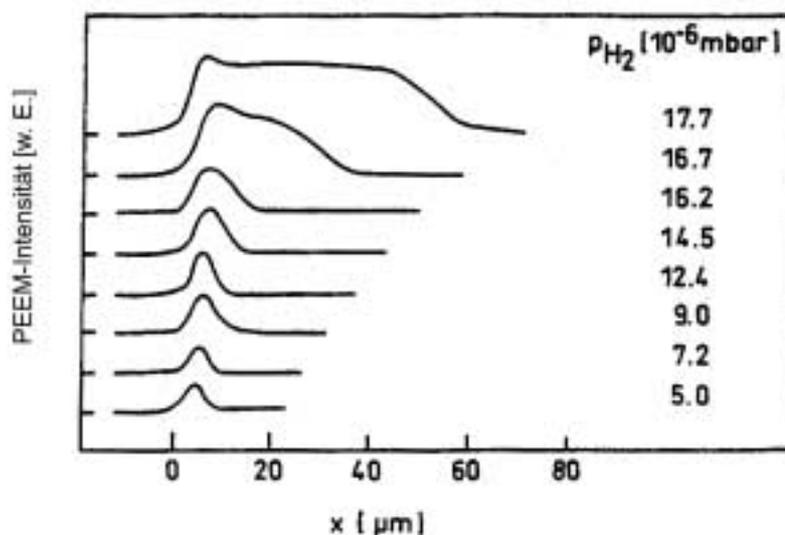


Abbildung 5.15: Gemessene PEEM-Intensitätsprofile ( $T = 560$  K,  $p_{NO} = 1,6 \times 10^{-6}$  mbar, aus [73])

Eine einzelne Pulslösung der PDE-Gleichungen (5.3) korrespondiert mit einem homoklinen Orbit der „traveling wave“-ODEs (5.5). Durch Erhöhung des  $p_{\text{H}_2}$  verschmilzt der homokline Orbit mit einem zweiten Sattelpunkt und bildet einen heteroklinen Orbit, der zwei Sattelpunkte miteinander verbindet. Dieser zweite Sattelpunkt korrespondiert mit einer Sattel-Knoten-Bifurkation ( $sn_3$ ) im ODE-System (Gleichungen (5.1)). Ein heterokliner Orbit, der zwei Sattelpunkte miteinander verbindet, repräsentiert eine Frontlösung. Ein anderes Szenario ist im Bereich zwischen den Linien  $sn_3$  und  $pb_3$  zu beobachten (siehe Abbildung 5.9), in dem instabile Pulse und Fronten koexistieren. In diesem Fall beschreibt die  $pb_3$ -Linie eine Situation, in der ein homokliner Orbit mit einem Sattelpunkt verschmilzt, der mit einem instabilen Fixpunkt von Gleichung (5.1) korrespondiert.

### 5.3.2 Reaktionsfronten

Oberhalb der oberen  $p_{\text{H}_2}$ -Grenze des anregbaren Bereiches befindet sich der Bistabilitätsbereich (siehe Abbildung 5.8). In nahezu dem ganzen Bistabilitätsbereich finden ausschließlich Übergänge von der metastabil sauerstoffbedeckten Oberfläche zum stabilen stationären Zustand der sauerstofffreien Oberfläche statt [74]. Die PEEM-Bilder in Abbildung 5.16 illustrieren die charakteristischen Eigenschaften der Frontausbreitung im System Rh(110)/NO+H<sub>2</sub>. Die Anisotropie variiert hierbei stark in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei niedrigen Temperaturen haben die Reaktionsfronten eine ovale Form mit der langen Achse parallel zur  $[1\bar{1}0]$ -Richtung (Abbildung 5.16(a)-(c)). Bei hohen Temperaturen wechselt die Frontgeometrie zu einer ovalen Form mit der langen Achse parallel zur  $[001]$ -Richtung (Abbildung 5.16(d)). Bistabilität ist im Modell repräsentiert durch zwei stabile stationäre Zustände, die zum einen mit einer sauerstoffbedeckten Oberfläche und zum anderen mit einer stickstoffbedeckten Oberfläche korrespondieren. Die sauerstoffvergiftete Oberfläche besitzt immer eine niedrige Reaktivität mit in etwa konstantem Sauerstoffbedeckungsgrad (ca. 0,9 ML). Im Gegensatz dazu hängt die Reaktivität der stickstoffbedeckten Oberfläche stark vom Bedeckungsgrad und von der Temperatur ab. Daraus resultiert ein Zustand niedriger Reaktivität bei niedriger Temperatur und ein Zustand hoher Reaktivität bei hoher Temperatur. Nahe der  $sn_1$ -Bifurkation koexistiert eine gemischte O+N-Schicht anstelle einer reinen N-Schicht mit dem sauerstoffvergifteten Zustand.

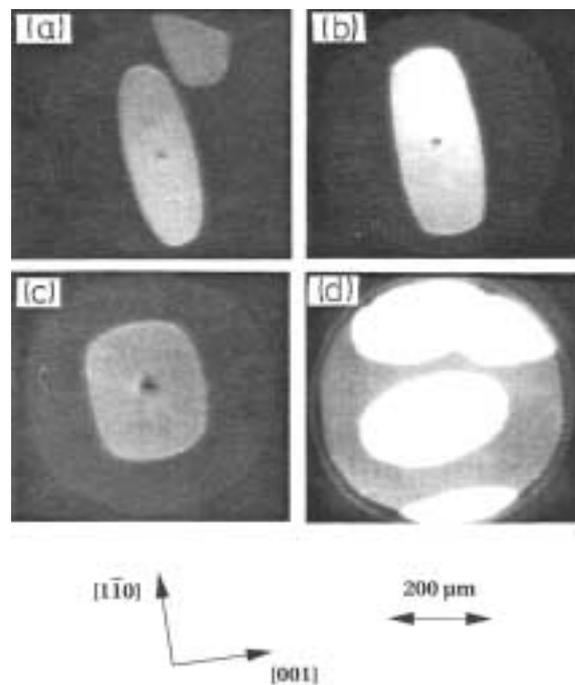


Abbildung 5.16: PEEM-Bilder ( $p_{NO} = 1,6 \times 10^{-6}$  mbar, aus [74]): (a)  $T = 530$  K,  $p_{H_2} = 2 \times 10^{-5}$  mbar; (b)  $T = 580$  K,  $p_{H_2} = 5,4 \times 10^{-6}$  mbar; (c)  $T = 600$  K,  $p_{H_2} = 4,3 \times 10^{-6}$  mbar; (d)  $T = 620$  K,  $p_{H_2} = 1,1 \times 10^{-6}$  mbar

Die Ergebnisse für die zweidimensionalen Simulationen, die die temperaturabhängige Variation der Frontgeometrie zeigen, sind in Abbildung 5.17 zu sehen. Die Simulationen reproduzieren die experimentellen PEEM-Bilder in Abbildung 5.16, insbesondere den Wechsel der anisotropen Frontausbreitung, gut.

Ein sehr ähnlicher Wechsel der Frontanisotropie mit der Temperatur wurde im System  $Rh(110)/O_2 + H_2$  beobachtet [92]. Die Modellierung dieses Systems (siehe Kapitel 4) zeigt, dass der starke Wechsel in der Frontanisotropie zwei Eigenschaften zugeordnet werden kann:

- Den unterschiedlichen Anisotropien der beiden diffundierenden Spezies, Wasserstoff (diffundiert schneller in  $[1\bar{1}0]$ - als in  $[001]$ -Richtung) und Sauerstoff (diffundiert schneller in  $[001]$ - als in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung)
- Einer zustandsabhängigen Anisotropie der Wasserstoffdiffusion infolge der In-

hibierungseffekte des koadsorbierten Sauerstoffs in den „site blocking“-Termen [40].

Die Faktoren  $\beta_{\text{diff,O}}$  der „site blocking“-Terme beschreiben den Effekt, dass das Eindringen von adsorbiertem Wasserstoff in die Sauerstoffschicht inhibiert ist. Je besser aber der adsorbierte Wasserstoff in die Sauerstoffschicht eindringen kann, desto schneller erfolgt die Frontausbreitung (über den Anstieg an freien Plätzen, die bei der  $\text{H}_2\text{O}$ -Bildung entstehen). Das Eindringen von adsorbiertem Wasserstoff in die Sauerstoffschicht wird stärker in  $[001]$ - als in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung inhibiert. Für niedrige Temperaturen erfolgt damit die Frontausbreitung schneller in  $[1\bar{1}0]$ - als in  $[001]$ -Richtung und man erhält eine oval geformte Front mit der langen Achse parallel zur

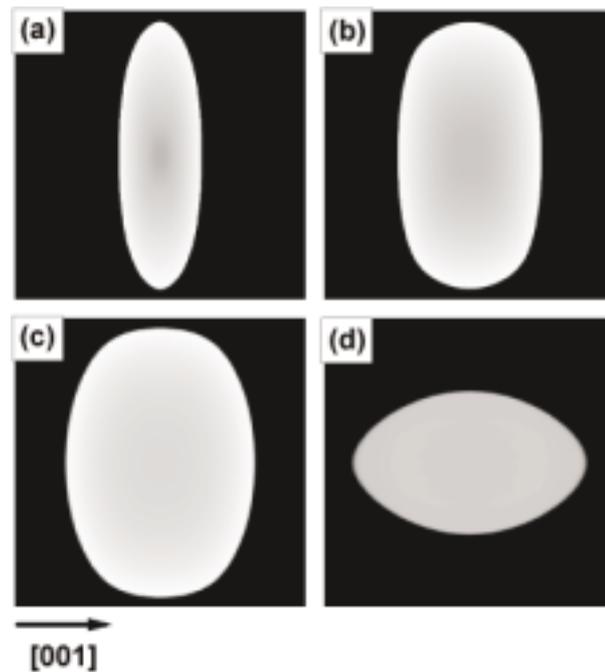


Abbildung 5.17: Zweidimensionale Simulationen der experimentellen Ergebnisse in Abbildung 5.16, die die Variation in der Frontgeometrie für verschiedene Temperaturen und  $p_{\text{H}_2}$  (festgehaltenes  $p_{\text{NO}} = 1,6 \times 10^{-6}$  mbar) zeigen. Die Gittergröße beträgt  $400 \times 400$ , die Raumschrittweite  $0,1 \mu\text{m}$  für die Bilder (a)-(c) und  $0,4 \mu\text{m}$  für das Bild (d). (a)  $T = 540 \text{ K}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 2,5 \times 10^{-5}$  mbar; (b)  $T = 580 \text{ K}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 10^{-5}$  mbar; (c)  $T = 603 \text{ K}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 4,3 \times 10^{-6}$  mbar; (d)  $T = 620 \text{ K}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 1,3 \times 10^{-6}$  mbar

$[1\bar{1}0]$ -Richtung. Zu höheren Temperaturen hin nimmt der Einfluss des Inhibierungseffektes graduell ab, da die Sauerstoffdiffusion immer schneller wird. Es kommt immer stärker zum Tragen, dass der Sauerstoff schneller in  $[001]$ - als in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung diffundiert. Die Frontgeometrie wechselt dadurch zu einer ovalen Form mit der langen Achse parallel zur  $[001]$ -Richtung.

Im Prinzip gilt die gleiche Erklärung auch für das System  $Rh(110)/NO + H_2$ . Die Anwesenheit von atomarem Stickstoff auf der Oberfläche ist nur von untergeordneter Bedeutung für den parameterabhängigen Wechsel der Frontanisotropie. Nur ein geringer Effekt rührt von der Anisotropie der Stickstoffdiffusion her. Die Stickstoffdiffusion in der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung verlangsamt lediglich die Frontausbreitung, so dass der Übergang zu oval geformten Fronten mit der langen Achse parallel zur  $[001]$ -Richtung in der  $NO+H_2$ -Reaktion bei etwas niedrigerer Temperatur stattfindet als im System  $Rh(110)/O_2 + H_2$  (610 K gegenüber 650 K).

Über beinahe den gesamten bistabilen Bereich resultiert aus der Nukleation der stabilen stickstoffbedeckten Oberflächenanteile (oder der gemischten N-O-Phase) eine Triggerwelle, die den sauerstoffvergifteten Zustand ersetzt. Übergänge in die andere Richtung, d. h. solche, bei denen Sauerstoff die stickstoffbedeckte Oberfläche ersetzt, finden nur in einem sehr schmalen Parameterbereich zwischen der  $sn_1$ -Bifurkationslinie und der Äquistabilitätslinie ( $el_1$ ) statt (siehe Abbildung 5.8(b)). Äquistabilität ist definiert als Front mit der Geschwindigkeit null. Die Linie im Diagramm wurde mit den Diffusionsparametern der  $[001]$ -Richtung bestimmt. Die Linie  $el_1$  stimmt im wesentlichen überein mit der Äquistabilitätslinie  $el_2$  (in Abbildung 5.8(b) nicht enthalten), die man mit den Diffusionsparametern für die  $[1\bar{1}0]$ -Richtung erhält. Der Vergleich von  $el_1$  mit der experimentell bestimmten Äquistabilitätslinie ( $el$ ) in Abbildung 5.8(a) zeigt, dass dieselbe starke Asymmetrie der Lage der Äquistabilitätslinie bezüglich der Grenzen des Bistabilitätsbereiches vorhanden ist.

### 5.3.3 Rechteckige Muster

Eine einzigartige Eigenschaft des Systems  $Rh(110)/NO + H_2$  ist, dass durch Absenkung des Wasserstoffpartialdrucks die elliptisch geformten Zielscheibenmuster in Muster mit rechteckiger Form übergehen, wie die PEEM-Bilder in den Abbildungen 5.18(a)-(c) demonstrieren.

Die Simulationen (Abbildungen 5.18(d)-(f)) reproduzieren sowohl die rechteckige

Form der Muster als auch den graduellen Übergang von elliptischer zu rechteckiger Form mit abnehmendem  $p_{\text{H}_2}$ . Die Ecken der simulierten Zielscheibenmuster sind dabei nicht ganz so scharf wie manchmal im Experiment beobachtet.

Ein Vergleich zwischen dem experimentellen und dem berechneten Bifurkationsdiagramm in Abbildung 5.8 zeigt, dass der Existenzbereich für rechteckige Zielscheibenmuster denselben Bereich im Parameterraum einnimmt. Der einzige Unterschied

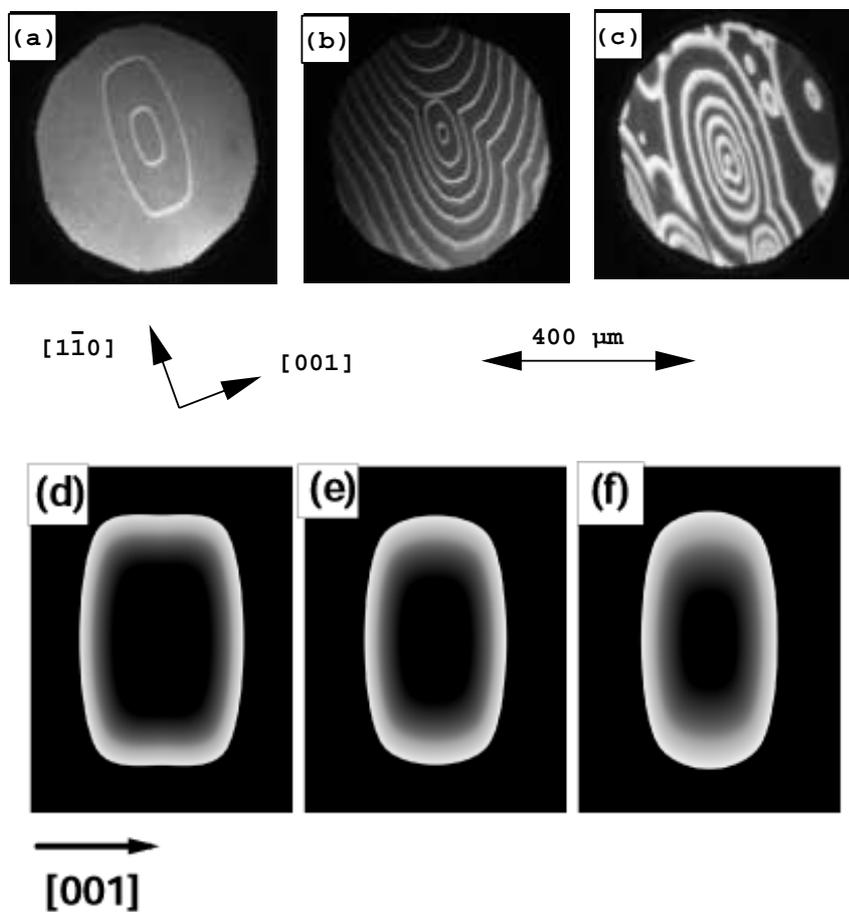


Abbildung 5.18: Wechsel in der Form der Zielscheibenmuster - Experiment und Simulation: PEEM-Bilder ( $T = 560 \text{ K}$ ,  $p_{\text{NO}} = 1,8 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ; aus [73]) (a)  $p_{\text{H}_2} = 5 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ; (b)  $p_{\text{H}_2} = 9 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ; (c)  $p_{\text{H}_2} = 1,25 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ ; Simulationen ( $T = 575 \text{ K}$ ,  $p_{\text{NO}} = 1,6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ; Netzgröße:  $800 \times 600$ ; Raumschrittweite:  $0,1 \mu\text{m}$ ) (d)  $p_{\text{H}_2} = 2,75 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ; (e)  $p_{\text{H}_2} = 3 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ; (f)  $p_{\text{H}_2} = 3,4 \times 10^{-6} \text{ mbar}$

hierbei ist, dass der berechnete Bereich schmaler ist als der im experimentellen Diagramm.

Konzentrationsprofile von sich ausbreitenden Pulsen entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung sind in Abbildung 5.19 für zwei Wasserstoffpartialdrücke, die mit verschiedenen Geometrien korrespondieren, gezeigt. In Abbildung 5.19(a) wurde der Wasserstoffpartialdruck nahe an der niedrigen  $p_{H_2}$ -Grenze des anregbaren Bereichs gewählt, so dass rechteckige Muster erscheinen, wogegen in Abbildung 5.19(b) der Wasserstoffpartialdruck mitten im anregbaren Bereich liegt und elliptische Muster vorhanden sind. Im zweiten Fall enthält die führende Front eine Region mit fast adsorbatfreier Oberfläche, die sich zu höherem  $p_{H_2}$  hin erweitert. Unter Bedingungen, bei denen rechteckige Muster existieren, d. h. bei niedrigem  $p_{H_2}$ , überlappen sich der Abbau der Sauerstoffschicht und der Aufbau des Stickstoffbedeckungsgrades zu einem gewissen Grad. Diese Überlappung findet nur in der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung, aber nicht in der  $[001]$ -Richtung statt, weil die Stickstoffdiffusion nur in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung stattfindet. Zweidimensionale Simulationen zeigen, dass das Erscheinen rechteckiger Zielscheibenmuster begrenzt wird durch Konzentrationsprofile des Typs, der in Abbildung 5.19(a) gezeigt ist.

Simulationen des bistabilen Systems  $Rh(110)/O_2 + H_2$  haben gezeigt, dass die Form

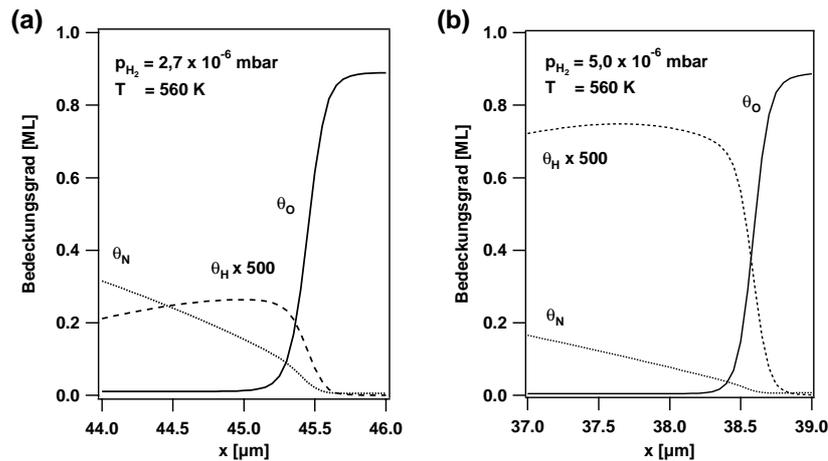


Abbildung 5.19: Konzentrationsprofile der simulierten Pulse ( $p_{NO} = 1,6 \times 10^{-6}$  mbar): (a) rechteckig, (b) elliptisch geformte Zielscheibenmuster

der Reaktionsfront stark von der idealen elliptischen Geometrie abweichen kann [75]. Die Abweichung von der elliptischen Form kann dem anisotropen „site blocking“-Effekt des Sauerstoffs auf die Wasserstoffdiffusion zugeordnet werden. Im anregbaren System  $\text{Rh}(110)/\text{NO} + \text{H}_2$  sind die Abweichungen von der elliptischen Form typischerweise weniger ausgeprägt als im System  $\text{Rh}(110)/\text{O}_2 + \text{H}_2$ , vermutlich weil der Sauerstoffbedeckungsgrad im sauerstoffvergifteten Zustand in der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion niedriger ist als in der  $\text{O}_2 + \text{H}_2$ -Reaktion. Als Konsequenz wäre der Inhibierungseffekt von Sauerstoff auf die Wasserstoffdiffusion allein unzureichend, um eine rechteckige Geometrie in der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion zu erzeugen. Die anisotrope Diffusion von Stickstoff in Kombination mit dem „site blocking“-Effekt der Wasserstoffdiffusion führt zu einem neuen Effekt. Ganz allgemein wird die Form der Zielscheibenmuster durch die Wasserstoffdiffusion an der führenden Front bestimmt. Bei hohem  $p_{\text{H}_2}$  sind die Muster fast ausschließlich elliptisch, weil der Stickstoffbedeckungsgrad an der führenden Front zu klein ist, um die Ausbreitungsgeschwindigkeit zu beeinflussen. Um eine rechteckige Geometrie zu generieren, ist eine Mindestmenge an atomarem Stickstoff nahe der führenden Front der Pulse notwendig. Der „site blocking“-Effekt von Stickstoff auf die Wasserstoffdiffusion bremst die Ausbreitung in der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung, wodurch eine rechteckige Form erzeugt wird. Diese Bedingung ist bei niedrigem  $p_{\text{H}_2}$  erfüllt, wenn ein erheblicher Stickstoffbedeckungsgrad an der führenden Front vorhanden ist.

### 5.3.4 Doppelte Metastabilität

Innerhalb des Bereichs der doppelten Metastabilität (DM) in Abbildung 5.8(a) beobachtet man das komplexe Verhalten, wie es in den PEEM-Bildern in Abbildung 5.20 zu sehen ist [71]. Eine elliptisch geformte Sauerstoffinsel (dunkler Bereich) wächst langsam und gleichzeitig entfernt eine zweite Front, die innerhalb der Sauerstoffinsel nukleiert (heller Bereich), den Sauerstoff [21, 92]. Im Gegensatz zur ersten Front breitet sich diese Front schnell aus und zeigt eine nahezu rechteckige Geometrie. Zwei verschiedene Frontgeometrien koexistieren also unter identischen Bedingungen. Ein weiterer beachtenswerter Effekt ist, dass die Geschwindigkeit der rechteckigen Front die der elliptischen Front typischerweise um einen Faktor von mehr als zehn überschreitet.

Die Simulationen reproduzieren die Koexistenz verschiedener Frontgeometrien. Profile entlang der  $[001]$ -Richtung (siehe Abbildung 5.21) zeigen eine sauerstoffbildende und eine sauerstoffentfernende Front, die beide mit identischen Parametern berechnet wurden, welche mit der DM-Region korrespondieren (siehe Abbildung 5.8(b)). Die Front in Abbildung 5.21(a) bewegt sich sehr langsam und produziert eine Adsorbatschicht mit hohem Sauerstoffbedeckungsgrad. Die sauerstoffvernichtende Front in Abbildung 5.21(b) hat eine wesentlich höhere Geschwindigkeit und führt zu einer gemischten N+O-Schicht. Diese beiden Zustände, der sauerstoffvergiftete Zustand und die gemischte N+O-Schicht, sind jeweils stabil für kleine Auslenkungen. Im Fall einer homogenen Schicht sind sie daher stabil. Sie sind jedoch instabil in Bezug auf eine entsprechend große Amplitudenstörung, z. B. durch diffusive Kopplung einer Front. Das simulierte PEEM-Bild im Inneren von Abbildung 5.21(b) zeigt eine Schicht mit hohem Sauerstoffbedeckungsgrad, die durch eine sich schnell ausbreitende, fast rechteckig geformte Front (wie in den experimentellen PEEM-Bildern in Abbildung 5.20) aufgebraucht wird. Die Geschwindigkeiten der langsamen und der schnellen Front unterscheiden sich mindestens um den Faktor fünf.

Ein genauere Blick auf die experimentellen PEEM-Bilder in Abbildung 5.20 enthüllt drei verschiedene Graustufen: Dunkel - korrespondierend mit einer sauerstoffbe-

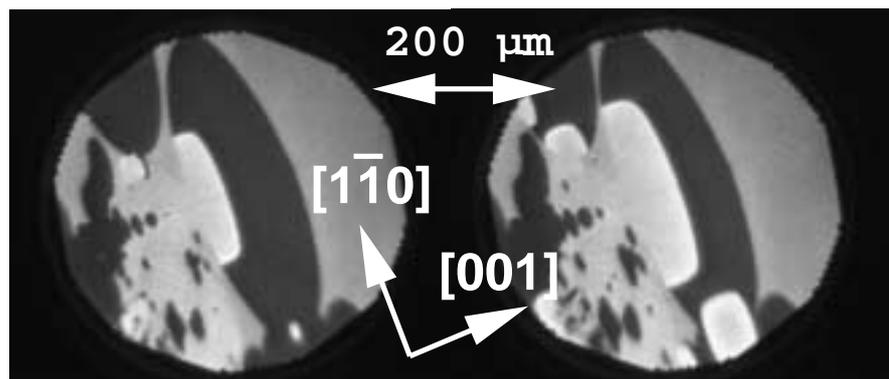


Abbildung 5.20: PEEM-Bilder (im zeitlichen Abstand von 19 s) der Koexistenz zweier verschiedener Frontgeometrien bei  $T = 620$  K,  $p_{NO} = 1,8 \times 10^{-6}$  mbar und  $p_{H_2} = 5,2 \times 10^{-6}$  mbar aus [71]

deckten Oberfläche, hell - korrespondierend mit einer weitgehend adsorbatfreien Oberfläche und grau - offenbar eine gemischte O+N-Schicht. In der DM-Region überschätzt das Modell den Sauerstoffbedeckungsgrad der gemischten O+N-Schicht. Um einen Vergleich mit den experimentellen PEEM-Bildern in Abbildung 5.20 zu ermöglichen, wurde die PEEM-Intensität  $I$  statt mit Gleichung (5.7) mit  $I = 1 - \theta_O$  berechnet. Es zeigt sich damit, dass die Simulationen alle drei Intensitätsstufen der PEEM-Ergebnisse gut reproduzieren.

