

# Musterbildung in der heterogenen Katalyse auf Rhodiumoberflächen

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

von  
Dipl. Phys. Andreas Schaak  
geboren am 26.9.1968, in Düsseldorf

1999

Referent: Prof. Dr. R. Imbihl  
Korreferent: Priv. Doz. Dr. H. Weiss  
Tag der Promotion: 23.11.1999

# Kurzzusammenfassung

Bei der katalytischen  $O_2 + H_2$ - und  $NO + H_2$ -Reaktion an Rhodiumeinkristalloberflächen im Niederdruckbereich beobachtet man fern vom thermischen Gleichgewicht raumzeitliche Musterbildung in Form von einfachen Reaktionsfronten und komplexeren Strukturen wie rotierenden Spiralwellen. Diese chemischen Wellen entstehen durch Kopplung von Reaktion und Diffusion auf der Katalysatoroberfläche. Experimentell wird die Musterbildung mit einem Photo-Electron-Emission-Microscope (PEEM), einem Low-Energy-Electron-Microscope (LEEM) und einem Scanning-Photo-Electron-Microscope (SPEM) untersucht. Ziel der Arbeit ist es, bei den auf unterschiedlich orientierten Oberflächen beobachteten chemischen Wellen die zugrunde liegenden Mechanismen zu entschlüsseln und ein realistisches, mathematisches Modell zu erstellen. Zur Charakterisierung wird die Parameterabhängigkeit der Front/Pulsgeschwindigkeit und der Existenzbereich der Musterbildung vermessen. Im ersten Teil wird die isotrope Rh(111)- und die anisotrope Rh(533)-Oberfläche mit dem PEEM untersucht. Neue Phänomene, die hierbei beobachtet werden, sind die Entstehung von Bereichen stark erniedrigter Austrittsarbeit bei der Kollision von Fronten. Diese Bereiche werden einer unter der Oberfläche gebundenen "subsurface"-Sauerstoffspezies zugeordnet. Eine über  $100 \mu m$  weit reichende Wechselwirkung der Fronten wird mit der Diffusion eines *Spillover-Wasserstoffs* erklärt. Auf der isotropen Rh(111)-Oberfläche werden dreieckig geformte Reaktionsfronten bei der Titration eines dünnen Oxidfilms mit Wasserstoff beobachtet. Die Form der Fronten wird über elastische Verspannungen zwischen dem Oxidfilm und dem reduzierten Rh(111)-Metall erklärt.

Im zweiten Teil der Arbeit wird der Mechanismus der chemischen Wellen in der Reaktion  $NO + H_2/Rh(110)$  aufgeklärt und das daraus folgende mathematische Modell vorgestellt. Der wesentliche Schritt im Anregungsmechanismus ist die stark abstoßende Wechselwirkung zwischen adsorbiertem Stickstoff und Sauerstoff, die bei Rhodiumoberflächen unabhängig von der Orientierung vorliegt. Im experimentellen Teil werden mit dem chemisch auflösenden SPEM Konzentrationsprofile der Pulse erstellt und mit dem strukturell empfindlichen LEEM die Verteilung der geordneten Adsorbatphasen innerhalb der Pulse bestimmt. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

**Schlüsselwörter:** Musterbildung, heterogene Katalyse, PEEM, SPEM, LEEM



## Abstract

In the catalytic  $O_2 + H_2$ - and  $NO + H_2$ -reactions on rhodium single crystal surfaces spatial temporal pattern formation like reaction fronts or rotating spiral waves are observed far away from thermal equilibrium. These so-called chemical waves arise due to the coupling between the reaction and diffusion on the catalytic surface. Pattern formation is investigated using Photoelectron-Emission-Microscopy (PEEM), Low-Energy-Electron-Microscopy (LEEM) and Scanning-Photoelectron-Microscopy (SPEM). The aim of this work is to clarify the mechanism and to develop a realistic mathematical model for the chemical waves observed on differently orientated single crystal surfaces. For characterising the waves, the parameter dependence of the front/pulse velocity and the existence range of pattern formation are measured. In the first part the isotropic Rh(111) and the anisotropic Rh(533) surfaces are investigated with PEEM. During the collision of fronts the formation of an area with a reduced work function is observed. This can be explained by oxygen located underneath the surface plane, so-called subsurface oxygen. The long-range coupling between the waves which extends to about  $100 \mu\text{m}$  is related to a spillover hydrogen species. On the isotropic Rh(111) surface triangular shaped patterns are observed during the titration of a thin oxid film by hydrogen. The shape of the fronts can be explained by elastic stress between the oxid film and the reduced Rh(111) surface. In the second part the mechanism and a realistic mathematical model for chemical waves in the System  $NO + H_2/\text{Rh}(110)$  are introduced. The main part of the model is a strong repulsive interaction between adsorbed oxygen and adsorbed nitrogen, independent of the surface orientation. In the experimental part chemically resolved concentration profiles of the pulses are measured with SPEM. Using structure sensitive LEEM the distribution of the ordered adsorbate phases in the pulse is imaged.

**Keywords:** pattern formation, heterogeneous catalysis, PEEM, SPEM, LEEM



# Inhaltsverzeichnis

Liste der Abkürzungen	1
<b>1 Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2 Theoretische und experimentelle Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1 Einführung in die nichtlineare Dynamik . . . . .	9
2.2 Musterbildung in bistabilen und anregbaren Medien . . . . .	15
2.3 Kopplungsmechanismen bei Reaktions-Diffusions-Systemen auf Oberflächen . . . . .	20
2.4 Methoden zur orts aufgelösten Darstellung chemischer Reaktionen im Hochvakuum . . . . .	22
2.4.1 PEEM: Photo-Elektronen-Emissions-Mikroskop . . . . .	24
2.4.2 LEEM: Niederenergetisches-Elektronen-Mikroskop . . . . .	26
2.4.3 SPEM: Raster-Photoelektronen-Mikroskop . . . . .	30
2.5 UHV-Kammer . . . . .	33
2.6 Daten- und Bildverarbeitung . . . . .	34
2.7 Probenpräparation . . . . .	35
<b>I Musterbildung in den Reaktionen <math>O_2 + H_2</math> und <math>NO + H_2</math> auf Rh(111) und Rh(533)</b>	<b>37</b>
<b>3 Musterbildung der <math>O_2 + H_2</math>-Reaktion auf Rh(111) und Rh(533)</b>	<b>39</b>
3.1 Die Rh(111)- und Rh(533)-Oberfläche . . . . .	40
3.2 Wechselwirkung von $O_2$ und $H_2$ mit Rh(111) und Rh(533) . . . . .	41
3.2.1 Das System O/Rh(111): Eine Literaturübersicht . . . . .	41

3.2.2	Das System O/Rh(533): Ein Vergleich mit Rh(111) . . . . .	43
3.2.3	Das System H/Rh(111) . . . . .	52
3.3	Die bistabile O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> -Reaktion . . . . .	53
3.3.1	Inhibierung der Wasserstoffadsorption . . . . .	54
3.3.2	Reaktionsfronten . . . . .	58
<b>4</b>	<b>Musterbildung der NO + H<sub>2</sub>-Reaktion auf Rh(111) und Rh(533)</b>	<b>63</b>
4.1	Die Wechselwirkung von NO und N <sub>ad</sub> mit Rh(111) und Rh(533) . . . . .	63
4.1.1	Das System NO/Rh(111) . . . . .	63
4.1.2	Das System N/Rh(111) . . . . .	64
4.1.3	Die Systeme NO/Rh(533) und N/Rh(533) . . . . .	65
4.2	Die anregbare NO + H <sub>2</sub> -Reaktion . . . . .	67
4.3	Musterbildung in der NO + H <sub>2</sub> -Reaktion . . . . .	69
4.3.1	Musterbildung und Existenzbereich . . . . .	69
4.3.2	Frontkinematik . . . . .	80
4.3.3	Spiralen . . . . .	84
<b>5</b>	<b>Dreieckige Reaktionsfronten auf Rh(111)</b>	<b>87</b>
5.1	Titrationsexperimente . . . . .	87
5.2	Dreieckige Reaktionsfronten in der bistabilen O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> -Reaktion . . . . .	94
<b>6</b>	<b>Einfluß der Sauerstoffvorbehandlung auf die Musterbildung</b>	<b>97</b>
6.1	Bereiche mit stark erniedrigter Austrittsarbeit in der O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> -Reaktion auf Rh(111) . . . . .	97
6.2	Wechselwirkung von Sauerstoff und Wasserstoff mit den Bereichen stark erniedrigter Austrittsarbeit . . . . .	106
6.3	Einfluß der Bereiche erniedrigter Austrittsarbeit auf die Musterbil- dung in der NO + H <sub>2</sub> -Reaktion . . . . .	113
6.3.1	Dynamik der weißen Bereiche in Abhängigkeit von der Oxida- tionszeit . . . . .	113
6.3.2	Kalibrierung der PEEM-Intensität mit $\Delta\phi$ . . . . .	119
6.4	Diskussion . . . . .	123

<b>II</b>	<b>Musterbildung in der NO + H<sub>2</sub>-Reaktion auf Rh(110): Experiment und Theorie im Vergleich</b>	<b>127</b>
<b>7</b>	<b>Beiträge zur Musterbildung der Reaktion NO + H<sub>2</sub>/Rh(110) im PEEM</b>	<b>129</b>
7.1	Die Rh(110)-Oberfläche . . . . .	129
7.2	Die Wechselwirkung von O <sub>2</sub> , NO und H <sub>2</sub> mit Rh(110) . . . . .	130
7.2.1	Das System O/Rh(110) . . . . .	130
7.2.2	Das System H/Rh(110) . . . . .	131
7.2.3	Das System NO/Rh(110) und N/Rh(110) . . . . .	132
7.3	Untersuchungen zur Musterbildung der Reaktion NO + H <sub>2</sub> /Rh(110) .	134
7.3.1	Existenzbereich . . . . .	134
7.3.2	H/D-Isotopeneffekte . . . . .	137
<b>8</b>	<b>Abbildung chemischer Wellen im LEEM</b>	<b>147</b>
8.1	Selected-Area-LEED . . . . .	147
8.2	Musterbildung im LEEM: Dunkelfeldabbildung . . . . .	151
8.3	Musterbildung im LEEM: Hellfeldabbildung am Beispiel von Spiral- spitzen . . . . .	155
<b>9</b>	<b>Abbildung chemischer Wellen im SPEM</b>	<b>161</b>
9.1	Orts- und elementaufgelöste Abbildung der Reaktion NO+H <sub>2</sub> /Rh(110) . . . . .	161
9.2	Spektroskopische Untersuchungen der Pulse . . . . .	168
<b>10</b>	<b>Numerische Modellierung der Musterbildung in der NO + H<sub>2</sub>-Reaktion</b>	<b>171</b>
10.1	Reaktionsgleichungen . . . . .	171
10.2	Anregungsmechanismus . . . . .	172
10.3	Numerische Modellierung der Pulse am Beispiel der Reaktion NO + H <sub>2</sub> /Rh(110) . . . . .	177
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>183</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>187</b>



# Liste der Abkürzungen

AES	: Auger-Electron-Spectroscopy
CCD	: Charge-Coupled-Device
BFP	: Back-Focal-Plane
EMSI	: Ellipsomicroscopy-for-surface-imaging
FEM	: Field-Electron-Microscope
FIM	: Field-Ion-Microscope
FPI	: Focal-Plane-Image
IIP	: Intermediate-Image-Plane
LEED	: Low-Energy-Electron-Diffraction
LEEM	: Low-Energy-Electron-Microscope
MEM	: Mirror-Electron-Microscope
PEEM	: Photo-Electron-Emission-Microscope
QMS	: Qudrupol-Mass-Spectroscopy
RAM	: Reflection-Anisotropy-Microscope
SAEM	: Scanning-Auger-Electron-Microscope
SPELEEM	: Spectroscopic-Photo-Emission-LEEM
SPEM	: Scanning-Photo-Electron-Microscope
STM	: Scanning-Tunneling-Microscope
TDS	: Thermal-Desorption-Spectroscopy
UPS	: Ultra-Violett-Photoelectron-Spectroscopy
XPS	: X-Ray-Photoelectron-Spectroscopy



# 1 Einleitung

Die katalytische CO-Oxidation und NO-Reduktion repräsentieren zwei der drei grundlegenden Reaktionswege des 3-Wege-Autoabgaskatalysators [1]. Diese beiden Reaktionen sind seit Jahren ein Schwerpunkt der Forschung auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse. Die Entdeckung von Ratenoszillationen bei der CO-Oxidation an Platindrähten [2] führte zu einer Verbindung mit dem Gebiet der nichtlinearen Dynamik. Dieses liefert die theoretischen Grundlagen, um stationäres, oszillatorisches und chaotisches Verhalten der Systeme fern vom thermischen Gleichgewicht zu erklären. Dabei sind nichtlineare Probleme in der Chemie schon lange Zeit bekannt. Die wohl bekannteste Reaktion ist die Belousov-Zabotinskii-Reaktion, die 1950 von Belousov entdeckt und von Zabotinskii weiter untersucht wurde [3]. Hierbei treten neben oszillatorischem Verhalten auch raumzeitliche Muster auf, wenn die Lösung in eine Petrischale gegeben und nicht gerührt wird. Die beobachteten Muster entstehen durch die Kopplung von Reaktion und Diffusion. Es bilden sich sogenannte Reaktionsfronten aus.

Daß die spontane Bildung von Mustern bei diesen Bedingungen nicht dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik widerspricht, nachdem die Entropie in abgeschlossenen Systemen immer zunimmt, ist leicht einzusehen. Der lokalen Verminderung der Entropie durch Musterbildung steht eine Zunahme der Entropie in der Umgebung gegenüber. Es muß nur die Gesamtentropie mit der Zeit zunehmen, nicht aber die lokale Entropie. Um das System in diesem Zustand zu halten, ist ein ständiger Teilchen- und Energiefluß notwendig. Prigogine, der sich theoretisch mit den Prozessen der irreversiblen Thermodynamik befaßte, prägte hierfür den Begriff der dissipativen Struktur [4]. Typisch für solche Reaktions-Diffusions-Systeme ist die Ausbildung von Spiralen und Zielscheibenmustern. Interessant ist, daß solche Muster in sehr unterschiedlichen Bereichen der Natur beobachtet werden können, wie bei der Nervenreizleitung [5], der Aggregation des Schleimpilzes *Dictyostelium discoideum* [6] oder bei intrazellulären Calciumwellen [7]. Haken führte den Begriff der Synergetik ein [8]. Darunter versteht man ein fachübergreifendes Arbeitsgebiet, das sich mit der Erklärung dynamischer Prozesse durch allgemein gültige Prinzipien und deren formaler mathematischer Beschreibung beschäftigt.

Neben den dynamischen Mustern lassen sich unter bestimmten Bedingungen in Reaktions-Diffusions-Systemen auch stationäre Muster beobachten. Dies wurde 1952 zuerst von Turing in einer theoretischen Arbeit postuliert [9]. In der Biologie werden die Fellzeichnungen von Tieren mit dieser Turinginstabilität in Verbindung gebracht [10, 11]. In der Chlorit-Jodid-Malonsäure-Reaktion (CIMA) wurden 1990 zum ersten Mal Turing-Strukturen in der Chemie beobachtet [12].

Die im Jahre 1970 entdeckten Oszillationen in der CO-Oxidation an Platindrähten führten zu intensiven Bemühungen, dieses Verhalten zu erklären [2, 13, 14]. Die Arbeiten der Gruppe um Ertl am Fritz-Haber-Institut in Berlin beschäftigten sich eingehend mit der Untersuchung der Ratenoszillationen, die bei der CO-Oxidation auf Platin im Niederdruckbereich auftreten. Durch die Untersuchungen der Reaktionen auf wohldefinierten Einkristalloberflächen mit Hilfe der modernen UHV-Oberflächenanalytik wurden die mechanistischen Grundlagen der oszillierenden Reaktion geklärt [15, 16].

Die Entwicklung des Photoelektronen-Emission-Mikroskops (PEEM) führte dazu, daß neben den globalen Ratenoszillationen auch zeitlich und räumlich verteilte Musterbildungsprozesse in der CO-Oxidation im Hochvakuum untersucht werden konnten [17, 18]. Dabei wurden im Vergleich zu chemischen Reaktionen in der Flüssigphase auf Einkristallen neue Aspekte der Musterbildung beobachtet. So führt die Anisotropie der Oberfläche, die sich auch in der Diffusion widerspiegelt, zu elliptisch geformten Mustern. In der Flüssigphase können aufgrund der isotropen Diffusion nur kreisförmige Muster beobachtet werden. Bei Einkristallen kann die chemische Reaktion aufgrund der Massenbilanz zu geringen Änderungen der Eduktpartialdrücke in der Gasphase führen. Diese Variation der einzelnen Partialdrücke wirkt sich nun ohne merkliche zeitliche Verzögerung auf das Reaktionsgeschehen der ganzen Oberfläche aus. Man bezeichnet dies als eine globale Kopplung im Gegensatz zur Diffusion, die die Reaktion zwischen zwei Flächenelementen lokal koppelt. Im einfachsten Fall kann es aufgrund einer globalen Kopplung zu einer Synchronisation der Reaktion über die gesamte Oberfläche kommen [19].

Ein weiterer Vorteil der Musterbildung auf Einkristalloberflächen ist, daß im Gegensatz zu chemischen Reaktionen in der Flüssigphase hier oftmals nur wenige, einfache Reaktionschritte vorliegen. Viele der Elementarschritte, Adsorbatwechselwirkungen und Überstrukturen sind schon aus den Untersuchungen zu den grundlegenden Prozessen bei katalytischen Reaktionen auf Einkristallen bekannt. Bei der Musterbildung auf Einkristallen handelt es sich im Gegensatz zur Flüssigphase um strikt zwei-dimensionale Systeme. Die hier genannten Aspekte ermöglichten es, für die CO-Oxidation auf Platin ein realistisches, mathematisches Modell für die Musterbildung aufzustellen [20, 21].

Neben der CO-Oxidation ist die NO-Reduktion die zweite wichtige Reaktion im Autoabgaskatalysator. Als Katalysator wird hierfür meistens Rhodium verwendet, da es eine stärkere Tendenz als Platin zeigt, NO zu dissoziieren. Die Selektivität bei der  $N_2/NH_3$ -Produktion liegt stärker auf der Seite der  $N_2$ -Produktion. Auch diese Reaktion wurde sowohl in Hochdruckbereich als auch im Niederdruckbereich auf Einkristallen untersucht [22]. Oszillationen in der  $NO + H_2$ -Reaktion wurden 1992 zuerst auf Feldemitterspitzen mit einem Feld-Elektronen-Mikroskop beobachtet [23]. Die ersten Untersuchungen zur Musterbildung dieser Reaktion wurde mittels PEEM auf einer Rh(110)-Oberfläche vorgenommen [24]. Die Besonderheit der dabei gewählten Fläche ist, daß es eine Vielzahl von adsorbatinduzierten Rekonstruktionen mit Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff gibt. Diese führten dazu, daß neuartige Musterbildungen entdeckt wurden. In der bistabilen Reaktion  $O_2 + H_2 / Rh(110)$  wurde eine parameterabhängige Anisotropie der Reaktionsfronten beobachtet [25]. Die anregbare Reaktion  $NO + H_2 / Rh(110)$  zeigt in einem kleinen Parameterbereich rechteckig geformte Pulse [26]. Dieser Effekt konnte theoretisch über eine zustandsabhängige Anisotropie mit Hilfe eines Standard-Modells der Musterbildung erklärt werden [27]. Bei der zustandsabhängigen Anisotropie existieren in Abhängigkeit von der Adsorbatbedeckung innerhalb eines Pulses verschiedene adsorbatinduzierte Überstrukturen mit unterschiedlicher Diffusionsanisotropie.

Von Mertens wurde für die Musterbildung im System  $NO + H_2 / Rh(110)$  ein Anregungszyklus vorgeschlagen, der auf den unterschiedlichen chemischen Reaktivitäten der einzelnen Überstrukturen basiert [28]. Im folgenden zeigte es sich, daß auch auf

Rh(111) und Rh(533) Ratenoszillationen und Musterbildung in der NO-Reduktion auftreten [29, 30, 31]. Hierbei ist interessant, daß bei der Musterbildung auf der strukturell stabilen Rh(111)-Oberfläche die Pulse, von der Anisotropie abgesehen, im PEEM die gleiche Form haben wie auf Rh(110). Unter den Reaktionsbedingungen, bei denen eine Musterbildung im PEEM beobachtet wird, treten auf Rh(111) keine adsorbatinduzierten Rekonstruktionen auf. Dies legt nahe, daß es einen gemeinsamen Anregungsmechanismus für beide Oberflächen gibt, der nicht an Rekonstruktionen gebunden ist.