Im Bifuraktionsdiagramm in Abbildung 5.8(b) teilt die Grenze  $fb_1$  (Frontgrenze)

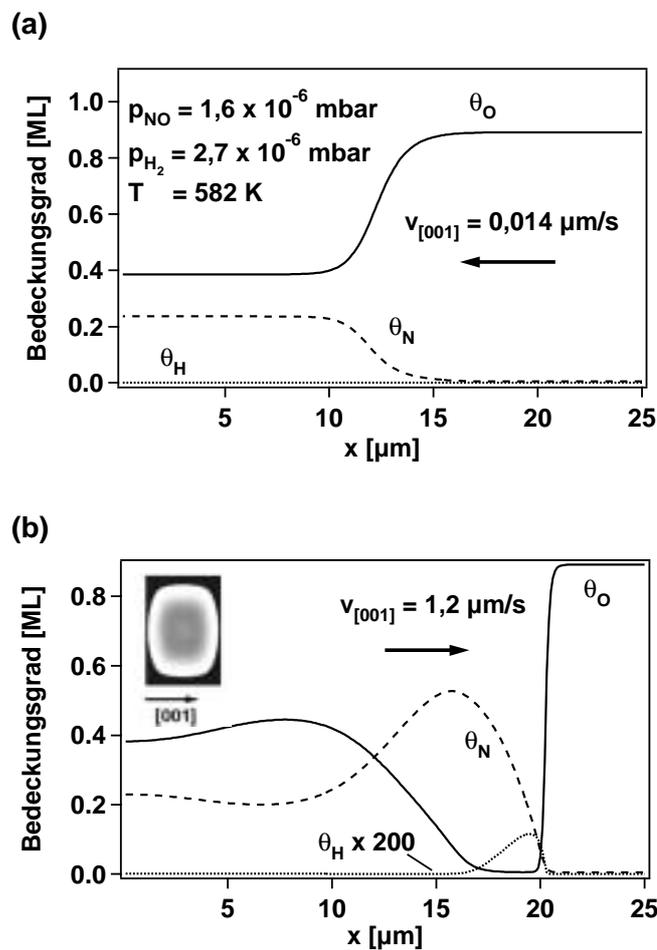


Abbildung 5.21: Simulation der Koexistenz von zwei verschiedenen Frontgeometrien (2D-Simulation im Einschub:  $40 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$ )

einen Unterbereich innerhalb des bistabilen Bereichs, in dem zwei stabile Frontlösungen koexistieren, ab. Die erste Lösung (langsame Front) ist vom Typ wie er in Abbildung 5.21(a) gezeigt ist, dessen Ausbreitungsrichtung umkehrbar ist, was die Äquistabilitätslinie  $el_1$  anzeigt. Der zweite Typ (schnelle Front), der in Abbildung 5.21(b) zu sehen ist, hat viele Eigenschaften mit einer sich ausbreitenden Pulslösung gemeinsam. Beide sich ausbreitenden Wellen zeigen eine nahezu adsorbatfreie Oberfläche im Frontbereich. Darüber hinaus existiert eine instabile Frontlösung, die durch Integration der PDEs nicht zugänglich ist.

Die Grenze  $fb_1$  besteht aus zwei Teilen, die in einer kusenähnlichen Bifurkation miteinander verschmelzen, d. h. bei hoher Temperatur nehmen sowohl der Sauerstoff- als auch der Stickstoffbedeckungsgrad in der gemischten N+O-Adsorbatschicht ab, so dass die langsame und die schnelle Front identisch werden. Der linke (rechte) Teil von  $fb_1$  endet in kritischen Punkten, in denen die stabile schnelle (langsame) Front mit einer instabilen Frontlösung verschmilzt und zu existieren aufhört. Der Bereich mehrfacher Frontlösungen enthält als Unterbereich den Bereich DM, in dem sich langsame und schnelle Fronten in entgegengesetzte Richtungen ausbreiten und daher beide homogenen Zustände metastabil sind. Die Grenze  $fb_1$  wurde mit den Diffusionsparametern der  $[001]$ -Richtung berechnet; die Grenze  $fb_2$  (in Abbildung 5.8(b) nicht gezeigt) würde mit den Diffusionsparametern der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung korrespondieren. In beiden Fällen ist  $fb_i$  die Fortsetzung von  $pb_i$  innerhalb des bistabilen Bereichs, was einen Übergang von einer Pulslösung in eine Frontlösung widerspiegelt.

### 5.3.5 Sich ausbreitende Wellenfragmente

Experimentell sind sich ausbreitende Wellenfragmente (WF) zu erzeugen, indem man zunächst Zielscheibenmuster auslöst und dann den Wasserstoffpartialdruck unter einen kritischen Druck erniedrigt [71]. Jene Teile der Zielscheibenmuster, die entlang der  $[001]$ -Richtung orientiert sind, verschwinden sehr schnell; die Teile, die entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung orientiert sind, setzen ihre Bewegung in  $[001]$ -Richtung fort. Durch Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes zurück auf einen Wert außerhalb des WF-Bereiches spiralen sich die Enden der Wellenfragmente ein, wie in Abbildung 5.22 (a) zu sehen ist. Belässt man den Wasserstoffpartialdruck innerhalb des

WF-Bereiches (vgl. Bifurkationsdiagramm in Abbildung 5.8(a)), so breiten sich die Fragmente in  $[001]$ -Richtung mit konstanter Geschwindigkeit und simultaner Expansion in der senkrechten Richtung, wie in Abbildung 5.22(b) gezeigt, aus. Durch Erniedrigung des Wasserstoffpartialdruckes auf einen Wert außerhalb des WF-Bereichs schrumpfen die Fragmente während der Ausbreitung und verschwinden schließlich, wie in Abbildung 5.22(c) gezeigt.

Wählt man die Eigenschaften des anisotropen Mediums derart, dass die Ausbreitung der Pulse in einer Richtung ausbleibt, dann können 2D-Simulationen die sich ausbreitenden Wellenfragmente reproduzieren. Dieser Effekt kann als anisotrope Anregbarkeit des Mediums angesehen werden. Betrachtet man Pulsgeschwindigkeit und -breite als Maß für die Anregbarkeit, dann zeigt der Hauptteil des Anregbarkeitsbereichs des Systems eine höhere Anregbarkeit in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung als in  $[001]$ -Richtung.

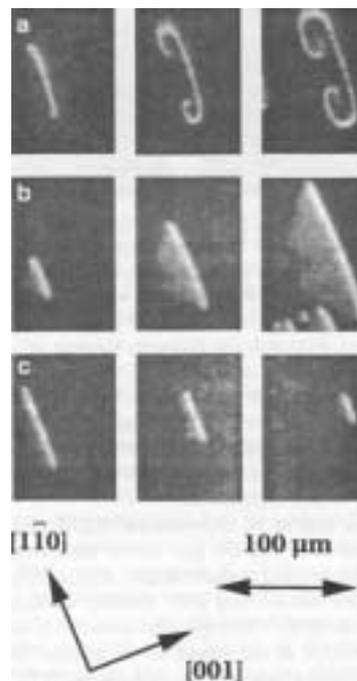


Abbildung 5.22: PEEM-Bilder von Wellenfragmenten ( $p_{\text{NO}} = 1,8 \times 10^{-6}$  mbar; aus  $[71]$ ): (a)  $p_{\text{H}_2} = 5,5 \times 10^{-6}$  mbar,  $T = 580$  K; (b)  $p_{\text{H}_2} = 4,6 \times 10^{-6}$  mbar,  $T = 620$  K; (c)  $p_{\text{H}_2} = 4,4 \times 10^{-6}$  mbar,  $T = 620$  K

Es ist deshalb zunächst nicht klar, warum mit ansteigendem  $p_{H_2}$  das Ausbleiben der Ausbreitung in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung zuerst stattfinden sollte.

Durch Einführung anisotroper Stickstoffdiffusion in das Modell lässt sich dieser Effekt in den Simulationen reproduzieren. Eine genauere Untersuchung der Pulsprofile in Abbildung 5.19 zeigt, dass der adsorbatfreie Bereich nahe der führenden Front des Pulses die Hauptquelle des Wasserstoffes ist; Stickstoff kann sich jedoch in derselben Region anreichern. Da Stickstoff die Wasserstoffadsorption inhibiert, kann ein wesentlicher Stickstoffbedeckungsgrad die Geschwindigkeit der Pulse erheblich verlangsamen, und er reduziert den Existenzbereich für Pulslösungen. Trotz der niedrigen Mobilität von Stickstoff (im Vergleich zum Wasserstoff) ist die Diffusivität von Stickstoff groß genug, um eine Vergiftung mit Stickstoff nicht nur im

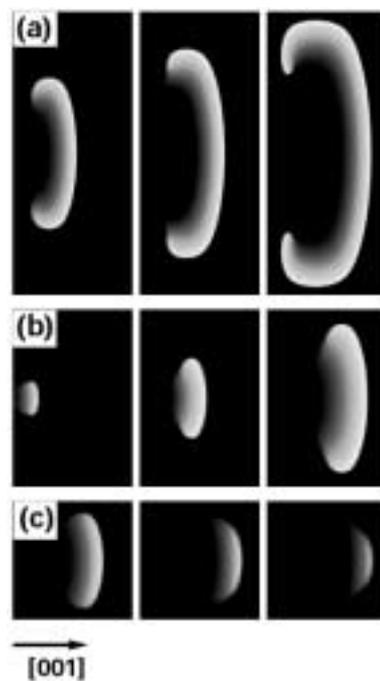


Abbildung 5.23: Simulation der Wellenfragmente ( $p_{NO} = 1,6 \times 10^{-6}$  mbar;  $T = 575$  K): (a)  $p_{H_2} = 2,7 \times 10^{-6}$  mbar, Bildgröße  $35 \mu\text{m} \times 84 \mu\text{m}$ ; (b)  $p_{H_2} = 2,5 \times 10^{-6}$  mbar, Bildgröße  $20 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ ; (c)  $p_{H_2} = 2,2 \times 10^{-6}$  mbar, Bildgröße  $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$

angeregten Bereich der Pulse, wo Stickstoff gebildet wird, sondern auch in der Nachbarschaftsregion der führenden Front zu verursachen. Die Stickstoffdiffusion ist anisotrop mit der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung als Vorzugsrichtung, und deshalb entfällt die Frontausbreitung bei niedrigem  $p_{\text{H}_2}$  in genau dieser Richtung durch die Stickstoffvergiftung. Bei höherem  $p_{\text{H}_2}$  sind die Pulse stabiler, und diffundierender Stickstoff ist nicht in der Lage, die Pulsausbreitung in der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung zu unterdrücken. Im Bifurkationsdiagramm von Abbildung 5.8(b) wurden sich ausbreitende Wellenfragmente im Bereich zwischen den Bifurkationslinien  $pb_1$  und  $pb_2$  gefunden. Der Mechanismus für die Bildung der Wellenfragmente ist recht ähnlich zu dem Mechanismus, der für die Ausbildung der rechteckigen Muster verantwortlich ist, und diese Ähnlichkeit spiegelt sich wider in der Tatsache, dass die zwei Bereiche, WF und RP, im Bifurkationsdiagramm benachbart sind (siehe Abbildung 5.7).

Abbildung 5.23 zeigt simulierte Experimente, die die Hauptcharakteristiken der experimentellen PEEM-Bilder in Abbildung 5.22 reproduzieren. Abhängig vom  $p_{\text{H}_2}$  entwickelt sich ein zunächst flaches Wellenfragment entweder als Spiralpaar (Abbildung 5.23(a),  $p_{\text{H}_2}$  im anregbaren Bereich nahe bei  $pb_2$ ), oder es breitet sich stetig in  $[001]$ -Richtung aus, während es gleichzeitig in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung expandiert (Abbildung 5.23(b),  $p_{\text{H}_2}$  innerhalb  $WF_1$ ) oder es schrumpft während der Ausbreitung (Abbildung 5.23(c),  $p_{\text{H}_2}$  nahe der  $pb_1$ -Grenze). Das berechnete Bifurkationsdiagramm in Abbildung 5.8(b) enthält einen zweiten Bereich mit Wellenfragmenten, der bei niedrigen Temperaturen liegt, dieser besitzt keinen Gegenpart im Experiment. Die Stickstoffdiffusion ist unter diesen Bedingungen sehr langsam, und man beobachtet Wellenfragmente, die sich in der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung ohne erkennbares Wachstum in orthogonaler Richtung bewegen.

## 5.4 Diskussion

Das wesentliche mechanistische Element des Systems, das verantwortlich ist für die Vielfalt an unterschiedlichen Wellenmustern, ist die zustandsabhängige Anisotropie der Oberflächendiffusion. Diese ist im hier vorgestellten Modell realisiert durch die Anwesenheit von mehreren anisotrop diffundierenden Adsorbaten und einer bedeckungsgradabhängigen Variation in der Anisotropie durch Adsorbat-Adsorbat-

Wechselwirkungen. Drei diffundierende Spezies, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, sind vorhanden, jeweils mit einer anderen Diffusionsanisotropie. Außerdem bewirken „site blocking“-Effekte der Koadsorbatate einen bedeckungsgradabhängigen Wechsel in der Diffusionsanisotropie des Wasserstoffs.

Da keine experimentellen Daten über die Diffusionsanisotropie der verschiedenen Adsorbate auf  $Rh(110)$  zur Verfügung stehen, wurde im Modell vernachlässigt, dass Wechsel in der Substratgeometrie durch adsorbatinduzierte Rekonstruktionen einen Wechsel in der Vorzugsrichtung der Diffusionsanisotropie hervorrufen. Es ist anzunehmen, dass die Rekonstruktionen einen Effekt auf die Anisotropie ausüben, aber dieser Effekt ist in den „site blocking“-Parametern enthalten, was diese zu effektiven Parametern macht.

Die Tatsache, dass das Modell dennoch sehr erfolgreich ist, resultiert zunächst einmal aus der Robustheit des Anregungsmechanismus, in dem räumliche Korrelationen eine untergeordnete Rolle zu spielen scheinen, und zweitens aus der Tatsache, dass diese Korrelationen indirekt im Modell enthalten sind durch den Gebrauch von effektiven Ratenkonstanten.

Zusammenfassend kann man sagen, dass ein realistisches mathematisches Modell entwickelt wurde, das nahezu quantitativ das experimentell gemessene Bifurkationsdiagramm, das die Existenzbereiche der räumlichen Muster im System  $Rh(110)/NO + H_2$  beschreibt, reproduziert.

Der Anregungsmechanismus, der auf dem Effekt der N-O-Repulsion basiert und über eine Abfolge von geordneten Sauerstoff-, Stickstoff- und gemischten N,O-Phasen verläuft, wird durch die experimentellen Daten gut bestätigt. Die parameterabhängige Anisotropie der Reaktionsfronten im bistabilen Bereich und die Zielscheibenmuster im anregbaren Bereich wurden zusammen mit der Bildung von sich ausbreitenden Wellenfragmenten und dem Erscheinen verschiedener Frontgeometrien im Bereich der doppelten Metastabilität simuliert.



## Teil III

### Musterbildung im System





## Kapitel 6

# Modell für die Musterbildung in der Reaktion $\text{O}_2 + \text{H}_2$ auf einer mit Kalium vorbedeckten Rh(110)-Oberfläche

Die räumliche Verteilung von Kalium auf einer Rh(110)-Oberfläche während der katalytischen  $\text{O}_2 + \text{H}_2$ -Reaktion wurde *in situ* mit Rasterphotoelektronenmikroskopie (SPEM) und Photoelektronenemissionsmikroskopie (PEEM) als räumlich auflösende Methoden untersucht [39]. Abhängig von den Reaktionsbedingungen kondensiert Kalium reversibel in Inseln von makroskopischer Größenordnung, in denen es mit Sauerstoff koadsorbiert ist. Massetransport von Kalium findet über sich ausbreitende Reaktionsfronten statt, die zu stationären Konzentrationsmustern als Endzustand führen. Unterschiede in der Mobilität und in der Bindungsstärke von Kalium auf den Flächenanteilen mit hohem bzw. niedrigem Sauerstoffbedeckungsgrad sind dabei die Schlüsselfaktoren für den Kondensationsprozess.

Das in diesem Kapitel vorzustellende Modell reproduziert die raumzeitliche Entwicklung der SPEM-Profile bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.

## 6.1 Einführung

Alkalimetalle spielen in der heterogenen Katalyse aufgrund ihrer Funktion als Promotoren eine große Rolle. Ohne selbst wesentliche katalytische Aktivität zu zeigen, können sie die Effizienz einiger Übergangsmetallkatalysatoren stark erhöhen. Allgemein bekannte Beispiele für die Steigerung der katalytischen Aktivität sind das Kalium im eisenbasierten Katalysator in der Haber-Bosch-Synthese von Ammoniak sowie bei der Benzin-Produktion mittels Fischer-Tropsch-Synthese.

Beachtenswerter theoretischer und experimenteller Aufwand führte zur Klärung der Natur der Alkalimetallbindung und zum Mechanismus des Effektes der Promotion. Hierbei wird die Änderung der katalytischen Aktivität durch Alkalimetalle als ein lokaler Effekt erklärt. Bei niedrigen Alkalibedeckungen, den in der Katalyse benutzten Bedingungen, kommt es zu einer partiellen Ladungsverschiebung vom Alkalimetall hin zu den Oberflächenatomen. Der entstandene Adsorbatkomplex mit seinem großen Dipolmoment verringert das Oberflächenpotential stark, wodurch die Adsorptionseigenschaften des Katalysators in der Umgebung des Alkalimetalls modifiziert werden. Bei Anwesenheit von Reaktanden können sich Adsorbatphasen verschiedener atomarer Zusammensetzung bilden, die die Bindungsstärke und die Mobilität des Alkalimetalls verändern. Um die Rolle der Alkalimetallpromotoren in Oberflächenreaktionen zu verstehen und korrekt vorauszusagen, fehlt noch immer Einsicht in die räumliche Organisation der Alkalimetallkoadsorbatsysteme unter Reaktionsbedingungen.

Experimentelle Ergebnisse zeigen, dass unter Reaktionsbedingungen Selbstorganisationsprozesse verbunden mit Alkalimetallmasstransport stattfinden, was zu einer heterogenen Oberfläche mit makroskopischen Strukturen im Mikro- bis Millimeterbereich führt. Die im folgenden Kapitel vorgestellten experimentellen Ergebnisse stammen von Hubertus Marbach und wurden im Rahmen seiner Dissertation an der Universität Hannover erstellt [39]. Die Darstellung dieser Ergebnisse erfolgt in starker Anlehnung an den Originaltext sowie unter streckenweiser Verwendung von Originalzitaten.

## 6.2 Experimentelle Ergebnisse

### 6.2.1 PEEM-Messungen

PEEM-Untersuchungen einer mit ca. 0,08 ML Kalium vorbelegten  $Rh(110)$ -Oberfläche zeigen, dass entsprechend der zu erwartenden Austrittsarbeitserniedrigung das Bild der homogenen Probe, verglichen mit der ohne Kalium, viel heller erscheint. Um zu überprüfen, ob es im System  $Rh(110)/K/O_2 + H_2$  zu einer Ausbildung von Reaktionsfronten kommt, wurde die geheizte Probe ( $500\text{ K} < T < 700\text{ K}$ ) bei konstantem  $O_2$ -Partialdruck für 5 min - 30 min voroxidiert. Ausgehend von dieser Situation wird in einer  $O_2 + H_2$ -Atmosphäre der  $H_2$ -Partialdruck erhöht. Abbildung 6.1 zeigt in zeitlicher Abfolge eine Serie von PEEM-Aufnahmen, beginnend mit der Nukleation bis zur Ausbreitung einer Reaktionsfront. Im Zentrum der PEEM-Bilder ist stets eine kreisrunde Fläche zu sehen, die eine Pt-Domäne (so genanntes „Platin-

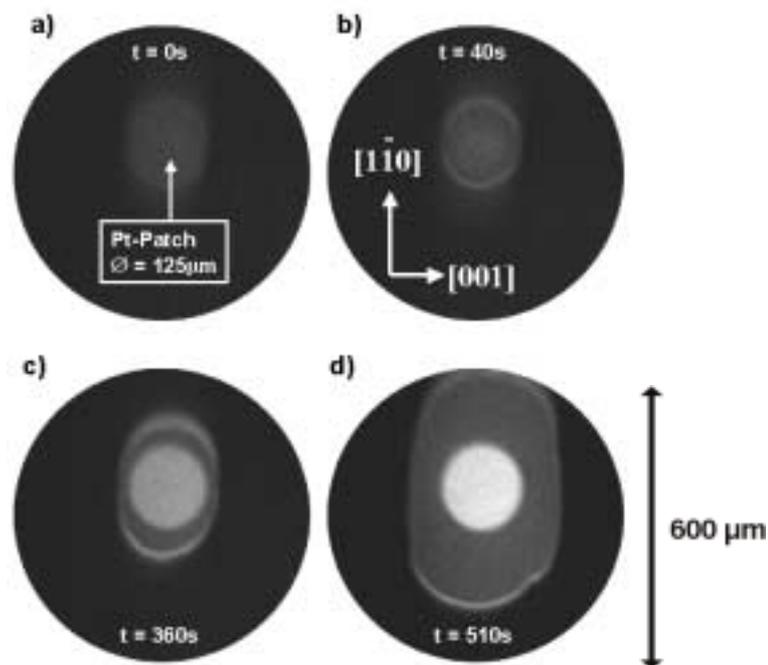


Abbildung 6.1: PEEM-Aufnahmen der Nukleation und Entwicklung von Reaktionsfronten ( $T = 543\text{ K}$ ;  $p_{O_2} = 2 \times 10^{-7}\text{ mbar}$ ; aus [39]): a) nach 15 min Oxidieren; b)  $p_{H_2} = 2,2 \times 10^{-7}\text{ mbar}$ ; c)  $p_{H_2} = 2,2 \times 10^{-7}\text{ mbar}$ ; d)  $p_{H_2} = 6,5 \times 10^{-7}\text{ mbar}$

patch“) repräsentiert, die als ein klar identifizierbares Nukleationszentrum auf den Rh-Einkristall aufgedampft wurde. Abbildung 6.1 a) zeigt die oxidierte Probe und Abbildung 6.1 b) die Nukleation der Triggerwelle 40 s nachdem der Wasserstoffpartialdruck auf  $p_{\text{H}_2} = 2,2 \times 10^{-7}$  mbar erhöht wurde. Die nachfolgende elliptische Ausbreitung der Front ist in den Abbildungen 6.1 c) und d) dargestellt. Ein Vergleich der Grauwerte in dieser Abbildung mit denen des unpromotierten Systems (siehe Abbildung 3.3 b)) zeigt, dass sich der Kontrastmechanismus bei diesen Temperaturen gleicht, d. h. reduzierte bzw. reaktive Bereiche erscheinen hell und oxidierte bzw. inaktive Bereiche dunkel. In der Frontregion der mit Kalium vorbelegten Rhodiumoberfläche erscheint ein heller Saum, der besonders stark in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung ausgeprägt ist. Bei der Anwesenheit von Kalium ist eine zweifelsfreie Zuordnung zwischen PEEM-Grauwerten und Bedeckungen nicht mehr möglich. Lediglich für den hellen Saum lässt sich vermuten, dass hier Kalium angereichert ist, da Kalium bekanntermaßen die Austrittsarbeit stark herabsetzt. Weiterhin ist die Einordnung als bistabiles Medium für das promotierte System fraglich, wie die nachfolgenden Bilder zeigen.

Bei Variation der Probertemperatur ergeben sich starke Veränderungen der Musterbildungsphänomene im PEEM. „In“ Abbildung 6.2 „ist die Frontausbreitung im PEEM im System  $\text{Rh}(110)/\text{K}/\text{O}_2 + \text{H}_2$  bei zwei unterschiedlichen Temperaturen

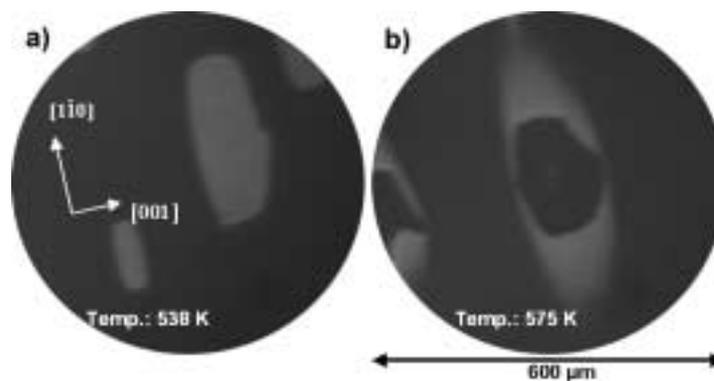


Abbildung 6.2: Temperaturabhängigkeit der Frontausbreitung aus [39]: a)  $t = 130$  s,  $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-7}$  mbar,  $p_{\text{H}_2} = 2,2 \times 10^{-7}$  mbar; b)  $t = 230$  s,  $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-7}$  mbar,  $p_{\text{H}_2} = 13 \times 10^{-7}$  mbar

(538 K und 575 K) dargestellt. Die Probe wurde in beiden Fällen mit 0,08 ML Kalium vorbelegt und dann 5 Minuten lang bei  $p_{O_2} = 4 \times 10^{-7}$  mbar voroxidiert. Die Nukleation der Reaktionsfront findet hier nicht definiert am Platinpatch (vergleiche“ Abbildung 6.1 „) statt, sondern an Oberflächendefekten. Hierzu wurde zu dem konstanten  $p_{O_2} = 4 \times 10^{-7}$  mbar der Wasserstoffdruck kurzfristig bis auf  $p_{H_2} = 35 \times 10^{-7}$  mbar erhöht und sofort nach einer Frontnukleation auf den jeweils angegebenen Wert geregelt.

Die Situation, die sich in“ Abbildung 6.2 a) „darstellt, ist qualitativ direkt vergleichbar mit der im System ohne Kalium. In“ Abbildung 6.2 b) „stellt sich eine andere Situation dar, man beobachtet eine teilweise Kontrastumkehr. Der Bereich der Probe, über den die Front bereits gelaufen ist, erscheint dunkler als der Rest der Oberfläche. Auffällig sind die hellen Fahnen, die ausgehend von dem Frontbereich in  $[1\bar{1}0]$ -und Bewegungsrichtung ragen. Wird davon ausgegangen, dass es sich bei den Bereichen, über die die Welle bereits gelaufen ist, um den reduzierten Teil der Oberfläche handelt und der Rest der Probe noch oxidiert ist, so erscheinen in“ Abbildung 6.2 b) „Teile des oxidierten Bereichs der Probe im PEEM heller als die reduzierte Fläche. (...)

In“ Abbildung 6.3 „ist die Frontausbreitung im PEEM bei einer noch höheren Proben-temperatur (630 K), als zuvor betrachtet dargestellt. Qualitativ ist ein ähnliches

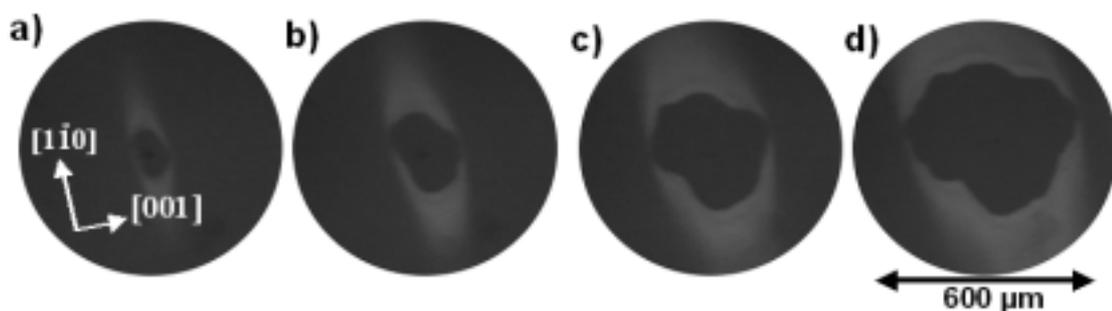


Abbildung 6.3: Wechsel der Richtungsabhängigkeit der Frontgeschwindigkeit ( $T = 630$  K;  $p_{O_2} = 4 \times 10^{-7}$  mbar;  $p_{H_2} = 8,7 \times 10^{-7}$  mbar; aus [39]): a)  $t = 50$  s; b)  $t = 85$  s; c)  $t = 145$  s; d)  $t = 205$  s

Verhalten wie in“ Abbildung 6.2 b) „zu beobachten. In der ersten Zeit nach der Nukleation ( $t = 0$  s) tritt die typische elliptische Wellenausbreitung mit der schnelleren Frontgeschwindigkeit in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung auf“ (Abbildungen 6.3 a) und b)). „In den“ Abbildungen 6.3 c) und d) „scheint sich dies zu ändern und die Wellenausbreitung bevorzugt die  $[001]$ -Richtung.“ [39]

Eine Bestimmung der Frontgeschwindigkeiten in  $[1\bar{1}0]$ - und  $[001]$ -Richtung zeigt, dass die Frontgeschwindigkeit in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung im Gegensatz zu der in  $[001]$ -Richtung mit der Zeit stark abnimmt.

Unter konstanten Reaktionsbedingungen (siehe Abbildung 6.3) kann es zu einer von der kristallografischen Richtung abhängigen Frontgeschwindigkeitsänderung kommen. Dieses Phänomen wird im System ohne Kalium nicht beobachtet.

### 6.2.2 SPEM-Messungen

„Zur Bestimmung der räumlich-zeitlichen Verteilung der beteiligten chemischen Spezies im System  $Rh(110)/K/O_2 + H_2$  wurden SPEM-Messungen (EM) durchgeführt. Analog zu den in“ Kapitel 6.2.1 „beschriebenen Experimenten wird die  $Rh(110)$ -Fläche mit 0,08 ML Kalium belegt (...) und für ca. 30 min bei 550 K mit  $p_{O_2} = 3,9 \times 10^{-7}$  mbar voroxidiert. Nach Erhöhung des Wasserstoffdruckes auf  $p_{H_2} = 3,5 \times 10^{-7}$  mbar beobachtet man an der Pt-Domäne die Nukleation einer Reduktionsfront.“ [39] Im oberen Teil von Abbildung 6.4 a) ist ein O 1s-Bild der Oberfläche ca. 35 min nach der Nukleation am Platinpatch (dunkler Kreis in der Bildmitte) dargestellt. Hellere Farbwerte in den SPEM-Bildern entsprechen einer höheren Konzentration, dunklere einer niedrigeren Konzentration der untersuchten chemischen Spezies.

„Aus“ Abbildung 6.4 a) „wird deutlich, dass auf der  $Rh(110)$ -Fläche bezüglich der Sauerstoffbedeckung zwei Zustände existieren, ein hochbedeckter/oxidierter und ein niedrigbedeckter/reduzierter. In dem Übergang zwischen diesen Zuständen manifestiert sich die Reduktionsfront, die sich in Richtung der sauerstoffhochbedeckten Phase bewegt. Ein Profil durch die Front“ (siehe Abbildung 6.4 a) unten) „zeigt eine homogen hohe Sauerstoffbedeckung im oxidierten und entsprechend eine homogen niedrige Bedeckung im reduzierten Bereich. Dieses Verhalten der Sauerstoffbedeckung ist prinzipiell identisch mit dem des unpromotierten Systems.“ [39]

Im oberen Teil von Abbildung 6.4 b) ist die entsprechende Kaliumverteilung 25 min

nach der Nukleation (also zu einem früheren Zeitpunkt) dargestellt. „In diesem K 2p-Bild erscheint die Pt-Domäne, hervorgerufen durch sekundäre Elektronenemission, sehr hell. Man erkennt, dass in den reduzierten Bereichen der Rh(110)-Oberfläche die Kaliumbedeckung niedriger ist als in den oxidierten Bereichen. Auch in dem Kalium-Bild bildet sich eine frontartige Struktur aus, die sich mit der Reduktionsfront mitbewegt. Nachdem die Kaliumverteilung anfangs homogen war, muss also

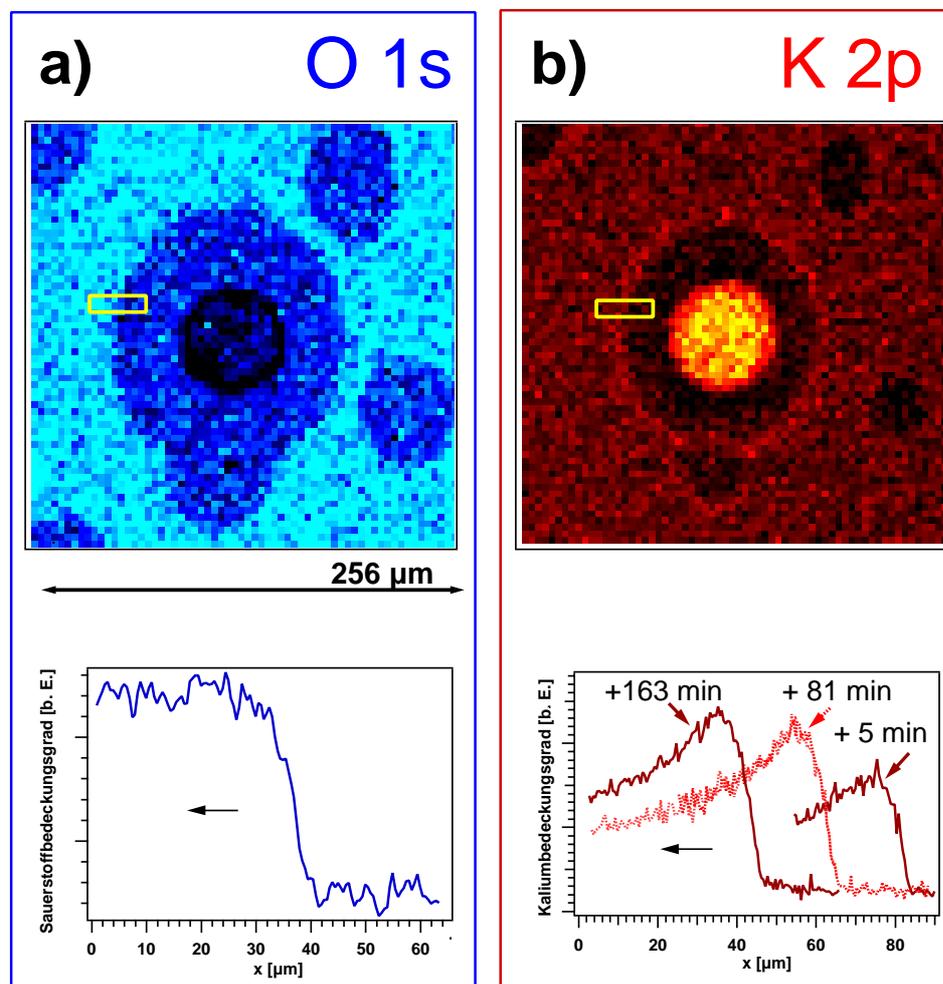


Abbildung 6.4: SPEM-Bilder und -Profile ( $T = 550 \text{ K}$ ;  $p_{O_2} = 3,9 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ ;  $p_{H_2} = 3,5 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ ; aus [39]): a) O 1s-Aufnahme,  $t = 2100 \text{ s}$ ; b) K 2p-Aufnahme,  $t = 1500 \text{ s}$

eine Umverteilung des Kaliums stattgefunden haben.“ [39] Profile der Kaliumbedeckung (Abbildung 6.4 b) unten) zeigen, dass es zu einer erhöhten Kaliumkonzentration in der Front kommt, die mit der Zeit anwächst. Es kommt also zu einem Transport von Kalium mit der Reaktionsfront.

### 6.2.3 Stationäre Muster

„In einem zweiten Experiment wurden die Phänomene im System  $Rh(110)/K/O_2 + H_2$  über einen längeren Zeitraum (mehr als 30 h) bei leicht abgeänderten Reaktionsparametern gegenüber dem oben beschriebenen Experiment, studiert. Die Probe ist mit einer Kaliumbedeckung von 0,08 ML vorbelegt und wird über einen Zeitraum von ca. 30 min bei  $p_{O_2} = 1,9 \times 10^{-7}$  mbar voroxidiert. Nach Erhöhung des Wasserstoffdruckes auf  $p_{H_2} = 0,9 \times 10^{-7}$  mbar beobachtet man an der Pt-Domäne die Nukleation einer Reduktionsfront. (...) In den SPEM-Bildern in“ Abbildung 6.5 a) „ist die Situation 20 h nach der Nukleation einer Front an dem im oberen Drittel des Bildes zu erkennenden Platinpatch (im K 2p-Bild sehr hell) dargestellt. Man sieht zwei Reaktionsfronten, die sich im weiteren zeitlichen Verlauf aufeinander zu bewegen“ (Abbildungen 6.5 a)-c)). „Die entsprechenden Profile sind in“ Abbildung 6.5 d) „dargestellt. Die Konzentrationsprofile zeigen wieder eine homogen hohe Sauerstoffbedeckung im oxidierten und eine entsprechend niedrige Bedeckung im reduzierten Bereich. Die Kaliumprofile zeigen allgemein eine niedrige Konzentration im reduzierten, eine erhöhte Konzentration im oxidierten und eine stark erhöhte Konzentration im Frontbereich. Zusätzlich wird eine Abnahme der Frontgeschwindigkeit festgestellt (...), so legt die linke Front“ (Abbildung 6.5 d)) „in der ersten Stunde ca. 20  $\mu\text{m}$  zurück (...), in den darauf folgenden 1,5 Stunden nur noch ca. 10  $\mu\text{m}$  (...). Diese Beobachtung deckt sich mit den experimentellen Ergebnissen aus“ Kapitel 6.2.1, „in denen eine Abnahme der Frontgeschwindigkeit im PEEM festgestellt worden war“ (siehe auch Abbildung 6.3). „Die ständige Abnahme der Frontgeschwindigkeit unter den gegebenen Reaktionsbedingungen führt schließlich zum Anhalten der Front und damit zur Organisation eines Musters, wie es in“ Abbildung 6.5 e) „dargestellt ist. Charakterisiert ist diese Struktur durch die Existenz von schmalen Kalium-Sauerstoff-Inseln in [001]-Richtung. Dieses Kalium-Sauerstoff-Muster im Mikro- bis Millimeterbereich blieb für weitere 6 Stunden stabil, bis das Experiment abgebrochen wurde. Es wird im Rahmen der gegebenen Messgenauigkeit davon ausgegangen, dass

es sich um ein stationäres Muster handelt.“ [39]

„Weitere Informationen über die Kalium-Sauerstoff-Inseln konnten durch Micro-XPS-Messungen (EM) gewonnen werden. Hierbei werden lokale XPS-Spektren an verschiedenen Stellen der Probe genommen. (...) Es zeigt sich, dass sich in dem hochangereicherten Bereich (...) eine maximale Kaliumbedeckung von 0,21 ML“ [100]

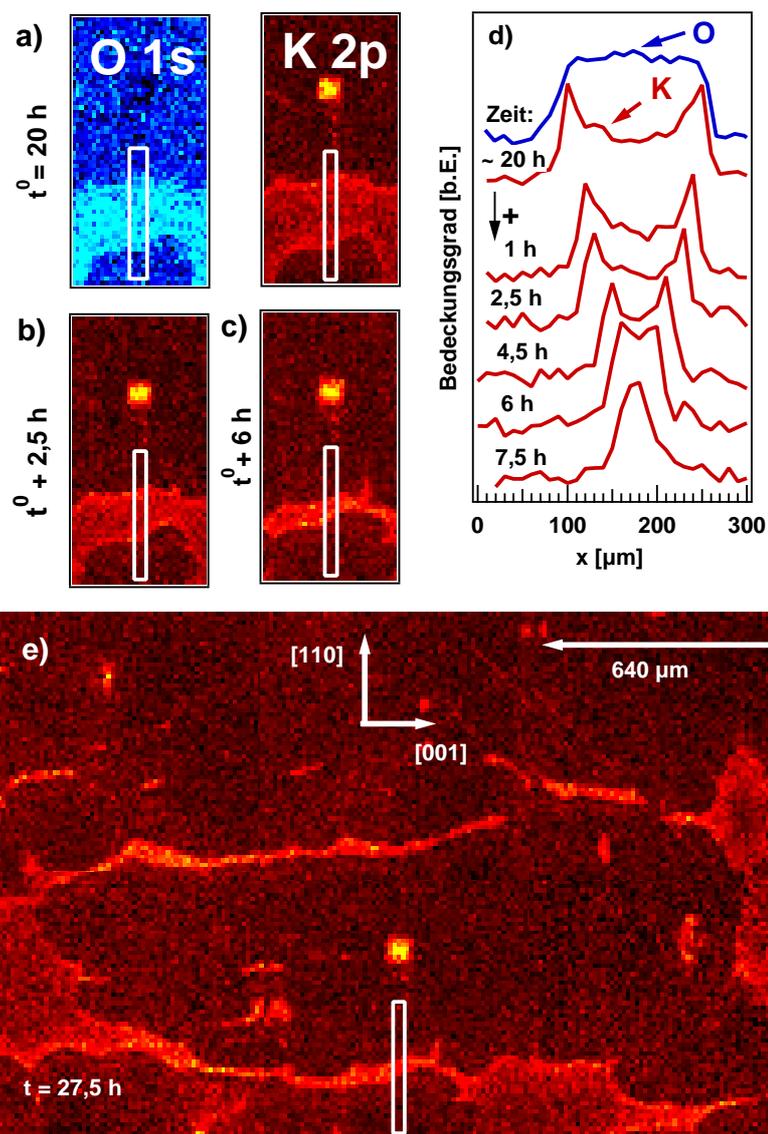


Abbildung 6.5: SPXM-Bilder der Bildung stationärer Muster bei  $T = 550$  K,  $p_{O_2} = 1,9 \times 10^{-7}$  mbar und  $p_{H_2} = 0,9 \times 10^{-7}$  mbar aus [39]

„einstellt. Im reduzierten Bereich findet man eine Bedeckung von 0,045 ML, die Fläche ist also nicht kaliumfrei.

Nach der beschriebenen massiven Umverteilung der ursprünglichen Kaliumbedeckung ist es möglich, die Fläche wieder in den Anfangszustand zu bringen. Hierbei wird eine Erhaltung der Kaliummenge  $\pm 5\%$  festgestellt. Messungen zeigen, dass die entstandenen K-O-Inseln durch Änderung der Reaktionsbedingungen aufgelöst werden können. Dieser Prozess läuft wesentlich schneller unter reduzierenden als unter oxidierenden Bedingungen ab. Eine Erhöhung der Proben temperatur beschleunigt dies ebenfalls.“ [39]

#### 6.2.4 Zusammenfassung

Im Wesentlichen wurden die folgenden experimentellen Beobachtungen für das System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> gemacht:

- Im transienten Bereich ist die Ausbreitung von Reaktionsfronten zu beobachten.
- Innerhalb des Temperaturintervalls zwischen 543 K und 575 K erfolgt eine Änderung des Kontrastmechanismus im PEEM.
- Die Frontgeschwindigkeit variiert bei konstanten Reaktionsbedingungen.
- Ein Kaliummasstransport mit den Reaktionsfronten findet statt.
- Die Verlangsamung der Frontausbreitung führt schließlich zur Ausbildung stationärer Muster. Diese bestehen aus Koadsorbatinseln von Kalium und Sauerstoff. Es handelt sich dabei im Wesentlichen um Streifen in [001]-Richtung mit Abständen in der Größenordnung von ca. 500  $\mu\text{m}$ .
- Die Rehomogenisierung bis zum Ausgangszustand ist möglich, d. h. die Strukturbildung ist reversibel.
- Kalium ist unter reduzierenden Bedingungen wesentlich mobiler als unter oxidierenden.
- Die Massenerhaltung auf der Oberfläche ist für das Kalium erfüllt.

## 6.3 Das Modell

### 6.3.1 Der Transportmechanismus für das Kalium

Um ein mathematisches Modell für die Musterbildung im System  $Rh(110)/K/O_2 + H_2$  aufzustellen, wird zunächst ein Transportmechanismus für das Kalium entwickelt. Ausgangspunkt hierfür ist die beobachtete Kaliumanreicherung im Frontbereich sowie der Kaliumtransport mit der Reaktionsfront (vgl. Kapitel 6.2.2). Vorhergehende Experimente führten auf folgende Schlüsselfaktoren für den Transport von Kalium mit der Reaktionsfront:

- **Thermodynamik:**

Unterschiedliche Adsorptionsenergien von Kalium auf den reduzierten und den oxidierten Anteilen der Rhodiumoberfläche.

- **Kinetik:**

Unterschiedliche Beweglichkeit des Kaliums auf den reduzierten und den oxidierten Anteilen der Rhodiumoberfläche.

Auf diesen Faktoren basiert der in Abbildung 6.6 dargestellte Transportmechanismus. Im oberen Teil ist schematisch die mit Kalium (große, grau ausgefüllte Kreise) und Sauerstoff (kleine, weiss ausgefüllte Kreise) bedeckte Rhodiumoberfläche dargestellt. Die linke Hälfte des Schemas zeigt den mit Sauerstoff niedrig bedeckten, reduzierten, und die rechte Hälfte den mit Sauerstoff hoch bedeckten, oxidierten Flächenanteil. Dazwischen befindet sich die Reaktionsfront. Unterhalb dieses Schemas ist die potentielle Energie des Kaliums skizziert. Dabei spiegelt sich die räumlich periodische Struktur der Oberfläche in einem periodischen Wechselwirkungspotential des Kaliums mit dem Substrat wider. Im reduzierten Bereich ist das Kalium sehr mobil, was einer kleinen Aktivierungsenergie  $E_{\text{diff,K}}^0$  entspricht. Wie in Kapitel 6.2.3 beschrieben, erfolgt die Rehomogenisierung der Rhodiumoberfläche im Anschluss an die Kaliumumverteilung durch Abdrehen der Eduktgase unter reduzierenden Bedingungen wesentlich schneller als unter oxidierenden Bedingungen. Daraus ist zu schließen, dass die Kaliumdiffusion im oxidierten Bereich, abhängig von der Sauerstoffbedeckung, langsamer als im reduzierten Bereich erfolgt. In erster Näherung wird angenommen, dass die Aktivierungsenergie im oxidierten Bereich nach  $E_{\text{diff,K}} = E_{\text{diff,K}}^0 + \theta_O \cdot \Delta E_{\text{diff,K}}$  linear vom Sauerstoffbedeckungsgrad abhängt.

Als thermodynamische Triebkraft für die Umverteilung des Kaliums ist dessen höhere Adsorptionsenergie im oxidierten gegenüber dem reduzierten Bereich anzusehen, ein Ergebnis, das in TDS-Experimenten nachgewiesen wurde [100]. Die Differenz der Adsorptionsenergie ist im Energiediagramm in Abbildung 6.6 mit  $\Delta E_b$  bezeichnet. Mit dieser Modellvorstellung ergibt sich für die dynamischen Prozesse auf der Oberfläche, dass die Reaktionsfront einen oxidierten und einen reduzierten Bereich voneinander abgrenzt. Im reduzierten Bereich ist das Kalium aufgrund der niedrigen Aktivierungsenergie der Diffusion bei ausreichender Proben temperatur sehr mobil. Als Folge findet vor der Reaktionsfront eine verstärkte Diffusion von Kalium in den oxidierten Bereich statt. In diesem Bereich kommt es durch die höhere Adsorptionsenergie zu einer energetischen Stabilisierung des Kaliums. Da das Kalium im oxidierten Bereich weniger mobil ist, resultiert daraus die im Frontbereich zu beobachtende Anreicherung.

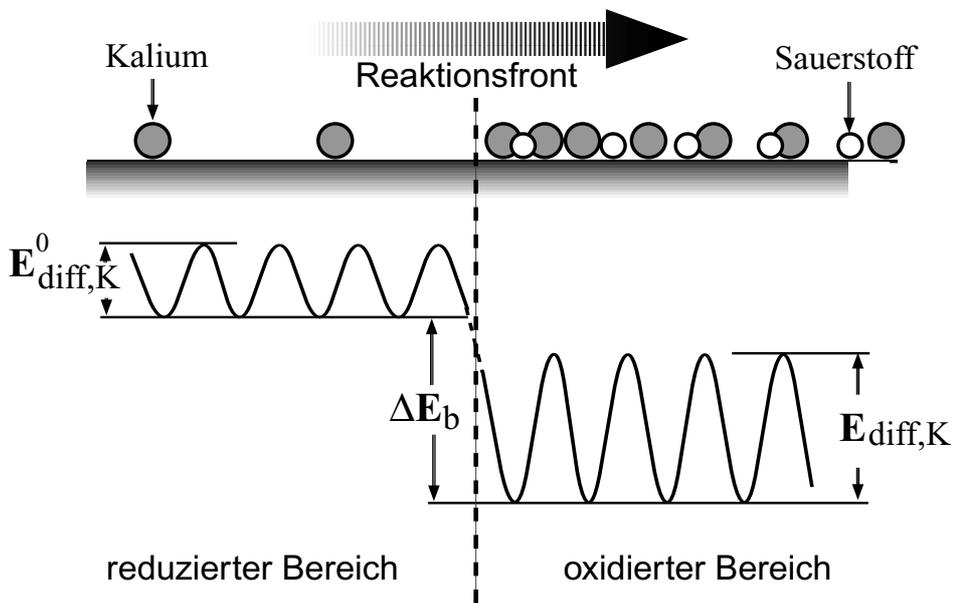


Abbildung 6.6: Transportmechanismus des Kaliums nach [39]

### 6.3.2 Mathematische Beschreibung der Kaliumdiffusion

Die experimentelle Beobachtung, dass sich das Kalium im Frontbereich anreichert, also eine „uphill diffusion“ stattfindet, zeigt, dass die Kaliumdiffusion im betrachteten System nicht durch Ficksche Diffusion beschrieben werden kann. Stattdessen wird ein Ansatz gewählt, nach dem die Kaliumdiffusion dem Gradienten seines chemischen Potentials folgt:

$$\frac{\partial \theta_K}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{D_K \cdot \theta_K \cdot (1 - \theta_K)}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \mu_K}{\partial x} \right\}, \quad (6.1)$$

wobei  $\theta_K$  der Bedeckungsgrad des Kaliums ist. Diese Gleichung beschreibt die Kaliumdiffusion durch eine Transportgleichung, in der das chemische Potential des Kaliums  $\mu_K$  den Massetransport bestimmt. Für den temperaturabhängigen Kaliumdiffusionskoeffizienten wird eine Arrheniusabhängigkeit nach

$$D_K = D_K^0 \cdot \exp \left( \frac{-(E_{\text{diff,K}}^0 + \theta_O \cdot \Delta E_{\text{diff,K}})}{R \cdot T} \right) \quad (6.2)$$

angenommen. Der präexponentielle Faktor  $D_K^0$  und die Aktivierungsenergie  $E_{\text{diff,K}}^0$  für den sauerstoffkoadsorbierfreien Fall sind der Literatur [99] aus experimentellen Daten für die Kaliumdiffusion auf der Ru(0001)-Oberfläche entnommen. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, da für die Kaliumdiffusion auf der reduzierten Rh(110)-Oberfläche keine experimentellen Daten zur Verfügung stehen. Die Bestimmung der zusätzlichen Aktivierungsenergie  $\Delta E_{\text{diff,K}}$  erfolgte durch Anpassung an experimentelle Diffusionsexperimente (vgl. Kapitel 6.3.4).

Nach dem Ansatz von Langmuir gilt für das chemische Potential

$$\mu_K = \mu_K^0 + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{\theta_K}{1 - \theta_K} \right) + U_K, \quad (6.3)$$

mit einem zusätzlichen lokalen Oberflächenpotential

$$U_K = -(E_{\text{ads}}^0 + \theta_O \cdot \Delta E_b). \quad (6.4)$$

Hierbei beschreibt  $\Delta E_b$  den Gewinn an Adsorptionsenergie, den das Kalium auf dem oxidierten Oberflächenanteil erfährt. In erster Näherung wurde  $U_K$  als linear abhängig vom Sauerstoffbedeckungsgrad gewählt. Die Ermittlung des Wertes für  $\Delta E_b$  erfolgte durch Anpassung an TDS-Experimente (vgl. Kapitel 6.3.3). Durch passende Umformungen (zur ausführlichen Darstellung siehe Anhang C) erhält man folgende Beschreibung der Kaliumdiffusion:

$$\frac{\partial \theta_K}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D_K \cdot \frac{\partial \theta_K}{\partial x} \right\} - \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{D_K \cdot \theta_K \cdot (1 - \theta_K)}{R \cdot T} \cdot \Delta E_b \cdot \frac{\partial \theta_O}{\partial x} \right\} \quad (6.5)$$

Die zeitliche Änderung des Kaliumbedeckungsgrades setzt sich somit aus zwei Termen zusammen: Einem Term, der die Ficksche Diffusion beschreibt, wobei der Gradient des Kaliumbedeckungsgrades bestimmend ist; und einem zweiten Term, der den Gradienten des Sauerstoffbedeckungsgrades beinhaltet. Das Minuszeichen vor diesem zweiten Term bewirkt, dass die Diffusion des Kaliums gegen den Sauerstoffgradienten und damit auch gegen den eigenen Gradienten erfolgen kann.

Da sich Kalium und Sauerstoff gegenseitig stabilisieren, besteht eine gegenseitige Wechselwirkung. Dies sollte sich in der mathematischen Modellierung in einem weiteren Driftterm bzgl. der Sauerstoffdiffusion niederschlagen. Simulationen mit einem entsprechenden Term haben aber gezeigt, dass dieser keinen merklichen Einfluss hat, so dass er vernachlässigt werden kann.

### 6.3.3 TDS-Ergebnisse

Fundamental für das Verständnis der komplexen dynamischen Vorgänge im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> ist das Verständnis des Koadsorbatsystems Rh(110)/K/O als Teilsystem.

Aus der Chemie bekannt ist, dass eine sehr hohe chemische Affinität zwischen Alkalimetallen und Sauerstoff besteht, die als freie Elemente heftig miteinander reagieren. „*Ein allgemeiner Trend bei der Adsorption von Alkalimetallen und elektronegativen Koadsorbaten ist die gegenseitige Stabilisierung der entsprechenden Spezies. (...) Eine Ursache für die wechselseitige Stabilisierung der Koadsorbate ist in der Abschirmung der repulsiven Wechselwirkungen der entsprechenden Spezies zu sehen. Die effektiven Partzialladungen der adsorbierten Atome auf der Oberfläche sind durch Elektronenabgabe (Alkalimetall) bzw. -aufnahme (Sauerstoff) entgegengesetzt. Damit können die Koadsorbate die repulsiven Wechselwirkungen (...), die zwischen den Atomen einer Spezies herrschen, puffern. Es kommt, abhängig vom jeweiligen System, zu einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Sauerstoff-Alkalimetall-Wechselwirkung. Dies wird auch durch die Beobachtung, dass Sauerstoff- und Alkalimetallzustände oftmals bei gleichen Temperaturen im TD-Spektrum desorbieren, deutlich.*“ [39]

R. Hoyer führte im Rahmen seiner Diplom-Arbeit [100] TDS-Messungen des Koadsorbatsystems  $Rh(110)/K/O$  durch: „*Betrachtet wird zunächst (...) das System*

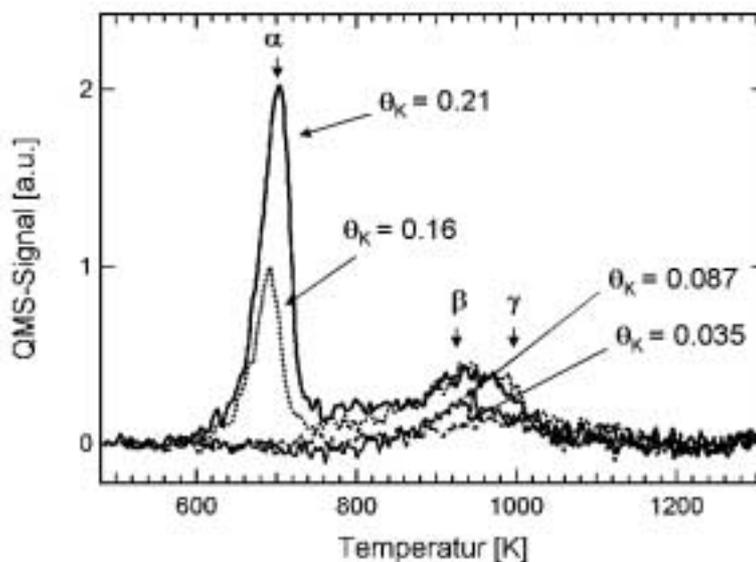


Abbildung 6.7: Kalium-TD-Spektren ohne koadsorbierten Sauerstoff nach [100]

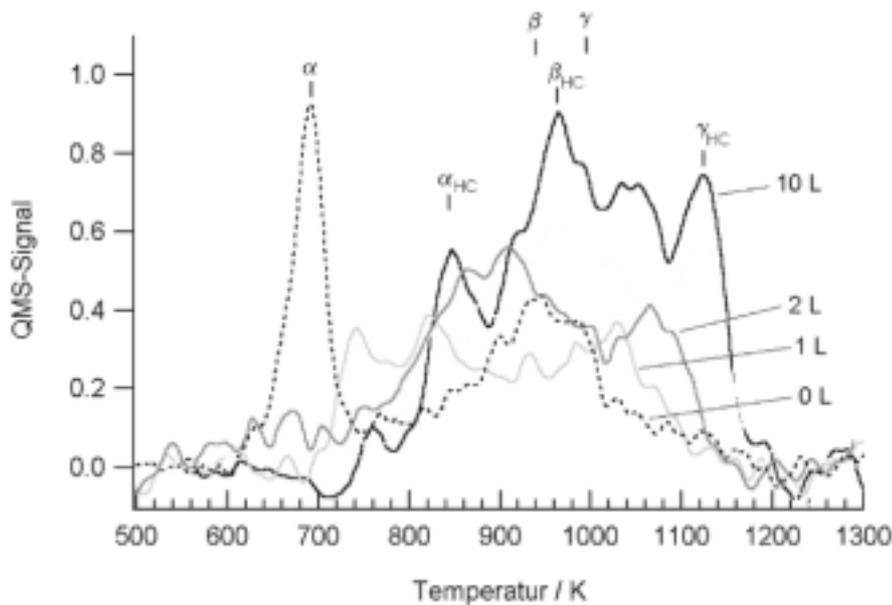


Abbildung 6.8: Kalium-TD-Spektren mit koadsorbiertem Sauerstoff aus [100]

*Rh(110)/K ohne Sauerstoff. In“* Abbildung 6.7 „sind die Kalium-TD-Spektren von verschiedenen Bedeckungen  $\theta_K$  dargestellt. Als wesentliches Merkmal fällt der mit  $\alpha$  bezeichnete Zustand ab  $\theta_K = 0,16$  ML auf (...). Dieser Peak kann den Kaliumatomen zugeordnet werden, die von der unrekonstruierten Oberfläche desorbieren. Die stabileren Zustände  $\beta$  und  $\gamma$  werden demzufolge den in den „missing row“-Gräben adsorbierten Kaliumatomen zugeordnet (...). Dosierte man auf die mit Kalium hochbedeckte Fläche ( $\theta_K = 0,21$  ML) (...) Sauerstoff, so ergibt sich eine Verschiebung aller Zustände in Richtung höherer Desorptionstemperaturen“ (siehe Abbildung 6.8); „es findet also eine Stabilisierung der adsorbierten Kaliumatome statt.“ [100]

Aus diesen experimentellen Werten für die Verschiebung der Desorptionstemperaturen wurden die Aktivierungsenergien der Desorption für Kalium sowohl mit als auch ohne koadsorbierten Sauerstoff berechnet. Aus der Differenz ergibt sich schließlich der Wert für  $\Delta E_b$  zu 15 kJ/mol.