Ziel dieser Arbeit soll es sein, diesen Mechanismus aufzustellen. Neue Methoden zur Darstellung chemischer Wellen werden benutzt, um erstmals Informationen über chemische und strukturelle Zusammensetzung der Pulse unter Reaktionsbedingungen zu erhalten. Die Adsorbatverteilung im Puls wird mittels des Scanning-Photoelectron-Microscope (SPEM) am Synchrotron Elettra in Triest bestimmt werden. Die Reaktion auf Rh(110) mit ihren vielen Rekonstruktionen ist ein ideales System für die Untersuchung mit einem Mikroskop, dessen Prinzip auf der Beugung langsamer Elektronen beruht. Mit dem Low-Energy-Electron-Microscope (LEEM) ist es möglich die Verteilung der geordneten Überstrukturen im Puls zu bestimmen. Des weiteren können die Muster durch die Beugungsreflexe der einzelnen Überstrukturen dargestellt werden. Mit der Kenntnis der Adsorbatverteilung und der einzelnen Überstrukturen innerhalb des Pulses ist es möglich, die einzelnen Bereiche im Puls einem allgemeinen Aktivator-Inhibitor-Schema zu zuordnen. Auf diesen Erkenntnissen aufbauend wird ein Reaktionsmechanismus aufgestellt, dessen zentraler Schritt nicht auf den Überstrukturen beruht sondern auf Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen. Hieraus wird ein realistisches mathematisches Modell für die Musterbildung in der Reaktion  $\text{NO} + \text{H}_2 / \text{Rh}(110)$  abgeleitet. Neben der Aufklärung des Mechanismus soll die Musterbildung auf Rh(110) charakterisiert werden. Dies beinhaltet die Abhängigkeit der Pulsgeschwindigkeit von der Temperatur, die Bestimmung des Existenzbereichs der Musterbildung und den Einfluß eines Isotopeneffekts beim Austausch von Wasserstoff durch Deuterium.

Der erste Teil der Arbeit befaßt sich mit der bisher noch nicht untersuchten Musterbildung auf Rh(111). Das Verhalten der bistabilen  $\text{O}_2 + \text{H}_2$ - und der anregbaren

NO+H<sub>2</sub>-Reaktion werden untersucht und charakterisiert. Zusätzlich wird noch der Einfluß atomarer Stufen auf diese Reaktionen bestimmt. Hierfür wird eine Rh(533)-Oberfläche verwendet, die aus (100)-Stufen und (111)-Terassen besteht. Bei der Musterbildung auf Rh(111) wird dabei ein besonderes Augenmerk auf die Wechselwirkung von Sauerstoff mit Rhodium gelegt. Neben chemisorbiertem Sauerstoff kann Rh(111) auch im Volumen Sauerstoff einbinden [32]. Diese Tendenz ist deutlich stärker ausgeprägt als bei Rh(110). Dies zeigt sich daran, daß Rh(111) schon im Hochvakuum eine dünne Oxidschicht ausbilden kann. Während von diesem Oxid bekannt ist, daß es katalytisch nicht aktiv ist [33], sind die Eigenschaften des im Volumen gelösten Sauerstoffs auf die NO-Reduktion bis jetzt noch nicht untersucht worden. Dies liegt hauptsächlich daran, daß es mit den Standard-UHV-Analytikmethoden nur begrenzt möglich ist, zwischen adsorbiertem und im Volumen gelöstem Sauerstoff zu unterscheiden. Als indirekte Sonde für die Wechselwirkung wird hier die Musterbildung verwendet. Als nichtlineares System können schon geringe Änderungen der Reaktivität durch den zusätzlich gelösten Sauerstoff einen deutlich meßbaren Einfluß auf die Dynamik des Systems haben. Dabei stellt sich heraus, daß die beobachteten Vorgänge stark von den Präparationsbedingungen bzw. von der Sauerstoffvorbehandlung abhängig sind.



# 2 Theoretische und experimentelle Grundlagen

Die im folgenden gemachte Einführung in die nichtlineare Dynamik und der Musterbildung bistabiler und anregbarer Medien zeigt einen kurzen Überblick aus den Referenzen [34-38]. Für einen tiefergehenden Exkurs wird auf diese Monographien und die darin angegebenen weiterführenden Literaturstellen verwiesen.

## 2.1 Einführung in die nichtlineare Dynamik

In der Chemie werden Reaktionen durch Ratengleichungen der Form

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = \mathbf{f}(\mathbf{c}, \boldsymbol{\mu})$$

beschrieben. Dabei ist  $\mathbf{c}$  der Vektor der Konzentration, der an der Reaktion beteiligten Species,  $\boldsymbol{\mu}$  der Vektor für die verschiedenen veränderlichen Parameter wie z.B. Temperatur oder Druck und  $\mathbf{f}$  der Vektor, der den funktionalen Zusammenhang beschreibt. Dabei handelt es sich im allgemeinen um nichtlineare Funktionen. Der durch die chemischen Komponenten  $c_i$  aufgespannte Vektorraum wird als Phasenraum bezeichnet. Gemäß der Ratengleichung ändert sich die Konzentration  $\mathbf{c}$  mit der Zeit  $t$ . Die Bahnkurve  $\mathbf{c}(t)$  im Phasenraum heißt Trajektorie. Bei Differentialgleichungen erster Ordnung sind die Lösungen eindeutig. Trajektorien zu verschiedenen Anfangsbedingungen  $\mathbf{c}_0$  dürfen sich daher zu keinem Zeitpunkt schneiden, außer in singulären Punkten  $\mathbf{c}_s$ , bei denen die Zeitableitung verschwindet.

Systeme, deren Gesamtenergie erhalten bleibt, bezeichnet man als konservativ. Der Satz von Liouville besagt für diesen Fall, daß das Phasenraumvolumen, welches verschiedene Trajektorien zu einem bestimmten Zeitpunkt einschließen, erhalten bleibt. In der Chemie ist bei vielen Reaktionen die Energie keine Erhaltungsgröße. So ist beim kontinuierlichen Durchflußreaktor, der durch einen konstanten Zufluß der Edukte und Abfluß der Produkte als thermodynamisch offenes System weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt betrieben wird, ein ständiger Energie- und Teilchenfluß vorhanden. Bei solchen dissipativen Systemen ist das eingeschlos-

sene Phasenraumvolumen keine Erhaltungsgröße, und die Trajektorien nähern sich für  $t \rightarrow \infty$  einer Menge von Punkten oder einer geschlossenen Bahnkurve an, die Attraktor oder Grenzzyklus genannt wird. Die einfachste Grenzmenge sind Fixpunkte. Das sind stationäre oder singuläre Punkte, für die gilt:

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = 0.$$

Ein wichtiges Kriterium bei Fixpunkten ist deren Stabilität. Um eine Aussage darüber treffen zu können, linearisiert man die Differentialgleichung um den singulären Punkt  $\mathbf{c}_s$  und betrachtet das Verhalten gegenüber einer kleinen Störung  $\tilde{\mathbf{c}}$ . Für die zeitliche Entwicklung von  $\tilde{\mathbf{c}}$  gilt in linearer Näherung:

$$\frac{\partial \tilde{\mathbf{c}}}{\partial t} = \mathbf{J}(\mathbf{c}_s) \tilde{\mathbf{c}}$$

mit der Jakobi-Matrix:  $\mathbf{J}_{ij}(\mathbf{c}_s) = \left. \frac{\partial f_i}{\partial c_j} \right|_{\mathbf{c}_s}$

Jede Lösung  $\mathbf{c}(t)$  in der Nähe eines singulären Punktes läßt sich als eine Linearkombination der Eigenvektoren  $\mathbf{y}_i$  multipliziert mit einem exponentiellen Faktor des Eigenwertes  $\lambda_i$  der Jakobi-Matrix darstellen.

$$\mathbf{c}(t) = \sum_{i=1}^n C_i \exp(\lambda_i t) \mathbf{y}_i$$

$n$  : Dimension des Phasenraums

$\lambda_i$  : Eigenwert der Jakobi Matrix

$\mathbf{y}_i$  : Eigenvektor der Jakobi Matrix

$C_i$  : Integrationskonstante

Eine Störung verschwindet, wenn alle Realteile der Jakobimatrix negativ sind. Der Fixpunkt ist stabil. Ist der Imaginärteil eines Eigenwertes von Null verschieden, oszilliert die Lösung. In Abbildung 2.1 sind alle möglichen Fixpunkte für den zweidimensionalen Fall dargestellt.

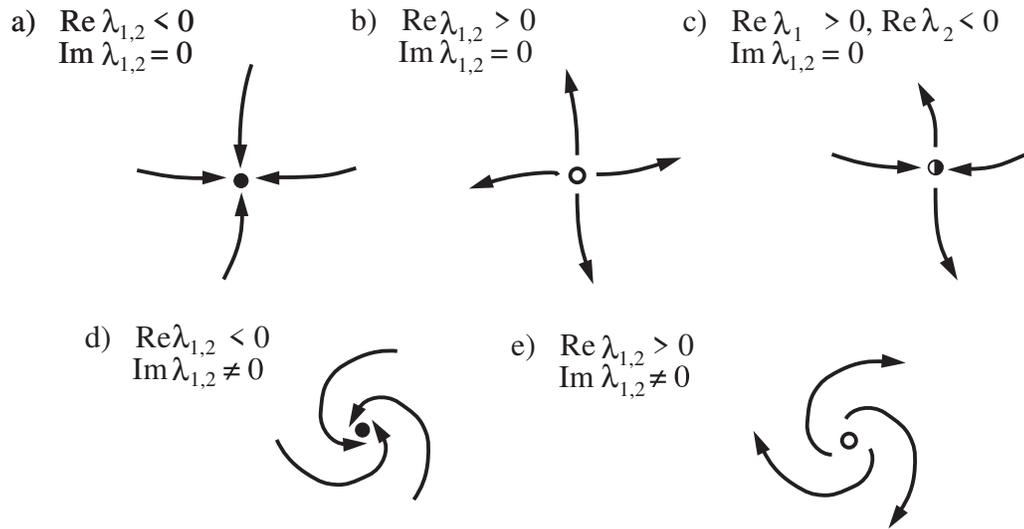


Abbildung 2.1: Dargestellt sind die im zweidimensionalen möglichen Fixpunkte, sowie die zugehörigen Real- und Imaginärteile der Eigenwerte  $\lambda_{1,2}$  der Jakobi-Matrix: a) stabiler Knoten b) instabiler Knoten c) Sattelpunkt d) stabiler Fokus e) instabiler Fokus

Als Bifurkation bezeichnet man die Änderung des Grenzzyklus aufgrund der Variation eines Parameters  $\mu_i$ , der somit ein Bifurkationsparameter ist. Eine der einfachsten Bifurkationen ist die Sattel-Knoten-Bifurkation (sn: saddle node bifurcation). Wie in Abbildung 2.2 dargestellt, verschmilzt hier ein stabiler Knoten mit einem Sattelpunkt bei einem kritischen Wert  $\mu_c$ .

Neben der Kenntnis über die einzelnen Bifurkationen gibt es noch weitere wichtige Begriffe für die Charakterisierung nichtlinearer Systeme, die sich am einfachsten an einem Zwei-Variablen-Modell der Form

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(u, v) \quad \frac{\partial v}{\partial t} = g(u, v)$$

darstellen lassen. Dabei sei  $g(u, v)$  linear bezüglich  $v$  und  $f(u, v)$  ein Polynom dritter Ordnung in  $u$ . Um die Dynamik des Systems zu verstehen, werden die Nulllinien

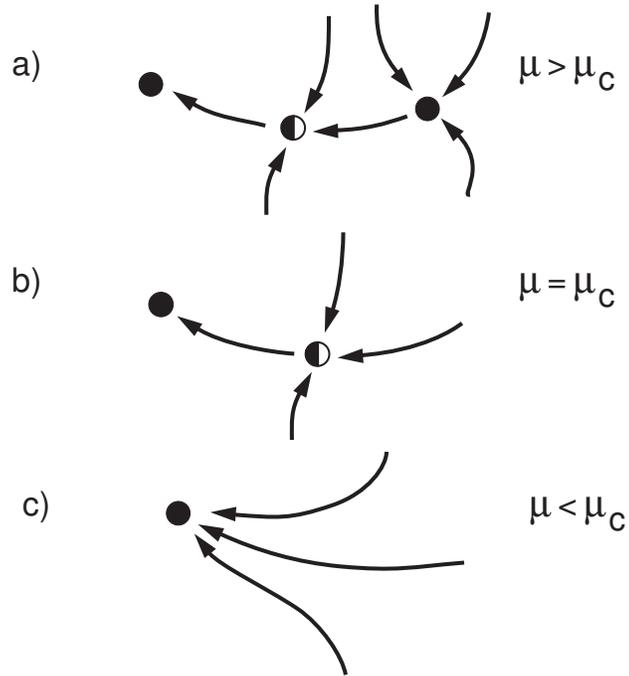


Abbildung 2.2: Dargestellt ist eine Sattel-Knotenbifurkation, bei der ab einem kritischen Wert  $\mu_c$  ein stabiler Knoten mit einem Sattelpunkt verschmilzt.

des Systems betrachtet. Das sind Punkte, für die gilt

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial v}{\partial t} = 0.$$

Damit ist ein Schnittpunkt zweier Nullklinen ein Fixpunkt. In Abbildung 2.3 sind vier verschiedene Szenarien angegeben, die abhängig von der Lage der Nullklinen unterschiedliches Verhalten zeigen. Ein monostabiles System, welches aus einem stabilen Fixpunkt besteht, ist in Abbildung 2.3.a dargestellt. Die Vorzeichen von  $g$  und  $f$  unterscheiden sich links und rechts neben den Nullklinen. Aus den Differentialgleichungen folgt für die Bereiche mit  $f < 0$ , daß der Wert der Variablen  $u$  dort abnimmt. Lenkt man das System nun aus dem Fixpunkt aus, indem  $u$  vergrößert wird, so gelangt es aufgrund des negativen Vorzeichens von  $f$  in diesem Bereich zurück zum Fixpunkt. Die analoge Überlegung gilt auch für  $v$ .

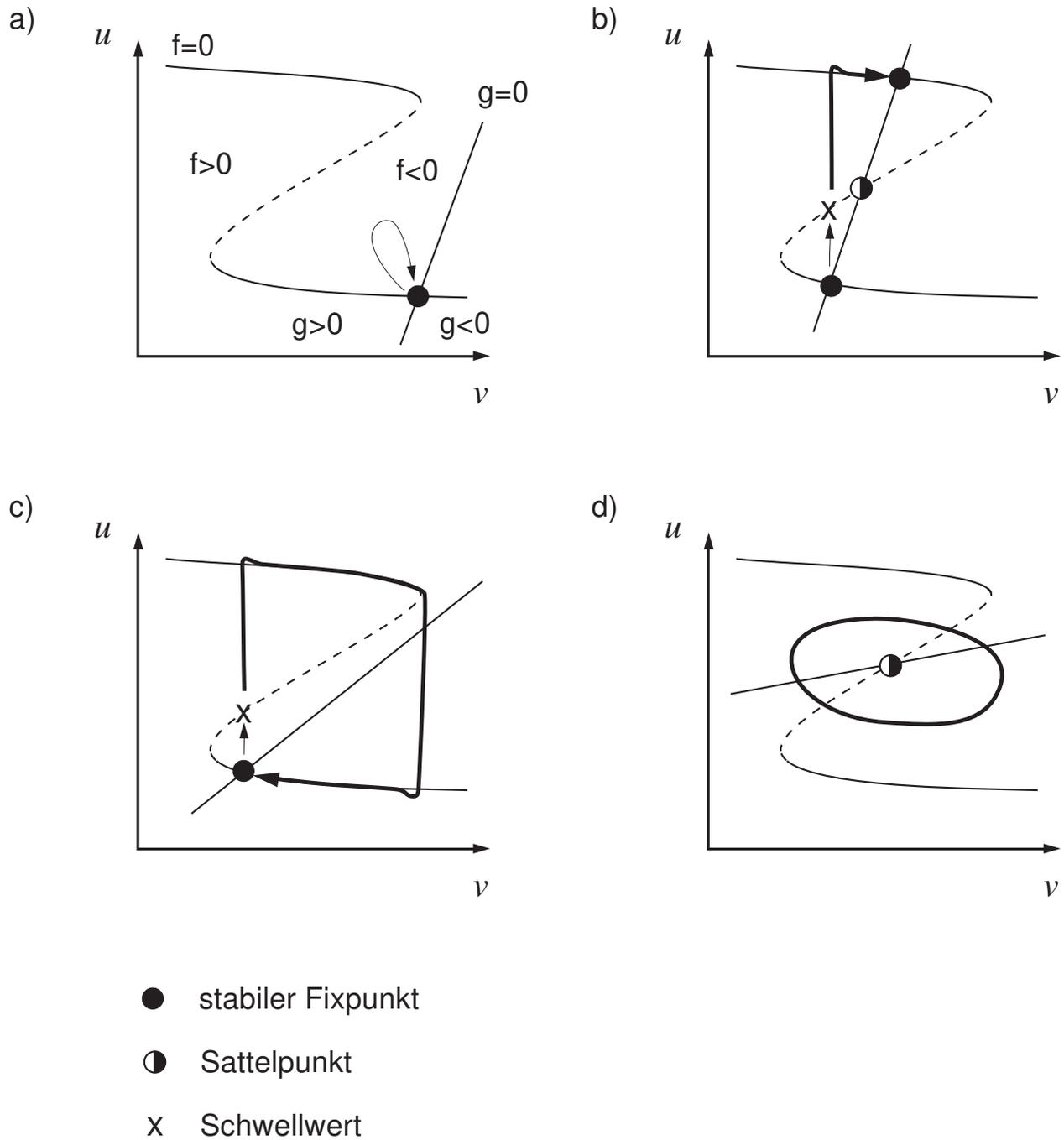


Abbildung 2.3: Am Nulllinienbild eines Zwei-Variablen-Modells lassen sich die wesentlichen Eigenschaften eines Aktivator-Inhibitor-Modells erklären. a) stationäres, b) bistabiles, c) anregbares und d) oszillatorisches Medium

Dieses Verhalten ändert sich, wenn die  $g$ -Nullkline nach links verschoben wird. Es gibt drei Schnittpunkte, die einem Sattelpunkt und zwei stabilen Fixpunkten entsprechen. Eine kleine Auslenkung des Systems weg vom stabilen Fixpunkt wird nach den vorher gemachten Überlegungen rückgängig gemacht. Erhöht man nun die Störung in  $u$  über einen gewissen Schwellwert, der auf dem instabilen Zweig der  $f$ -Nullklinen liegt, entfernt sich das System aufgrund des nun positiven Vorzeichens von  $f$  vom Fixpunkt, bis es auf den oberen Ast der Nullkline trifft, von wo an  $u$  nicht weiter anwächst. Entlang diese Zweiges bewegt es sich auf den zweiten stabilen Fixpunkt zu. Ein System, das nach der Anregung über einen Schwellwert hinaus zwischen zwei stabilen Zuständen wechseln kann, heißt bistabil. Wie in Abbildung 2.3.c dargestellt, gibt es Systeme mit nur einem stabilen Fixpunkt. Eine Störung über den kritischen Schwellwert hinaus, führt im Phasenraum zunächst zu einer Bewegung weg vom Fixpunkt. Nach einiger Zeit gelangt das System wieder zum Anfangszustand zurück. Dieses Verhalten wird als anregbar bezeichnet. Die Zeit, die das System benötigt, um nach einer Anregung wieder zum Fixpunkt zurückzukehren, wird Refraktärzeit genannt. In diesem Zeitraum kann es nicht mehr durch weitere Störung angeregt werden. Der vierte Fall beschreibt ein System mit nur einem instabilen Fixpunkt, um den es Oszillationen ausführt. Im Gegensatz zum anregbaren Fall ist keine Störung über einen Schwellwert nötig, um die Oszillationen zu starten.

## 2.2 Musterbildung in bistabilen und anregbaren Medien

Bei chemischen Reaktionen, die weit vom thermischen Gleichgewicht gehalten werden, kann es durch die Kopplung von Reaktion und Diffusion nicht nur zu einer homogenen Verteilung aller beteiligten Komponenten kommen, sondern unter bestimmten Bedingungen entstehen Reaktionsfronten. Für die Beschreibung solcher Systeme werden partielle Differentialgleichungen 1. Ordnung verwendet:

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = \mathbf{f}(\mathbf{c}, \boldsymbol{\mu}) + \Delta \mathbf{c}$$

Für die Ausbildung einer Reaktionsfront in bistabilen und anregbaren Medien ist ein autokatalytischer Reaktionsschritt nötig. Darunter versteht man einen Prozeß, bei dem sich die Komponente A bei der Reaktion selbst vermehrt, wie dies im Reaktionsschema einer autokatalytischen Reaktion erster Ordnung dargestellt ist.