### 6.3.4 Anpassung der Diffusionsparameter

Im folgenden Kapitel wird die Anpassung der zusätzlichen Aktivierungsenergie,  $\Delta E_{\text{diff,K}}$ , für die Kaliumdiffusion (vgl. Kapitel 6.3.2, Gleichung 6.2) an Diffusionsexperimenten erläutert. Bei diesen Experimenten wurden zunächst Reaktionsfronten bei  $T = 533 \text{ K}$  initiiert, so dass Kalium zwischen zwei Fronten im Abstand von ca.  $20 \mu\text{m}$  zusammengeschoben wurde. Das Einstellen oxidierender Bedingungen (d.h.  $p_{O_2} = 1,3 \times 10^{-7} \text{ mbar}$  und  $p_{H_2} = 0 \text{ mbar}$ ) bewirkt, dass sich sofort eine homogene Hochsauerstoffbedeckung ausbildet. Durch Kaliumdiffusion auf der sauerstoffbedeckten Oberfläche stellt sich nun wieder der homogene Zustand des Systems ein. (Dies ermöglicht die experimentelle Beobachtung der Auflösung der Kalium-

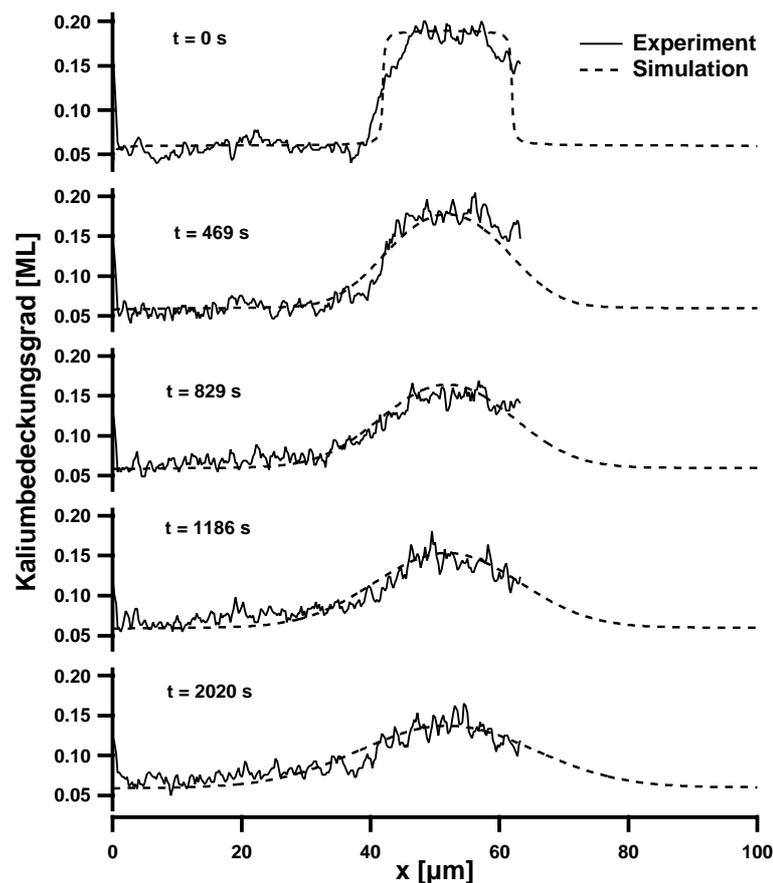


Abbildung 6.9: Anpassung der Aktivierungsenergie  $\Delta E_{\text{diff,K}}$ ; experimentelle Ergebnisse aus [39]

gradienten bis zur räumlich homogenen Bedeckung.) Dieser Prozess, der als reine Ficksche Diffusion interpretiert wird, ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Die durchgezogen skizzierten Kurven zeigen die experimentell ermittelten Kaliumprofile für fünf verschiedene Zeitpunkte. Der gesamte Homogenisierungsprozess dauert deutlich mehr als 2000 s. Für eine homogene Sauerstoffbedeckung ist der Gradient des Sauerstoffbedeckungsgrades gleich null, so dass in Gleichung 6.5 der zweite Term verschwindet, und somit in der Modellgleichung nur noch Ficksche Diffusion auftritt. Durch Variation von  $\Delta E_{\text{diff,K}}$  kann der Verlauf der Kaliumbedeckung an die experimentellen Werte angepasst werden. Die entsprechenden simulierten Profile sind in Abbildung 6.9 mit gestrichelten Linien dargestellt. Bei der Anpassung wurde von einem Sauerstoffbedeckungsgrad von  $\theta_{\text{O}} = 1$  ML ausgegangen. Für die zusätzliche Aktivierungsenergie ergibt sich dann  $\Delta E_{\text{diff,K}} = 47$  kJ/mol. Mit  $D_{\text{K}}^0 = 0,4$  cm<sup>2</sup>/s und  $E_{\text{diff,K}}^0 = 37,8$  kJ/mol aus dem System Ru(0001)/K [99] resultiert damit eine recht erhebliche Verlangsamung der Kaliumdiffusion im oxidierten Bereich im Vergleich zur sehr schnellen Diffusion auf den reduzierten Flächenanteilen.

### 6.3.5 Titrationsexperimente

Die folgenden Titrationsexperimente zeigen den Einfluss des Kaliums auf die Reaktivität der Koadsorbstrukturen. Dieses Kenntnis ist wichtig, da eine Veränderung der Reaktivität zu einer Stabilisierung bzw. Destabilisierung der stationären Muster führen kann. Als Ausgangspunkt diente eine mit Sauerstoff gesättigte Rhodiumoberfläche, die mit einer definierten Kaliumbedeckung vorbelegt ist. Im Anschluss daran wurde Wasserstoff hinzu dosiert, so dass der Sauerstoff in einem Titrationsexperiment reaktiv entfernt wird. In Abbildung 6.10 ist der Verlauf der Sauerstoffbedeckung für unterschiedliche Kaliumvorbedeckungen dargestellt. Die schwarze Kurve zeigt die Titration von Sauerstoff ohne koadsorbiertes Kalium. Hierfür ist die geringste Wasserstoffdosis erforderlich. Die farbigen Kurven zeigen die entsprechenden Titrations mit koadsorbiertem Kalium.

Mit steigender Kaliumbedeckung steigt die zur Titration notwendige Wasserstoffdosis stark an. Während für  $\theta_{\text{K}} = 0,04$  ML die notwendige Wasserstoffdosierung nur leicht erhöht ist, steigt sie für  $\theta_{\text{K}} = 0,12$  ML bzw.  $\theta_{\text{K}} = 0,22$  ML um eine bzw. zwei Größenordnungen. Die Anwesenheit von Kalium auf der Oberfläche bewirkt also eine sehr starke Verringerung der Reaktivität. Durch vorbereitende Experimente

mit dem PEEM sowie anderen Methoden [39] wurde nachgewiesen, dass die Titration bei  $T = 303$  K für Kaliumbedeckungen bis  $\theta_K = 0,12$  ML (dies entspricht der  $(1 \times 2)$ -Struktur) homogen stattfindet. Für größere Kaliumbedeckungen muss von einer Frontnukleation ausgegangen werden. Das hiermit dargestellte Verhalten bedeutet eine Vergiftung der Oberfläche durch Kalium, so dass für die  $O_2 + H_2$ -Reaktion ein Promotionseffekt im klassischen Sinn nicht vorliegt.

Untersuchungen der Titration von Sauerstoff über eine Reaktionsfront geben noch genaueren Aufschluss über den Einfluss des Kaliums auf die Reaktion. Dieses Experiment wurde bei  $T = 583$  K durchgeführt. Ausgehend von einer homogenen Kaliumbedeckung von  $\theta_K \approx 0,12$  ML wird eine Reaktionsfront gestartet und die damit verbundene Umverteilung des Kaliums beobachtet. Das sich dadurch ausbildende Kaliumprofil ist in Abbildung 6.11 als schwarze durchgezogene Kurve dargestellt. Eine Verringerung des Wasserstoffpartialdruckes von  $1,09 \times 10^{-7}$  mbar auf  $0,76 \times 10^{-7}$  mbar 10014 s nach Beginn des Experimentes führt zum Anhalten der Reaktionsfront. Durch kurzzeitiges Einstellen von oxidierenden Bedingungen ( $p_{O_2} = 1,3 \times 10^{-7}$  mbar,  $p_{H_2} = 0$  mbar) erreicht man eine homogene Sauerstoffbedeckung auf der gesamten Oberfläche. Daran anschließend wurden alle Gase abge-

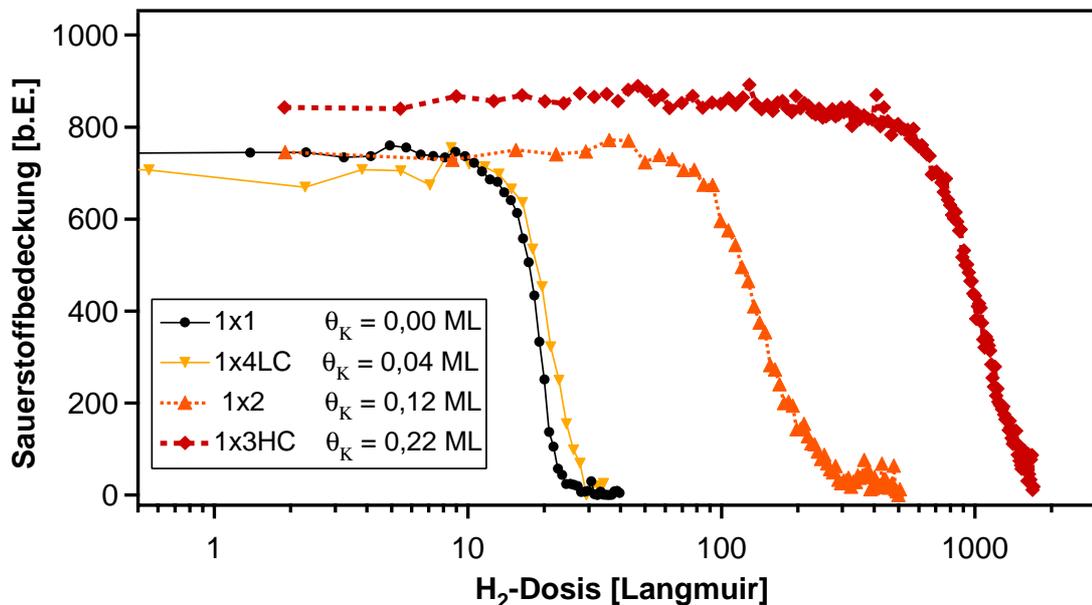


Abbildung 6.10: Titration bei variierender Kaliumbedeckung ( $T = 303$  K, aus [39])

dreht. Hierdurch beginnt das Kalium, entsprechend der Fickschen Diffusion, seinen Konzentrationsgradienten auszugleichen (vgl. Kapitel 6.3.4), wodurch sich das in Abbildung 6.11 rot dargestellte Profil ergibt.

Die langsame Diffusion des Kaliums sorgt dafür, dass auch 2700 s nach Einstellen dieser Bedingungen noch ein deutlicher Unterschied der Kaliumbedeckung auf den ehemals oxidierten und reduzierten Flächenanteilen vorhanden ist. Durch Dosierung von Wasserstoff ohne weitere Sauerstoffzugabe ( $p_{\text{O}_2} = 0$  mbar,  $p_{\text{H}_2} = 1,75 \times 10^{-7}$  mbar) wird die eigentliche Titration gestartet, die über die Ausbreitung einer Reaktionsfront erfolgt. Abbildung 6.11 zeigt anhand der durchgezogenen blauen, grünen und pinkfarbenen Kurven (691 s, 1553 s und 1969 s nach dem Start der Titration) die entsprechenden resultierenden Kaliumprofile. Bei den gestrichelten Kurven (3234 s, 3718 s und 4178 s nach dem Start der Titration) trifft die Front auf eine weitere und nach erfolgter Abtitration des Sauerstoffes (blau gestrichelte Kurve) breitet sich das Kalium wieder homogen auf der Oberfläche aus. Aus XPS-Spektren ist bekannt, dass die Sauerstoffbedeckung vor der Front nie unter  $\theta_{\text{O}} \approx 0,96$  ML absinkt. Der adsorbierte Sauerstoff wird also offensichtlich nicht durch Wasserstoff aus der Gas-

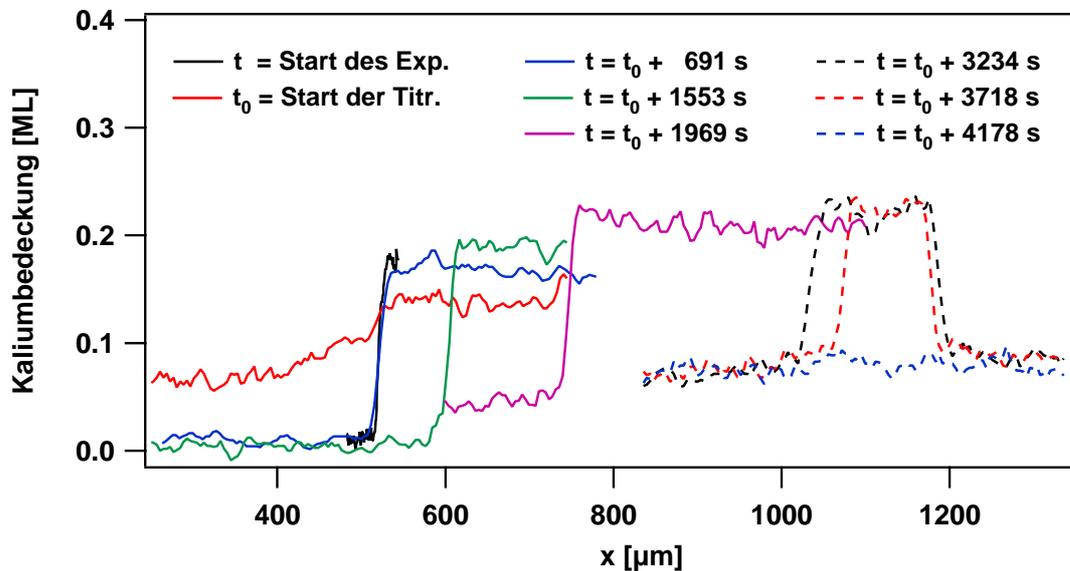


Abbildung 6.11: Titration über Fronten (bei  $T = 583$  K,  $p_{\text{O}_2}$  und  $p_{\text{H}_2}$  siehe Text) nach [39]

phase, sondern über Reaktionsfronten, d. h. durch Wasserstoffdiffusion, abreagiert. Dies deutet daraufhin, dass im mit Kalium und Sauerstoff hoch bedeckten Bereich ein niedrigerer Haftkoeffizient für die dissoziative Chemisorption von Wasserstoff vorliegt. Betrachtet man hierzu noch einmal die rote durchgezogene Kurve in Abbildung 6.11, so resultiert die Bildung dieser Titrationsfront aus folgendem Effekt: Auf dem ehemals oxidierten Flächenanteil ist die Kaliumbedeckung noch relativ hoch, so dass die Adsorption des Wasserstoffes aus der Gasphase inhibiert wird. Auf dem ehemals reduzierten Flächenanteil, in den das Kalium hineindiffundiert ist, ist die Kaliumbedeckung noch immer klein genug, so dass hier die Wasserstoffadsorption aus der Gasphase möglich ist.

### 6.3.6 Die Modellgleichungen

Auf den Ergebnissen der vorhergehenden Kapitel basiert folgendes mathematisches Modell zur Simulation der Musterbildungsprozesse im System  $Rh(110)/K/O_2 + H_2$ :

$$\frac{\partial \theta_H}{\partial t} = \tilde{k}_1 p_{H_2} (\max(1 - \theta_H - \beta \theta_O, \sqrt{\gamma}))^2 - k_3 \theta_H^2 - 2k_5 \theta_O \theta_H + D_H \frac{\partial^2 \theta_H}{\partial x^2} \quad (6.6)$$

$$\frac{\partial \theta_O}{\partial t} = k_2 p_{O_2} (1 - \theta_H - \theta_O)^2 - k_4 \theta_O^2 - k_5 \theta_O \theta_H + D_O \frac{\partial^2 \theta_O}{\partial x^2} \quad (6.7)$$

$$\frac{\partial \theta_K}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D_K \cdot \frac{\partial \theta_K}{\partial x} \right\} - \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{D_K \cdot \tilde{\theta}_K \cdot (1 - \tilde{\theta}_K)}{RT} \cdot \Delta E_b \cdot \frac{\partial \theta_O}{\partial x} \right\} \quad (6.8)$$

mit  $\tilde{k}_1 = k_1 \cdot \exp(-\delta \cdot \theta_K)$ ,  $\delta$  : Wasserstoffinhibierungskoeffizient

$$D_K = D_K^0 \cdot \exp\left(\frac{-(E_{\text{diff,K}}^0 + \theta_O \cdot \Delta E_{\text{diff,K}})}{RT}\right)$$

$$\tilde{\theta}_K = \frac{\theta_K}{\theta_K^{\text{max}}}, \quad \theta_K^{\text{max}} = 0,22 \text{ ML}$$

wobei die Gleichungen (6.6) und (6.7) im Wesentlichen dem in Kapitel 4 beschriebenen Modell für das unpromotierte System  $Rh(110)/O_2 + H_2$  entsprechen. Abwei-

chend von diesem Modell wurde die Diffusion von Wasserstoff und Sauerstoff hier nur durch Ficksche Diffusionsterme beschrieben. Dies erscheint aus zwei Gründen sinnvoll: Zum einen haben die Simulationsrechnungen mit obigem Modell ergeben, dass eine auf „site blocking“ basierende nichtficksche Diffusion entsprechend den Gleichungen (4.2) und (4.3) in obigem Modell die Simulationsergebnisse nicht erkennbar verändert, also offenbar keinen wesentlichen Einfluss im untersuchten Parameterbereich hat. Zum anderen besteht der wesentliche Einfluss der nichtfickschen Diffusion im Modell für das unpromotierte System in der Simulation des parameterabhängigen Wechsels der Frontanisotropie. Dieser ist im unpromotierten System nur in einem sehr kleinen Parameterbereich gegeben, so dass er für das promotierte System zunächst nicht von Bedeutung ist. Außerdem ist ein vergleichbar deutlich charakterisiertes Phänomen im promotierten System bislang nicht beobachtet worden.

Eine weitere Abwandlung des Modells für das unpromotierte System als Teilsystem des obigen Modells findet sich im Adsorptionskoeffizienten des Wasserstoffs  $k_1$ . Dieser ist erweitert worden durch einen Exponentialterm, der vom Kaliumbedeckungsgrad  $\theta_K$  sowie einem so genannten Wasserstoffinhibierungskoeffizienten  $\delta$  abhängt. Hierbei handelt es sich um einen Modellparameter, der den inhibierenden Einfluss des Kaliums auf die Wasserstoffadsorption beschreibt. Die Festlegung dieses Parameters erfolgt durch Anpassung an experimentelle Ergebnisse (vgl. Kapitel 6.4). Im Grenzfall  $\theta_K = 0$  wird der Exponentialterm gleich null, so dass man mit den Gleichungen (6.6) und (6.7) wieder das Modell für das unpromotierte System erhält. Somit ist die Konsistenz des erweiterten Modells gegeben. Die Gleichung (6.8) des obigen Modells entspricht im Wesentlichen der in Kapitel 6.3.2 hergeleiteten Diffusionsgleichung für das Kalium. Der Kaliumbedeckungsgrad  $\theta_K$  wurde hierin durch den experimentell ermittelten Wert für die maximal mögliche Kaliumbedeckung  $\theta_K^{\max}$  dividiert.

Die Werte für die Parameter  $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, \beta, \gamma, D_H$  und  $D_O$  stammen aus dem Modell für das System Rh(110)/O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> (siehe Tabellen 4.1 und 4.2). Für die Diffusionskoeffizienten wurden die entsprechenden präexponentiellen Faktoren  $D_H^0$  und  $D_O^0$  sowie die Aktivierungsenergien  $E_{\text{diff,H}}$  und  $E_{\text{diff,O}}$  für die  $[1\bar{1}0]$ -Richtung gewählt, da sämtliche Simulationen eindimensional für diese kristallographische Richtung durchgeführt wurden.

## 6.4 Simulation der Frontausbreitung

Nachdem in den bisherigen Kapiteln anhand der Daten aus grundlegenden Experimenten ein mathematisches Modell für die Musterbildung des Systems  $Rh(110)/K/O_2 + H_2$  aufgestellt worden ist, soll nun die Simulation der Frontausbreitung dargestellt werden. Der in Kapitel 6.3.1 beschriebene Transportmechanismus baut auf den beiden Schlüsselfaktoren unterschiedliche Beweglichkeit und unterschiedliche Bindungsstärke des Kaliums auf den oxidierten bzw. reduzierten Flächenanteilen auf. Als Erklärung für die Anreicherung des Kaliums in der Frontregion wäre es jedoch gleichermaßen denkbar, dass im Bereich der Front eine veränderte chemische Umgebung herrscht, die genau diesen Effekt hervorruft. Das folgende Kapitel stellt ein Experiment zur Aufklärung dieses Sachverhaltes sowie eine dazugehörige Simulation dar.

### 6.4.1 Start-Stop-Experiment

In Abbildung 6.12 a) ist die Entwicklung der Kaliumprofile ausgehend von einer homogenen Anfangsbedeckung von  $\theta_K \approx 0,025$  ML dargestellt. Dieses Experiment soll klären, ob die Anreicherung von Kalium im Frontbereich kinetische oder thermodynamische Ursachen hat. Resultiert die Anreicherung aus einer veränderten Umgebung im Frontbereich, so sollte diese beim Anhalten der Front erhalten bleiben, während bei einer kinetisch bedingten Anreicherung eine langsame Abnahme der erhöhten Kaliumkonzentration zu erwarten wäre.

Verringert man den Wasserstoffpartialdruck auf  $p_{H_2} = 0,66 \times 10^{-7}$  mbar (ca. 815 s nach Beginn des Experimentes) so kommt die Frontausbreitung zum Stillstand (Position der Front in Abbildung 6.12 a) mit „Stop“ bezeichnet). Verglichen mit der laufenden Welle ( $t = 189$  s - 815 s) findet man hier eine erheblich niedrigere Kaliumbedeckung im Frontbereich. Eine Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks auf zunächst  $p_{H_2} = 1,09 \times 10^{-7}$  mbar und dann auf  $p_{H_2} = 1,65 \times 10^{-7}$  mbar startet die Front von Neuem. Im Frontbereich kann man nun ein erneutes Ansteigen der Kaliumbedeckung beobachten, wodurch belegt wird, dass die erhöhte Kaliumbedeckung im Frontbereich auf einem kinetischen Effekt beruht.

Abbildung 6.12 b) zeigt die numerische Simulation dieses Experimentes. Anfangsbedingung ist dieselbe homogene Kaliumbedeckung wie im Experiment. Am rechten

Rand des betrachteten Intervalles wird eine Störung in Form eines kleinen Bereiches ( $10 \mu\text{m}$ ) mit Bedeckungsgrad gleich null modelliert. Wie im Experiment zeigt sich auch in der Simulation bei der Frontausbreitung eine starke Anreicherung des Kaliums in der Frontregion. Nach Absenken des Wasserstoffpartialdruckes hält die Front an und das Kalium diffundiert in den oxidierten Bereich hinein. Nach erneuter Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes kehrt die Anreicherung des Kaliums in der Frontregion zurück. Insgesamt reproduziert die Simulation das experimentelle Verhalten bzgl. der Frontausbreitung, der Frontausbreitungsgeschwindigkeit, der Anreicherung des Kaliums in der Frontregion und des Diffusionsverhaltens bei angehaltener Front sehr gut.

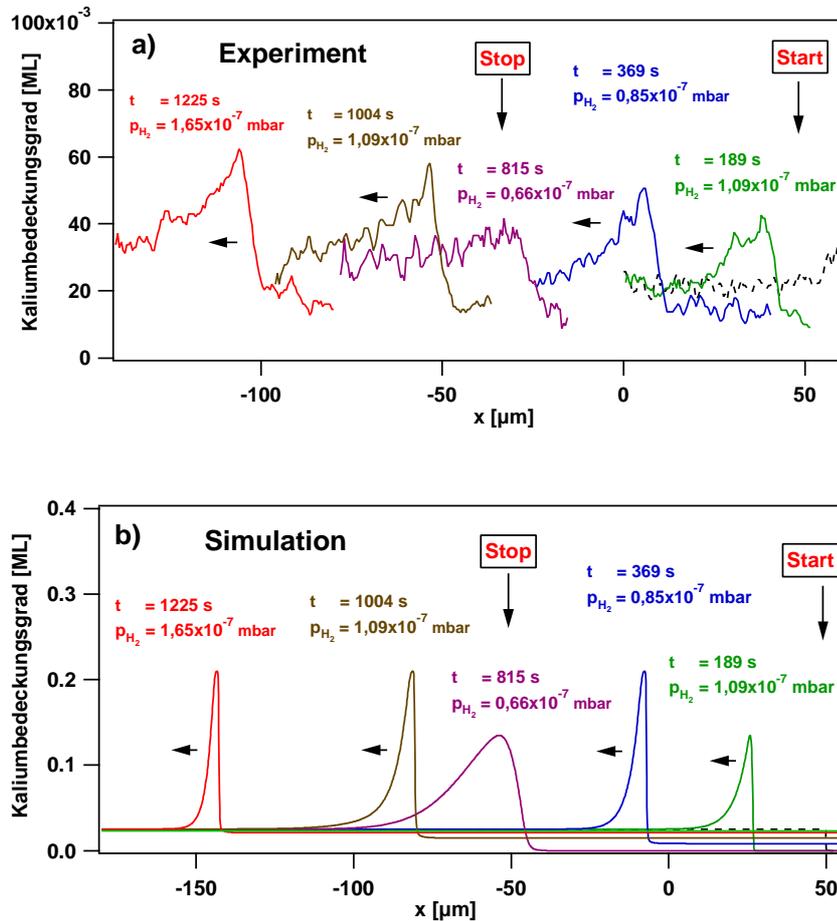


Abbildung 6.12: Start-Stop-Experiment ( $T = 533 \text{ K}$  und  $p_{\text{O}_2} = 1,3 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ ):

a) Experiment nach [39]; b) Simulation

Betrachtet man den Bedeckungsgrad des Kaliums in der Frontregion, so stellt man fest, dass in der Simulation (Abbildung 6.12 b)) für die sich ausbreitende Front die im Modell implementierte Maximalbedeckung von  $\theta_K = 0,22$  ML erreicht wird. In den entsprechenden experimentellen Profilen dagegen findet man im Frontbereich eine Bedeckung von  $\theta_K \approx 0,06$  ML. Diese Diskrepanz zeigt sich in allen folgenden Simulationen mehr oder weniger stark.

In Abbildung 6.13 ist eine von zwei Fronten zusammengeschobene Kalium-Struktur für zwei Zeitpunkte ( $t = 4174$  s und  $t = 8545$  s) dargestellt. Die gestrichelte Kurve ( $t = 4174$  s) zeigt, dass das zwischen den beiden Fronten zusammengeschobene Kalium eine Bedeckung von ca. 0,17 ML hat. Nach weiteren 4371 s (durchgezogene Kurve) haben sich die Fronten nochmals jeweils um ca.  $10 \mu\text{m}$  aufeinander zu bewegt und im Inneren des kaliumhochbedeckten Bereiches hat sich eine Zone mit einer Kaliumbedeckung von ca. 0,24 ML herausgebildet. In diesem Bereich entsteht eine besondere, so genannte HC-Phase (HC = high coverage), in welcher sich eine definierte Überstruktur bildet, in der sich Sauerstoff und Kalium energetisch gegenseitig besonders gut stabilisieren. Die Adsorptionsenergie des Kaliums in der

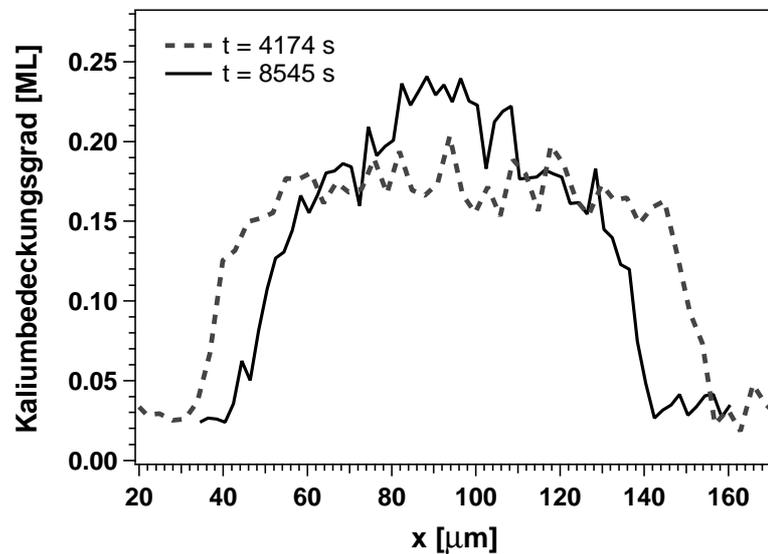


Abbildung 6.13: Bildung einer HC-Phase nach [39] mit  $T = 623$  K,  $p_{O_2} = 1,3 \times 10^{-7}$  mbar,  $p_{H_2} = 1,31 \times 10^{-7}$  mbar (bei  $t = 4174$  s) bzw.  $p_{H_2} = 1,51 \times 10^{-7}$  mbar (bei  $t = 8545$  s)

HC-Phase liegt dabei unter der auf der reduzierten Fläche, aber über der der oben beschriebenen Koadsorbphase mit  $\theta_K \approx 0,17$  ML und  $\theta_O \approx 1,19$  ML.

Das experimentelle Verhalten sieht also folgendermaßen aus: Es bildet sich beim Zusammenschieben des Kaliums eine zunächst stabile Maximalbedeckung von  $\theta_K = 0,17$  ML, die bei besonderen Bedingungen, nämlich der gegenseitigen Stabilisierung der Koadsorbate Kalium und Sauerstoff, in hoher Bedeckung überschritten wird. Dieser stufenweise Anstieg der Kaliumbedeckung wurde im Modell nicht implementiert, da für dieses Phänomen keine ausreichenden, experimentell gewonnenen Daten vorliegen.

### 6.4.2 Verlangsamung der Frontausbreitung

Das im folgenden vorgestellte Experiment zeigt den Verlauf der Frontausbreitung bei einer Proben temperatur von  $T = 623$  K. Während dieses Experimentes wurde der Wasserstoffpartialdruck konstant auf  $1,32 \times 10^{-7}$  mbar gehalten. In Abbildung 6.14 a) ist die zeitliche Entwicklung der Kaliumprofile dargestellt. Vor Beginn des Experiments wurde die Rhodiumoberfläche homogen mit  $\theta_K \approx 0,1$  ML bedeckt. Unmittelbar nach dem Start der Reaktionsfront am Rand der Platindomäne (bei  $x \approx 20 \mu\text{m}$ ) beträgt die Ausbreitungsgeschwindigkeit  $0,135 \mu\text{m/s}$ .

Im Verlauf der Frontausbreitung beobachtet man mit zunehmender Reaktionszeit folgendes Verhalten: Es erfolgt ein steiler Anstieg der Kaliumbedeckung im Frontbereich auf  $\theta_K \approx 0,153$  ML. Im oxidierten Bereich ist zunächst ein ausgeprägtes Maximum, gefolgt von einem steilen Abfall der Kaliumbedeckung zu beobachten. Mit zunehmender Versuchsdauer flacht das Maximum immer mehr ab, da die Kaliumbedeckung im oxidierten Bereich ansteigt. Die Frontgeschwindigkeit nimmt während des Experimentes ab, bis es schließlich bei nahe 3000 s zum Stillstand der Front kommt (vgl. Abbildung 6.14 b)).

Im Gegensatz zu den in Abbildung 6.12 gezeigten Kaliumprofilen (bei einer deutlich niedrigeren Temperatur von  $T = 563$  K) haben die hier beobachteten Profile im Frontbereich weniger die Form eines Peaks, sondern laufen wesentlich flacher in den oxidierten Bereich hinein. Dabei bleibt die Kaliumbedeckung in einem  $30 \mu\text{m} - 40 \mu\text{m}$  breiten Bereich auf einem recht hohen Wert von  $\theta_K \approx 0,155$  ML, bevor sie wieder abfällt. Dieses Verhalten lässt sich auf die bei dieser Temperatur schnellere Kaliumdiffusion zurückführen. Man beobachtet also im Vergleich zu den Ergebnis-

sen in Kapitel 6.4.1 wesentlich breitere Regionen mit erhöhter Kaliumbedeckung im Frontbereich. In Abbildung 6.14 c) ist die entsprechende Simulation der Kaliumprofile dargestellt. Wiederum ist der Ausgangspunkt eine homogene Kaliumbedeckung mit einer Störung am äußeren Rand in Form eines schmalen Bereiches mit einem Bedeckungsgrad von null. Die simulierten Profile zeigen bzgl. der Profilform und der Entwicklung der Frontgeschwindigkeit dasselbe Verhalten wie die experimentell ermittelten Kaliumprofile.

Die Entwicklung der Frontgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Zeit ist in Abbil-

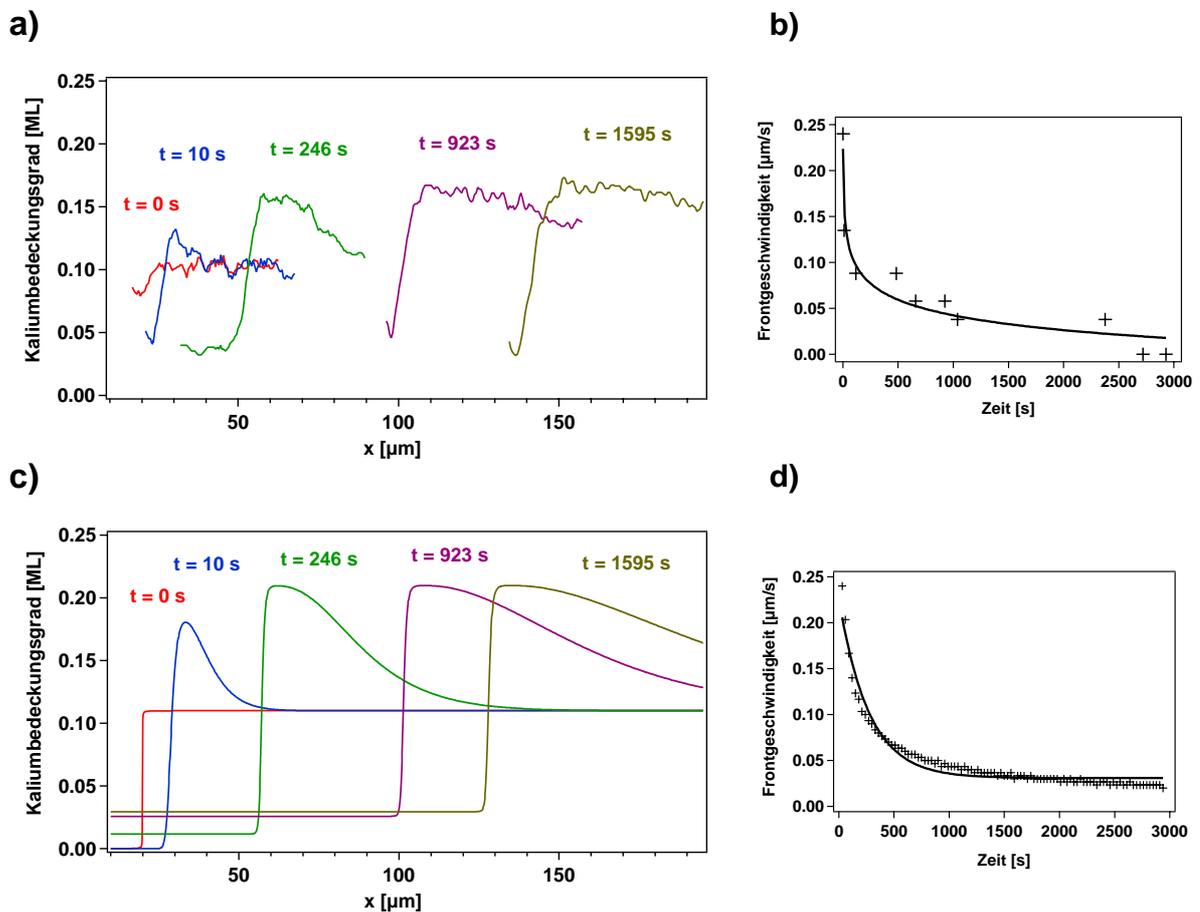


Abbildung 6.14: Frontausbreitung bei  $T = 623$  K,  $p_{O_2} = 1,3 \times 10^{-7}$  mbar und  $p_{H_2} = 1,32 \times 10^{-7}$  mbar: a) Experiment nach [39]; c) Simulation; Abnahme der Frontgeschwindigkeit im Verlauf der Entwicklung einer stationären Struktur: b) Experiment nach [39]; d) Simulation

dung 6.14 b) für das experimentelle Verhalten und in Abbildung 6.14 d) für die numerische Simulation dargestellt. Aus dem Vergleich dieser Geschwindigkeitsentwicklungen wurde der Wasserstoffinhibierungskoeffizient  $\delta$  angepasst. Es ergibt sich ein Wert von  $\delta = 6$ .

### 6.4.3 Frontumkehr

Charakteristisch für ein bistabiles System ist - wie in Kapitel 3.3 beschrieben - u. a. die Umkehr der Frontausbreitungsrichtung bei geeigneter Wahl der Parameter. So ist es im unpromotierten System Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> möglich, durch Einstellen eines entsprechenden Wasserstoffpartialdrucks die Bewegungsrichtung der Frontausbreitung umzukehren. Das im Folgenden vorzustellende Experiment hatte zum Ziel, zu prüfen, ob dies auch im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> möglich ist.

„Vor der Nukleation der Reduktionsfront war die Oberfläche homogen mit  $\theta_K \approx 0,08$  ML und  $\theta_O \approx 0,97$  ML bedeckt. Die Entwicklung der Kaliumprofile wurde wieder von der Nukleation an der Pt-Rh-Grenze bis zu den in“ Abbildung 6.15 a) „dargestellten Profilen verfolgt. (...) Bei konstantem  $p_{O_2} = 1,3 \times 10^{-7}$  mbar wurden bis zum Zeitpunkt  $t = 4251$  s verschiedene Wasserstoffpartialdrücke zwischen  $p_{H_2} = 0,85 \times 10^{-7}$  mbar und  $p_{H_2} = 1,51 \times 10^{-7}$  mbar eingestellt. (...) Nach Reduzierung des Wasserstoffpartialdruckes auf  $p_{H_2} = 0,66 \times 10^{-7}$  mbar kommt es zunächst zum Anhalten der Front ( $t = 4251$  s,“ rot dargestelltes Profil in Abbildung 6.15 a) „) und darauf zur Umkehr der Frontausbreitungsrichtung von  $t = 4595$  s bis  $t = 5445$  s. (...) Man beobachtet in diesem Zeitraum eine starke Abnahme der Kaliumbedeckung im Frontbereich von  $\theta_K \approx 0,2$  ML bei  $t = 4251$  s bis auf  $\theta_K \approx 0,1$  ML bei  $t = 5445$  s.“ [39] In diesem Zeitraum bewegt sich die Front um ca. 60  $\mu\text{m}$ . Nach Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes auf  $p_{H_2} = 0,76 \times 10^{-7}$  mbar bei  $t = 5935$  s kommt es nochmals zur Umkehr der Richtung der Frontausbreitung, so dass sich wieder der reaktive Zustand mit kleiner Sauerstoffbedeckung ausbreitet.

In Abbildung 6.15 b) ist die entsprechende Simulation dargestellt: Ausgehend von den selben Reaktionsbedingungen ergibt sich hier bei Frontstillstand das ebenfalls rot dargestellte Kaliumprofil. Durch Erniedrigung des Wasserstoffpartialdruckes auf  $p_{H_2} = 0,66 \times 10^{-7}$  mbar erfolgt auch hierbei die Umkehrung der Frontausbreitung. Im zu betrachtenden Zeitintervall ergibt sich eine Ausbreitung des inreaktiven, sauerstoffhochbedeckten Zustandes über ca. 50  $\mu\text{m}$ . Auch in der Simulation erfolgt

eine starke Abnahme der Kaliumbedeckung im Frontbereich von  $\theta_K \approx 0,2$  ML bei  $t = 4251$  s bis  $\theta_K \approx 0,1$  ML bei  $t = 5445$  s. Durch erneutes Erhöhen des Wasserstoffpartialdruckes auf  $p_{H_2} = 0,76 \times 10^{-7}$  mbar erhält man die ursprüngliche Ausbreitungsrichtung zurück (schwarzes Kaliumprofil in Abbildung 6.15 b)).

Sowohl im Experiment als auch in der Simulation ist also unter gegebenen Reaktionsbedingungen eine Umkehr der Bewegungsrichtung der Front möglich. Im Gegensatz zum bistabilen System ohne Kalium beobachtet man hier eine ständige Änderung des Konzentrationsprofils einer beteiligten Adsorbatspezies. Die Simulation repro-

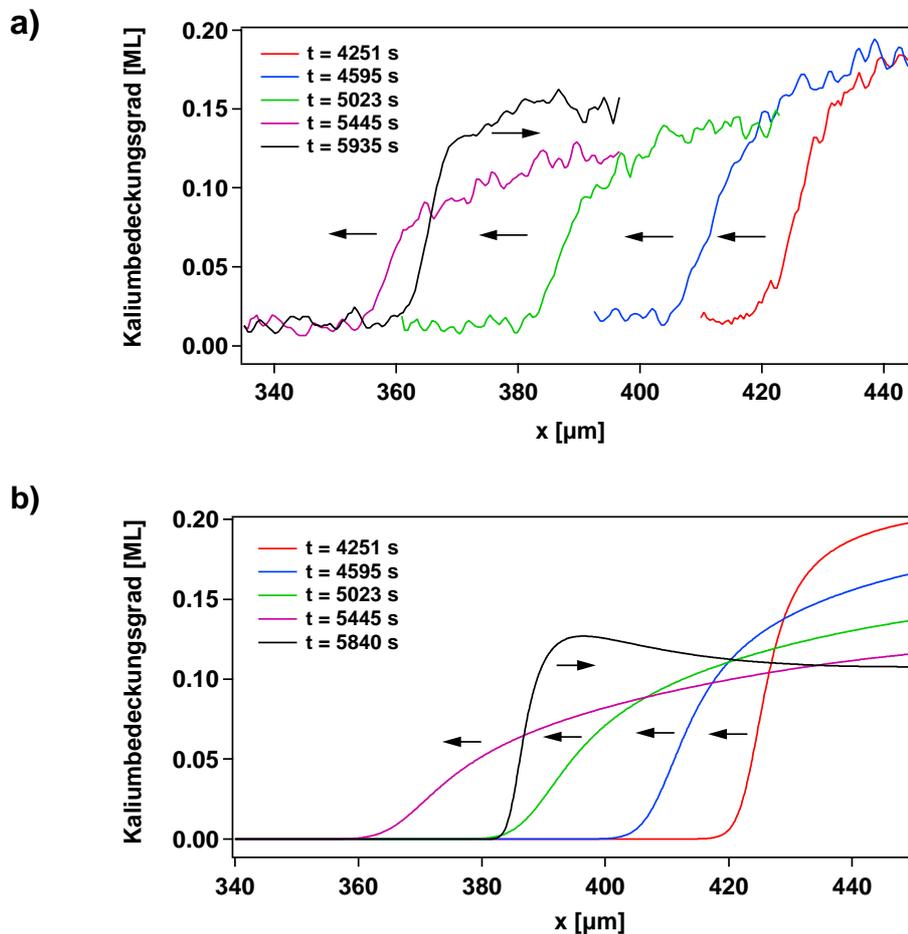


Abbildung 6.15: Durch Parameteränderung hervorgerufene Frontumkehr ( $T = 632$  K und  $p_{O_2} = 1,3 \times 10^{-7}$  mbar): a) Experiment nach [39]; b) Simulation

duziert hierbei die experimentellen Ergebnisse nahezu quantitativ.

Experimentell war die beobachtete Umkehrung der Frontausbreitung schwierig [101]. Erst bei vergleichsweise hohen Temperaturen ( $> 570$  K) war es bisher möglich, die Ausbreitung des inaktiven, sauerstoffhochbedeckten Zustandes zu beobachten. Abbildung 6.16 zeigt ein Bifurkationsdiagramm der Simulation mit der Temperatur und dem Wasserstoffpartialdruck als Parameter. Die durchgezogene Linie zeigt die Grenze an zwischen dem Bereich, in dem die Oberfläche homogen in den sauerstoffbedeckten Zustand übergeht (links von der Kurve) und dem Bereich, in dem transiente Frontausbreitung vorhanden ist (rechts von der Kurve). Die gestrichelte Linie unterteilt nochmals den Bereich, in dem transient Frontnukleation stattfindet: Links davon breitet sich der inreaktive, sauerstoffhochbedeckte Zustand aus und rechts davon der reaktive, sauerstoffniedrigbedeckte Zustand.

Obwohl das System  $\text{Rh}(110)/\text{K}/\text{O}_2 + \text{H}_2$  kein echtes bistabiles System ist, könnte man hier von einem Analogon zur Äquistabilitätslinie sprechen. Vergleicht man dieses Bifurkationsdiagramm mit dem des unpromotierten Systems, so findet sich auch dort eine entsprechende Asymmetrie bzgl. der Existenz der Ausbreitungsrichtung, wie sie Abbildung 6.16 zeigt [40]. Des Weiteren macht dieses Bifurkationsdiagramm plausibel, warum eine Frontumkehr experimentell erst bei relativ hohen Temperatu-

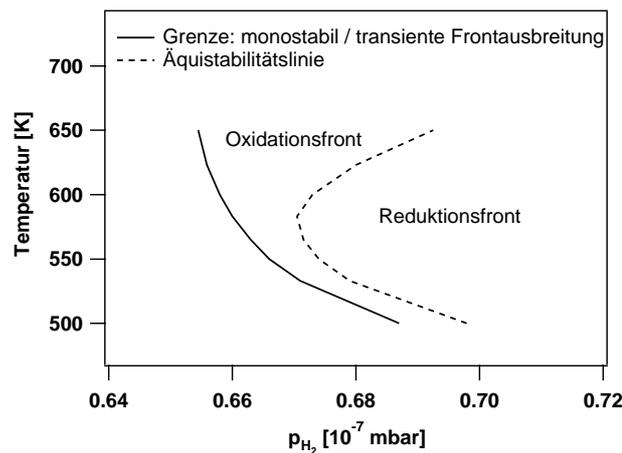


Abbildung 6.16: Simuliertes Bifurkationsdiagramm der Frontumkehr mit  $p_{\text{O}_2} = 1,3 \times 10^{-7}$  mbar

ren beobachtet wurde: Im mathematischen Modell findet für erhöhte Temperaturen eine Aufweitung des Existenzbereiches für die Ausbreitung des inreaktiven, sauerstoffhochbedeckten Zustandes statt, wohingegen für niedrigere Temperaturen der entsprechende Existenzbereich wesentlich schmaler ist, also experimentell vermutlich nicht realisierbar sein wird.

#### 6.4.4 Temperaturabhängigkeit der Frontprofile

Die gezeigten experimentellen Ergebnisse ermöglichen es, zusammen mit den Simulationsergebnissen, das in Kapitel 6.2.1 (Abbildung 6.2) dargestellte temperaturabhängige Verhalten schlüssig zu interpretieren. In Abbildung 6.17 sind PEEM-

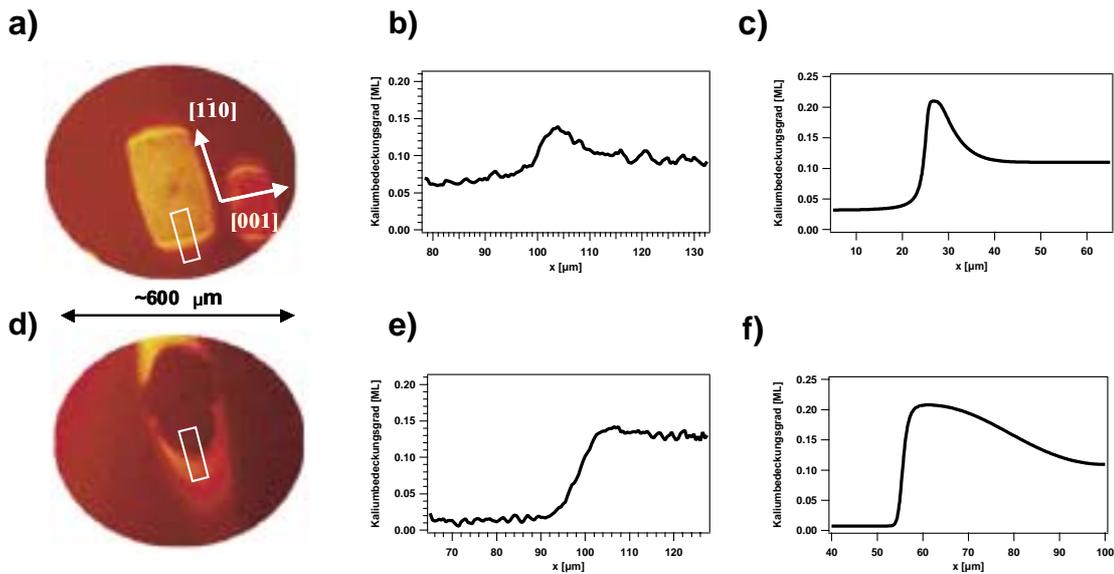


Abbildung 6.17: Temperaturabhängigkeit der Frontausbreitung: a) PEEM-Bild bei  $T = 545 \text{ K}$ ,  $p_{H_2} = 7,84 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ,  $p_{O_2} = 2,6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ; b) SPEM-Profil bei  $T = 533 \text{ K}$ ,  $p_{H_2} = 1,75 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ ,  $p_{O_2} = 1,3 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ ; c) simuliertes Kaliumprofil (Bedingungen wie bei b)); d) PEEM-Bild bei  $T = 650 \text{ K}$ ,  $p_{H_2} = 3,92 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ,  $p_{O_2} = 2,6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ; e) SPEM-Profil bei  $T = 623 \text{ K}$ ,  $p_{H_2} = 1,51 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ ,  $p_{O_2} = 1,3 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ ; f) simuliertes Kaliumprofil (Bedingungen wie bei e)); experimentelle Ergebnisse aus [39]

Bilder der Frontausbreitung für eine niedrigere Temperatur ( $T = 545$  K, Abbildung 6.17 a)) und eine höhere Temperatur ( $T = 650$  K, Abbildung 6.17 d)) dargestellt. Die Abbildungen 6.17 b) und e) zeigen vergleichbare SPEM-Profile und in den Abbildungen 6.17 c) und f) sind numerische Simulationen mit den entsprechenden Reaktionsparametern dargestellt. Betrachtet man zunächst die SPEM-Profile, so findet man, dass für die niedrigere Temperatur die Bedeckungsgrade im reduzierten und im oxidierten Bereich etwa gleich groß sind. Dazwischen, im Bereich der Reaktionsfront, gibt es eine Anreicherungszone, die mit  $10 \mu\text{m}$  recht schmal ist. Die Simulation reproduziert dieses Verhalten qualitativ.

Für die Interpretation des PEEM-Bildes ergibt sich daraus, dass der schmale Saum parallel zur  $[001]$ -Richtung aus der erhöhten Kaliumbedeckung in der Frontregion resultiert. Da der Unterschied in der Kaliumbedeckung vor und hinter der Front nur gering ist, ergibt sich der Kontrastunterschied zwischen den Flächen innerhalb und außerhalb der Reaktionsfront aus den unterschiedlichen Sauerstoffbedeckungen (innerhalb: niedriges  $\theta_{\text{O}}$  = niedrigere Austrittsarbeit = heller Bereich; außerhalb: hohes  $\theta_{\text{O}}$  = hohe Austrittsarbeit = dunkler Bereich). Bei höherer Temperatur sind die Bedeckungsgrade des SPEM-Profiles im reduzierten und im oxidierten Bereich sehr unterschiedlich. Dies resultiert aus der Temperaturabhängigkeit der Kaliumdiffusion. Bei höherer Temperatur erfolgt der diffusive Transport im oxidierten Bereich wesentlich schneller als bei niedrigeren Temperaturen. Damit fällt die Anreicherung des Kaliums in der Front nicht mehr so deutlich aus. Das durch die thermodynamische Triebkraft in die Front transportierte Kalium kann sich schneller im oxidierten Bereich ausbreiten. Eine Folge des schnelleren Transportes ist, dass die Kaliumbedeckung im reduzierten Bereich kleiner ist als bei niedrigerer Temperatur. Insgesamt ist die Kaliumbedeckung für höhere Temperaturen eher frontähnlich als peakartig, obwohl auch hier die Kaliumbedeckung im oxidierten Bereich wieder abfällt, je größer der Abstand zur Front ist. Die Region mit stark erhöhtem Kaliumbedeckungsgrad ist bei  $T = 623$  K etwa  $30 \mu\text{m}$  breit. Die Simulation reproduziert auch dieses Temperaturverhalten nahezu qualitativ. Für die Interpretation des PEEM-Bildes ergibt sich aus den Rechnungen, dass der sehr breit in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung auslaufende Saum aus der wesentlich breiteren Zone erhöhter Kaliumbedeckung resultiert. Da bei erhöhter Temperatur der Unterschied in der Kaliumbedeckung vor und hinter der Front groß ist, wird der vom Sauerstoff herrührende Unterschied in der Austrittsarbeit über-

kompensiert, so dass die Flächen innerhalb und außerhalb der Reaktionsfront im PEEM-Bild gleich dunkel erscheinen bzw. sogar eine Inversion stattfindet.