Experimentell wurden Reaktionsfronten zuerst 1906 von Luther [39] beobachtet, der eine empirische Formel für die Frontgeschwindigkeit angab, die später theoretisch abgeleitet wurde [40].

$$v \propto \sqrt{kD}$$

$k$  : Reaktionskonstante der autokatalytischen Reaktion

$D$  : Diffusionskonstante der diffundierenden Komponente.

Aufgrund der diffusiven Kopplung ist die Frontgeschwindigkeit von der lokalen Krümmung abhängig. Dieser Zusammenhang wird durch die Eikonal-Gleichung beschrieben, die die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der gekrümmten Front  $c_f(R)$  mit der Diffusionskonstante  $D$ , dem lokalen Krümmungsradius  $R$  und der Frontgeschwindigkeit  $c_0$  einer planaren Front wiedergibt. Diese lautet für den zweidimen-

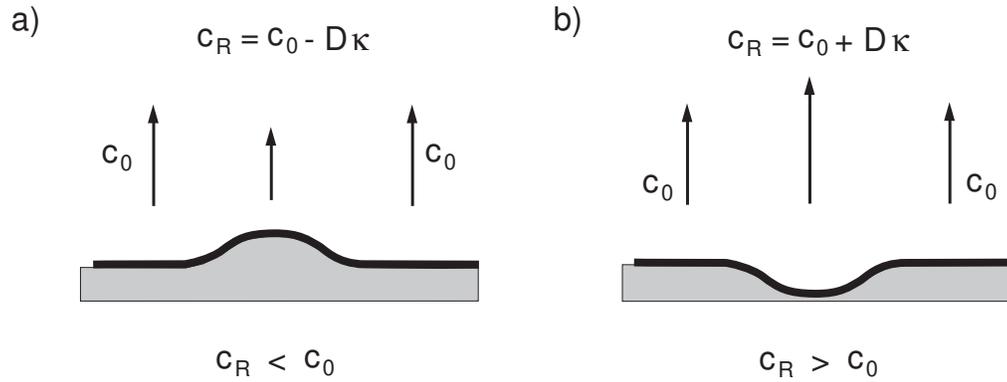


Abbildung 2.4: Dargestellt sind die Isokonzentrationslinien einer Reaktionsfront. Nach der Eikonal-Gleichung führt eine konvex geformte Störung des Frontverlaufs (a) zu einer lokalen Verringerung der Geschwindigkeit, welche bei einer ebenen Front wieder verschwindet. Analoges gilt für eine konkav geformte Störung (b).

sionalen Fall:

$$c_f = c_0 \pm D \kappa, \quad \text{mit } \kappa = \frac{1}{R}.$$

Das Vorzeichen ist positiv bei einer konkaven und negativ bei einer konvexen Krümmung. Dies ist ein stabilisierendes Verhalten, welches das Anwachsen einer kleinen Störung im Frontverlauf verhindert, wie es in Abbildung 2.4 dargestellt ist. Aus der Bedingung  $c_f(R_c) = 0$  läßt sich der Radius der kritische Keimgröße  $R_c = D/c_0$  bestimmen, die ein Keim haben muß, um eine Front auszusenden.

Ausgehend von einer lokalen Störung über den kritischen Schwellwert hinaus, überführt bei **bistabilen Medien** eine Reaktionsfront das System von einem stabilen Zustand vor der Front in den zweiten stabilen Zustand hinter der Front. Diese Front wird auch als Trigerwelle bezeichnet. Sie hat eine konstante Geschwindigkeit und ein stationäres Frontprofil im mitbewegtem System. Der zuerst bestehende Zustand ist metastabil. Unter gleichen Bedingungen ist daher bei Ein-Variablen-Systemen der Übergang zurück zum anfänglichen Zustand nicht möglich. Bei Systemen, die aus mehreren Komponenten bestehen, können unter gleichen Bedingungen beide stabile Zustände durch Fronten ineinander überführt werden. Dies bezeichnet man als ein doppelt metastabiles Medium. Durch Variation eines Bifurkationparameters

kann die Frontgeschwindigkeit verändert werden. Charakteristisch für bistabile Medien ist der Äquistabilitätspunkt, bei dem die Frontgeschwindigkeit verschwindet. Durch eine weitere Variation kann die Ausbreitungsrichtung der Front umgekehrt werden.

Auch bei **anregbaren Medien** breitet sich eine Triggerwelle mit konstanter Geschwindigkeit aus. Da es hier aber nur einen stabilen Fixpunkt gibt, kehrt das System nach einem Anregungszyklus in den Anfangszustand zurück. Es bildet sich ein Puls oder eine sogenannte chemische Welle aus. Die Wellengeschwindigkeit ist konstant und das Frontprofil im mitbewegten System stationär. Für die Beschreibung der wichtigsten Eigenschaften anregbarer Medien reicht schon ein einfaches Zwei-Variablen-Modell aus. Als Beispiel wird hier das FitzHugh-Nagumo-Modell [41], als ein Standardmodell der Musterbildung vorgestellt, das in Abhängigkeit der Parameter  $a$  und  $b$  sowohl anregbares, bistabiles und oszillatorisches Verhalten zeigen kann. Im folgenden wird nur auf den anregbaren Fall eingegangen.

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial t} &= -\frac{u^3}{3} + u - v + \Delta u \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= \epsilon(u + b - av)\end{aligned}$$

Die autokatalytische Variable  $u$  wird als Aktivator bezeichnet und die Variable  $v$  als Inhibitor, da sie das Anwachsen des Aktivators kontrolliert. Die Konstante  $\epsilon \ll 1$  trennt die beiden Zeitskalen. Die Produktionsrate des Inhibitors ist damit sehr viel kleiner als die des Aktivators. Zum besseren Verständnis der Pulsausbreitung sind in Abbildung 2.5 das Nulllinienbild und die daraus resultierende Pulslösung dargestellt. Wird die Konzentration des Aktivators über den kritischen Schwellwert erhöht, so wächst er autokatalytisch an, und durch die diffusive Kopplung startet eine Triggerwelle. Hinter der Welle entsteht nach einiger Zeit eine erhöhte Konzentration des Inhibitors  $v$ , der die Vermehrung des Aktivators verhindert und dann langsam wieder abklingt. Zum Schluß ist wieder der Anfangszustand hergestellt. Der Bereich erhöhter Inhibitorkonzentration wird als Refraktärzone bezeichnet. Eine erneute Anregung des Aktivators kann hier nicht mehr erfolgen. Der nichtlineare Charakter chemischer Wellen führt zu einer Wechselwirkung zwischen den Pulsen. Es

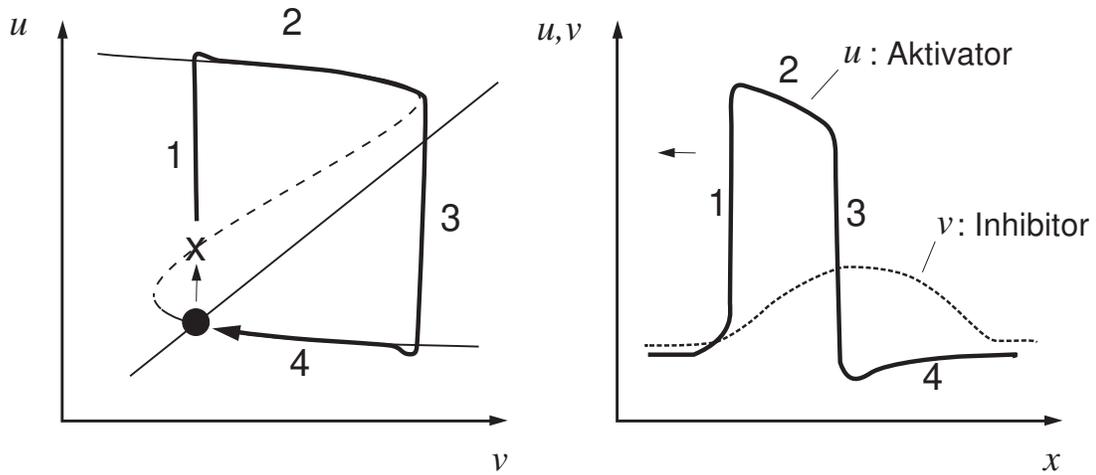
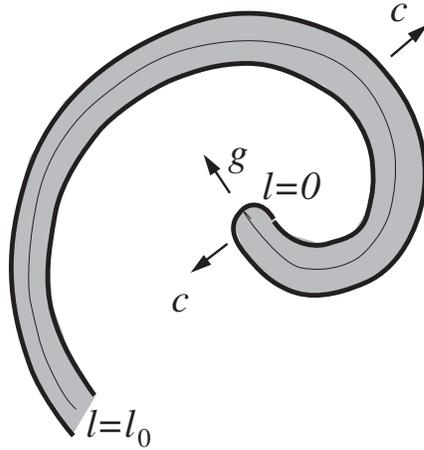


Abbildung 2.5: Ein für das FitzHugh-Nagumo-Modell typisches Nullklinenbild und die daraus resultierende Pulslösung. Die Zahlen geben an, welcher Bereich im Puls der Bewegung des Systems im Phasenraum entspricht. Aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen ist die Dynamik des Inhibitors  $u$  (Schritt 2 und 4) sehr viel langsamer als die des Aktivators.

gibt kein Superpositionsprinzip. So löschen sich zwei Wellenzüge gegenseitig bei der Kollision aus. Eine Ausnahme bildet hier das solitonenartige Verhalten von Pulsen bei der CO-Oxidation auf Pt(110) [42]. Bei periodischen Wellenzügen gibt es eine Dispersionsrelation, die die Abhängigkeit der Frontgeschwindigkeit von der Wellenlänge angibt. Sie ist im allgemeinen eine monoton fallende Funktion. Für große Wellenlängen gibt es keine Wechselwirkung. Ab einer kritischen Länge vermindert sich die Geschwindigkeit, da die Pulse mit dem Refraktärteil der vor ihr laufenden Welle wechselwirken.

Offene Pulsenden können entstehen, wenn eine Front an einem Defekt aufbricht. Da die Inhibitorkonzentration nur in dem Gebiet direkt hinter der Front vorhanden ist, kann der Aktivator zur Seite diffundieren. Die Front bewegt sich mit einer tangentialen Geschwindigkeitskomponente  $g_0$ . In Abhängigkeit von der Erregbarkeit des



$$c_f = c_0 \pm D \kappa$$

$$g = \gamma(\kappa_{kr} - \kappa_0)$$

mit  $\kappa_0 = \lim_{l \rightarrow 0} \kappa(l)$

Abbildung 2.6: Das Einspiralen eines offenen Pulsendes kann allein durch die Krümmungsabhängigkeit der Normalgeschwindigkeit  $c$  und der Tangentialgeschwindigkeit  $g$  beschrieben werden.

Mediums kann  $g_0$  größer oder kleiner als null sein. Die Front schrumpft zusammen wenn  $g_0$  negativ ist. Für positive  $g_0$  und stark anregbare Systeme kann die Front um den eigenen Refraktärteil laufen und eine für Reaktions-Diffusions-Systeme typische Spiralwelle ausbilden. Bei schwach anregbaren Systemen bilden sich keine Spiralen sondern nur am Ende gekrümmte Pulse aus [43]. Für die kinematische Beschreibung von endlich ausgedehnten Pulsen im zweidimensionalen Fall wird die Front durch eine Bahnkurve  $\kappa = \kappa(l)$  beschrieben. Sie gibt die Krümmung der Kurve in Abhängigkeit der Länge  $l$  an. Das Pulsende liegt dabei an der Stelle  $l = 0$ . Aus der Krümmungsabhängigkeit der Frontgeschwindigkeit wird der zeitliche Verlauf der Kurve  $\kappa = \kappa(l, t)$  bestimmt. Die Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Front wird durch die Eikonal-Gleichung beschrieben und für die tangentialen Frontgeschwindigkeit  $g$  des Pulsendes wird eine Abhängigkeit von der Krümmung des Kurvenendes angesetzt.

Diese Beschreibung gilt nur für den Bereich der Wellenausbreitung, in dem eine Wechselwirkung der Fronten vernachlässigt werden kann. Der Faktor  $\gamma$  berücksichtigt die Krümmungsabhängigkeit der tangentialen Frontgeschwindigkeit. Für Krümmungen  $\kappa = \kappa_{kr}$  verschwindet die Tangentialgeschwindigkeit. Die Spitze einer Spiralwelle rotiert dann um den sogenannten Kern, und die Krümmung der Kurve

entspricht dort  $\kappa_{kr}$ . Mit den hier beschriebenen mathematischen Modellen kann die Dynamik chemischer Wellen anschaulich erklärt werden. Realistische Systeme sind oft so komplex, daß nur eine numerische Lösung möglich ist.

Neben den hier beschriebenen Wellenfronten gibt es noch sogenannte **Phasenwellen**. Sie entstehen dadurch, daß räumliche Startparameter eines Systems variieren. Es besteht keine Kopplung über einen Masse- oder Wärmetransport. Die einzelnen chemischen Oszillatoren haben nur eine konstante Phasenbeziehung zueinander. Die Geschwindigkeit einer solchen Welle ist unabhängig von den systemspezifischen Konstanten wie der Diffusion und der Reaktionsgeschwindigkeit. Es gibt auch keine Krümmungsabhängigkeit der Frontgeschwindigkeit.

## 2.3 Kopplungsmechanismen bei Reaktions-Diffusions-Systemen auf Oberflächen

Für die untersuchten musterbildenden Systeme ist die Kopplung benachbarter Oberflächenelemente mit der lokalen Bedeckung  $\Theta(x)$  durch die Diffusion gegeben. Der Diffusionskoeffizient  $D^*$  für die zufällige Bewegung eines einzelnen Teilchens ist definiert durch den Mittelwert  $\langle r^2 \rangle$  des Ortsvektors  $\mathbf{r}$  nach dem Zeitraum  $t$ :

$$D^* = \frac{\langle r^2 \rangle}{4t}.$$

Die Diffusion eines Adteilchens auf wohldefinierten Oberflächen läßt sich durch thermisch aktivierte Sprünge mit der Länge der Gitterkonstanten  $a$  beschreiben. Mit  $\tau_{\text{diff}}$  als mittlere Zeit für einen Platzwechsel folgt:

$$D^* = \frac{a^2}{4\tau_{\text{diff}}}.$$

Bei der Beschreibung der Prozesse auf Oberflächen durch ortsabhängige Bedeckungen  $\Theta(x)$  führt die Diffusion zu einem Teilchenstrom  $J$ .

$$J = D\nabla\Theta$$

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

$$\nabla \cdot D\nabla\Theta = -\frac{\partial\Theta}{\partial t}.$$

Der Diffusionskoeffizient  $D$  beschreibt das Verhalten der Teilchen in einer Kontinuumsnäherung und ist im wechselwirkungsfreien Fall über die Darken Beziehung [44] mit dem Koeffizienten  $D^*$  der Einzelteilchenbewegung verknüpft.

$$D^* = D(1 - \Theta)$$

Neben der Diffusion gibt es noch zwei weitere Kopplungsmechanismen. Das ist zum einen die Wärmeleitung der lokal frei werdenden Reaktionswärme, zum anderen eine sogenannte globale Kopplung über die Gasphase. Unter der globalen Kopplung wird im allgemeinen verstanden, daß ein lokaler Prozeß ohne merkliche Zeitverzögerung über die gesamte Reaktionsfläche koppelt. Bei den hier betrachteten chemischen Wellen auf Einkristallen kann eine globale Kopplung über die Gasphase entstehen. Die lokale Reaktion auf der Oberfläche verändert die Konzentration der Edukte bzw. Produkte in der Gasphase. Die Reaktion auf der gesamten Oberfläche koppelt ohne Zeitverzögerung über die leichte Variation der Partialdrücke an die lokale Reaktion. Bei der CO-Oxidation auf Platin kann dies zu einer globalen Synchronisation der Musterbildung führen [19]. Des weiteren wurde in theoretischen Modellierungen, die sich mit dem generellen Einfluß der globalen Kopplungen auf Reaktion-Diffusionssystemen befassen, abgeleitet, daß durch eine solche Kopplung turbulentes Verhalten unterdrückt werden kann [45].

## 2.4 Methoden zur orts aufgelösten Darstellung chemischer Reaktionen im Hochvakuum

Bei der Untersuchung katalytischer Reaktionen auf Einkristalloberflächen im Hochvakuum (HV) mit  $p < 10^{-3}$  mbar können die modernen Techniken der Oberflächenanalytik benutzt werden. Die Messungen werden in Standard-Ultrahochvakuum (UHV)-Apparaturen durchgeführt, die als gradientenfreie Durchflußreaktoren arbeiten. Bei einem konstantem Gasfluß ist die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen zwischen zwei Stößen größer als der Kammerdurchmesser. Daher entstehen keine Druckgradienten. Dabei ist die Umsatzrate so gering, daß die Reaktionen als isotherm betrachtet werden können. Im folgenden sollen hier kurz die verwendeten Standard-UHV-Methoden zur Untersuchung chemischer Reaktionen auf Oberflächen kurz erwähnt werden, bevor die speziellen Methoden zur orts aufgelösten Darstellung von Oberflächenprozessen genauer erklärt werden.

### **LEED:**

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED: Low Energy Electron Diffraction) an periodisch geordneten Oberflächen liefert Informationen über die Symmetrie der Oberfläche und des Adsorbats, da hier die Wellenlänge der Elektronen in der Größenordnung der Gitterkonstanten liegt. Die Intensität der LEED-Reflexe ist abhängig von der Energie der Elektronen. Die Messung dieses Zusammenhangs liefert die sogenannten I(V)-Kurven. Durch Vergleich dieser Kurven mit theoretischen Rechnungen lassen sich Strukturmodelle für die Oberfläche aufstellen. Hierbei werden sowohl die endliche Eindringtiefe der Elektronenwellenfunktion als auch Mehrfachstreuung und inelastische Streuprozesse berücksichtigt [46]. Störungen durch den Elektronenstrahl, sogenannte *Beam-Damaging*-Effekte, sind aller Erfahrung nach in den hier untersuchten Systemen zu vernachlässigen. Da der Durchmesser des Elektronenstrahls bei den Standardoptiken einige 100  $\mu\text{m}$  beträgt, liefert LEED eine räumlich gemittelte Information über die hier im folgenden betrachteten Musterbildungsprozesse.

### **Auger-Elektronen-Spektroskopie:**

Bei der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) wird die Probe durch einen hochenergetischen Elektronenstrahl angeregt. Die dabei emittierten Auger-Elektronen haben eine elementspezifische Energie und liefern eine Information über die Adsorbate oder Verunreinigungen auf der Oberfläche [47, 48]. Der Elektronenstrahl kann bis auf wenige Mikrometer fokussiert und über die Oberfläche gerastert werden. Dies wird als Raster-Auger-Elektronen-Mikroskopie (SAEM: Scanning Auger Electron Microscopy) bezeichnet. Zur Beobachtung der Musterbildung eignet sich diese Methode nicht, da hier die Reaktion erheblich durch den Elektronenstrahl gestört wird.

### **Thermodesorptionsspektroskopie:**

Bei der Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) wird die mit einem Adsorbat bedeckte Probe linear aufgeheizt und die desorbierten Teilchen über ein Massenspektrometer dedektiert. Das Signal ist proportional zur Desorptionsrate und gibt Auskunft über verschiedene Bindungszustände, mögliche Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen und über die Kinetik der Elementarschritte, die bei der Desorption ablaufen [49].

### **Austrittsarbeitsmessung mit der Kelvinsonde:**

Mit Hilfe der Kelvinsonde ist die Bestimmung der Austrittsarbeitsänderung während der Adsorption von Gasen oder unter Reaktionsbedingungen mit einer Genauigkeit von einigen meV möglich. Das Signal wird dabei über eine Fläche von einigen  $\text{cm}^2$  gemittelt [49].

Für ortsauflösende Messungen, muß ein experimentell größerer Aufwand betrieben werden. Im folgenden werden genauer die Meßprinzipien des PEEM, LEEM und SPEM erklärt. Daneben gibt es noch weitere Methoden, mit denen ortsaufgelöst chemische Reaktionen dargestellt wurden. Meistens handelte es sich dabei um die katalytische CO-Oxidation auf Platin. Die Darstellung dieser Reaktion geschah mit dem Feldionenmikroskope FIM [51], dem Feldelektronenmikroskope FEM [50], dem Rastertunnelmikroskope STM [52] und als optische Methoden die Reflektions-Anisotropie-Mikroskopie RAM und Ellipsometrie-Mikroskopie EMSI [53].

### 2.4.1 PEEM: Photo-Elektronen-Emissions-Mikroskop

Das in dieser Arbeit für die Messungen verwendete Photoelektronen-Emissions-Mikroskop (PEEM) wurde von W. Engel am Fritz-Haber-Institut in Berlin gebaut [54]. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Die Wirkungsweise beruht auf dem Lichtelektrischen Effekt, für dessen Erklärung 1921 Einstein den Nobelpreis für Physik erhielt. Bestrahlt man eine Metalloberfläche mit Licht, so wird ein aus Elektronen bestehender Photostrom ins Vakuum emittiert. Für die minimale kinetische Energie  $E_{\min}$  der Elektronen gilt:

$$E_{\min} = h\nu - \phi$$

$h$  : Planksches Wirkungsquantum

$\nu$  : Lichtfrequenz

$\phi$  : Austrittsarbeit.

Hier wird die Probe mit Licht einer 200 W Deuterium-Hochdrucklampe (D 200 F, Firma Heraeus) unter einem Winkel von  $15^\circ$  bestrahlt. Das Emissionsmaximum der Lampe liegt bei 6.2 eV. Zwischen der geerdeten Probe und dem Mikroskop liegt eine Beschleunigungsspannung von 15 kV an. Das Gehäuse wirkt mit dem Objektiv  $O$  und der Aperturblende  $A$  als Kathodenlinse und erzeugt ein reelles Zwischenbild der Oberfläche. Über die Zwischenlinse, die eine elektrostatische Drei-Elektrodenlinse ist, wird die Vergrößerung zwischen einem Faktor von 100-1000 eingestellt. In den Experimenten können so sichtbare Bereiche mit einem Durchmesser von  $90 \mu\text{m}$  bis  $600 \mu\text{m}$  erzeugt werden. Die Projektivlinse ist eine Kombination einer Drei-Elektronenlinse mit zwei dahintergeschalteten Rohrlinsen, die die Elektronen abbremsen und das vergrößerte Bild der Oberfläche auf einen Kanalplatten-Elektronenvervielfacher (Firma Galileo) abbilden. Dieser verstärkt den Photostrom, der dann über einen Phosphorschirm sichtbar gemacht wird. Das Bild wird mit einer CCD-Kamera über einen S-VHS Videorecorder aufgenommen. Daraus resultiert eine Zeitauflösung von 40 ms, die durch die Bildfrequenz der PAL-Norm von 25 Bildern pro Sekunde festgelegt ist. Die laterale Auflösung beträgt ca.  $1 \mu\text{m}$ . Das Mikroskop

ist so ausgelegt, daß der optimale Abstand zwischen Probe und PEEM 4 mm beträgt, um eine gute Ausleuchtung der Oberfläche zu gewährleisten. Es gibt keine zusätzliche Korrektur, um die Abberation des Strahls parallel zur optischen Achse zu korrigieren. Dies limitiert das Bild auf einen minimalen sichtbaren Bereich mit einem Durchmesser von  $40 \mu\text{m}$ . Zusätzlich kann das Mikroskop auch noch differentiell gepumpt werden, um auch Reaktionen im Druckbereich  $p \approx 10^{-4}$  mbar untersuchen zu können.

In der Näherung des nahezu freien Elektronengases [55] bei Metallen gilt für die Intensität des Photostroms die Fowler-Gleichung [56]. Sie gibt den Zusammenhang zwischen Photostrom  $I$  und der Änderung  $\Delta\phi$  der Austrittsarbeit  $\phi$  an.

$$I \propto (h\nu - (\phi + \Delta\phi))^2$$

Die Meßgröße im PEEM entspricht einer adsorbatinduzierten Änderung der Austrittsarbeit. Eine Erhöhung führt zu dunklen Bereichen, und eine Absenkung läßt die Oberfläche heller als im adsorbatfreien Zustand erscheinen.

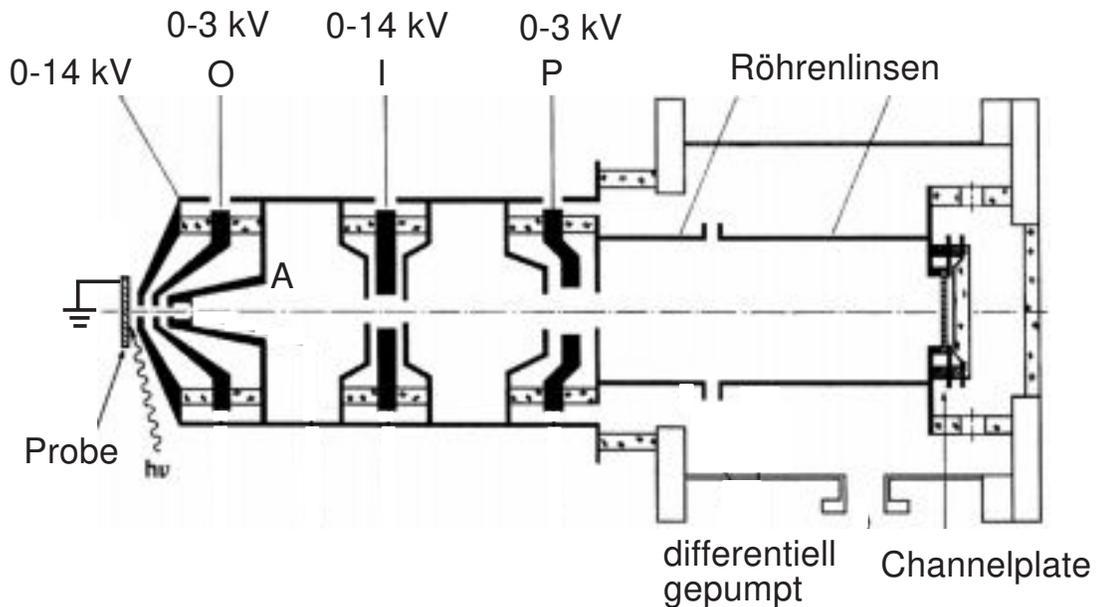


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau eines Photoelektronen-Emissions-Mikroskops

## 2.4.2 LEEM: Niederenergetisches-Elektronen-Mikroskop

Das Niederenergetische-Elektronen-Mikroskop (LEEM: Low-Energy-Electron-Microscope) kombiniert die Eigenschaften von LEED mit der bei Transmissions-Elektronen-Mikroskopen (TEM) angewandten Methode, mit Hilfe elektrostatischer Optiken die Oberfläche durch gezielte Auswahl der Beugungsreflexe abzubilden. In den letzten Jahren hat es eine ständige Weiterentwicklung des von Bauer und Telip konstruierten LEEM gegeben. Die Messungen wurden an dem von der Gruppe um Bauer weiterentwickelten SPELEEM (SPELEEM: Spectroscopic PhotoEmission LEEM) der TU Clausthal am Synchrotron ELETTRA in Triest vorgenommen. Mit dem zusätzlich in den abbildenden Strahlengang eingebauten Energieanalysator können zusammen mit dem Licht des Synchrotron energetisch und orts aufgelöste Spektroskopie in Echtzeit (Videofrequenz) durchgeführt werden [57]. Eine ausführliche Beschreibung über die Entwicklung, die apparativen Feinheiten und die Kathodenlinse finden sich in [58-63].

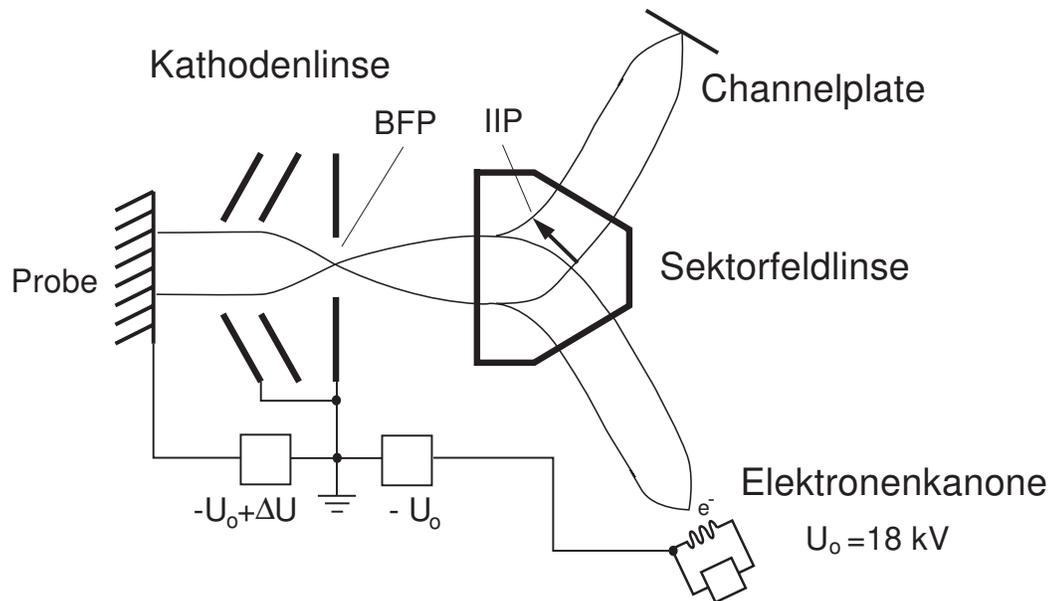


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau eines LEEM. In der Zeichnung sind die Position der Fokusebene der Kathodenlinse (BFP) und das reelle Zwischenbild der Oberfläche (IIP) eingezeichnet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden an diesem Aufbau nur LEEM-Messungen durchgeführt. In Abbildung 2.8 ist der schematische Aufbau eines LEEM dargestellt. Dieser besteht aus einer Kathodenlinse und einer magnetischen Sektorfeldlinse, die den hochenergetischen Elektronenstrahl vom abbildenden Strahlengang trennt. Die aus der Elektronenkanone mit einer Spannung  $U_0 = 18 \text{ kV}$  emittierten Elektronen werden über drei Kondensoren (in der Zeichnung nicht dargestellt) und die Sektorfeldlinse auf die hintere Fokusebene (BFP: Back Focal Plane) der Kathodenlinse abgebildet. Das Gehäuse des LEEM ist geerdet, und die Probe liegt auf einem Potential  $U = U_0 + \Delta U$ . Die von der Kathodenlinse abgebildeten Elektronen werden an der Probe gebeugt und reflektiert. In der BFP wird ein Beugungsbild der Oberfläche abgebildet, das einem LEED-Bild mit der Elektronenenergie  $\Delta U$  entspricht. Die Intensität der Reflexe ändert sich gemäß der  $I(V)$ -Charakteristik. Die Position der Spots in der BFP ändert sich aber nicht bei der Variation von  $\Delta U$ . Das reelle Zwischenbild der Oberfläche wird in der Sektorfeldlinse auf die mittlere Bildebene (IIP: Intermediate Image Plane) abgebildet. Bei der Verwendung einer Kathodenlinse sind die Elektronen nur kurz vor der Probenoberfläche niederenergetisch in bezug zur Probe. Im LEEM werden sie wieder auf  $18 \text{ kV}$  beschleunigt. Erst mit hochenergetischen Elektronen ist eine weitere Abbildung über elektrostatische und magnetische Linsen möglich.

Die Optik für den abbildenden Strahlengang kann für zwei verschiedene Darstellungsarten verwendet werden. Zum einen kann die hintere Fokus-Ebene (BFP) abgebildet werden. Dies entspricht dann einem LEED-Bild. Zum anderen kann das reelle Zwischenbild (IIP) auf die bildverstärkende Einheit abgebildet werden. Die beiden Abbildungsmöglichkeiten sind schematisch in Abbildung 2.9 dargestellt. Die Punkte im Strahlengang entsprechen einer Abbildung der BFP und die Pfeile reellen Zwischenbildern der Oberfläche. Das abbildende System besteht aus einer Vier-Linsen-Optik, die den Strahl auf den Energieanalysator abbildet und einem Zwei-Linsen-Projektor, der das reelle Zwischenbild oder das Beugungsbild der Oberfläche aus der hinteren Bildebene des Energieanalysators auf die bildverstärkende Einheit abbildet. Diese besteht aus zwei hintereinander geschalteten Kanalplattenverstärkern und einem Phosphorschirm. Das erzeugte Bild wird über eine CCD-Kamera auf einen S-VHS Videorecorder aufgenommen.

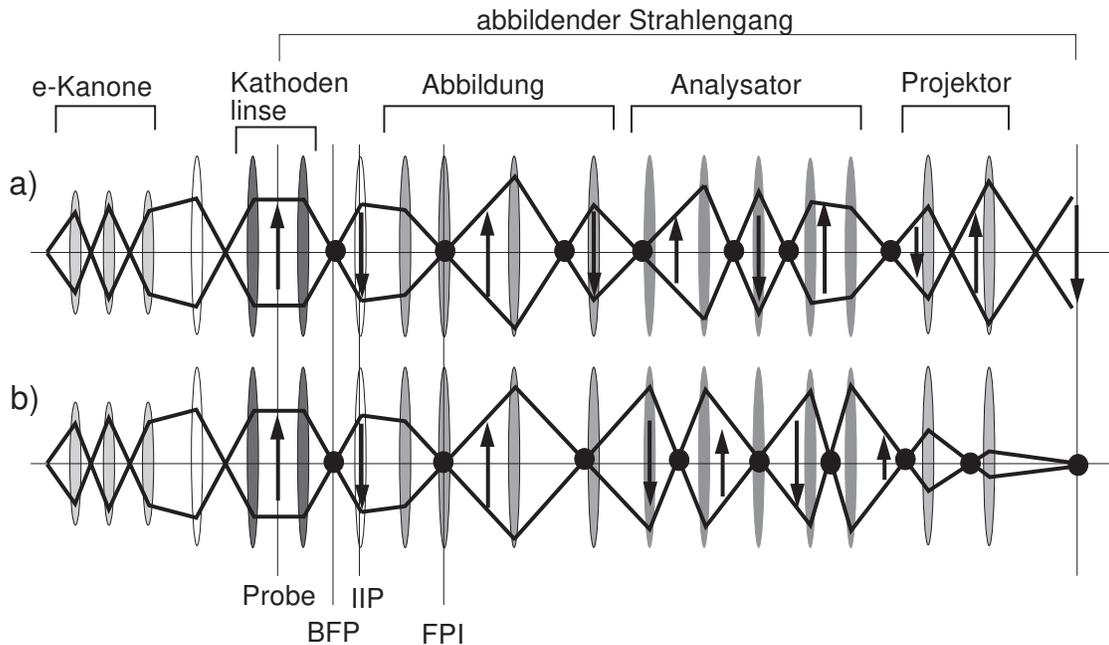


Abbildung 2.9: Darstellung der Strahlengänge im LEEM zur Abbildung der Oberfläche (a) oder des Beugungsbildes (b) aus [57]. Pfeile entsprechen einem realen Zwischenbild der Oberfläche und Punkte einem Bild der hinteren Brennebene BFP.

Bei der Abbildung des LEED-Bildes kann eine Blende mit unterschiedlichem Durchmesser von  $1\ \mu\text{m}$  bis  $30\ \mu\text{m}$  in die mittlere Bildebene (IIP) eingebracht werden. Das Beugungsbild stammt dann nur aus diesem im Ortsraum ausgewählten Bereich. Diese Methode bezeichnet man als **selected area LEED** oder **Micro-LEED**. (siehe Abbildung 2.9.a). Die kleinsten Bereiche, von denen LEED-Aufnahmen in dieser Arbeit gemacht wurden, hatten einen Durchmesser von  $1\ \mu\text{m}$ .

Für die Abbildung der Oberfläche wird im Bild der Fokusebene (FPI: Focal Plane Image) eine Blende eingesetzt. Im **Hellfeldmodus** wird das Bild nur durch den direkt reflektierten Strahl, den sogenannten (00)-Reflex, dargestellt. Die Helligkeit einzelner Bereiche entspricht damit der unterschiedlichen Reflektivität dieser Stellen auf der Oberfläche. Bei bestimmten Spannungen  $\Delta U$  können auch atomare Stufen der Oberfläche beobachtet werden. Der Kontrast entsteht durch die Interferenz der

Elektronen, die an der Ober- und Unterseite der Stufe mit unterschiedlicher Phase reflektiert werden [64]. Im **Dunkelfeldmodus** wird nicht der (00)-Reflex, sondern ein anderer Beugungsspot in der FPI zur Abbildung benutzt. Helle Gebiete im Bild entsprechen den Bereichen auf der Oberfläche auf denen die Überstruktur ausgebildet ist. Die maximale Auflösung in den Experimenten betrug 10 nm. Der Bilddurchmesser der untersuchten Oberflächenbereiche wurde zwischen  $5\ \mu\text{m}$  und  $50\ \mu\text{m}$  variiert.

Ein spezieller Arbeitsmodus entsteht, wenn man  $\Delta U = 0\ \text{V}$  wählt. Die Elektronen dringen dann nicht mehr in die Probe ein, sondern werden an der Probe reflektiert. Sie wechselwirken mit dem lokalen elektrischen Feld auf der Oberfläche, das durch Stufen oder Änderungen der Austrittsarbeit bestimmt wird. Dies wird als Spiegel-Elektronen-Mikroskop MEM (MEM: Mirror Electron Microscope) bezeichnet.

Zusätzlich kann der hier beschriebene Aufbau auch als Emissions-Elektronenmikroskop verwendet werden. Dafür wird der Elektronenstrahl ausgeblendet, und für die Emission der Elektronen aus der Probe werden Photonen oder andere Partikelquellen verwendet. Im Rahmen der Messungen am LEEM stand hierfür eine Hg-Hochdrucklampe zur Verfügung.

### 2.4.3 SPEM: Raster-Photoelektronen-Mikroskop

Bei der Photoelektronen-Spektroskopie XPS (XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy) wird die Probe mit Röntgenlicht der Frequenz  $\nu$  bestrahlt. Die Intensität des emittierten Photostroms wird in einem Spektrum gegen die kinetische Energie der Elektronen dargestellt. Für die kinetische Energie gilt:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{Bin}}.$$

Dabei ist  $E_{\text{Bin}}$  die elementspezifische Bindungsenergie, die aufgebracht werden muß, um ein Elektron aus einem diskreten Energieniveau in das Vakuum zu bringen. Hiermit ist eine quantitative und qualitative chemische Analyse möglich. Des weiteren führt die Änderung des Bindungszustands zu einer meßbaren Verschiebung bei der Bindungsenergie der Rumpfniveaus. Dies wird im allgemeinen als *chemical shift* bezeichnet. Damit erhält man Informationen über die chemischen Prozesse an der Oberfläche.

Für die ortsauflösende Photoelektronen-Spektroskopie gibt es zwei verschiedene Vorgehensweisen. Bei der einen werden die Photoelektronen über elektrische und magnetische Optiken von einem einige Mikrometer großen Ausschnitt der Oberfläche auf den Energieanalysator abgebildet. Dieser Aufbau hat den Vorteil, daß er schon mit einfachen Laborlichtquellen durchgeführt werden kann. Da die Photoelektronen nur aus einem kleinen Bereich der ausgeleuchteten Fläche auf den Analysator abgebildet werden, ist die Intensität des Photostroms sehr gering. Für die quantitative Untersuchung von Adsorbaten bedeutet dies, daß die Aufnahme von Spektren sehr zeitintensiv ist. Bei der zweiten Methode fokussiert man das Röntgenlicht über Optiken auf einen submikrometer großen Fleck. Die Fokussierung des Röntgenlichts verlangt einen großen experimentellen Aufwand, hat aber eine höhere räumliche Auflösung und einen größeren Photostrom zur Folge. Eine Übersicht über diverse Aufbauten findet sich in [65].