## 6.5 Räumlich periodische, stationäre Muster

### 6.5.1 Ein Turing-Mechanismus

Wie in Kapitel 3.4 beschrieben, kann es durch einen Turing-Mechanismus zur Ausbildung von stationären Strukturen aus einem zuvor räumlich homogenen Zustand kommen. Im Folgenden soll geprüft werden, ob die im System  $Rh(110)/K/O_2 + H_2$  beobachteten Selbstorganisationsphänomene durch einen Turing-Mechanismus erklärt werden können. Hierfür soll zunächst eine Zuordnung der beteiligten funktionalen Elemente (wie z. B. Aktivator, Inhibitor, autokatalytischer Schritt) durchgeführt werden. Anfangsbedingung der bisher vorgestellten Experimente war immer die sauerstoffgesättigte, homogen mit Kalium bedeckte  $Rh(110)$ -Oberfläche. Eine räumliche Störung bildete dabei den Ausgangspunkt für die Ausbreitung einer Reaktionsfront, womit eine verstärkte Diffusion des Kaliums in die sauerstoffbedeckten Bereiche einherging. Eine steigende Kaliumbedeckung im oxidierten Bereich der Probe inhibiert die dissoziative Wasserstoffadsorption in zunehmendem Maße und führt damit zur Abnahme der katalytischen Aktivität. Es resultiert schließlich ein Muster mit zwei räumlich voneinander getrennten Zuständen: Ein weitgehend sauerstofffreier, kaliumverarmter Bereich steht einem mit Sauerstoff und Kalium hochbedeckten Bereich gegenüber. Auf diesen Beobachtungen basiert das in Abbildung 6.18 gezeigte Schema, in dem folgende Zuordnungen gemacht wurden:

- Der Aktivator wird durch die freien Adsorptionsplätze auf der Rhodiumoberfläche gebildet.
- Die Koadsorbatphase von Kalium und Sauerstoff entspricht dem Inhibitor.
- Bei der Wasserbildung (resultierend aus der dissoziativen Wasserstoffadsorption) werden freie Adsorptionsplätze autokatalytisch produziert.
- Durch die dissoziative Sauerstoffadsorption kommt es zur Ausbildung der Kalium-Sauerstoff-Koadsorbatinseln, also zur Aktivierung der Inhibitorproduktion.

- Auf der mit Kalium und Sauerstoff hochbedeckten Fläche werden einerseits Adsorbatplätze blockiert und andererseits ist die dissoziative Wasserstoffadsorption inhibiert. Somit findet hierdurch die Inhibierung der Aktivatorproduktion statt.

Interessant ist bei dieser Zuordnung, dass der Inhibitor aus zwei Spezies (Kalium und Sauerstoff) besteht. Wesentlicher Bestandteil des Turing-Mechanismus ist, dass die Inhibitorspezies (im Vergleich zum Aktivator) schnell diffundiert. Sauerstoff ist bei ca. 500 K jedoch nahezu immobil, er adsorbiert allerdings unter Reaktionsbedingungen permanent aus der Gasphase auf den nicht inhibierten Anteilen der Oberfläche. Somit steht Sauerstoff immer zur Bildung des Inhibitors zur Verfügung. Aus dieser Überlegung resultiert, dass die Diffusionseigenschaften des Kaliums die Musterbildung maßgeblich bestimmt. Die Mobilität des Kaliums hängt jedoch stark von der chemischen Umgebung ab. Gegenüber der schnellen Inhibitor diffusion schreibt der

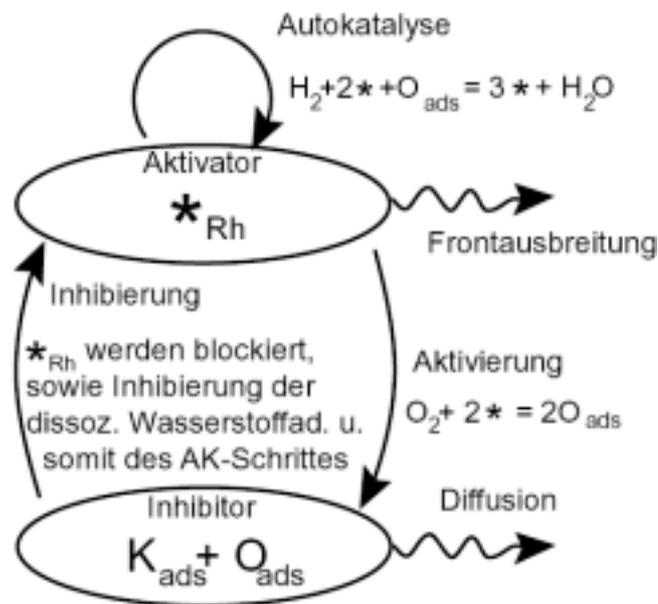


Abbildung 6.18: Aktivator-Inhibitor-Schema für das System Rh(110)/K/O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> aus [39]

Turing-Mechanismus eine langsame Aktivator diffusion vor. Diese besteht aus dem Transport der freien Adsorptionsplätze, also der Ausbreitung der Reaktionsfront, welche - verglichen mit der Kaliumdiffusion - langsam erfolgt.

### 6.5.2 Experimentelle Ergebnisse

Ausgangspunkt der bisher vorgestellten Experimente war eine homogene Oberfläche mit hoher Sauerstoffbedeckung und entsprechend niedriger Mobilität des Kaliums. Daraus resultieren im Wesentlichen Streifenmuster in  $[001]$ -Richtung, deren Abstand bzgl. der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung einige hundert Mikrometer beträgt (vgl. Abbildung 6.5). Während es sich bei Turing-Strukturen um periodische stationäre Konzentrationsmuster handelt, die sich aus dem homogenen Zustand entwickeln, beobachtet man hier sehr unregelmäßige Muster, die durch die Ausbreitung von Fronten entstehen und offensichtlich nicht aus dem homogenen Zustand hervorgehen. Es ist zu vermuten, dass die zu niedrige Beweglichkeit des Kaliums diese Unregelmäßigkeit verursacht. Um zu überprüfen, ob der in Kapitel 6.5.1 postulierte Mechanismus dennoch anwendbar ist, wurde ein anderer Weg zur Erzeugung der Muster gesucht. Bei Durchführung des Experimentes ausgehend von einer reaktiven, also reduzierten Oberfläche mit einer niedrigen Sauerstoffbedeckung, wäre das Kalium um Größenordnungen mobiler als bei einer oxidierten Probe. In Abbildung 6.19 sind PEEM-Bilder von Mustern gezeigt, die jeweils aus reduzierenden Anfangsbedingungen entstanden sind. Es ist mit diesen veränderten Startbedingungen also tatsächlich eine Ausbildung von regelmäßigen Mustern aus dem homogenen Zustand zu beobachten. Der Abstand der Streifen dieses Musters liegt in der Größenordnung von ca.  $20 \mu\text{m}$  -  $25 \mu\text{m}$ . Ein Vergleich mit den in Kapitel 6.2.3 (Abbildung 6.5) beschriebenen Musterbildungsprozessen ergibt außerdem, dass die Längenskala der dort beobachteten Muster um ca. zwei Größenordnungen größer ist.

### 6.5.3 Simulation

Um zu überprüfen, ob der in Kapitel 6.5.1 postulierte und in Kapitel 6.5.2 experimentell untermauerte Turing-Mechanismus tatsächlich zur Ausbildung von zeitlich konstanten, räumlich periodischen Mustern führt, wurde das Modell aus Kapitel 6.3.6 mit veränderten Anfangsbedingungen integriert. Es wird mit einer Ka-

liumanfangsbedeckung von  $\theta_K = 0,1$  ML und einer Sauerstoffanfangsbedeckung von  $\theta_O = 0,2$  ML gestartet. In der Mitte des Integrationsbereiches (Gesamtintervalllänge =  $1200 \mu\text{m}$ ) wurde eine Störung von  $20 \mu\text{m}$  Breite mit den Bedeckungen  $\theta_O = \theta_K = 0$  ML definiert. Als Reaktionsbedingungen wurden die Temperatur und die Partialdrücke, die in Abbildung 6.19 b) für das dort dargestellte Experiment angegeben sind, eingestellt. Abbildung 6.20 zeigt die lokale Reaktionsrate in

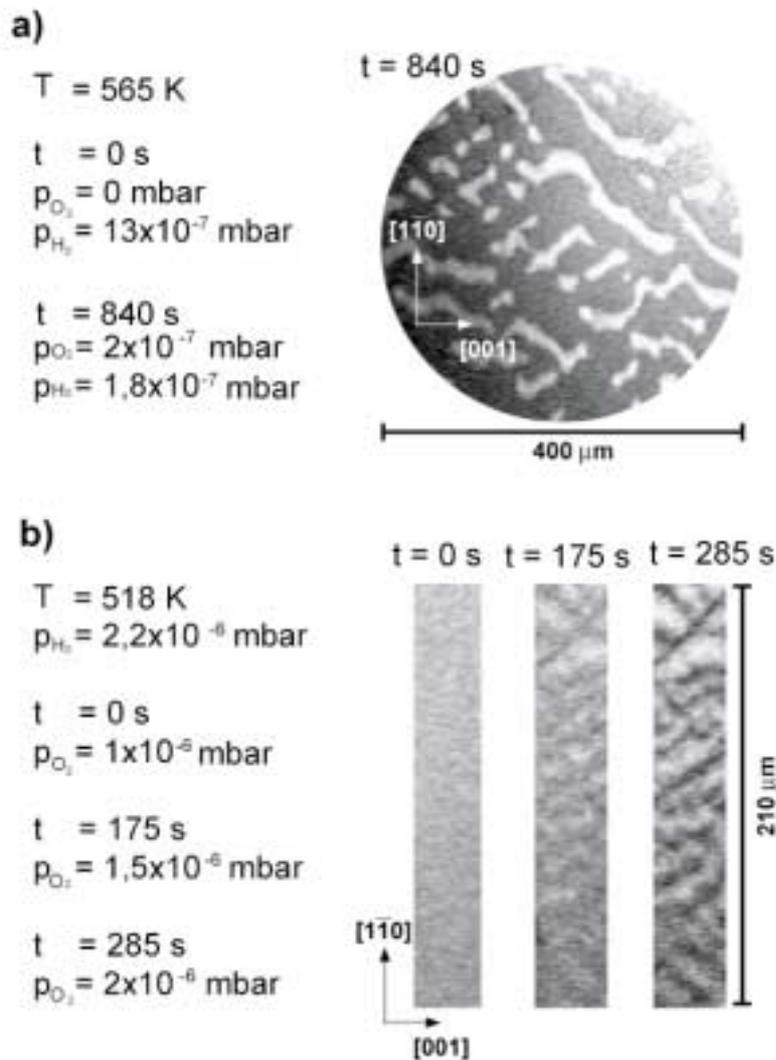


Abbildung 6.19: Musterbildung im System  $\text{Rh}(110)/\text{K}/\text{O}_2 + \text{H}_2$  ausgehend von reduzierenden Bedingungen aus [39]

Abhängigkeit der Raumkoordinate für die ersten Zeitschritte. Es zeigt sich, dass sich die lokale Reaktionsrate ausgehend von dieser Störung, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, räumlich periodisch ausbreitet. Nach ca. 500 s ist das gesamte betrachtete Raumintervall mit dieser Struktur erfüllt. Abbildung 6.21 zeigt ein entsprechendes Kaliumprofil. Hierbei handelt es sich um ein stationäres Muster (zur Überprüfung wurden große Zeitintervalle mit  $\Delta t \approx 10000$  s simuliert, wobei keine Veränderung der Muster festzustellen war). Vergleicht man dieses Simulationsergebnis mit dem experimentellen Ergebnis in Abbildung 6.19 b), so stellt man fest, dass die Wellenlänge etwa die gleiche Größenordnung besitzt, wie man sie durch einen Schnitt durch das entsprechende PEEM-Bild abschätzen kann. In der numerischen Simulation ergeben sich also mit veränderten Anfangsbedingungen zeitlich konstante, räumlich periodi-

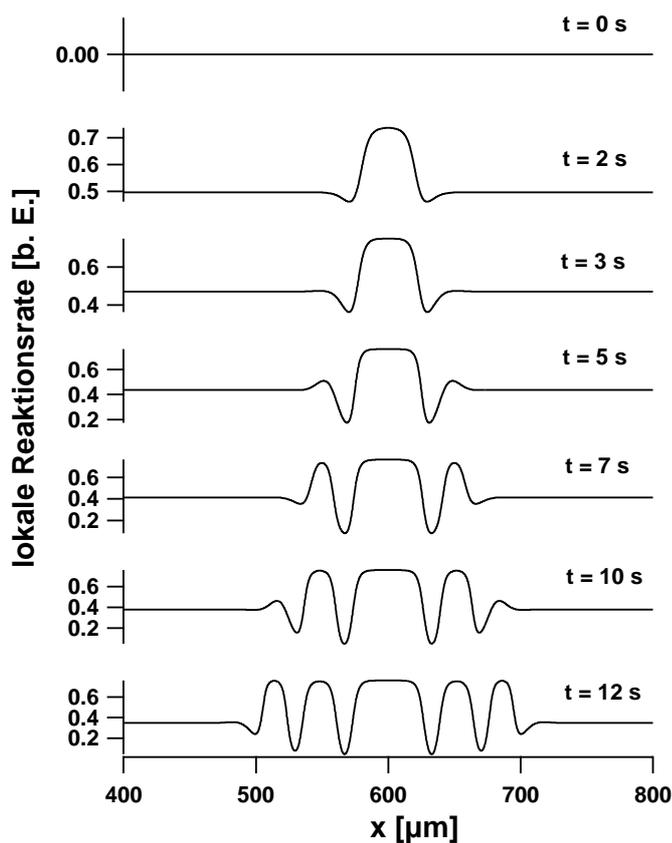


Abbildung 6.20: Simulation der lokalen Reaktionsrate für verschiedene Zeitpunkte mit  $T = 518$  K,  $p_{H_2} = 2,2 \times 10^{-6}$  mbar und  $p_{O_2} = 2 \times 10^{-6}$  mbar

sche Muster mit einer Wellenlänge, die in der Größenordnung der experimentellen Ergebnisse liegt.

Variiert man die Temperatur, so stellt man fest, dass dies einen Einfluss auf die Wellenlänge und allgemein auf das Auftreten der periodischen Strukturen hat. Erhöhung bzw. Erniedrigung der Temperatur um bis zu 30 K bewirkt eine Erhöhung bzw. Erniedrigung der Wellenlänge der periodischen Strukturen. Bei noch stärkerer Variation der Temperatur bilden sich die räumlich periodischen Muster nicht mehr aus, d. h. der Existenzbereich der Turing-Muster ist ca. 60 K breit. Bei  $T = 498$  K z. B. (also einer Temperatur, die 20 K unterhalb der Probertemperatur des Experimentes in Abbildung 6.19 b) liegt) ergibt sich eine Wellenlänge, die nahezu quantitativ den experimentellen Ergebnissen entspricht. In Anbetracht der Tatsache, dass die Temperaturmessung bei diesem Experiment mit einer Unsicherheit von bis zu 30 K behaftet ist [101], reproduzieren die Simulationen die Wellenlänge im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu quantitativ.

Der Einfluss der Temperatur auf die Wellenlänge der periodischen Strukturen geht vermutlich hauptsächlich über die Diffusionskonstanten  $D_H$ ,  $D_O$  und  $D_K$  der betei-

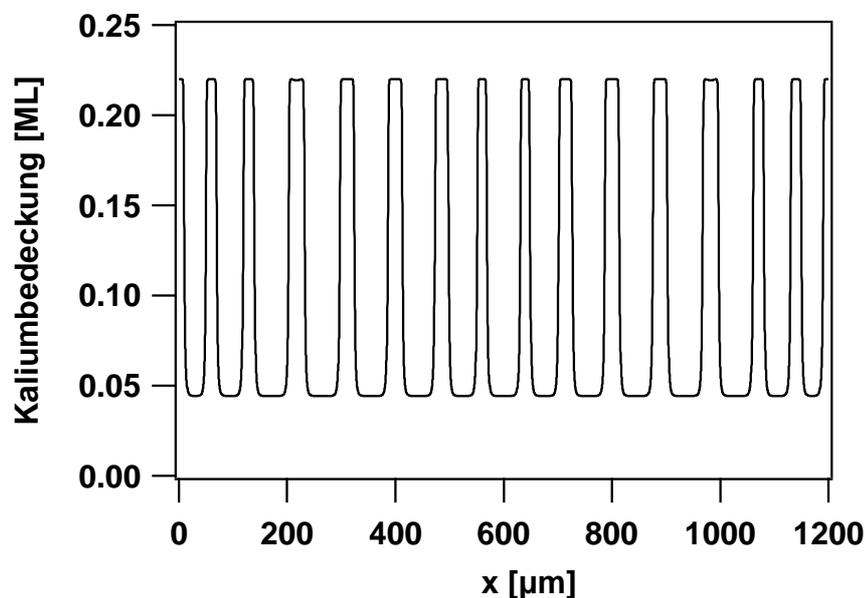


Abbildung 6.21: Simuliertes Kaliumprofil mit  $T = 518$  K,  $p_{H_2} = 2,2 \times 10^{-6}$  mbar und  $p_{O_2} = 2 \times 10^{-6}$  mbar

ligten Spezies, welche alle drei durch eine Arrheniusgesetzmäßigkeit von der Temperatur abhängen, ein. Variiert man bei konstanten Reaktionsbedingungen diese Diffusionskonstanten, so stellt man fest, dass Erhöhung bzw. Erniedrigung sowohl des Wasserstoff- als auch des Kaliumdiffusionskoeffizienten die Wellenlänge erhöht bzw. erniedrigt. Eine Variation des Sauerstoffdiffusionskoeffizienten hat dagegen keinen Einfluss.

Bei der Kaliumdiffusion handelt es sich um die Inhibitordiffusion. Für klassische Zweivariablen-Aktivator-Inhibitor-Modelle ergibt sich als kritische Wellenzahl für die Existenz einer Turing-Instabilität

$$n_c = \frac{\sqrt{|\text{Det}J|}}{d_c} \quad , \quad (6.9)$$

mit  $d_c = D_v/D_u$ , dem kritischen Verhältnis der Diffusionskonstanten ( $D_u$  : Aktivator-diffusion;  $D_v$  : Inhibitordiffusion) und  $J$ , der Jacobi-Matrix des Gleichungssystems. Dieser Zusammenhang zeigt, dass die Wellenlänge und die Inhibitordiffusion

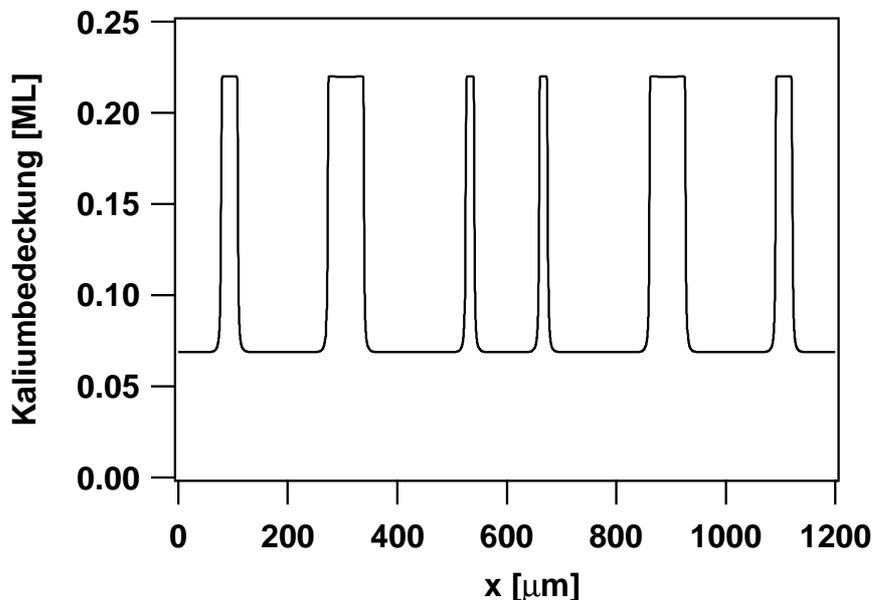


Abbildung 6.22: Simuliertes Kaliumprofil mit  $T = 565$  K,  $p_{H_2} = 1,8 \times 10^{-7}$  mbar und  $p_{O_2} = 2 \times 10^{-7}$  mbar

proportional voneinander abhängen. Wie schon bei der Darstellung des Mechanismus in Kapitel 6.5.1 erwähnt, ist der Sauerstoff im zu betrachtenden Temperaturbereich nahezu immobil. Es passt also ins Bild, dass auch die Variation des Sauerstoffdiffusionskoeffizienten keinen Einfluss auf die Wellenlänge hat. Für die Variation des Wasserstoffdiffusionskoeffizienten würde man zunächst erwarten, dass eine Erhöhung zu einer schnelleren Frontausbreitung führt. Diese wiederum wird im beobachteten Mechanismus als Geschwindigkeit der Ausbreitung des Aktivators angesehen. Daher müsste nach dieser Überlegung eine Erhöhung des Wasserstoffdiffusionskoeffizienten die Wellenlänge vermindern. Das Gegenteil ist jedoch zu beobachten. Offenbar stößt hier der direkte Vergleich mit einfacheren Zweivariablen-Modellen an seine Grenzen, zumal im betrachteten Modell nicht von Frontausbreitung im Sinne von bistabilen Systemen gesprochen werden kann.

Schließlich wurde noch die Anfangsbedeckung des Kaliums variiert. Auch hier ergab sich eine direkte Abhängigkeit der Wellenlänge. In diesem Fall nimmt die Wellenlänge bei Erhöhung der Kaliumanfangsbedeckung ab. Betrachtet man noch einmal Abbildung 6.19, so fällt auf, dass im PEEM-Bild in Abbildung 6.19 a) ebenfalls eine - im Vergleich zu den Inselstrukturen, die durch Reduktionsfronten erzeugt wurden - sehr regelmäßige Struktur in wesentlich kleinerer Größenordnung entstanden ist. Im Gegensatz zu Abbildung 6.19 b) ist aber keine strenge Periodizität festzustellen. Integriert man das Modell mit den korrespondierenden Reaktionsparametern, so ergibt sich das in Abbildung 6.22 dargestellte Kaliumprofil. Auch hier handelt es sich um ein stationäres Muster, das aber offensichtlich nicht periodisch ist.

## 6.6 Diskussion

Das wesentliche mechanistische Element dieses Systems ist die Wechselwirkung zwischen Kalium und Sauerstoff. Daraus resultieren die zwei Schlüsselfaktoren der Simulation: Unterschiedliche Beweglichkeit und unterschiedliche Bindungsstärke von Kalium auf den oxidierten und reduzierten Oberflächenanteilen.

Ausgangspunkt ist das bistabile Modell für das unpromotierte System  $\text{Rh}(110)/\text{O}_2 + \text{H}_2$ , dem eine Diffusionsgleichung für das Kalium hinzugefügt wurde. Ausgehend von einer homogenen Adsorbatbedeckung initiiert eine kleine Störung die Ausbil-

dung von transienten Reaktionsfronten, in denen eine Kaliumanreicherung stattfindet. Der mit der Ausbreitung der Reaktionsfront verbundene Kaliummasstransport führt durch Inhibierung der Wasserstoffadsorption infolge erhöhter Kaliumbedeckungen zu einer Verlangsamung der Frontausbreitung bis hin zur Entstehung von unregelmäßig geformten Kalium-Sauerstoff-Koadsorbatinseln von makroskopischer Größenordnung.

In der vorliegenden Arbeit sind für das System  $Rh(110)/K/O_2 + H_2$  ausschließlich eindimensionale Simulationen durchgeführt worden und zwar für die  $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Somit bezieht sich der Vergleich zwischen Experiment und Simulation nur auf die SPEM-Profile in dieser kristallographischen Richtung. Die Simulationen reproduzieren die transiente Frontausbreitung bzgl. der Verlangsamung der Frontgeschwindigkeit, der Umkehr der Frontausbreitung und der temperaturabhängigen Form der Profile sehr gut. Für die maximale Kaliumbedeckung im Frontbereich gibt es eine quantitative Diskrepanz zwischen Experiment und Simulation (vgl. Kapitel 6.4.1), die aus der Tatsache herrührt, dass die Entstehung einer K+O-Überstruktur nicht berücksichtigt ist.

Ausgehend von niedrigen Sauerstoffbedeckungen, also reduzierenden Bedingungen, entstehen räumlich periodische, zeitlich konstante Muster. Ausgangspunkt der mechanistischen Interpretation hiervon war ein Turing-Mechanismus in Form eines Zweivariablen-Aktivator-Inhibitor-Modells mit schneller Inhibitordiffusion. Während es bei einer klassischen Turing-Instabilität keine energetischen Wechselwirkungen gibt, bilden diese im vorliegenden System und seiner Modellierung den wesentlichen Aspekt. Somit wird es sich nicht um Turing-Strukturen im klassischen Sinne handeln.

Neben dem hier zur Erklärung herangezogenen Turing-Mechanismus gibt es prinzipiell noch andere Möglichkeiten, stationäre Muster zu erzeugen, wie z. B. Phasenseparation gekoppelt mit einer Reaktion. Hierzu seien als Beispiel reaktive Polymermischungen genannt (experimentelle Studien finden sich in [102, 103]). Für chemische Oberflächenreaktionen konnte gezeigt werden, dass ähnliche Effekte für reaktive Adsorbate ebenfalls möglich sind [104, 105], obwohl entsprechende Experimente noch ausstehen.

Ob es sich im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> um stationäre Muster infolge von Phänomenen der Phasenseparation handelt, muss in späteren Arbeiten durch eine Stabilitätsanalyse geklärt werden. Die gängigen Standardverfahren dazu waren auf die nichtficksche Kaliumdiffusion nicht anwendbar, was vermuten lässt, dass hierfür größerer theoretischer Aufwand nötig sein wird.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Musterbildungsprozesse zweier Grenzflächenreaktionen - zum einen der NO-Reduktion mit Wasserstoff und zum anderen der Wasserbildung aus Sauerstoff und Wasserstoff in Anwesenheit von koadsorbiertem Kalium - an Rh(110) numerisch simuliert. Für die im Hochvakuum betriebenen Systeme der heterogenen Katalyse wurden mathematische Modelle vom Reaktions-Diffusions-Typ entwickelt. Ausgangspunkt war ein bereits für das bistabile System Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> vorhandenes Modell. Dieses Zweivariablenmodell beschreibt mit gekoppelten nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen das dynamische Verhalten der Adsorbatspezies Sauerstoff und Wasserstoff. Diesen beiden Gleichungen wurde im Wesentlichen jeweils eine dritte zur Beschreibung der zusätzlichen Adsorbatspezies hinzugefügt, d. h. im System Rh(110)/NO + H<sub>2</sub> für den Stickstoff und im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> für das Kalium. Im Grenzfall der verschwindenden Bedeckung der zusätzlichen Adsorbatspezies wird das zu Grunde liegende Zweivariablenmodell des Teilsystems Rh(110)/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> zurückerhalten. Es ist somit die Konsistenz der Modelle für die unterschiedlichen Reaktionen auf der Rh(110)-Oberfläche gewährleistet.

Im Gegensatz zu abstrakten Modellen, wie der komplexen Ginzburg-Landau-Gleichung oder klassischen Aktivator-Inhibitor-Modellen, wie dem FitzHugh-Nagumo-Modell, die beide ebenfalls zahlreiche Musterbildungsphänomene reproduzieren, war es Ziel, realistische Modelle zu entwickeln. Gemeint ist damit, dass die verwendeten Ratenkonstanten und Parameter physikalisch interpretierbar und ihre Werte experimentellen Ergebnissen entnommen sein sollen. Etwaige phänomenologische

Parameter, die spezielle mechanistische Elemente beschreiben, sollen darüberhinaus plausibel sein, so dass keine willkürlich gewählten abstrakten Parameter vorhanden sind. Wie schon im Modell des Teilsystems  $\text{Rh}(110)/\text{O}_2 + \text{H}_2$  wurden die experimentell beobachteten Oberflächenrekonstruktionen auch in den erweiterten Modellen nicht explizit implementiert.

Um die parameterabhängige Änderung der Anisotropievorzugsrichtung der Frontausbreitung im System  $\text{Rh}(110)/\text{O}_2 + \text{H}_2$  zu reproduzieren, war es notwendig, von Fickscher Diffusion abzurücken. So wurden „site blocking“-Effekte in die Diffusionsterme eingefügt. Außerdem stellte sich heraus, dass die Sauerstoffdiffusion gegenüber der Wasserstoffdiffusion nicht vernachlässigt werden kann.

Im System  $\text{Rh}(110)/\text{NO} + \text{H}_2$  lässt sich ebenfalls bistabiles Verhalten mit einer parameterabhängigen Änderung der Anisotropievorzugsrichtung beobachten. Um diese zu reproduzieren, reicht es, die erweiterten Diffusionsterme für Sauerstoff und Wasserstoff aus dem System  $\text{Rh}(110)/\text{O}_2 + \text{H}_2$  beizubehalten. Für eine Vielzahl weiterer Musterbildungsprozesse, die die  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion verursacht, ist es jedoch notwendig, auch die Stickstoffdiffusion zu berücksichtigen.

Über einen weiten Parameterbereich ist die  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion anregbar - man beobachtet eindimensional in SPEM-Profilen die Ausbreitung von Pulsen; zweidimensional im PEEM-Bild die Ausbreitung von Zielscheibenmustern und teilweise auch von Spiralwellen. Der Anregungsmechanismus hierfür basiert im Wesentlichen auf der repulsiven Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Stickstoff.

Innerhalb des anregbaren Bereichs ist eine parameterabhängige Variation von elliptischen zu rechteckig geformten Mustern zu beobachten. Um dieses Verhalten zu reproduzieren, muss eine anisotrope Stickstoffdiffusion in das Modell eingefügt werden.

Ein weiteres Phänomen ist die Existenz von sich ausbreitenden Wellenfragmenten. Abhängig vom Wasserstoffpartialdruck erfolgt ein Längenwachstum, eine Schrumpfung oder ein Einspiralisieren an den Enden der Fragmente während der Ausbreitung. Diese Beobachtung kann als anisotrope Anregbarkeit interpretiert werden, für deren Simulation ebenfalls die anisotrope Stickstoffdiffusion wesentlich ist.

Desweiteren existiert ein Parameterbereich, in dem unter identischen Bedingungen

zwei verschiedene Frontgeometrien mit unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten koexistieren, also ein Bereich doppelter Metastabilität.

Schließlich sind innerhalb eines sehr kleinen Parameterbereiches Ratenoszillationen beobachtet worden.

Es lagen darüberhinaus experimentelle Ergebnisse für die Existenzbereiche der einzelnen Musterbildungsphänomene in Abhängigkeit der Temperatur und des Wasserstoffpartialdrucks vor.

Für das Modell wurde zunächst mit dem räumlich homogene System eine Bifurkationsanalyse durchgeführt. Hieraus konnte, analog zum experimentellen Existenzdiagramm, im Temperatur-Wasserstoffpartialdruck-Parameterbereich das Auftreten der einzelnen Mustertypen charakterisiert werden.

Es wurde eine weitgehende Übereinstimmung der Lage von experimentellen und theoretischen Existenzbereichen für alle oben beschriebenen Musterbildungsphänomene festgestellt. Lediglich bzgl. der Ratenoszillationen und der sich ausbreitenden Wellenfragmente zeigen sich geringe Abweichungen. So ist der theoretische Bereich mit Ratenoszillationen deutlich größer als der experimentell gefundene. Außerdem existiert im simulierten Existenzdiagramm ein zweiter Bereich mit Ratenoszillationen, der im Experiment nicht ausgewiesen wurde. Schließlich gibt es im simulierten Existenzbereich einen Parameterbereich, in dem ein zweiter Typ von sich ausbreitenden Wellenfragmenten vorhanden ist. Dieser Typ ist bislang experimentell nicht gefunden worden.

In eindimensionalen Rechnungen wurden Puls- und Frontprofile, in zweidimensionalen Simulationen Bilder aus PEEM-Experimenten simuliert. Alle experimentell beobachteten Mustertypen reproduziert das aufgestellte Modell mit guter Übereinstimmung. Somit lässt sich schlussfolgern, dass die wesentlichen mechanistischen Elemente für die Musterbildung zum einen der Anregungsmechanismus in Form der repulsiven Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Stickstoff, und zum anderen die nichtficksche Diffusion mit den erweiterten „site blocking“-Effekten, sind. Im Gegensatz dazu erwies sich der Einfluss der Oberflächenrekonstruktionen als unwesentlich.

Im System  $\text{Rh}(110)/\text{K}/\text{O}_2 + \text{H}_2$  beobachtet man, ähnlich wie im kaliumfreien System, Frontausbreitung. Dabei handelt es sich allerdings um einen transienten Vorgang. Das System mit koadsorbiertem Kalium ist, im Gegensatz zum kaliumfrei-

en System, nicht bistabil. In der transienten Phase der Frontausbreitung erfolgt ein Kaliumtransport mit der Reaktionsfront. Aufgrund der Abnahme der Oberflächenreaktivität mit steigender Kaliumbedeckung erfolgt eine Verlangsamung der Frontausbreitung, bis die Fronten schließlich zum Stillstand kommen. Es entstehen stationäre Muster makroskopischer Größenordnung in Form von Kalium-Sauerstoff-Koadsorbatiseln.

Für den beobachteten Kaliummasstransport und die Anreicherung von Kalium in der Frontregion können zwei mechanistische Elemente verantwortlich gemacht werden. Zum einen stellt die im sauerstoffhochbedeckten Oberflächenbereich - im Vergleich zum sauerstofffreien Bereich - wesentlich höhere Adsorptionsenergie des Kaliums eine thermodynamische Triebkraft dar. Zum anderen existiert eine kinetische Triebkraft derart, dass sich das Kalium im sauerstofffreien Bereich um Größenordnungen schneller bewegt als im sauerstoffhochbedeckten Bereich. Diese beiden Eigenschaften bilden die Grundlage für den Transportmechanismus des Kaliums. Die mathematische Beschreibung der Kaliumdiffusion erfolgt durch eine Transportgleichung, in der die Flussdichte vom chemischen Potential des Kaliums abhängt. Daraus resultiert neben einem Fickschen Diffusionsterm ein so genannter Driftterm, durch den die Kaliumdiffusion vom Gradienten der Sauerstoffbedeckung beeinflusst wird. Dies ermöglicht es, die experimentell beobachtete Diffusion des Kaliums gegen den eigenen Gradienten zu reproduzieren. Die hierbei bestimmenden Energieterme wurden an TDS- und Diffusionsexperimente angepasst.

Vergleichsrechnungen zwischen Fickschen und nichtfickschen Diffusionstermen haben gezeigt, dass zur Simulation des im System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> beobachteten Verhaltens die Ficksche Beschreibung der Diffusion von Wasserstoff und Sauerstoff hinreichend ist, zumal in diesem System experimentell keine parameterabhängige Änderung der Anisotropievorzugsrichtung zu beobachten ist.

Mit dem so erhaltenen Modell können experimentelle SPEM-Profile reproduziert werden. Durch Anpassung an die beobachtete Verlangsamung der Frontausbreitung wurde die Inhibierung der dissoziativen Wasserstoffadsorption durch das Kalium modelliert.

Wie im unpromotierten System erfolgt auch hier bei Verringerung des Wasserstoffpartialdrucks eine Umkehr der Frontausbreitung. Dies reproduziert das Modell ebenfalls.

SPEM-Experimente haben außerdem gezeigt, dass die Form der Frontprofile stark temperaturabhängig ist. Für niedrige Temperaturen ist die Diffusion des Kaliums im sauerstoffbedeckten Bereich so langsam, dass es im Frontbereich zu einer sehr schmalen Zone mit hoher Kaliumbedeckung kommt. Für höhere Temperaturen ist die Diffusion des Kaliums auch im oxidierten Bereich schneller, so dass die Zone mit der Kaliumanreicherung wesentlich breiter wird. Auch dieses temperaturabhängige Verhalten wird vom Modell gut reproduziert.

Wie in den Modellen für die Systeme  $\text{Rh}(110)/\text{O}_2 + \text{H}_2$  und  $\text{Rh}(110)/\text{NO} + \text{H}_2$  wurden auch hier die Oberflächenrekonstruktionen außer acht gelassen. Im Wesentlichen wird damit das Systemverhalten gut reproduziert. Lediglich für die Maximalbedeckung des Kaliums scheint zumindest eine der Oberflächenrekonstruktionen einen wesentlichen Einfluss zu besitzen. Da aber mechanistisch bzgl. der Bildung dieser - als Hochbedeckungsphase bezeichneten - Rekonstruktion keine eingehenderen experimentellen Kenntnisse vorlagen, wurde diese nicht in die Modellierung miteinbezogen.

Ausgehend von reduzierenden Bedingungen, d. h. einer niedrigen Sauerstoffbedeckung als Anfangsbedingung, bilden sich zeitlich stationäre, räumlich periodische Muster in einer Größenordnung von unter  $100 \mu\text{m}$  aus.

Auf der Basis eines klassischen Aktivator-Inhibitor-Modells mit schneller Inhibitor-diffusion wurde mittels Interpretation der Systemkomponenten ein Modell für einen möglichen Turing-Mechanismus aufgestellt. Die numerische Integration des Modells mit niedrigem Sauerstoffbedeckungsgrad als Anfangsbedingung liefert zeitlich stationäre, räumlich periodische Muster einer mit den experimentellen Ergebnissen vergleichbaren Größenordnung.

Während es bei einer klassischen Turing-Struktur keine energetischen Wechselwirkungen gibt, bilden diese im vorliegenden System und seiner Modellierung den wesentlichen Aspekt. Somit wird es sich nicht um Turing-Strukturen im klassischen Sinn handeln. Ob es sich hierbei um stationäre Muster infolge von Phänomenen der Phasenseparation handelt, muss in späteren Arbeiten durch eine Stabilitätsanalyse geklärt werden. Die gängigen Standardverfahren dazu waren auf die nichtficksche Kaliumdiffusion nicht anwendbar, was vermuten lässt, dass hierfür größerer theoretischer Aufwand nötig sein wird.

Insgesamt wurden die wesentlichen experimentellen Befunde beider betrachteter Systeme durch die aufgestellten Modelle gut reproduziert. Insbesondere der Zielsetzung, realistische Modelle zu entwickeln, konnte Genüge getan werden. Überraschend bei beiden Modellen ist die Tatsache, dass mit jeweils recht einfachen mechanistischen Ansätzen eine große Vielzahl an Musterbildungsprozessen reproduziert werden konnte.

# Anhang A

## Abkürzungen und Symbole

### Lateinisch

<b>A</b>	Linearisierung einer Gleichgewichtslösung
$A(\theta_N)$	kubisches Polynom zur Vermeidung von numerischen Instabilitäten
<b>a</b>	Gleichgewichtslösung
a, b	Parameter im FitzHugh-Nagumo-Modell
<b>C</b>	Kuspe
<b>CIMA</b>	Chlorid-Iodid-Reaktion
$D_A$	Diffusionskoeffizient der Spezies A
$D_A^0$	präexponentieller Faktor des Diffusionskoeffizienten der Spezies A
<b>DH</b>	Entartete Hopf-Bifurkation
<b>DM</b>	Parameterbereich mit doppelter Metastabilität
$d_c$	kritisches Verhältnis der Diffusionskoeffizienten im erweiterten Aktivator-Inhibitor-Modell
$\Delta E_b$	Differenz der Bindungsenergie des Kaliums von oxidiertem zu reduziertem Flächenanteil
$\Delta E_{\text{diff,K}}$	zusätzliche Aktivierungsenergie der Kaliumdiffusion für den Zustand mit koadsorbiertem Sauerstoff
$E_4^0$	Aktivierungsenergie der Stickstoffdesorption ohne koadsorbierten Sauerstoff
$E_{\text{Bdg.}}$	Bindungsenergie der Metallelektronen
$E_{\text{diff,A}}$	Aktivierungsenergie für die Diffusion der Spezies A

$E_{\text{diff,K}}^0$	Aktivierungsenergie für die Kaliumdiffusion ohne koadsorbierten Sauerstoff
$E_{\text{F}}$	Fermi-Niveau
$E_i$	Aktivierungsenergie der Spezies $i$
$E_{\text{kin}}$	kinetische Energie der mittels Photoeffekt emittierten Elektronen
$E_{\text{Photo}}$	Energie des auf die Oberfläche eingestrahltten Lichtes
$E_{\text{Rumpfniveau}}$	Energie eines Elektrons in einem definierten Rumpfniveau
$E_{\text{rep}}$	Energieterm der repulsiven Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Stickstoff
$E_{\text{Vakuum}}$	Energie eines Elektrons im Vakuum
$eI$	Äquistabilitätslinie
ESCA	electron spectroscopy for chemical analysis
<b>F</b>	stetige Abbildung, die das Vektorfeld eines dynamischen Systems beschreibt
fcc	face centered cubic - kubisch flächenzentriert
$f, g$	Funktionen, die das dynamische Verhalten des allgemeinen Aktivator-Inhibitor-Modells beschreiben
$f_A$	funktionaler Zusammenhang der Reaktionskinetik bzgl. der Spezies $A$
$fb_i$	front boundary ( $i = 1, 2$ für die jeweilige kristallographische Richtung)
<b>G</b>	Abbildung, die die Durchstoßpunkte eines Poincare-Schnittes beschreibt
HC	high coverage
$h$	Hopf-Bifurkation
$I$	PEEM-Intensität
<b>J</b>	Jacobi-Matrix
<b>j</b>	Flussdichte
$k_i$	Ratenkonstante des $i$ -ten Reaktionsschrittes
$L$	Intervalllänge
$L_i$	Transportkoeffizient der Spezies $i$
LC	low coverage
LEED	low energy electron diffraction

LEEM	low energy electron microscopy
NSL	Neutrale Sattel-Schlaufen-Bifurkation
$n_c$	kritische Wellenzahl
ODE	ordinary differential equation
PDE	partial differential equation
PEEM	photo electron emission microscopy
<b>p</b>	Vektor der Kontinuationsparameter
$pb_i$	pulse boundary ( $i = 1, 2$ für die jeweilige kristallographische Richtung)
$p_i$	Partialdruck der Spezies $i$
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
R	allgemeine Gaskonstante
<b><math>\mathbf{R}^n</math></b>	$n$ -dimensionaler Vektorraum über den reellen Zahlen
RP	Parameterbereich mit rechteckigen Mustern
SNL	Sattel-Knoten-Schlaufen-Bifurkation
SPEM	scanning photo electron microscopy
$s_0(A)$	Anfangshaftkoeffizient der Spezies A
sl	Sattel-Schlaufen-Bifurkation
sn	Sattel-Knoten-Bifurkation
sniper	Sattel-Knoten-Bifurkation auf einem Grenzzyklus
snp	Sattel-Knoten-Bifurkation von Grenzzyklen
T	Temperatur
TB	Takens-Bogdanov-Punkt
TDS	Thermo-Desorptions-Spektroskopie
t	Zeit
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum
$U_K$	zusätzliches lokales Oberflächenpotential des chemischen Potentials des Kaliums
u, v	Variablen des allgemeinen Aktivator-Inhibitor-Modells
$v_{[1\bar{1}0]}$	Frontgeschwindigkeit in $[1\bar{1}0]$ -Richtung
$WF_i$	Parameterbereich mit Wellenfragmenten ( $i = 1, 2$ für die jeweilige kristallographische Richtung)
XPS	x-ray photo electron spectroscopy

1D	eindimensional
2D	zweidimensional

### Griechisch

$\alpha_i$	Inhibierung der Adsorption von $H_2$ ( $i = 1$ ) bzw. von $NO$ ( $i = 2$ ) durch Stickstoff
$\alpha_{\text{diff},A}$	Inhibierung der Diffusion der Spezies A durch Stickstoff
$\beta_i$	Inhibierung der Adsorption von $H_2$ ( $i = 1$ ) bzw. von $NO$ ( $i = 2$ ) durch Sauerstoff
$\beta_{\text{diff},A}$	Inhibierung der Diffusion der Spezies A durch Sauerstoff
$\gamma$	Konzentration an Defektplätzen für die Wasserstoffadsorption im System $Rh(110)/O_2 + H_2$
$\delta$	Inhibierungskoeffizient, der den Einfluss des Kaliums auf die Wasserstoffadsorption beschreibt
$\delta_{\text{diff},A}$	Defektdiffusion der Spezies A
$\varepsilon$	Skalierungsparameter im FitzHugh-Nagumo-Modell
$\theta_i$	Bedeckungsgrad der Spezies i
$\theta_K^{\text{max}}$	maximaler Kaliumbedeckungsgrad
$\tilde{\theta}_K$	normierter Kaliumbedeckungsgrad
$\mu_i$	chemisches Potential der Spezies i
$\mu_i^0$	chemisches Standardpotential der Spezies i
$\nu_i$	präexponentieller Faktor des Prozesses i
$\Phi_e$	Austrittsarbeit für ein Metallelektron
$\Omega_{\mathbf{a}}$	Umgebung des kritischen Punktes $\mathbf{a}$

# Anhang B

## Bifurkationen

Im Folgenden sollen die Kodimension-1- und -2-Bifurkationen dargestellt werden, die bei der Analyse des autonomen Systems in Kapitel 5 von Bedeutung sind. In den Abbildungen werden für die Bifurkationen Abkürzungen entsprechend Tabelle 5.3 verwendet.

Zunächst soll auf die Kodimension-1-Bifurkationen eingegangen werden. Hierbei sind fünf Typen wichtig. Bei drei davon handelt es sich um lokale (siehe Abbildung B.1) und bei den übrigen zwei um globale (siehe Abbildung B.2) Bifurkationen. In den Abbildungen sind jeweils die Phasenportraits vor, nach und direkt am Bifurkationspunkt dargestellt ( $\mu$  bezeichnet dabei den variierten Parameter und  $\mu_c$  den Parameterwert am Bifurkationspunkt).

Bei der Sattel-Knoten-Bifurkation (sn) (siehe Abbildung B.2 a)) entsteht ein Knoten zusammen mit einem Sattelpunkt. Diese Bifurkation markiert den Übergang von mono- zu bistabilem Verhalten.

Durch eine Hopf-Bifurkation (h) (siehe Abbildung B.1 b)) wechselt die Stabilität eines vorhandenen Wirbels. Gleichzeitig entsteht ein Grenzzyklus, der die zum Wirbel entgegengesetzte Stabilität besitzt. Bei der Umwandlung eines stabilen Wirbels in einen instabilen Wirbel, verbunden mit dem Erscheinen eines stabilen Grenzzyklus, spricht man von einer superkritischen Hopf-Bifurkation. Die entgegengesetzte Variante, also die Umwandlung eines instabilen Wirbels in einen stabilen bei gleichzeitigem Erscheinen eines instabilen Grenzzyklus, heißt subkritische Hopf-Bifurkation.

Die dritte lokale Bifurkation, die hier beschrieben werden soll, ist die Sattel-Knoten-Bifurkation von Grenzzyklen (snp) (siehe Abbildung B.1 c)). In diesem Fall treffen zwei Grenzzyklen mit entgegengesetzter Stabilität aufeinander und löschen sich am Bifurkationspunkt gegenseitig aus.

Die beiden globalen Bifurkationen, die hier vorgestellt werden sollen, sind die Sattel-Schlaufen-Bifurkation (sl) (siehe Abbildung B.2 a)) und die Sattel-Knoten-Bifurkation auf einem Grenzzyklus (sniper) (siehe Abbildung B.2 b)). Bei beiden Bifurkationen ist ein Grenzzyklus involviert. Bei der Sattel-Schlaufen-Bifurkation stößt dieser mit einem Sattelpunkt zusammen und wird dabei ausgelöscht. Am Bifurkationspunkt liegt ein homokliner Orbit vor, für den sowohl mit  $t \rightarrow \infty$  als auch mit  $t \rightarrow -\infty$  der Sattelpunkt erreicht wird. Bei der Sattel-Knoten-Bifurkation auf einem Grenzzyklus bildet sich am Bifurkationspunkt ein Sattelpunkt auf dem Grenzzyklus, d. h. wie bei der Sattel-Schlaufen-Bifurkation liegt hier ein homokliner Orbit

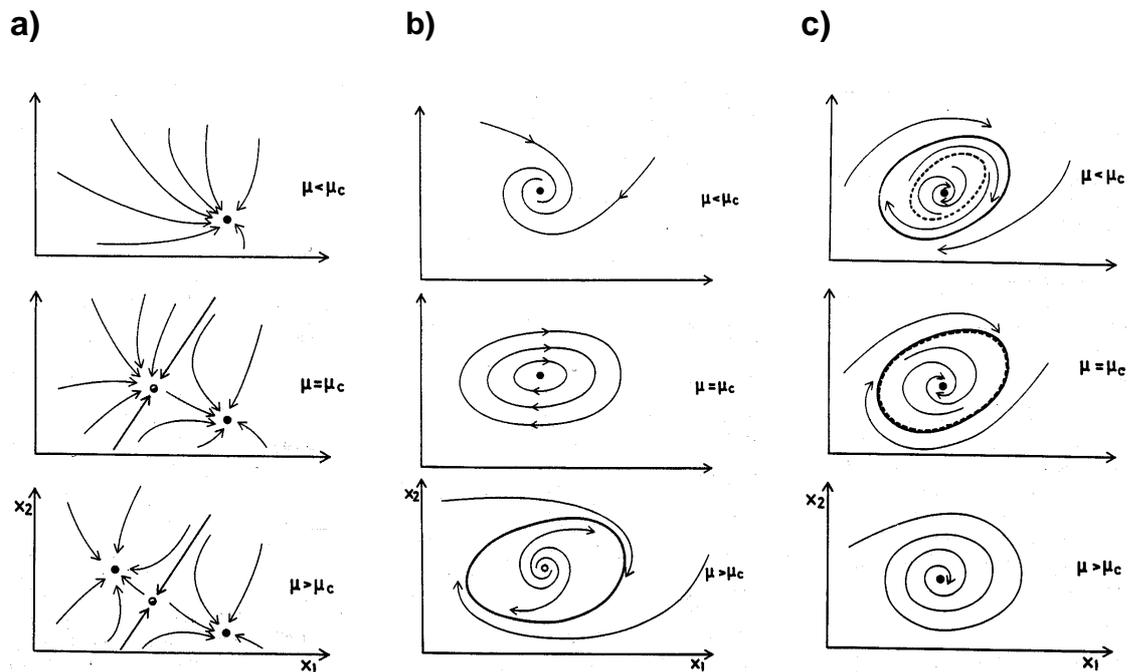


Abbildung B.1: Lokale Bifurkationen: a) Sattel-Knoten-Bifurkation (sn); b) Hopf-Bifurkation (h); c) Sattel-Knoten-Bifurkation von Grenzzyklen (snp) aus [46]

vor. Der Sattelpunkt ist in diesem Fall allerdings ein Sattel-Knoten, d. h. er besitzt drei stabile und eine instabile Richtung. Nach Überschreiten des Bifurkationspunktes löst sich von diesem Punkt ein stabiler Knoten und es entstehen dadurch zwei heterokline Orbits. Für beide gilt, dass sie den Sattelpunkt mit  $t \rightarrow -\infty$  und den stabilen Knoten mit  $t \rightarrow \infty$  erreichen.

Eine weitere Gemeinsamkeit dieser beiden globalen Bifurkationen findet sich im Verhalten der Periode des Grenzyklus bei Annäherung an den Parameterwert der Bifurkation. Man beobachtet eine so genannte „kritische Verlangsamung“, d. h. die Periode wird drastisch größer und erreicht am Bifurkationspunkt den Wert unendlich, entsprechend des dann vorliegenden homoklinen Orbits.

Für die Sattel-Schlaufen-Bifurkation ergibt sich für die Periode eine Abhängigkeit nach  $\ln |\mu - \mu_c|$  und für die Sattel-Knoten-Bifurkation auf einem Grenzyklus nach  $1/\sqrt{|\mu - \mu_c|}$ .

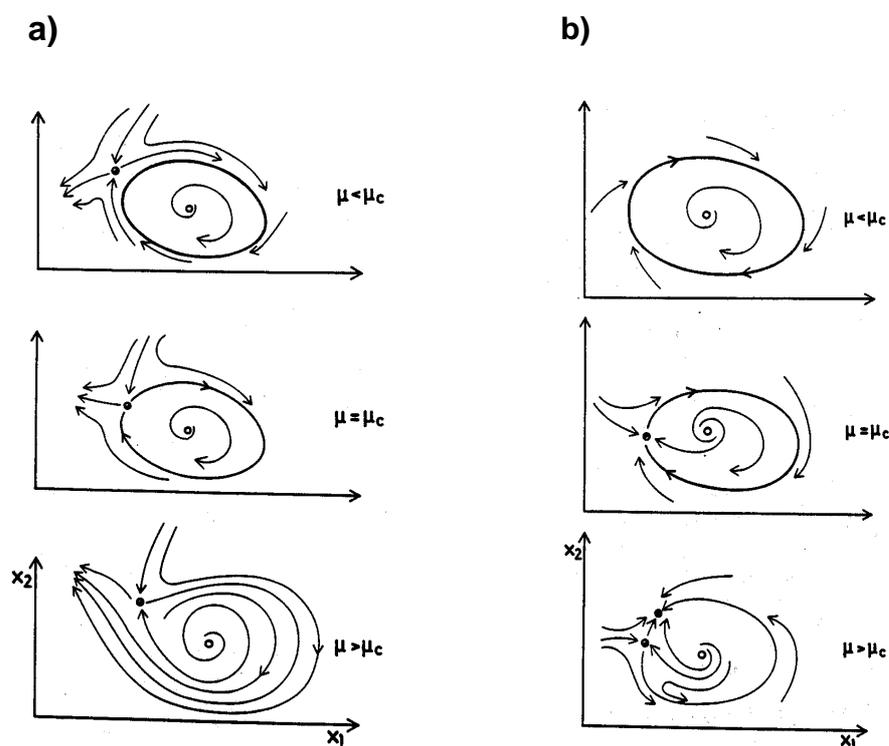


Abbildung B.2: Globale Bifurkationen: a) Sattel-Schlaufen-Bifurkation (sl); b) Sattel-Knoten-Bifurkation auf einem Grenzyklus (sniper) aus [46]

Für die vorliegende Arbeit sind die folgenden Kodimension-2-Bifurkationen (siehe Abbildungen B.3 bis B.5) wichtig. In den Abbildungen sind Kodimension-1-Bifurkationslinien im zweidimensionalen Parameterraum dargestellt sowie die Phasenportraits, die zu den einzelnen Parameterbereichen gehören.

### 1. Kusppe (C)

In einer Kusppe (siehe Abbildung B.3) treffen sich zwei Kurven von Sattel-Knoten-Bifurkationen. Diese Bifurkationslinien trennen diejenigen Parameterbereiche, in denen das System drei stationäre Zustände besitzt, von solchen mit nur einer Gleichgewichtslösung.