In dieser Arbeit wurden die Messungen am Scanning-PhotoElectron-Microscope (SPEM) am Synchrotron ELETTRA in Triest durchgeführt. Eine genaue Beschreibung des Aufbaus findet sich in den Referenzen [66-68]. Das kohärente Röntgenlicht

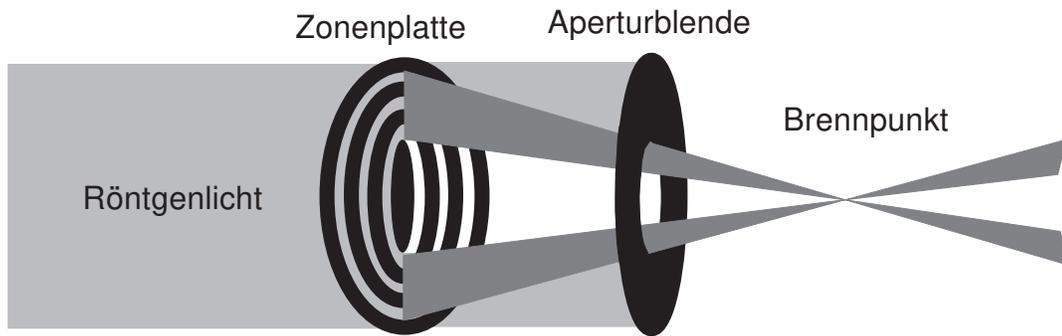


Abbildung 2.10: Verwendung einer Fresnel Zonenplatte und einer Aperturblende zur Fokussierung von monochromatischem Röntgenlicht

des 2 GeV-Elektronenspeicherrings wird über einem Undulator mit einer Periode von 56 mm ausgekoppelt. Über einen fokussierenden Spiegel und einen sphärischen Gittermonochromator wird es auf eine Zonenplatte abgebildet. Der Photonenfluß beträgt typischerweise  $10^{12}$  Photonen/s, und die Energie kann zwischen 200 eV und 1200 eV variiert werden. Die Fresnelsche Zonenplatte [69] fokussiert das Röntgenlicht auf die Probe in einen Bereich mit einem Durchmesser von  $0,15 \mu\text{m}$ . Der Beugungsstrahl nullter Ordnung wird über eine Aperturblende ausgeblendet, wie in Abbildung 2.10 dargestellt. Der Vorteil bei der Verwendung einer Zonenplatte ist, daß der Fixpunkt unabhängig von der Energie des monochromatischen Röntgenlichtes ist. Die aus der Probe emittierten Photoelektronen werden über einen 100 mm Halbkugelanalysator, der in einem Winkel von  $70^\circ$  zum Strahl ausgerichtet ist, und mit einem 16-Kanal Multidetektor registriert. Die Probe kann vor dem Strahl gerastert werden. Zur Grobpositionierung werden Schrittmotoren verwendet. Die Feinpositionierung erfolgt über Piezokristalle, die einen maximal  $70 \mu\text{m}^2$  großen Bereich abrastern können. Die Schrittgröße kann zwischen 5 nm und  $1 \mu\text{m}$  verändert werden. Die Steuerung der Probenposition und das Auslesen der Daten erfolgt über eine Apollo 400 Workstation. Die Verwendung des sehr intensiven Synchrotronlichts erlaubt kurze Meßzeiten, um ein gutes Signal-Rauschverhältnis zu erhalten. Für die Darstellung raumzeitlicher Musterbildung ist dies von elementarer Bedeutung.

Das SPEM kann in zwei Betriebsmodi benutzt werden. Im ersten wirkt es als örtlich und energetisch hochauflösendes Photoelektronen-Spektrometer, das von einem Spot mit einem Durchmesser von  $0,15\ \mu\text{m}$  Spektren aufnehmen kann. Im zweiten Modus wird die Paßenergie des Analysators auf einen elementspezifischen Peak gesetzt und die Probe vor dem Strahl gerastert. Die Intensität des Photostroms ist dann proportional zur lokalen Konzentration des Elements auf der Oberfläche. Es können 2-dimensionale Bilder der Elementverteilung erstellt werden. Dabei sind topographische Effekte und Änderungen des Untergrundsignals bei der Auswertung der Bilder zu berücksichtigen.

## 2.5 UHV-Kammer

Die Messungen werden in einer 80 l Standard-UHV-Kammer (Firma Varian) durchgeführt. Zur Erzeugung des Vakuums werden eine 360 l/s Turbomolekularpumpe, eine 80 l/s Ionengetterpumpe und eine Titansublimationspumpe verwendet. Der Basisdruck nach dem Ausheizen beträgt  $p_0 < 2 \cdot 10^{-10}$  mbar. Unter Reaktionsbedingungen wird nur die Turbomolekularpumpe betrieben. Die Gase werden durch ein separates Gaseinlaßsystem über Leakventilen (Varian) eingelassen. Bei zwei Leakventilen wird ein konstanter Vordruck erzeugt, um den Druck in der Kammer unter Reaktionsbedingungen über mehrere Stunden stabil zu halten. Dafür wird über ein differentiell gepumptes und rückgekoppeltes Steuersystem, bestehend aus einem Magnetventil und einem Flußregler (Firma MKS), ein gleichmäßiger Gasfluß eingestellt. Die beiden Regler können über eine externe Spannung eingestellt werden. Zeitlich lineare Druckrampen in der Kammer können so mit einem Rampengenerator gesteuert werden. Die Druckangaben in der Arbeit sind bezüglich der unterschiedlichen Ionisierungswahrscheinlichkeiten der Gase korrigiert. Die verwendeten Gase und deren Reinheit sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

	Reinheit	$S_G / S_{N_2}$ [70]	Hersteller
H <sub>2</sub>	5.0	0.42	Linde
D <sub>2</sub>	2.7	0.35	Messer Griesheim
O <sub>2</sub>	5.3	1.2	Linde
NO	2.5	1.2	Linde
Ar	5.0	1.2	Messer-Griesheim

Tabelle 2.1: Tabelle der verwendeten Gase

Die Kammer ist ausgerüstet mit einer Vier-Gitter-LEED-Optik (Varian) einem CMA-Energieanalysator für Augermessungen (Firma Perkin Elmer), einem Kelvin-Schwinger, einem differentiell gepumpten Qudrupol Massenspektrometer, einer Sputter Kanone (IQE 10/35) und einem differentiell gepumpten PEEM. Die schematische Anordnung der einzelnen Apparaturen ist in Abbildung 2.11 wiedergegeben.

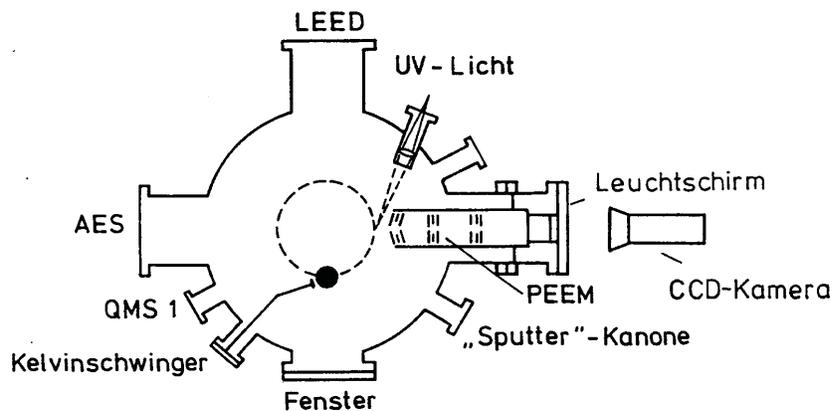


Abbildung 2.11: Aufbau der UHV-Kammer wie sie für die PEEM-Messungen zur Verfügung steht

Für die Druckmessung wird ein Bayard-Alpert Ionisationsmanometer (Varian) und ein Viskovac VM 212 (Leybold) verwendet.

Die unterschiedlichen Kristalle werden am Manipulator je nach Experiment mit Tantal- oder Wolframdrähten (Durchmesser 0,25 mm), die durch seitlich angebrachte Schlitze oder durch Punktschweißen mit der Probe verbunden werden, befestigt. Die Oberfläche der Probe beträgt typischer Weise  $1 \text{ cm}^2$ . Mit einem auf der Rückseite angepunkteten Ni/CrNi-Thermoelement wird die Temperatur gemessen. Geheizt wird der Kristall unter Reaktionsbedingungen über eine Widerstandsheizung. Für Temperaturen über 1000 K und die Thermodesorptionsspektroskopie wird eine Elektronenstrahlheizung verwendet. In Kombination mit einem PID-Regler können so linearen Heizrampen mit 20 K/s erzeugt werden.

## 2.6 Daten- und Bildverarbeitung

Die Aufnahme der Meßdaten geschieht mit einem Power Mac 7500/100 (Apple) und dem Softwarepaket Lab-View (National Instruments) über eine PCI-1200 Meßkarte (National Instruments). Auf dieser sind vier differentiell geschaltete 12-Bit AD-Wandler, zwei 12-Bit DA-Wandler und ein Timer untergebracht. Neben der

Digitalisierung der Messsignale kann gleichzeitig eine lineare Spannungsrampe zur Steuerung des rückgekoppelten Gaseinlaßsystems ausgegeben werden.

Für die Auswertung der Videodaten der PEEM- und LEEM-Messungen steht eine Indy Workstation (Silicon Graphics), ausgerüstet mit einer Indy Video und einer Cosmo-Compression-Karte zur Verfügung. Dies erlaubt die Digitalisierung der Bilder mit Videofrequenz. Durch die Hardware werden die Bilder direkt in das JPEG-Format konvertiert und auf die Festplatte geschrieben. Dies erlaubt eine nachträgliche Mittelung mehrerer Bilder zur Rauschunterdrückung. Mit einem Auswerteprogramm ist es möglich, die zeitliche Änderung der Intensität einzelner Bereiche zu verfolgen. Dabei kann über mehrere beliebig definierte rechteckige Bildausschnitte integriert werden. Des weiteren kann die Intensität in Form eines Profils entlang einer durch das Bild gelegten Linie aufgenommen werden. Das Programm wurde von Herrn Dipl. Phys. Carsten Rezny speziell für die Auswertung dynamischer Prozesse geschrieben.

## 2.7 Probenpräparation

Die für die Arbeit verwendeten Kristalle sind mit einer Genauigkeit von  $< 1^\circ$  geschnitten und mit einer Körnung von  $< 0.03 \mu\text{m}$  poliert. Während der Messungen standen drei Rh(111), zwei Rh(110) Kristalle, die unter Reaktionsbedingungen das gleiche Verhalten zeigten, und ein Rh(533) Kristall zur Verfügung. Bei der Präparation der Oberflächen wird folgender Sputter und Reduktions-Oxidationszyklus verwendet. Im Augerspektrum sind danach keine Verunreinigungen wie Bor, Schwefel oder Silizium zu detektieren.

Sputtern	$T = 770 \text{ K}$	$I_{\text{Ar}} = 1 \mu\text{A}$	$t = 10 - 20 \text{ min}$
Oxidieren	$T = 770 \text{ K}$	$p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$	$t = 10 \text{ min}$
Reduzieren	$T = 570 \text{ K}$	$p(\text{H}_2) = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$	$t = 10 \text{ min}$
Hochheizen	$T = 1400 \text{ K}$	$t = 2 \text{ min}$	

Nach dem Einbau der Probe in die Kammer sind schon nach wenigen Zyklen gute LEED-Reflexe zu sehen. Es zeigt sich, daß auf Rh(533) und auch auf Rh(110) nur ein Reinigungszyklus vor den Messungen gemacht werden muß, um reproduzierbare

Muster zu erhalten. Für die Musterbildung auf Rh(110) ist gerade das kurze Tempern bis  $T = 1400$  K wichtig, um eine stabile Musterbildung über einen Zeitraum von 4 – 5 h zu erhalten. Dagegen läuft unter diesen Reinigungsbedingungen auf Rh(111) die  $O_2+H_2$  Reaktion nur bedingt, und die  $NO+H_2$ -Reaktion zeigt keine Musterbildung. Zusätzlich muß hier noch vor den Messungen ein Oxidations-Reduktionszyklus bei höheren Drücken durchgeführt werden:

$$\begin{array}{ll} \text{Oxidieren} & T = 770 \text{ K} \quad p(O_2) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mbar} \quad t = 2 - 4 \text{ h} \\ \text{Reduzieren} & T = 470 \text{ K} \quad p(H_2) = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar} \quad t = 20 \text{ min.} \end{array}$$

Ein nachträgliches Sputtern oder Hochheizen führt dazu, daß die Musterbildung in der  $NO+H_2$ -Reaktion nicht mehr beobachtet werden kann. Es ist zu vermuten, daß die Segregation von Kohlenstoff aus oberflächennahen Bereichen die Reaktion behindert.

Kohlenstoff kann im Augerspektrum von Rhodium nur schwer als Oberflächenkontaminierung nachgewiesen werden, da seine Energie von  $E = 276$  eV zu einer Überlappung mit dem Rhodium-Augersignal bei  $E = 301$  eV und  $E = 256$  eV führt. Viele Autoren berichten von einer langanhaltenden Kontaminierung der Oberfläche durch Kohlenstoff, die nur durch Oxidieren beseitigt werden kann [71, 72].

Eine zu lange Oxidation führt wiederum zu einer Störung der Musterbildung. Im PEEM beobachtet man Bereiche, bei denen die Austrittsarbeit unter den Wert der freien Fläche abgesenkt ist. Durch erneutes Hochheizen der Probe auf  $T = 1000$  K mit  $p(H_2) = 5 \cdot 10^{-7}$  mbar und anschließender kurzer Oxidation kann wieder ein ungestörtes Verhalten beobachtet werden (s. Kapitel 6).

## Teil I

Musterbildung in den Reaktionen  
 $\text{O}_2 + \text{H}_2$  und  $\text{NO} + \text{H}_2$  auf Rh(111)  
und Rh(533)



### 3 Musterbildung der $\text{O}_2 + \text{H}_2$ -Reaktion auf Rh(111) und Rh(533)

Das reaktive Entfernen von Sauerstoff mit Wasserstoff ist ein zentraler Schritt in der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion. Die bistabile  $\text{O}_2 + \text{H}_2$ -Reaktion wird untersucht und charakterisiert, um mögliche Gemeinsamkeiten mit der anregbaren  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion zu bestimmen. FEM-Messungen im System  $\text{NO} + \text{H}_2$  auf Rhodiumfeldemitterspitzen zeigen, daß die Reaktion an den (533)-orientierten Flächen beginnt [73], und die einzelnen Flächen über Fronten abreagiert werden. Die Rh(533)-Oberfläche ist eine gestufte Oberfläche mit (111)-orientierten Terrassen. Die betrachteten Bereiche auf Feldemitterspitzen haben eine charakteristische Größe von einigen Å. Durch die Diffusion koppeln Flächen mit verschiedenen kristallographischen Orientierungen. Die FEM-Messungen deuten darauf hin, daß auch auf einem (533)-orientierten Einkristall chemische Oszillationen zu erwarten sind. Hier koppeln durch die Diffusion nur Bereiche gleicher Orientierung. Die zu erwartenden Oszillationen sollten daher in einem anderen Parameterbereich liegen. Analog zur Musterbildung der Reaktion  $\text{NO} + \text{H}_2$  auf Rh(110) ist davon auszugehen, daß auf Einkristallen die zu beobachtende Musterbildung in der Größenordnung von einigen  $\mu\text{m}$  liegt [24]. In wieweit die atomaren Stufen für das oszillatorische Verhalten wichtig sind oder welchen Einfluß sie darauf haben, kann am besten bestimmt werden, indem zum Vergleich auch die ungestufte Rh(111)-Einkristalloberfläche untersucht wird.

Aus der Sicht der heterogenen Katalyse sind gestufte Oberflächen ein Modellsystem für reale Katalysatoren. Stufen können die Reaktivität und Selektivität im Vergleich zu den niedrig indizierten Oberflächen ändern. Zusätzlich ändert sich aufgrund der Stufen die Diffusionsanisotropie. Bei Reaktions-Diffusions-Systemen führen diese Einflüsse zu Veränderungen in der Dynamik des Systems. Mit dem PEEM können solche Änderungen unter Reaktionsbedingungen im Hochvakuum studiert werden. Wichtig sind hierbei die hohe Zeitauflösung (40 ms) und die sanfte Anregungsmethode der Photoelektronen mit UV-Strahlung, durch die die Reaktion nicht gestört wird.

### 3.1 Die Rh(111)- und Rh(533)-Oberfläche

Rhodium gehört zu den Übergangselementen der achten Nebengruppe im Periodensystem und hat ein kubisch flächenzentriertes Kristallgitter. Die am dichtesten gepackte, niedrig indizierte Oberfläche ist die (111)-orientierte Fläche, wie sie in Abbildung 3.1.a dargestellt ist. Die Dichte der Atome an der Oberfläche beträgt  $1,58 \cdot 10^{15}$  Atome/cm<sup>2</sup>. Die Gitterkonstante beträgt  $a = 2,7 \text{ \AA}$ , und die erste Lage ist um  $0,02 \text{ \AA}$  gegenüber der zweiten relaxiert [74]. Die Austrittsarbeit der reinen Fläche beträgt  $5,3 \text{ eV}$  [75]. Die Rh(533)-Oberfläche ist noch nicht so weitgehend untersucht worden. Sie lässt sich darstellen als gestufte Rh(111) Oberfläche mit (100) orientierten Stufen, wie dies in Abbildung 3.1.b dargestellt ist. Die (111)-orientierten Flächen sind um  $14,2^\circ$  gegen die Oberflächennormale geneigt. Die Dichte der Oberflächenatome beträgt  $1,62 \cdot 10^{15}$  Atome/cm<sup>2</sup>. Nach der Notation von Somarjai [76] kann die (533)-Fläche in folgender Schreibweise dargestellt werden, aus der die Terrassenbreite, Orientierung der Terrassen bzw. Stufen und Stufenhöhe ersichtlich werden: (533)=[4(111)x1(100)].

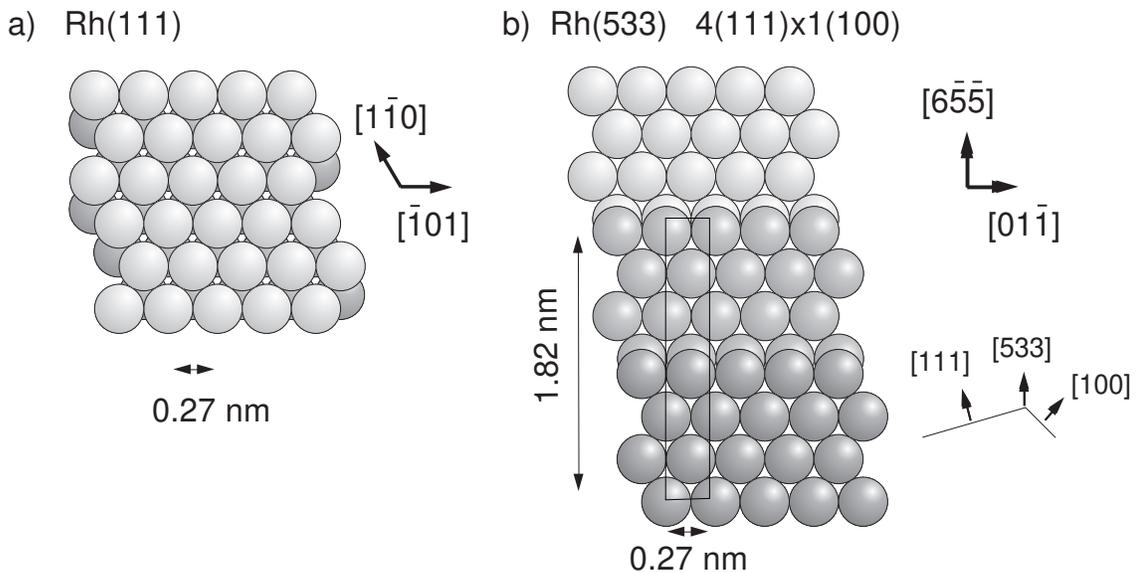


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der (a) Rh(111) und (b) Rh(533) Oberfläche.

## 3.2 Wechselwirkung von O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> mit Rh(111) und Rh(533)

### 3.2.1 Das System O/Rh(111): Eine Literaturübersicht

Sauerstoff adsorbiert bei 40 K auf Rh(111) dissoziativ. In Heliumstreuexperimenten ist eine sehr schwach geordnete ( $2 \times 2$ )-O-Überstruktur zu beobachten, die im LEED nicht zu erkennen ist. Dieser Zustand wird daher im folgenden als “ungeordnet“ bezeichnet. Auf die O-bedeckte Fläche kann O<sub>2</sub> als molekular physisorbierte Schicht adsorbieren. Beim Hochheizen desorbiert der molekular gebundene Sauerstoff bei 58 K [75]. Der chemisorbierte Sauerstoff desorbiert in einem weiten Bereich zwischen 900 K - 1400 K. Nur für kleine Bedeckungen kann das Verhalten durch eine Desorption 2. Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von  $E_A = 234$  kJ/mol beschrieben werden [77]. Dies deutet auf eine starke O<sub>ad</sub>-O<sub>ad</sub>-Wechselwirkung hin. Wird Sauerstoff bei  $T_{ad} > 450$  K adsorbiert so entsteht im TDS bei 800 K ein zusätzlicher Desorptionspeak, der durch eine Desorption 1. Ordnung beschrieben werden kann [77, 78].

Es gibt eine geordnete ( $2 \times 2$ )-O Sauerstoffphase, die bei  $T = 150$  K irreversibel aus der ungeordneten entsteht und für  $T > 280$  K wieder irreversibel in eine ungeordnete Phase übergeht [77]. Mit Hilfe der Heliumbeugung konnte die Temperatur für den Phasenübergang geordnet-ungeordnet in Abhängigkeit von der Sauerstoffbedeckung bestimmt werden [79]. Während der Adsorption von Sauerstoff bei  $T_{ad} = 280$  K entsteht zuerst eine geordnete ( $2 \times 2$ )-O-Überstruktur mit einer Sättigungsbedeckung von  $\Theta_O = 0,25$  ML, die dann übergeht in eine ( $2 \times 1$ )-O-Struktur mit einer Bedeckung von  $\Theta_O = 0,5$  ML [74]. Bei der ( $2 \times 1$ )-O-Struktur liegen drei um jeweils  $120^\circ$  gedrehte Domänen vor. Die Position der LEED-Reflexe ist mit denen der ( $2 \times 2$ )-O identisch. Unterschiede zeigen sich nur in der I(V)-Charakteristik. Dies führte zu einer Kontroverse in der Literatur, ob die Sättigungsbedeckung nun  $\Theta_O = 0,25$  ML oder  $\Theta_O = 0,5$  ML entspricht. Daß die Sättigungsbelegung  $\Theta_O = 0,5$  ML beträgt und damit ein ( $2 \times 1$ )-O-Phase vorliegt, ist auch in anderen Messungen gezeigt worden [80, 81, 32]. Bei STM-Messungen als räumlich auflösende Methode wurde bei Raumtemperatur nur eine ( $2 \times 2$ )-O-Struktur

mit  $\Theta_o = 0,25$  ML beobachtet [82]. Die Autoren verweisen aber auf den störenden Einfluß von Kohlenstoff auf der Oberfläche. Auch voradsorbierter Wasserstoff verhindert die Bildung einer geordneten Sauerstoffstruktur [83]. Dies zeigt, daß die Ausbildung der  $(2 \times 1)$ -O-Struktur sehr leicht durch Verunreinigungen verhindert werden kann. LEED I(V)-Analysen zeigen, daß Sauerstoff auf den dreifach koordinierten fcc-Plätzen sitzt. Die Bindungslänge beträgt  $2,0 \text{ \AA}$ , und die Oberfläche zeigt eine leichte Wellung von  $0.06 \text{ \AA}$  [74, 80]. Die Adsorption von atomarem Sauerstoff, der durch eine Hochfrequenzentladung erzeugt wird, führt zu einer geordneten  $(1 \times 1)$ -O-Überstruktur mit einer Sättigungsbedeckung von  $\Theta_o = 1$  ML [84].

Als *subsurface-Sauerstoff* bezeichnet man im allgemeinen den Sauerstoff, der direkt unterhalb der Oberfläche oder im oberflächennahen Bereich in geringer Konzentration im Volumen vorliegt. Bei Temperaturen über  $T = 470$  K und großen Sauerstoffdosen  $D(\text{O}_2) > 10^5$  L ( $1 \text{ L} = 1 \text{ Langmuir} = 10^{-6} \text{ Torr s}$ ) wird der Einbau von Sauerstoff in das Volumen von Rhodium beobachtet. Mit Hilfe der Beugung von Photoelektronen (XPD: X-Ray Photoelectron Diffraction) können Aussagen über die Position der O-Atome in der ersten Lage des Rhodiumkristalls gemacht werden. Der Sauerstoff wechselt dabei von seinem fcc Platz auf der Oberfläche in die direkt darunter liegende Oktaederlücke des Rhodiumgitters. Aufgrund der Gitterverzerrung wechselt das benachbarte O-Atom von seinem fcc in einen hcp Adsorptionsplatz [32]. Für diese Experimente wird eine maximale O-Bedeckung von  $\Theta_o = 0,83$  ML angegeben. Molekularstrahlexperimente unter gleichen Bedingungen zeigen, daß Sauerstoff aus dem Volumen an die Oberfläche segregiert, wenn man an der Oberfläche CO zur Abreaktion anbietet [78]. Auch bei FIM-Experimenten wird die Bildung von *subsurface-Sauerstoff* während der Oxidation von Rhodium beobachtet [85, 86].

Bei hoher Temperatur  $T = 973$  K und hohem Sauerstoffpartialdruck  $p = 0,6$  mbar wird die Ausbildung eines Oberflächenoxids beobachtet, das im LEED eine  $(8 \times 8)$ -O-Überstruktur zeigt [33]. Dieses Oxid ist mehrere Lagen tief und hat eine Stöchiometrie entsprechend  $\text{Rh}_2\text{O}$ . Es desorbiert bei Temperaturen von über  $800$  K in Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur [87].

### 3.2.2 Das System O/Rh(533): Ein Vergleich mit Rh(111)

Eine Serie von Sauerstoff-TD-Spektren von Rh(533) bei einer Adsorptionstemperatur von  $T_{\text{ad}} = 340$  K und unterschiedlicher Vorbelegung ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Bis zu einer Dosis von 0,8 L desorbiert Sauerstoff in einem weiten Bereich zwischen 900 K und 1300 K. Das Maximum des Desorptionspeaks verschiebt sich mit zunehmender Dosis zu tieferen Temperaturen. Wie auch auf Rh(111) kann das Desorptionsverhalten nicht durch eine Desorption 2. Ordnung beschrieben werden. Bei höheren Dosen entwickelt sich bei 820 K ein weiterer Peak, dessen Position im Spektrum unverändert bleibt. Der analoge Peak im Sauerstoff-TDS auf Rh(111) entsteht nur bei Adsorptionstemperaturen  $T_{\text{ad}} > 400$  K [78, 77].

Eine deutliche Erhöhung der Adsorptionstemperatur und der angebotenen Sauerstoffdosis ( $T_{\text{ad}} = 770$  K,  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $t = 5$  min) führt zu dem in Abbildung 3.3 dargestellten TDS. Hier gibt es drei Desorptionszustände bei  $\alpha_1 = 820$  K,

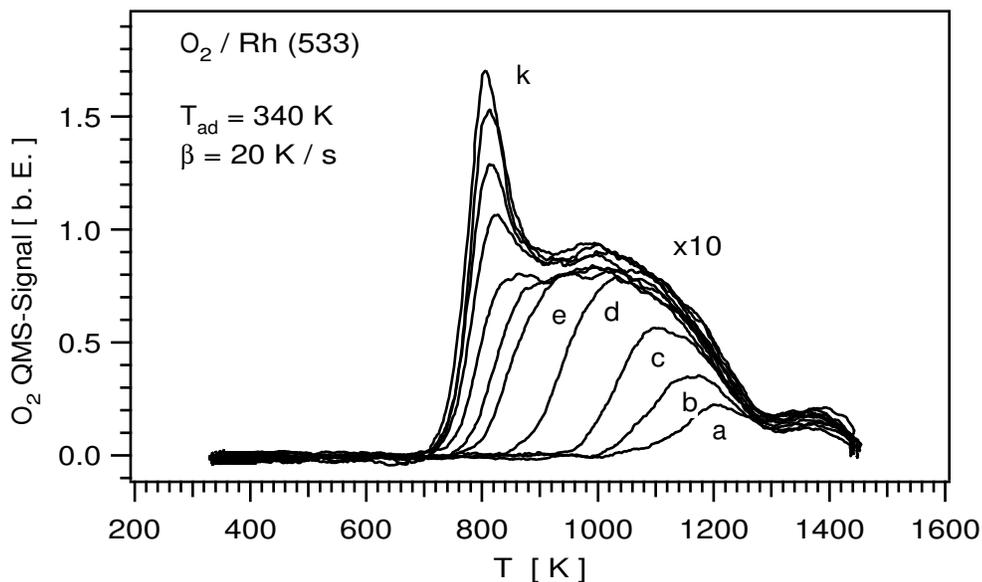


Abbildung 3.2: Sauerstoff-TDS von Rh(533). Das Spektrum ist um den Faktor zehn vergrößert, um es mit Abb. 3.3 vergleichen zu können.

Experimentelle Bedingungen:  $T_{\text{ad}} = 340$  K,  $\beta = 20$  K/s,  $D(\text{O}_2)$  : a=0,2L, b=0,3L, c=0,4L, d=0,8L, e=1,2L, f=2,3L, g=2,9L, h=3,4L, i=5,8L, j=8,8L, k=12,5L.

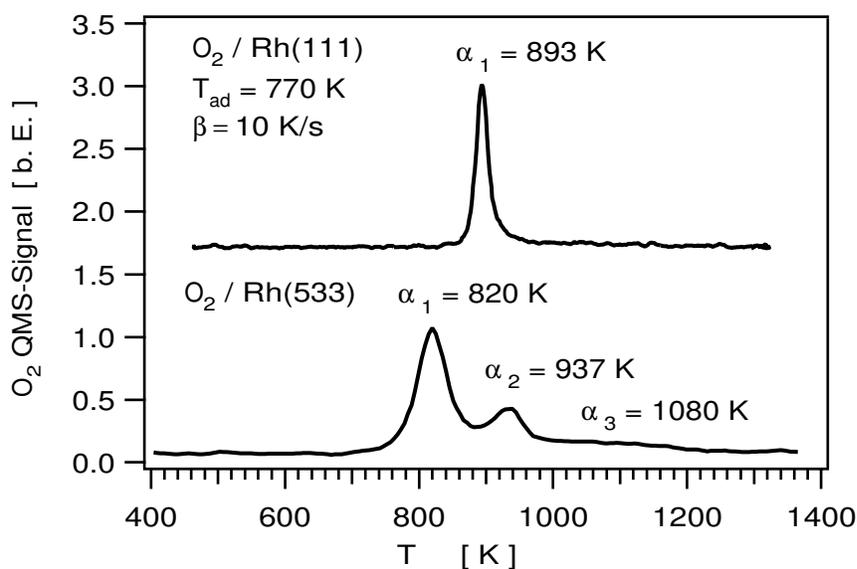


Abbildung 3.3: Sauerstoff-TDS von Rh(533). Experimentelle Bedingungen:  $T_{\text{ad}} = 770 \text{ K}$ ,  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ , Rh(111):  $t_{\text{ad}} = 1 \text{ h}$ , Rh(533):  $t_{\text{ad}} = 5 \text{ min}$ ,  $\beta = 10 \text{ K/s}$ .

$\alpha_2 = 937 \text{ K}$  und  $\alpha_3 = 1080 \text{ K}$ . Zusätzlich ist in der Abbildung das Sauerstoff-TDS von einer Rh(111)-Oberfläche dargestellt, die bei gleichem Druck und Temperatur wie auf Rh(533) für  $t = 1 \text{ h}$  oxidiert wurde. Hier desorbiert Sauerstoff mit einem Peak-Maximum von  $T = 893 \text{ K}$ . Im LEED ist für die so präparierte Rh(111)-Fläche eine  $(8 \times 8)$ -O-Überstruktur zu sehen. Diese Struktur entspricht dem von Logan und Datye bei höheren Druck untersuchtem Oberflächenoxid. Sie zeigten, daß die Desorptionstemperatur vom Sauerstoffdruck während der Oxidation abhängig ist. Daher ist es verständlich, daß das hier gefundene Peak-Maximum unter den von ihnen angegebenen Desorptionsmaxima mit Temperaturen von über  $900 \text{ K}$  liegt [87].

Der Vergleich der beiden Rh(533) TD-Spektren in Abbildung 3.2 und 3.3 zeigt, daß bei der hohen  $\text{O}_2$  Dosis bei  $T_{\text{ad}} = 770 \text{ K}$  ungefähr zehnmal soviel Sauerstoff desorbiert wie bei der kleineren Dosis bei  $T_{\text{ad}} = 340 \text{ K}$ . Auch bei Rh(533) diffundiert Sauerstoff somit in das Volumen und bildet dort schon unter Hochvakuumbedingungen ein Oberflächenoxid aus. Obwohl die Rh(111)-Fläche eine sehr viel höhere

Sauerstoffdosis erhalten hat, sind die Flächen unter den Spektren für Rh(111) und Rh(533) nahezu gleich. Das Oxid wächst bei den hier verwandten Bedingungen nur bis zu einer endlichen Tiefe. Bei Rh(111) wurde die Tiefe des Oxids zu ungefähr zehn atomaren Lagen bestimmt [87].

Die bei diesen Adsorptionsexperimenten mit Sauerstoff auf Rh(533) im LEED zu beobachtenden Überstrukturen sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Dabei ist in Abbildung 3.4.a das LEED-Bild der reinen Rh(533)-Oberfläche mit in die Abbildung aufgenommen worden. Das LEED-Bild zeigt das für gestufte Oberflächen typische Verhalten. Es setzt sich zusammen aus der Symmetrie der Terrassen, die hier die sechsfache Symmetrie der (111)-Fläche enthält und der Aufspaltung der Reflexe aufgrund der Stufen [46].

Die bei  $T = 770$  K und hohen Sauerstoffdosen präparierte Oxidüberstruktur ist in Abbildung 3.4.b gezeigt. Entlang der  $[01\bar{1}]$ -Richtung ist eine 8-fache Symmetrie zu sehen. Im Unterschied zur  $(8 \times 8)$ -O-Struktur auf Rh(111), die eine gleichmäßige 8-fache Symmetrie zeigt (s. Kapitel 5), ist auf Rh(533) deutlich die durch Stufen aufgeprägte  $[6\bar{5}\bar{5}]$ -Vorzugsrichtung zu erkennen. Für beide Flächen liegt bis jetzt kein Strukturmodell vor, das die  $\frac{1}{8}$ -Reflexe erklären kann. Die 8-fache Symmetrie bei (111) und gestuften (111)-Flächen zeigt das Entstehen eines Oberflächenoxids an.

In Abbildung 3.4.c ist die im LEED sichtbare Sauerstoffüberstruktur dargestellt, die bei der Adsorption von Sauerstoff bei  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-7}$  mbar und  $T = 340$  K nach 30 s entsteht. Man beobachtet eine schwach ausgebildete  $(2 \times 2)$ -O-Überstruktur. Des Weiteren bilden sich in  $[6\bar{5}\bar{5}]$ -Richtung länglich deformierte, diffuse Satellitenspots aus. Hierbei handelt es sich um in  $[01\bar{1}]$ -Richtung orientierte  $\frac{1}{8}$ -Reflexe. Auf Rh(111) wird unter solchen Bedingungen nur die einfache  $(2 \times 2)$ -O-Überstruktur beobachtet. Das Entstehen der  $\frac{1}{8}$ -Reflexe auf Rh(533) zeigt damit an, daß die atomaren Stufen die Ausbildung des Oberflächenoxids erleichtern.

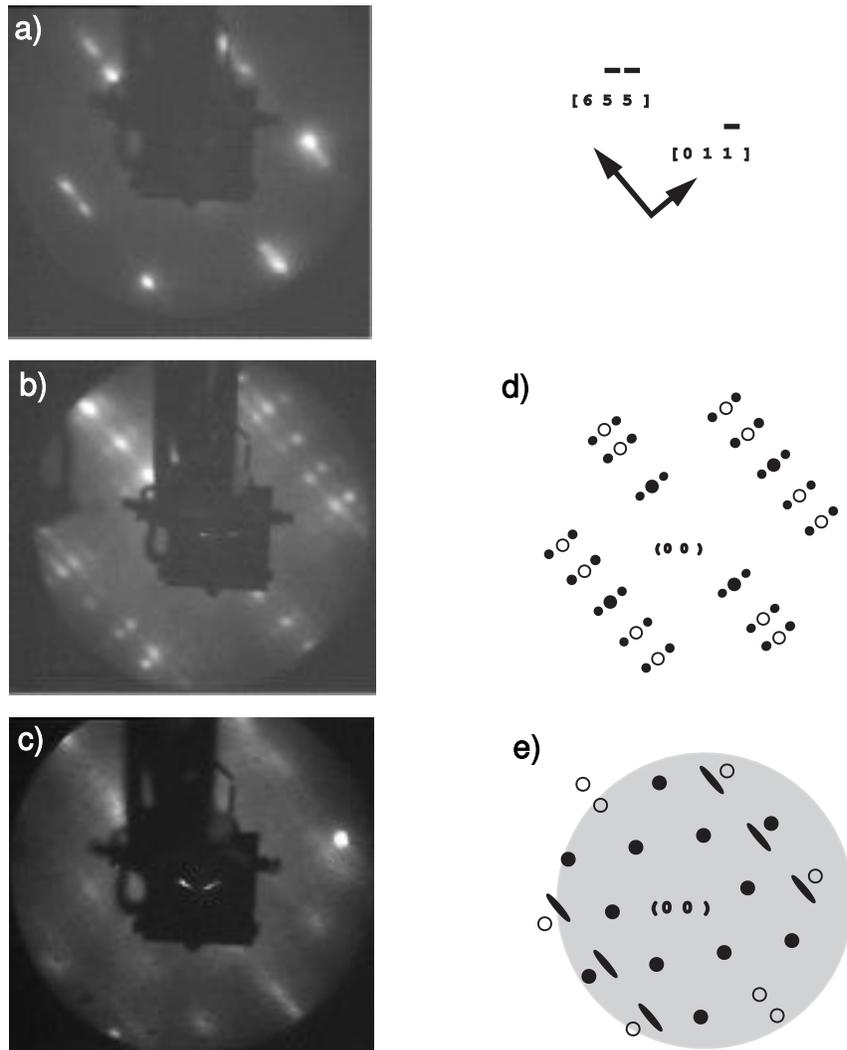


Abbildung 3.4: LEED-Bilder a) der reinen Rh(533)-Oberfläche, b) des Oberflächenoxids c) und von chemisorbiertem Sauerstoff. In d) und e) sind zur Verdeutlichung die LEED-Bilder noch einmal schematisch dargestellt. Dabei sind Überstruktureffekte als schwarzer Kreis und die Reflexe des Grundgitters als einfacher Ring dargestellt.

Experimentelle Bedingungen:

b)  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $T_{\text{ad}} = 770$  K,  $t_{\text{ad}} = 5$  min

c)  $T_{\text{ad}} = 340$  K,  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $t_{\text{ad}} = 30$  s

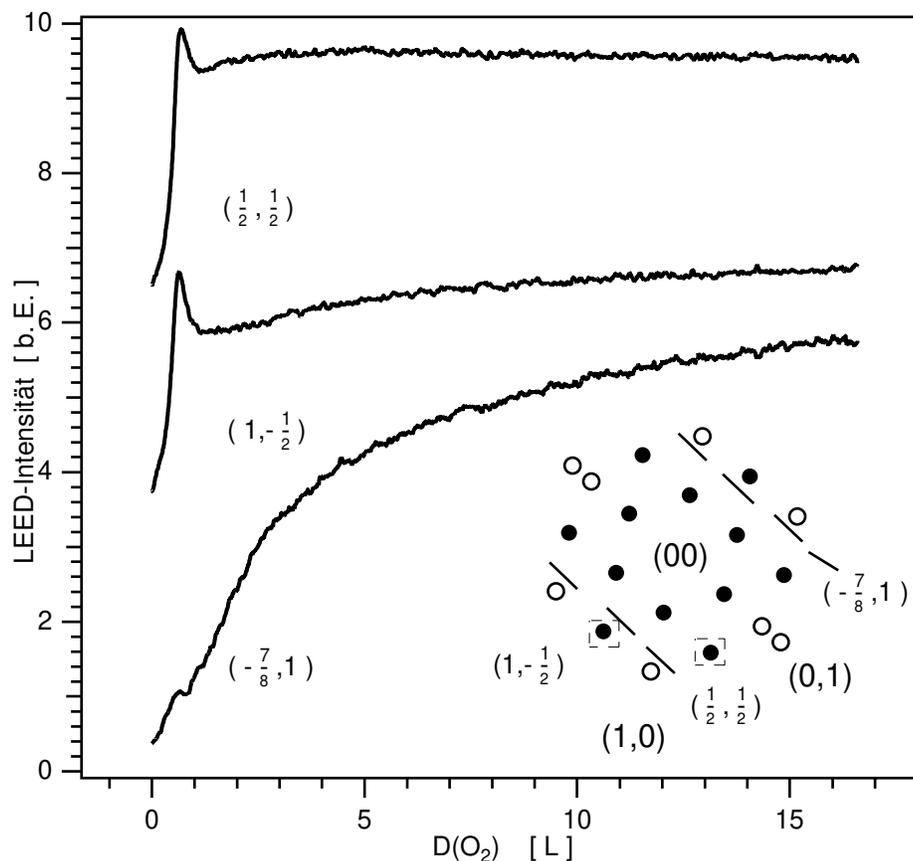


Abbildung 3.5: Entwicklung der LEED-Überstruktureflexe während der Dosierung von Rh(533) mit Sauerstoff. Reflexe des Grundgitters sind durch Ringe, die der Überstruktur durch schwarze Kreise dargestellt.