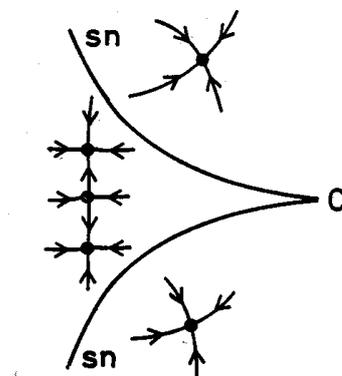


Abbildung B.3: Kusppe (C) aus [46]

### 2. Entartete Hopf-Bifurkation (DH)

Man spricht von einer entarteten Hopf-Bifurkation (siehe Abbildung B.4 a)), wenn an diesem Punkt des Parameterraumes eine Linie von Hopf-Bifurkationen vom superkritischen zum subkritischen Typ wechselt. Gleichzeitig beginnt an diesem Bifurkationspunkt eine Linie von Sattel-Knoten-Bifurkationen von Grenzyklen.

### 3. Takens-Bogdanov-Bifurkation (TB)

Eine Takens-Bogdanov-Bifurkation (siehe Abbildung B.4 b)) liegt auf einer Linie von Sattel-Knoten-Bifurkationen. An diesem Kodimension-2-Punkt wechselt die Stabilität der von den Sattel-Knoten-Bifurkationen erzeugten Knoten. An einem Takens-Bogdanov-Punkt treffen darüberhinaus je eine Hopf- und eine Sattel-Schlaufen-Bifurkationslinie zusammen.

### 4. Sattel-Knoten-Schlaufen-Bifurkation (SNL)

Durch eine Sattel-Knoten-Schlaufen-Bifurkation (siehe Abbildung B.5 a)) wird aus einer Linie von Sattel-Knoten-Bifurkationen auf einem Grenzzyklus eine Linie von Sattel-Knoten-Bifurkationen. An diesem Punkt beginnt gleichzeitig eine Sattel-Schlaufen-Bifurkationslinie.

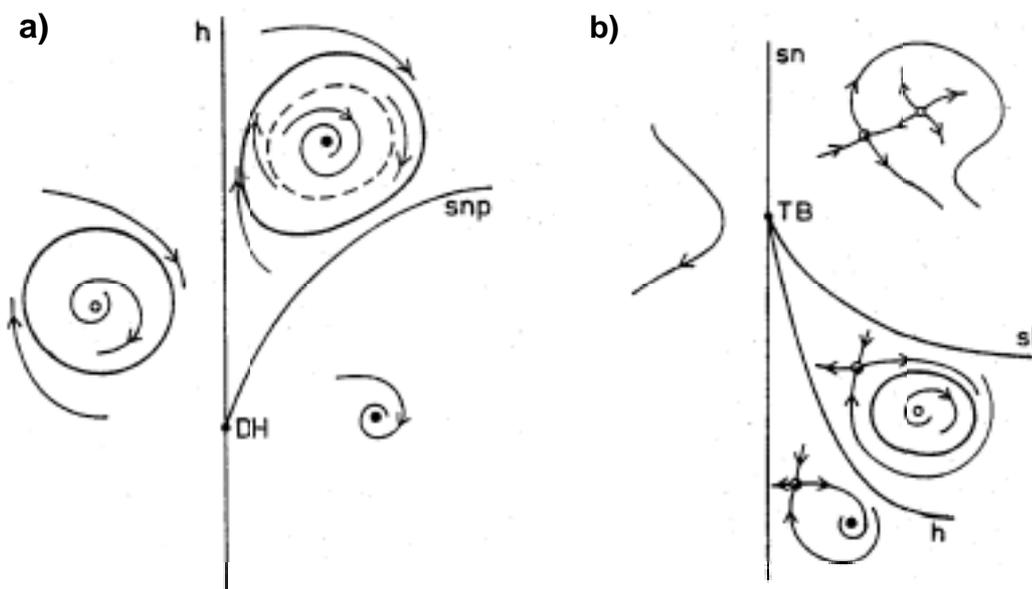


Abbildung B.4: a) Entartete Hopf-Bifurkation (DH); b) Takens-Bogdanov-Bifurkation (TB) aus [46]

### 5. Neutrale-Sattel-Schlaufen-Bifurkation (NSL)

Eine Sattel-Schlaufen-Bifurkation ist gekennzeichnet durch das Zusammentreffen eines Sattelpunktes mit einem Grenzzyklus. An einer Neutralen-Sattel-Schlaufen-Bifurkation (siehe Abbildung B.5 b)) wechselt auf einer Linie von Sattel-Schlaufen-Bifurkationen die Stabilität des beteiligten Grenzzyklus. Gleichzeitig ist dieser Kodimension-2-Bifurkationspunkt der Anfangspunkt einer Linie von Sattel-Knoten-Bifurkationen von Grenzzyklen.

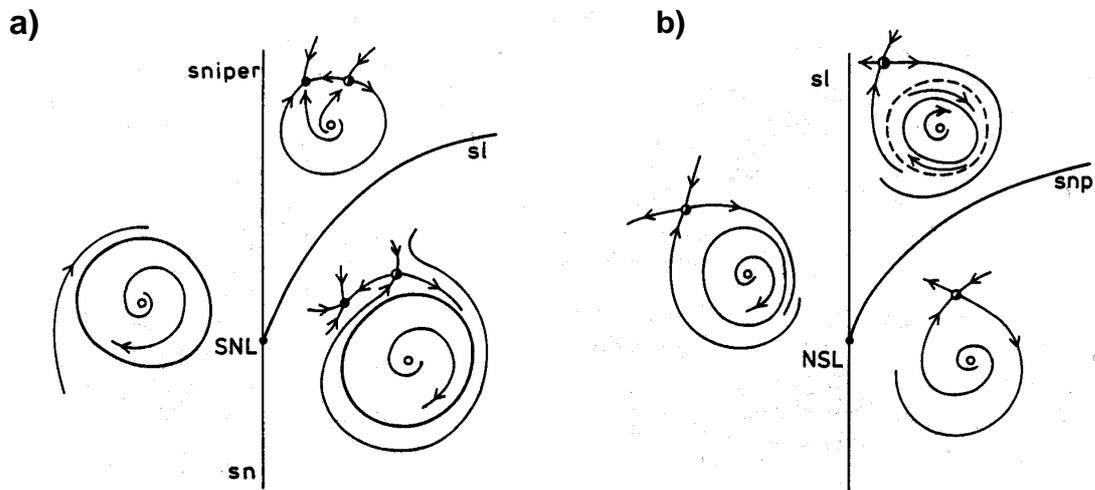


Abbildung B.5: a) Sattel-Knoten-Schlaufen-Bifurkation (SNL); b) Neutrale-Sattel-Schlaufen-Bifurkation (NSL) aus [46]

# Anhang C

## Herleitung der Modellgleichung für die Kaliumdiffusion

In diesem Anhang sind die Herleitungen für die Modellgleichungen zum System Rh(110)/K/O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> dargestellt. Die Massestromdichte kann geschrieben werden als Produkt aus Bedeckungsgrad  $\theta_K$  und mittlerer Driftgeschwindigkeit  $v_K$

$$j_K = \theta_K \cdot v_K = \theta_K \cdot b_K \cdot F = -\theta_K \cdot b_K \cdot \frac{\partial \mu_K}{\partial X}, \quad (\text{C.1})$$

wobei die mittlere Driftgeschwindigkeit proportional zur treibenden Kraft  $F$  ist, mit der mechanischen Beweglichkeit  $b_K$  als Proportionalitätsfaktor. Die treibende Kraft ist in diesem Zusammenhang der negative Gradient des chemischen Potentials des Kaliums. Für das chemische Potential wird ein Ansatz nach Langmuir angenommen mit einem zusätzlichen lokalen Oberflächenpotential  $U_K$  (vgl. Kapitel 6.3.2)

$$\begin{aligned} \mu_K &= \mu_K^0 + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{\theta_K}{1 - \theta_K} \right) + U_K \\ &= \mu_K^0 + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{\theta_K}{1 - \theta_K} \right) - E_{\text{ads}}^0 - \theta_O \cdot \Delta E_b, \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

mit  $\Delta E_b$  dem Gewinn an Adsorptionsenergie.

Mit der Ableitung des chemischen Potentials nach dem Bedeckungsgrad

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_K}{d\theta_K} &= \frac{d}{d\theta_K} \left( R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{\theta_K}{1 - \theta_K} \right) \right) \\ &= R \cdot T \cdot \frac{1 - \theta_K}{\theta_K} \cdot \frac{1 - \theta_K + \theta_K}{(1 - \theta_K)^2} \\ &= R \cdot T \cdot \frac{1}{\theta_K \cdot (1 - \theta_K)} \end{aligned} \quad (C.3)$$

ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$d\theta_K = \frac{\theta_K \cdot (1 - \theta_K)}{R \cdot T} \cdot d\mu_K \quad (C.4)$$

Eingesetzt in Gleichung (C.1) ergibt sich

$$j_K = -b_K \cdot \frac{R \cdot T}{(1 - \theta_K)} \cdot \frac{d\theta_K}{dx} \stackrel{!}{=} -D_K \frac{d\theta_K}{dx} \quad (C.5)$$

Der Vergleich mit dem Fickschen Gesetz liefert die Nernst-Einstein-Beziehung für Diffusion in einer Langmuirschicht

$$D_K = \frac{b_K \cdot R \cdot T}{(1 - \theta_K)} \quad (C.6)$$

Schließlich erhält man die Transportgleichung

$$j_K = -\frac{\theta_K \cdot (1 - \theta_K) \cdot D_K}{R \cdot T} \cdot \frac{d\mu_K}{dx} \quad (C.7)$$

Damit kann nun Gleichung (6.5) hergeleitet werden. Unter Verwendung des Ansatzes

$$\frac{\partial \theta_K}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{D_K \cdot \theta_K \cdot (1 - \theta_K)}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \mu_K}{\partial x} \right\} \quad (C.8)$$

und Umformung des Gradienten des chemischen Potentials

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \mu_K}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} \left[ \mu_K^0 + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{\theta_K}{1 - \theta_K} \right) - (E_{\text{ad}}^0 + \theta_O \cdot \Delta E_b) \right] \\
 &= \frac{\partial}{\partial x} \left[ R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{\theta_K}{1 - \theta_K} \right) \right] - \frac{\partial}{\partial x} [\theta_O \cdot \Delta E_b] \\
 &= \frac{\partial}{\partial \theta_K} \left[ R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{\theta_K}{1 - \theta_K} \right) \right] \cdot \frac{\partial \theta_K}{\partial x} - \Delta E_b \cdot \frac{\partial \theta_O}{\partial x} \\
 &= \frac{R \cdot T}{\theta_K(1 - \theta_K)} \cdot \frac{\partial \theta_K}{\partial x} - \Delta E_b \cdot \frac{\partial \theta_O}{\partial x}
 \end{aligned} \tag{C.9}$$

liefert das Einsetzen in Gleichung (C.8) die gewünschte Gleichung (6.5).



# Literaturverzeichnis

- [1] H. Haken: *Synergetics: An Introduction*, Springer-Verlag, Berlin (1983).
- [2] F. Siegert and C. J. Weijer, *Physica D* **49** (1991) 224.
- [3] J. D. Lechleiter and D. E. Clapham, *Nature* **350** (1991) 505.
- [4] J. D. Murray: *Mathematical Biology*, Springer-Verlag, Berlin (1989).
- [5] A. T. Winfree, *J. of Chemical Education* **61** (1984) 661.
- [6] A. N. Zaikin and A. M. Zhabotinsky, *Nature* **225** (1970) 535.
- [7] A. T. Winfree, *Science* **175** (1972) 634.
- [8] W. Ebeling und R. Feistel: *Physik der Selbstorganisation und Evolution*, Akademie-Verlag, Berlin (1982).
- [9] W. Ebeling, H. Engel und H. Herzog: *Selbstorganisation in der Zeit*, Akademie-Verlag, Berlin (1990).
- [10] I. Prigogine: *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, Wiley, New York (1961).
- [11] R. Imbihl, *Prog. Surf. Sci.* **44** (1993) 185.
- [12] G. Ertl, *Science* **254** (1991) 1756.
- [13] M. Eiswirth and G. Ertl, in *Chemical Waves and Patterns*, edited by R. Kapral and K. Showalter (Kluwer, Dordrecht, 1994).
- [14] P. Hugo, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **74** (1970) 121.

- [15] M. P. Cox, G. Ertl, R. Imbihl, and J. Rüstig, *Surf. Sci.* **134** (1983) L517;  
R. Imbihl, M. P. Cox, and G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 3519.
- [16] R. Imbihl, in *Optimal Structures in Heterogeneous Reaction Systems* (Hrsg. P. J. Plath), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio (1989).
- [17] G. Ertl, *Adv. Catal.* **37** (1990) 221.
- [18] G. Ertl, *Adv. Catal.* **37** (1990) 213.
- [19] G. Veser and R. Imbihl, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 7155.
- [20] F. Mertens and R. Imbihl, *Nature* **370** (1994) 124.
- [21] N. Gottschalk, F. Mertens, M. Bär, M. Eiswirth, and R. Imbihl, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 3483.
- [22] S. P. Singh-Boparai and D. A. King, *Proc. 4th Int. Congr. Surf. Sci.* (1980) 403.
- [23] M. Eiswirth, K. Krischer, and G. Ertl, *Surf. Sci.* **202** (1988) 565.
- [24] M. Eiswirth, T.-M. Kruel, G. Ertl, and F. W. Schneider, *Chem. Phys. Lett.* **193** (1992) 305.
- [25] G. Veser and R. Imbihl, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 8492.
- [26] P. D. Cobden, J. Siera and B. E. Nieuwenhuys, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** (1992) 2487.
- [27] R. Imbihl and G. Ertl, *Chem. Rev.* **95** (1995) 697.
- [28] K. C. Taylor, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **35** (1993) 457.
- [29] V. P. Zhdanov and B. Kasemo, *Surf. Sci. Rep.* **29** (1997) 31 und Referenzen darin.
- [30] M. F. H. van Tol, A. Gielbert, and B. E. Nieuwenhuys, *Catal. Lett.* **16** (1992) 297.

- [31] M. F. H. van Tol, A. Gielbert, and B. E. Nieuwenhuys, *Appl. Surf. Sci.* **67** (1993) 179.
- [32] M. F. H. van Tol, J. Maaijer-Gielbert, and B. E. Nieuwenhuys, *Chem. Phys. Lett.* **205** (1993) 207.
- [33] F. Mertens, Dissertation, FU Berlin (1995).
- [34] A. Schaak, Dissertation, Universität Hannover (1999).
- [35] F. Mertens, S. Schwegmann, and R. Imbihl, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 4319.
- [36] W. Eberhardt, F. M. Hoffmann, R. DaPaolo, D. Heskett, I. Strathy, W. Plummer, and H. R. Moser, *PRL* **54** (1985) 1856.
- [37] G. Ertl in *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption*, H. P. Bonzel, A. M. Bradshaw und G. Ertl, Ed. Elsevier (1989) 1.
- [38] M. P. Kiskinova: *Poisoning and Promotion in Catalysis based on Surface Science Concepts and Experiments*, Elsevier (1992).
- [39] H. Marbach, Dissertation, Universität Hannover (2002).
- [40] A. Makeev and R. Imbihl, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 1.
- [41] M. Kiskinova, *CR* **96** (1996) 1431.
- [42] W. Engel, M. E. Kordesch, H. H. Rotermund, S. Kibala, and A. v. Oertzen, *Ultramicroscopy* **36** (1991) 148.
- [43] K. Christmann: *Introduction to Surface Physical Chemistry*, Steinkopf/Springer (1991).
- [44] F. Verhulst: *Nonlinear differential equations and dynamical systems*, Universitext, Springer-Verlag (1990).
- [45] J. Guckenheimer, P. Holmes: *Nonlinear Oscillations, Dynamical Systems, and Bifurcations of Vector Fields*, Applied Mathematical Sciences 42, Springer-Verlag, (1983).
- [46] K. Krischer, Dissertation, FU Berlin (1990).

- [47] A. M. Turing, *Phil. Trans. Roy. Soc. B* **237** (1952) 37.
- [48] M. Bär, Dissertation, FU Berlin (1993).
- [49] V. Castets, E. Dulos, J. Boissonade, and P. de Kepper, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 2953.
- [50] R. Imbihl, A. E. Reynolds, and D. Kaletta, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 275.
- [51] E. Schöll: *Nonlinear dynamics, phase transitions, and chaos in semiconductors*, in *Handbook of semiconductors*, P. T. Landsberg (Hg.) Bd. **1** (North Holland, 1992, Amsterdam).
- [52] H. Willebrand, F.-J. Niedernostheide, E. Ammelt, R. Dohmen, and H.-G. Purwins, *Phys. Lett. A* **153** (1991) 437.
- [53] H. Willebrand, T. Hünteler, F.-J. Niedernostheide, R. Dohmen, and H.-G. Purwins, *Phys. Rev. A* **45** (1992) 8766.
- [54] M. Kubíček and M. Marek: *Computational Methods in Bifurcation Theory and Dissipative Structures*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio (1983).
- [55] R. Seydel: *From Equilibrium to Chaos, Practical Bifurcation and Stability Analysis*, Elsevier, New York, Amsterdam, London (1988).
- [56] E. Doedel, AUTO: A program for the automatic bifurcation analysis of autonomous systems, *Congressus Numerantium* **30** (1981) 265.
- [57] R. Gomer, *Rep. Prog. Phys.* **53** (1990) 917.
- [58] E. G. Seebauer and C. E. Allen, *Prog. Surf. Sci.* **49** (1995) 265.
- [59] F. Mertens and R. Mikhailov, *Nature* (London) **370** (1994) 124; *Surf. Sci.* **347** (1996) 355; *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 4317.
- [60] F. Mertens and R. Imbihl, *Chem. Phys. Lett.* **242** (1995) 221.
- [61] A. Schaak, S. Shaikhutdinov, and R. Imbihl, *Surf. Sci.* **421** (1999) 191.

- [62] E. Schwarz, J. Lenz, H. Wohlgemuth, and K. Christmann, *Vacuum* **41** (1990) 167.
- [63] H. J. Kreuzer, Z. Pangher, S. H. Payne, W. Nichtl-Pecher, L. Hammer, and K. Müller, *Surf. Sci.* **303** (1994) 1; S. H. Payne, H. J. Kreuzer, W. Frie, and L. Hammer, *ibid.* **421** (1999) 279.
- [64] G. Comelli, V. R. Dharnak, M. Kiskinova, N. Pangher, G. Paolucci, K. C. Prince, and R. Rosei, *Surf. Sci.* **260** (1992) 7.
- [65] M. L. Wagner and L. D. Schmidt, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 805.
- [66] J. W. Evans, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 572; M. Tammaro, M. Sabella, and J. W. Evans, *ibid.* **103** (1995) 10277; M. Tammaro and J. W. Evans, *ibid.* **108** (1998) 7795; *Surf. Sci.* **395** (1998) L207.
- [67] M. Bär, Ch. Zülicke, M. Eiswirth, and G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 8595.
- [68] M. Falcke, M. Bär, H. Engel, and M. Eiswirth, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 4555.
- [69] A. Makeev, M. Hinz, and R. Imbihl, *J. Chem. Phys.* **114** (2001) 9083.
- [70] G. Comelli, V. R. Dhanak, M. Kiskinova, K. C. Prince, and R. Rosei, *Surf. Sci. Rep.* **32** (1998) 165.
- [71] F. Mertens, N. Gottschalk, M. Bär, M. Eiswirth, A. Mikhailov, and R. Imbihl, *Phys. Rev. E* **51** (1995) R5193.
- [72] F. Mertens and R. Imbihl, *Surf. Sci.* **247** (1996) 355.
- [73] F. Mertens and R. Imbihl, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 4317.
- [74] A. Schaak and R. Imbihl, *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 4741.
- [75] A. Schaak, S. Günther, F. Esch, E. Schütz, M. Hinz, M. Marsi, M. Kiskinova, and R. Imbihl, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 1882.
- [76] Th. Schmidt, A. Schaak, S. Günther, B. Ressel, E. Bauer, and R. Imbihl, *Chem. Phys. Lett.* **318** (2000) 549.

- [77] P. W. Murray, F. M. Leibsle, Y. Li, Q. Guo, M. Bowker, G. Thornton, V. R. Dhanak, K. C. Prince, and R. Rosei, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 12976.
- [78] P. W. Murray, F. M. Leibsle, G. Thornton, M. Bowker, V. R. Dhanak, A. Baraldi, M. Kiskinova, and R. Rosei, *Surf. Sci.* **304** (1994) 48.
- [79] V. R. Dhanak, A. Baraldi, R. Rosei, M. Kiskinova, P. W. Murray, G. Thornton, and M. Bowker, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 8807; M. Gierer, F. Mertens, H. Over, G. Ertl, and R. Imbihl, *Surf. Sci.* **339** (1995) L903.
- [80] A. Baraldi, V. R. Dhanak, G. Comelli, M. Kiskinova, and R. Rosei, *Appl. Surf. Sci.* **68** (1993) 395.
- [81] A. Baraldi, V. R. Dhanak, G. Comelli, K. C. Prince, and R. Rosei, *Surf. Sci.* **293** (1993) 246.
- [82] V. Schmatloch, I. Jirka, and N. Kruse, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 8471.
- [83] S. Völkening, K. Bedürftig, K. Jacobi, J. Wintterlin, and G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 2672.
- [84] M. Ehsasi and K. Christmann, *Surf. Sci.* **194** (1988) 172.
- [85] M. Bowker, Q. Guo, and R. W. Joyner, *Surf. Sci.* **257** (1991) 33.
- [86] M. Kiskinova, S. Lizzit, G. Comelli, G. Paolucci, and R. Rosei, *Appl. Surf. Sci.* **64** (1993) 185.
- [87] M. Tammaro and J. W. Evans, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 7795.
- [88] E. G. Seebauer, A. C. F. Kong, and L. D. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 6597.
- [89] S. S. Mann, T. Seto, C. J. Barnes, and D. A. King, *Surf. Sci.* **261** (1992) 155.
- [90] G. Hoogers, B. Lesiak-Orlowska, and D. A. King, *Surf. Sci.* **327** (1995) 47.
- [91] J. J. Tyson and J. P. Keener, *Physica D* **32** (1988) 327.
- [92] M. Bär, S. Nettesheim, H.-H. Rotermund, M. Eiswirth, and G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 1246.

- [93] A. Mikhailov, *Phys. Rev. E* **49** (1994) 5875.
- [94] N. M. H. Janssen, A. Schaak, B. E. Nieuwenhuys, and R. Imbihl, *Surf. Sci.* **364** (1996) L555.
- [95] P. D. Cobden, N. M. H. Janssen, Y. van Breugel, and B. E. Nieuwenhuys, *Surf. Sci.* **366** (1996) 432.
- [96] N. M. H. Janssen, B. E. Nieuwenhuys, M. Ikai, K. Tanaka, and A. R. Cholach, *Surf. Sci.* **319** (1994) L29.
- [97] A. G. Makeev, M. M. Slinko, N. M. H. Janssen, P. D. Cobden, and B. E. Nieuwenhuys, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 7210; *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 965.
- [98] R. J. Gelten, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, J. J. Likkien, J. P. L. Segers, and P. A. J. Hilbers, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 5921.
- [99] E. D. Westre, D. E. Brown, J. Kutzner, and S. M. George, *Surf. Sci.* **294** (1993) 185.
- [100] R. Hoyer, Diplomarbeit, Universität Hannover (2000).
- [101] Sebastian Günther: Persönliche Mitteilung.
- [102] T. Ohta, O. Urakawa, and Q. Tran-Cong, *Macromolecules* **31** (1998) 6845.
- [103] Q. Tran-Cong, K. Kataoka, and O. Urakawa, *Phys. Rev. E* **57** (1998) R1243.
- [104] M. Hildebrand and A. S. Mikhailov, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 19089.
- [105] M. Hildebrand, A. S. Mikhailov, and G. Ertl, *Phys. Rev. E* **58** (1998) 5483.



# Veröffentlichungen

- A. Schaak, S. Günther, F. Esch, E. Schütz, M. Hinz, M. Marsi, M. Kiskinova, and R. Imbihl: *Elementally Resolved Imaging of Dynamic Surface Processes: Chemical Waves in the System Rh(110)/NO + H<sub>2</sub>*, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 1882-1885
- A. Makeev, M. Hinz, and R. Imbihl: *Modeling anisotropic chemical wave patterns in the NO+H<sub>2</sub> reaction on a Rh(110) surface*, J. Chem. Phys. Vol. 114, No. 20 (2001) 9083-9098
- H. Marbach, M. Hinz, S. Günther, L. Gregoratti, M. Kiskinova, and R. Imbihl: *Mass transport of alkali metal in reaction fronts on a catalytic metal surface*, Chem. Phys. Lett. **364** (2002) 207-212



# Lebenslauf

## Angaben zur Person

Name: Monika Hinz  
Geburtsdatum,-ort: 06.01.1969 in Celle  
Eltern: Heinz Hinz, Christel Hinz geb. Albrecht

## Studium

05/1999-dato Promotion am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Fachbereich Chemie, Universität Hannover  
10/1992-03/1999 Studium der Mathematik, Universität Hannover, Abschluss Diplom  
10/1988-09/1992 Studium der Chemie, Universität Hannover, Vordiplom

## Schule

1988 Abitur  
1981-1988 Humboldtschule, Hannover  
1979-1981 Orientierungsstufe Martensplatz, Hannover  
1975-1979 Grundschule Wettbergen, Hannover

## Tätigkeiten

05/1999-dato Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Fachbereich Chemie, Universität Hannover  
01/1994-06/1997 Wissenschaftliche Hilfskraft am Curt-Risch-Institut für Dynamik, Schall und Messtechnik, Fachbereich Bauwesen, Universität Hannover



# Danksagung

Zunächst gilt mein herzlicher Dank Herrn Prof. Dr. R. Imbuhl für die freundliche Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe und seine stetige Unterstützung bei der Anfertigung meiner Arbeit.

Frau Prof. Dr. K. Krischer danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Für die umfassende Einführung in die Geheimnisse der heterogenen Katalyse und der Handhabung von sgi-workstations möchte ich mich bei Herrn Dr. Andreas Schaak bedanken.

Herrn Dr. Alexei Makeev danke ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit am Modell für das System  $\text{Rh}(110)/\text{NO} + \text{H}_2$ .

Herrn Dr. habil. Sebastian Günther gilt mein besonderer Dank für zahlreiche interessante und erhellende Diskussionen und seinen unerschöpflichen physikalischen Enthusiasmus.

Herrn Dr. Hubertus Marbach danke ich für die Bereitstellung seiner experimentellen Ergebnisse zum System  $\text{Rh}(110)/\text{K}/\text{O}_2 + \text{H}_2$ .

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Dr. Bjoern Luerßen für sein stets offenes Ohr und seine ausgezeichneten Vorschläge bei Problemen jeder Art sowie seine außerordentlich kompetente Korrektur meines Manuskriptes.

Herrn Dr. habil. Yuri Suchorski möchte ich für seine stets optimistische Sichtweise der Dinge und für unzählige charmante Komplimente danken.

Frau Dr. Sybille Imbuhl gilt mein herzlicher Dank für viele aufbauende gemeinsame Teestunden, in denen wir über alles reden konnten (außer über Bifurkationen).

Von Herzen möchte ich Frau Carmen Gatzen für ihre unerschöpfliche Hilfsbereitschaft, für viele hilfreiche Anregungen und zahlreiche interessante Gespräche sowie für die detailgenaue Korrektur meines Manuskriptes danken.

Herrn Dd. Tobias Neubrand danke ich für das zügige Korrekturlesen meines Manuskriptes und für den immensen Spaß beim Hörsaal-Kino.

Herrn Dr. Axel Scheibe, Herrn Dr. Eckart Schütz, Herrn Dipl.-Chem. Rüdiger Hoyer, Frau Dr. Natalie Pavlenko, Herrn Dipl.-Chem. Panteleimon Panagiotou, Frau Dr. Christa Kuck-Meens, Herrn Dr. Dariusz Moszynski, Herrn Uwe Lins, Frau Alexandra Fenske, Herrn M.Sc. Ling Zhou, Herrn Dipl.-Phys. Daniel Albrecht, Herrn M.Sc. Yingfeng Zeng sowie allen anderen bereits genannten Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich herzlich für das stets fröhliche und freundschaftliche Arbeitsklima.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Von ganzem Herzen bedanken möchte ich mich schließlich bei meinen Eltern, die mich in allen meinen Bemühungen stets ermutigt und unterstützt haben.