Experimentelle Bedingungen:  $T_{\text{ad}} = 340 \text{ K}$ ,  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ ,  $E = 60 \text{ eV}$ .

Weitere Informationen über die Sauerstoffüberstruktur auf Rh(533) erhält man, indem die zeitliche Änderung der Reflexintensität während des Adsorptionsexperiments verfolgt wird. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 3.5 wiedergegeben. Die zu der  $(2 \times 2)$ -O-Struktur gehörenden Reflexe mit halbzahligem Beugungsordnung zeigen bei 0,8 L ein Maximum, wie es auch bei Rh(111) beobachtet wird [79], und sättigen bei Sauerstoffdosen größer als 12 L. Dabei sättigt der  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ -Reflex zuerst, was einer besseren Ordnung der Adatome parallel zu den Stufen entspricht. Die Intensität der Satellitenpeaks wächst langsam an und geht nicht in die Sätti-

gung. Dieses Verhalten ist konsistent mit Vorstellung, daß die  $\frac{1}{8}$ -Reflexe für die beginnende Ausbildung des Oberflächenoxids stehen. Zuerst adsorbiert Sauerstoff und bildet eine  $(2 \times 2)$ -O-Überstruktur. Danach entsteht bei höherer Bedeckung das Oberflächenoxid. Da das Wachstum des Oxids sehr viel langsamer vonstatten geht als die Ausbildung der  $(2 \times 2)$ -O-Überstruktur, sättigen die  $\frac{1}{8}$ -Reflexe während des Experiments nicht. Auch bei der Adsorption von Sauerstoff auf Rh(331) beobachtet man die Ausbildung diffuser Satellitenspots mit 8-facher Symmetrie [88]. Bei Rh(331) handelt es sich um eine Oberfläche bei der sowohl die Stufen als auch die Terrassen eine (111)-Orientierung haben. Nach der Notation von Sormajai kann man dafür schreiben Rh(331)=Rh[3(111)x1(111)]. Auf Rh(332)=Rh[6(111)x1(111)] beobachtet man eine Verdopplung der Stufenbreite bei der Sauerstoffadsorption [89]. Dieser Effekt kann auf Rh(533) nicht beobachtet werden.

Aus der Fläche unter dem TDS in Abbildung 3.2 erhält man die Auftragung der Sauerstoffbedeckung gegen die Sauerstoffdosis, die in Abbildung 3.6.a dargestellt ist. Für die Kalibrierung der Sauerstoffbedeckung wird hierbei von einer Sättigungsbdeckung  $\Theta_o = 0,25$  ML für die  $(2 \times 2)$ -O-LEED-Struktur ausgegangen. Für den Haftkoeffizienten  $s(\Theta)$  wird eine Langmuir-Kinetik angesetzt.

$$s(\Theta) = s_0 \left(1 - \frac{\Theta}{\Theta_{\max}}\right)^2$$

Es sei kurz darauf hingewiesen, daß in dieser Beschreibung die Bildung des Oberflächenoxids nicht berücksichtigt wird. Dies führt zu einer Ungenauigkeit bei der Kalibrierung der maximalen Bedeckung, die hier aber vernachlässigt werden soll. Für den Anfangshaftkoeffizienten ergibt sich in dieser Näherung  $s_0 = 0,8$ .

Im Vergleich dazu ist in Abbildung 3.6.b die Kurve der Bedeckung gegen die Sauerstoffdosis im System  $O_2/Rh(111)$  dargestellt. Die Bedeckungen wird hierbei nicht durch die Fläche unter dem TD-Spektrum bestimmt, sondern durch das Peak zu Peak Verhältnis im Auger-Signal. Das Auger-Signal ist in Abbildung 3.6.b als zusätzlicher kleiner Einschub dargestellt. Während der Experimente wird bei einem Restdruck in der Größenordnung von  $p = 3 \cdot 10^{-9}$  mbar gearbeitet. Der Hintergrunddruck besteht hauptsächlich aus Wasserstoff, der von der Turbomolekularpumpe

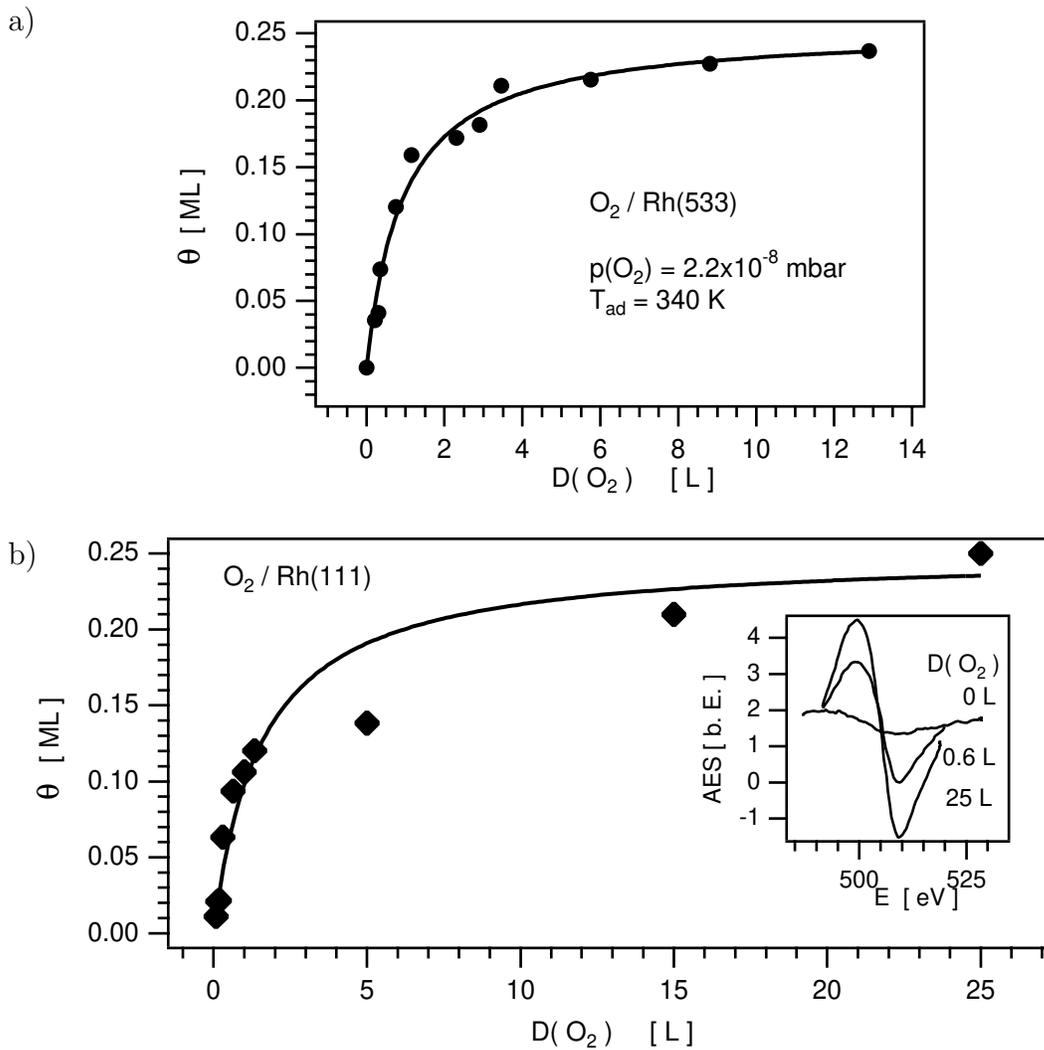


Abbildung 3.6: Zusammenhang zwischen Bedeckung und Sauerstoffdosis.  
 Experimentelle Bedingungen: Rh(533):  $T_{\text{ad}} = 340 \text{ K}$ , Rh(111)  $T_{\text{ad}} = 450 \text{ K}$

nur sehr langsam abgepumpt wird. Dadurch kann die Ausbildung einer  $(2 \times 1)$ -O-Überstruktur gestört werden [83]. Für die Kalibrierung der Bedeckung ist es aber wichtig zu wissen, ob die im LEED beobachtete  $(2 \times 2)$ -Überstruktur einer Sättigungsbedeckung von 0,25 ML oder 0,5 ML entspricht. Für die Kalibrierung wird daher der Anfangshaftkoeffizient  $s_0$  für die Sauerstoffadsorption gemessen. Daraus bestimmt man mit Hilfe einer Ausgleichskurve durch die Datenpunkte die maximale Bedeckung. Der Haftkoeffizient  $s_0$  wird durch die Reflexionsmethode bestimmt [90]. Dabei wird die Probe vor den Konus des differentiell gepumpten QMS gefahren,

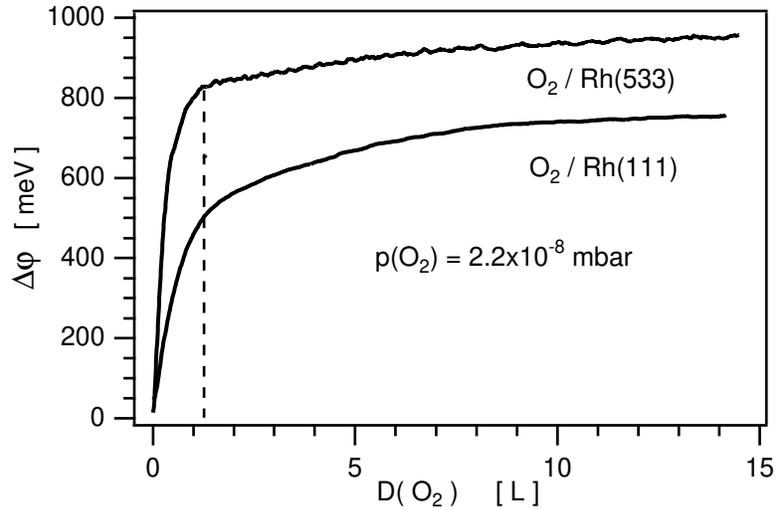


Abbildung 3.7: Änderung der Austrittsarbeit während der Dosierung von Rh(111) und Rh(533) mit Sauerstoff.

Experimentelle Bedingungen:  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-8}$  mbar, Rh(533):  $T_{\text{ad}} = 340$  K, Rh(111)  $T_{\text{ad}} = 450$  K

so daß nur die direkt von der Probe reflektierten  $\text{O}_2$ -Moleküle detektiert werden. Der Haftkoeffizient ist der Quotient des Signals beim Einlassen des Gases durch den Wert nach der Sättigung der Probe. Für Rh(111) folgt hier  $s_0 = 0,35$ . Dies stimmt mit dem Wert von Yates überein [91], der für eine  $(2 \times 2)$ -O-Struktur mit der Sättigungsbedeckung  $\Theta_{\text{O}} = 0,25$  ML einen Wert von  $s_0 = 0,4$  angibt. Mit einer Sättigungsbedeckung  $\Theta_{\text{O}} = 0,25$  ML und dem Anfangshaftkoeffizienten  $s_0 = 0,35$  kann durch die Datenpunkt unter Verwendung einer Langmuir-Kinetik eine Kurve gelegt werden (s. Abbildung 3.6.b).

Die Änderung der Austrittsarbeit  $\Delta\phi$  bei der Adsorption von Sauerstoff auf Rh(111) und Rh(533) ist in Abbildung 3.7 wiedergegeben. Für große Sauerstoffdosen strebt diese auf Rh(533) einen Grenzwert von 950 meV und auf Rh(111) einen Wert von 800 meV an. Der Wert für Rh(111) liegt in guter Übereinstimmung mit UPS-Messungen, die 759 meV [75] bzw. 780 meV [92] als maximale Austrittsarbeitänderung bei der Sauerstoffadsorption für tiefe Temperaturen angeben. Die Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Sauerstoffbedeckung läßt sich mit den Daten aus

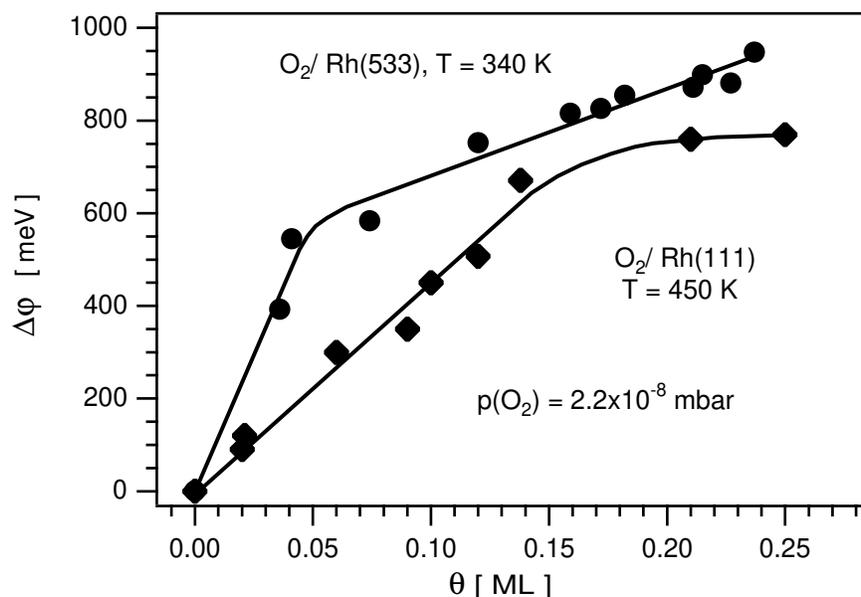


Abbildung 3.8: Zusammenhang zwischen Austrittsarbeitänderung  $\Delta\phi$  und Sauerstoffbedeckung  $\theta$  für Rh(111) und Rh(533).

Abbildung 3.6 und 3.7 bestimmen. Wie in Abbildung 3.8 gezeigt, folgt bei Rh(111) ein linearer Anstieg der Austrittsarbeit mit der Sauerstoffbedeckung bis zu einem Wert von  $\Theta_{\text{O}} = 0,17 \text{ ML}$ . Bei Rh(533) zeigen sich zwei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung. Zunächst steigt die Austrittsarbeit steil an und wächst dann ab  $\Theta_{\text{O}} = 0,05 \text{ ML}$  mit einer deutlich kleineren Steigung weiter an.

Ein ähnliches Verhalten wie bei der Änderung der Austrittsarbeit auf Rh(533) beobachtet man auch bei Koadsorptionsexperimenten von Sauerstoff und Kalium auf Rh(111). Auch hier wurde gezeigt, daß bei der reinen Fläche die Austrittsarbeit linear mit der O-Bedeckung anwächst. Dahingegen zeigt die mit Kalium vorbelegte Fläche zwei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung. Durch XPS- und UPS-Messungen wird dieser Effekt mit einer lokalen Verminderung des Oberflächenpotentials durch das Kalium erklärt [92]. Somit ist ein besserer Ladungstransfer der Elektronen vom Rhodium in den adsorbierten Sauerstoff gegeben. Dadurch wird das Oberflächendipolmoment vergrößert, was zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit führt. Erklärt wird die Absenkung des Oberflächenpotentials dadurch, daß Kalium

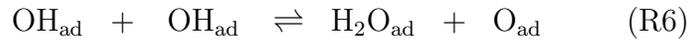
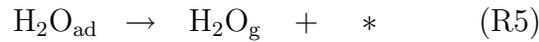
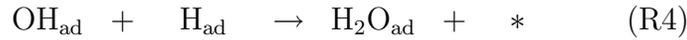
in einfachster Näherung als eine zusätzliche positive Ladung auf der Oberfläche dargestellt werden kann. Im Jellium-Modell repräsentieren Stufen einen Dipol, dessen oberes positives Ende die Stufenkante darstellt. Die Stufenkanten ragen aus dem Elektronengas heraus und verhalten sich wie eine positive Ladung [93]. Es ist daher nicht verwunderlich, daß sich die Änderung der Austrittsarbeit bei der Adsorption von Sauerstoff auf einer gestuften und einer mit Kalium vorbelegten Oberfläche ähnlich verhält. Die atomaren Stufen auf Rh(533) ermöglichen damit einen leichteren Ladungstransfer der Elektronen zum Sauerstoff.

### 3.2.3 Das System H/Rh(111)

Wasserstoff adsorbiert bei Temperaturen  $T < 100$  K dissoziativ auf Rh(111). Dabei folgt es einer einfachen Langmuir-Kinetik  $\frac{\partial \Theta}{\partial t} \propto (1 - \Theta)^2$ . Es sind keine geordneten Überstrukturen bekannt. Der Haftkoeffizient beträgt  $\Theta_H = 0,65$ . Im TDS wird ein Desorptionszustand beobachtet, der mit zunehmender Bedeckung von 390 K nach 275 K bei der Sättigungsbedeckung schiebt. Für den Grenzfall kleiner Bedeckungen folgt unter Annahme einer Desorption 2. Ordnung eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 77,9$  kJ/mol [94]. Bei größeren Bedeckungen kann durch Rechnungen mit einem Gitter-Gas-Modell die Verschiebung des Desorptionsmaximums durch eine geringe  $H_{ad}$ - $H_{ad}$ -Wechselwirkung erklärt werden [95]. Neuere Messungen zeigen im Gegensatz zu den hier genannten Ergebnissen einen Anfangshaftkoeffizienten von  $S_0 = 0,01$  [96].

### 3.3 Die bistabile O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>-Reaktion

Die katalytische Reaktion von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser kann auf Rhodiumeinkristalloberflächen durch folgende einzelne Reaktionsschritte eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beschrieben werden:



Die Reaktion setzt bei  $T = 275 \text{ K}$  ein [91]. Die Schritte R1 und R2 beschreiben die dissoziative Adsorption von O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>. Dabei wird die Rückreaktion in R1 vernachlässigt, da Sauerstoff bei den hier betrachteten Reaktionstemperaturen zwischen 300 K und 640 K nicht desorbiert. Für die Adsorption sind freie Adsorptionsplätze nötig, die in der Formel mit einem Stern (\*) dargestellt sind. Die Schritte R3 und R4 beschreiben die Bildung von Wasser, dabei ist R3 der ratenlimitierende Schritt [97]. Die Rückreaktion, die einer möglichen Dissoziation von OH entspricht, wird unter Reaktionsbedingungen nicht beobachtet [97]. Wasser desorbiert bei  $T > 215 \text{ K}$  [98], und die Aktivierungsenergie beträgt hierfür  $E_A = 82 \text{ kJ/mol}$  mit  $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  [86, 99]. Für die untersuchten Reaktionen kann daher davon ausgegangen werden, daß Wasser sofort nach der Reaktion desorbiert und einen freien Adsorptionsplatz hinterläßt (R5). Die maximale Wasserproduktionsrate wird bei einer Temperatur von 650 K erreicht [97]. Die in Schritt R6 angegebene Disproportionierung der Hydroxylgruppe kann für die Experimente vernachlässigt werden [97]. Ein möglicher Einfluß der Subsurface-Sauerstoff-Reaktion in R7 wird in Kapitel 6 genauer erläutert. Bei der Abreaktion von O<sub>ad</sub> mit zwei H<sub>ad</sub> entstehen drei freie Plätze nach der Desorption von H<sub>2</sub>O. Dies entspricht einer autokatalytischen Vermehrung von freien Adsorpti-

onsplätze. Dieser Schritt ist für die Musterbildung von großer Bedeutung, wie im folgenden gezeigt wird.

### 3.3.1 Inhibierung der Wasserstoffadsorption

Sauerstoff kann bei einer hohen Bedeckung die Adsorption von  $\text{H}_2$  auf Rh(111) inhibieren [83, 98, 97]. Wie bereits gezeigt wurde, ist die Inhibierung der Wasserstoffadsorption ein wichtiger Reaktionsschritt in der Musterbildung von  $\text{O}_2+\text{H}_2$  und  $\text{NO}+\text{H}_2$  auf Rh(110) [24]. Um die inhibierende Wirkung auf Rh(533) zu zeigen und mit Rh(111) zu vergleichen, wird die Änderung der Austrittsarbeit während der Titration einer mit Sauerstoff vorbelegten Fläche mit Wasserstoff verfolgt. Sauerstoff wird bei  $T = 530 \text{ K}$ ,  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$  mit verschiedenen Dosen adsorbiert und anschließend mit  $p(\text{H}_2) = 9,6 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$  abreagiert. In Abbildung 3.9.a ist das zeitliche Verhalten der Austrittsarbeit  $\Delta\phi$  dargestellt. Während der Sauerstoffadsorption wächst sie zunächst an. Der Pfeil an der Kurve gibt den Zeitpunkt an, in dem  $\text{H}_2$  in die Kammer eingelassen wird, nachdem zuvor Sauerstoff abgedreht wurde. Ab einer Dosis von  $D(\text{O}_2) > 4,5 \text{ L}$  setzt die inhibierende Wirkung ein, und der Sauerstoff wird nicht sofort abreagiert. Die  $\Delta\phi$ -Kurve fällt für diese Bedeckungen langsam auf einen Wert von  $800 \text{ meV}$  ab. Danach verläuft die Reaktion schneller.

Der Zeitraum zwischen dem Einlassen von  $\text{H}_2$  und dem Beginn der schneller verlaufenden Reaktion bei  $\Delta\phi = 800 \text{ meV}$  wird als Inhibierungszeit bezeichnet. In Abbildung 3.9.b ist die Inhibierungszeit gegen die Sauerstoffvorbelegung aufgetragen. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang. Die Ergebnisse des gleichen Experimentes auf Rh(111) sind dort ebenfalls aufgeführt. Unter gleichen Bedingungen ist die Inhibierungszeit auf Rh(111) größer als auf Rh(533). Während der Inhibierungszeit ist der reaktive Haftkoeffizient  $s_{\text{rea}}$  klein. Er ist definiert durch den Quotienten der auf die Oberfläche auftreffenden und reagierenden Teilchen durch die Anzahl der auftreffenden Teilchen. Die Menge des reagierenden Wasserstoffs läßt sich über die Menge des abreagierten Sauerstoffs bestimmen, der aus der Austrittsarbeitänderung und den Daten aus Abbildung 3.8 bestimmt werden kann. Der reaktive Haftkoeffizient während der Inhibierungszeit beträgt  $s_{\text{rea}} = 0,01$ . Im Vergleich dazu gilt  $s_{\text{rea}} = 0,08$ , wenn die Inhibierung zu vernachlässigen ist.

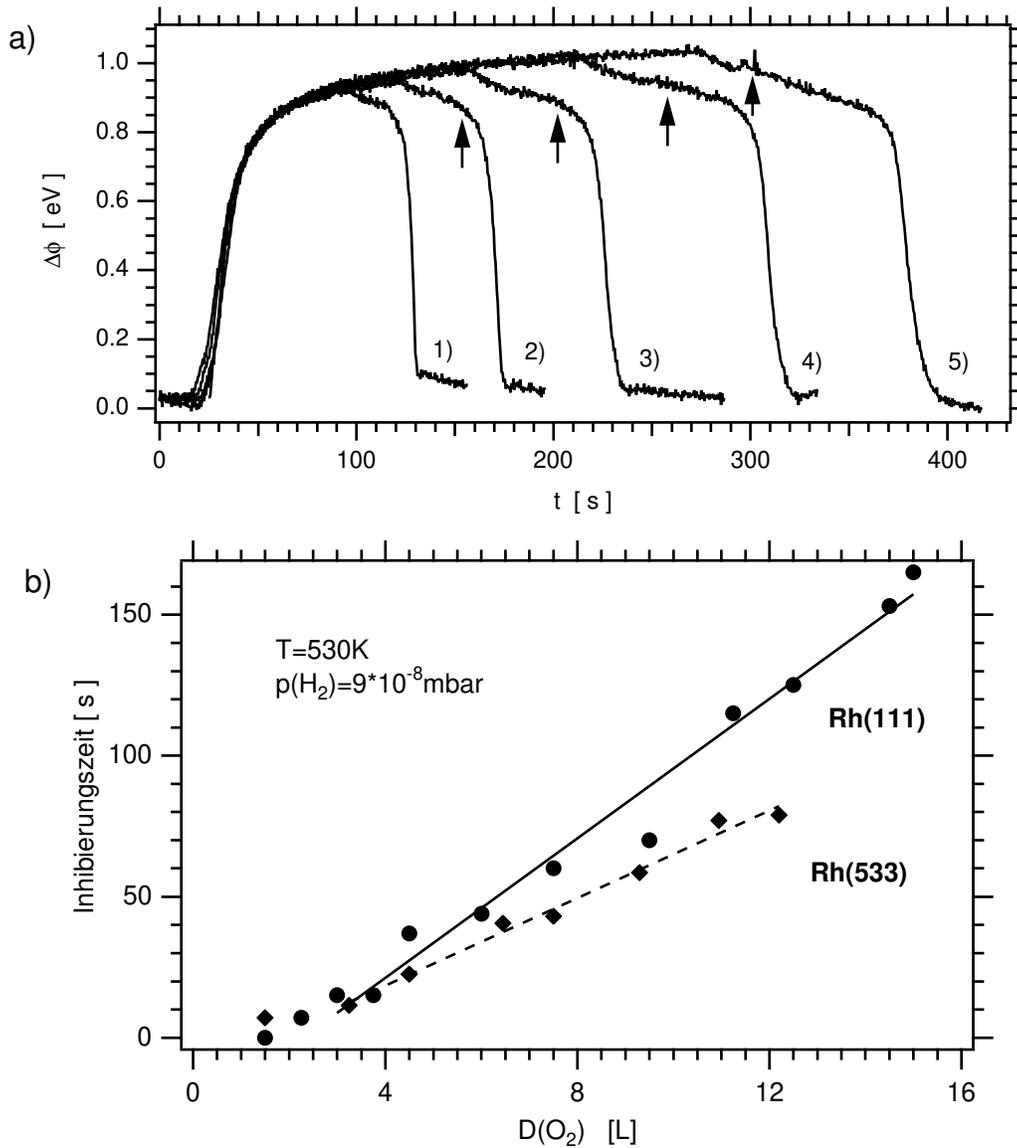


Abbildung 3.9: a) Austrittsarbeitsänderung bei der Dosierung von Rh(533) mit  $O_2$ . Der Pfeil kennzeichnet den Zeitpunkt an dem  $p(H_2) = 9 \cdot 10^{-8}$  mbar eingestellt wird. Experimentelle Bedingung:  $T = 530$  K,  $D(O_2)$ : 1) 3,3L, 2) 4,5L, 3) 6,5L, 4) 9,3L, 5) 12,2L. b) Als Inhibierungszeit wird die Zeit zwischen Einstellen von  $p(H_2)$  und Beginn der schnellen Abreaktion bezeichnet (Rh(533):  $\Delta\phi = 800$  meV). Dargestellt sind die Ergebnisse für Rh(533) und Rh(111) unter gleichen experimentellen Bedingungen.

Der Einfluß der Inhibierung der H<sub>2</sub>-Adsorption durch Sauerstoff läßt sich nicht nur bei den eben beschriebenen Titrationsexperimenten beobachten. Unter Reaktionsbedingungen bei zyklischer Variation von  $p(\text{H}_2)$  mit konstantem  $p(\text{O}_2)$  verhindert die Inhibierung die Reaktion bei niedrigen Wasserstoffdrücken. Es bildet sich eine Hysterese in der H<sub>2</sub>O-Rate, der PEEM-Intensität und Austrittsarbeit aus, wie sie in Abbildung 3.10 dargestellt ist.

Entsprechend einem bistabilen System sind zwei Zustände zu beobachten. Bei kleinem  $p(\text{H}_2)$  entspricht der untere Ratenzweig einer mit Sauerstoff belegten Fläche mit einer Austrittsarbeitsänderung von  $\Delta\phi = 950 \text{ meV}$ . Diese Fläche ist unreaktiv und erscheint im PEEM-Bild dunkel. Der andere Zustand bei hohem Wasserstoffdruck entspricht einer reaktiven Fläche, die im PEEM hell erscheint. Hier beträgt  $\Delta\phi = 0 \text{ meV}$ . Sauerstoff wird sofort abreagiert, und die Sauerstoffbedeckung der Oberfläche ist vernachlässigbar gering. Mit steigendem  $p(\text{H}_2)$  beobachtet man im PEEM, daß der Übergang von der sauerstoffbedeckten zur reaktiven Fläche über Fronten erfolgt. Auf dem fallenden Zweig beobachtet man in der Hysterese eine langsame Zunahme der Austrittsarbeit, bzw. eine Abnahme der PEEM-Intensität. Sauerstoff wird nicht mehr vollständig abreagiert, und es baut sich langsam eine Sauerstoffbedeckung auf. Diese geringe Bedeckung reicht nicht aus, die Wasserstoffadsorption zu inhibieren und damit die Reaktion zum Erliegen zu bringen.

Kreuzt das System den Äquistabilitätspunkt, wird der reaktive Zustand metastabil. Sauerstofffronten sollten nukleieren und das System in den unreaktiven Zustand überführen. Im PEEM beobachtet man jedoch keine derartigen Fronten. Im Hysteresebereich wird der Existenzbereich der Sauerstofffronten in einem so kurzen Zeitraum durchfahren, daß die Fronten nicht nukleieren können. Außerhalb des Hysteresebereichs beobachtet man im PEEM einen räumlich homogenen Übergang in den nicht reaktiven Zustand. Das System ist hier monostabil, und die unreaktive Fläche entspricht dem einzigen stabilen Fixpunkt. Dieses Verhalten entspricht einer Sattel-Knoten-Bifurkation, die für bistabile Systeme charakteristisch ist. An dieser Stelle ändert sich die Austrittsarbeit sprunghaft. Dieser Vorgang ist in der Hysterese der Austrittsarbeit und der PEEM-Intensität nicht gut zu erkennen. Um dies deutlicher zu zeigen, wird die Ableitung von  $\Delta\phi$  nach  $p(\text{H}_2)$  gebildet, wie dies in

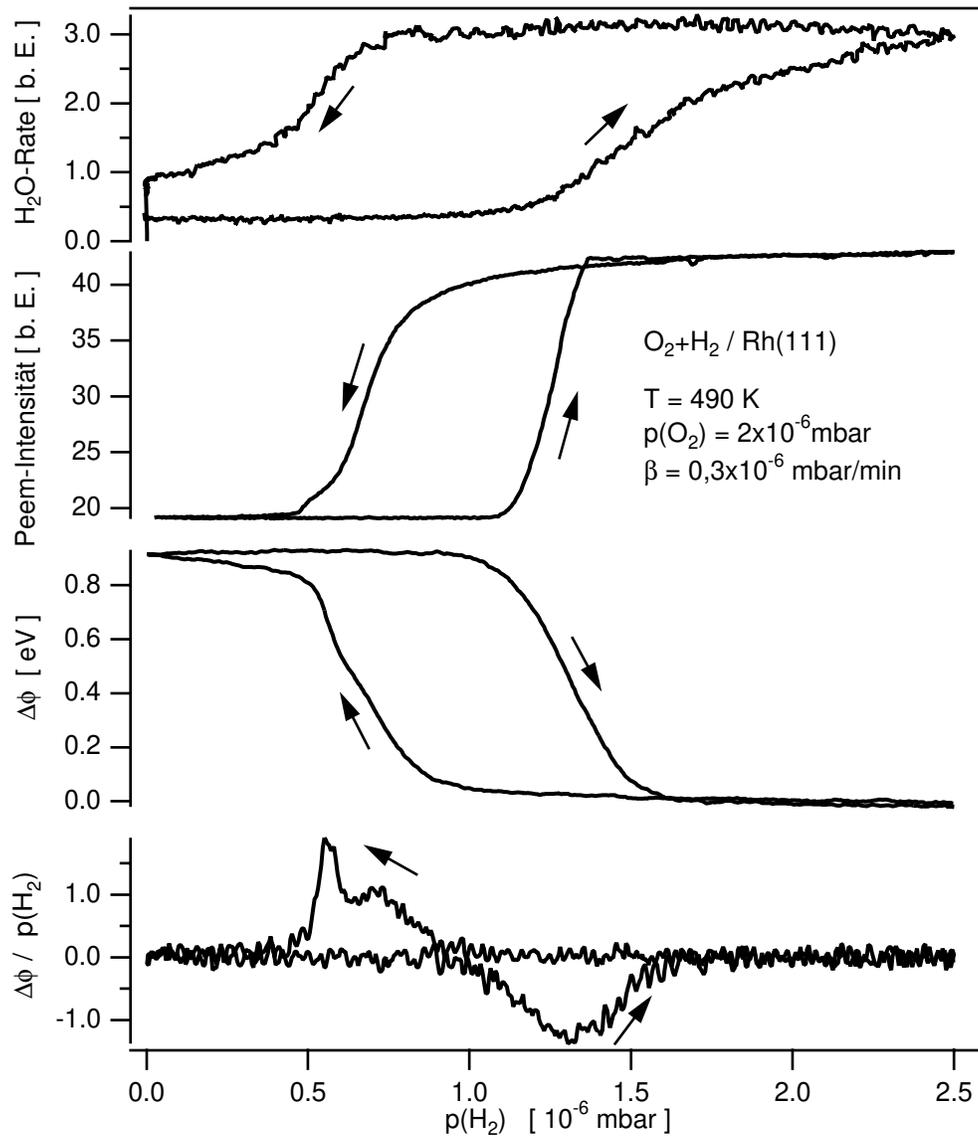


Abbildung 3.10: Dargestellt sind die Hysteresen der Ratenproduktion, der PEEM-Intensität und der Austrittsarbeit bei zyklischer Variation von  $p(\text{H}_2)$ . Im unteren Teil ist noch die Ableitung der Hysterese der Austrittsarbeit nach  $p(\text{H}_2)$  abgebildet.

Experimentelle Bedingungen:

$$p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}, T = 490 \text{ K}, \beta = 0,3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar/min}$$

Abbildung 3.10 in der unteren Kurve dargestellt ist. In dieser Darstellung sieht man deutlich bei  $p(\text{H}_2) = 0,6 \cdot 10^{-6}$  mbar eine Spitze in der Kurve. Dies entspricht im

ursprünglichen  $\Delta\phi$ -Signal einer nahezu sprunghaften Veränderung der Austrittsarbeit bei kleiner werdendem Wasserstoffdruck. Die Hysterese der  $\text{H}_2\text{O}$ -Rate ist nicht geschlossen. Die Ursache hierfür ist, daß Wasser an den Kammerwänden in einem schwach gebundenen Adsorptionszustand vorliegt, und die verzögerte Desorption das Signal verzerrt.

### 3.3.2 Reaktionsfronten

Um die Kinematik der Reaktionsfronten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zu untersuchen, wird im weiteren unter konstanten Reaktionsbedingungen gearbeitet. Die Fronten werden erzeugt, indem zuerst  $p(\text{O}_2) = 2,2 \cdot 10^{-6}$  mbar eingestellt und nach 2 min der entsprechende Wasserstoffdruck eingeregelt wird. Im PEEM beobachtet man den Übergang von der sauerstoffbelegten zur reaktiven Fläche über eine Reaktionsfront. Die sauerstoffbelegte Fläche erscheint im PEEM dunkel und die reaktive Fläche hell. In Abbildung 3.11.a,b sind die PEEM-Bilder der Fronten auf Rh(111) und Rh(533) dargestellt. Auf Rh(111) sind die Fronten kreisförmig. Die Oberfläche ist bezüglich der Diffusion isotrop. Im Gegensatz dazu ist die Form der

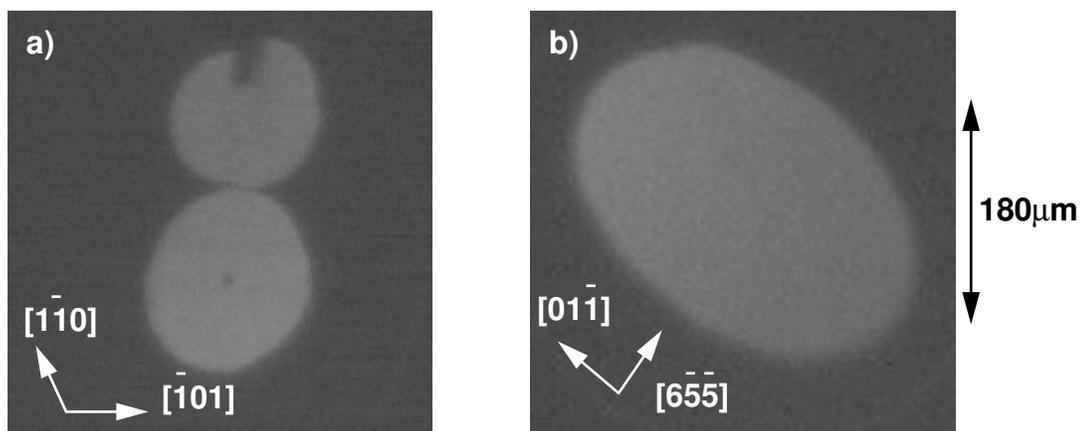


Abbildung 3.11: PEEM-Bilder, die die Ausbreitung von Reaktionsfronten in der bistabilen  $\text{H}_2+\text{O}_2$ -Reaktion auf a) Rh(111) und b) Rh(533) zeigen. Experimentelle Bedingungen:  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $p(\text{H}_2) = 6 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $T = 530$  K

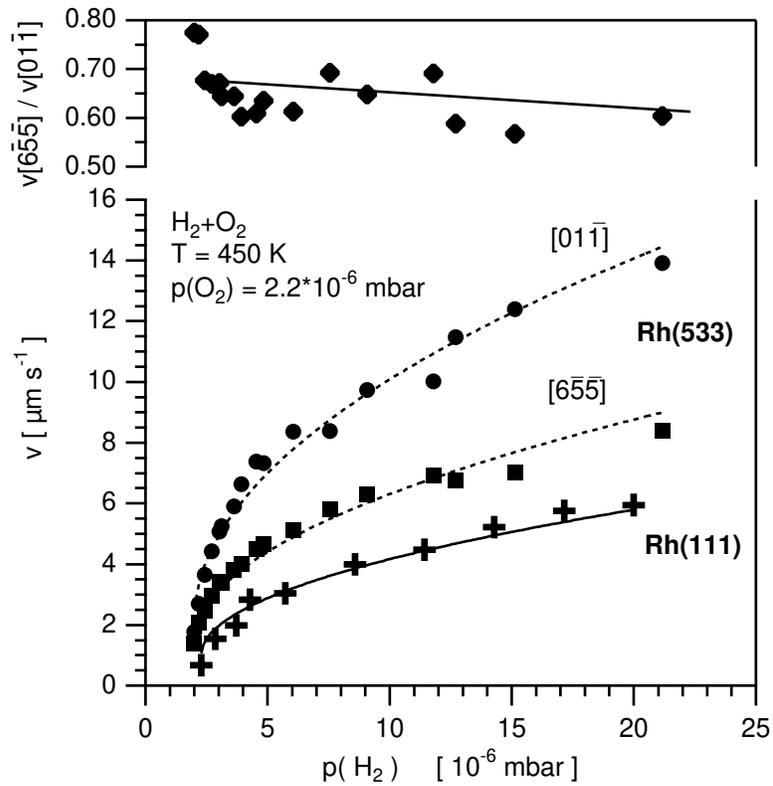


Abbildung 3.12: Änderung der Frontgeschwindigkeit in der bistabilen  $\text{O}_2 + \text{H}_2$ -Reaktion auf Rh(533) und Rh(111) in Abhängigkeit von  $p(\text{H}_2)$ . Im oberen Teil der Abbildung ist die Anisotropie der Frontgeschwindigkeit auf Rh(533) angegeben. Experimentelle Bedingungen:  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ,  $T = 450 \text{ K}$

Fronten auf Rh(533) elliptisch, da die Oberfläche aufgrund der Stufen anisotrop ist. Dabei liegt die längere Hauptachse der Ellipsen parallel und die kürzere senkrecht zu den Stufen.

Die Frontgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Es wird eine quadratwurzelförmige Abhängigkeit der Frontgeschwindigkeit von  $p(\text{H}_2)$  sowohl auf Rh(111) als auch Rh(533) beobachtet. Wenn sich unter Reaktionsbedingungen für die Wasserstoffbedeckung ein Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht einstellen kann, gilt für die Bedeckung  $\Theta_{\text{H}} \propto \sqrt{p(\text{H}_2)}$ . Damit ist die durch das Gleichgewicht eingestellte Wasserstoffbedeckung der ratenlimi-

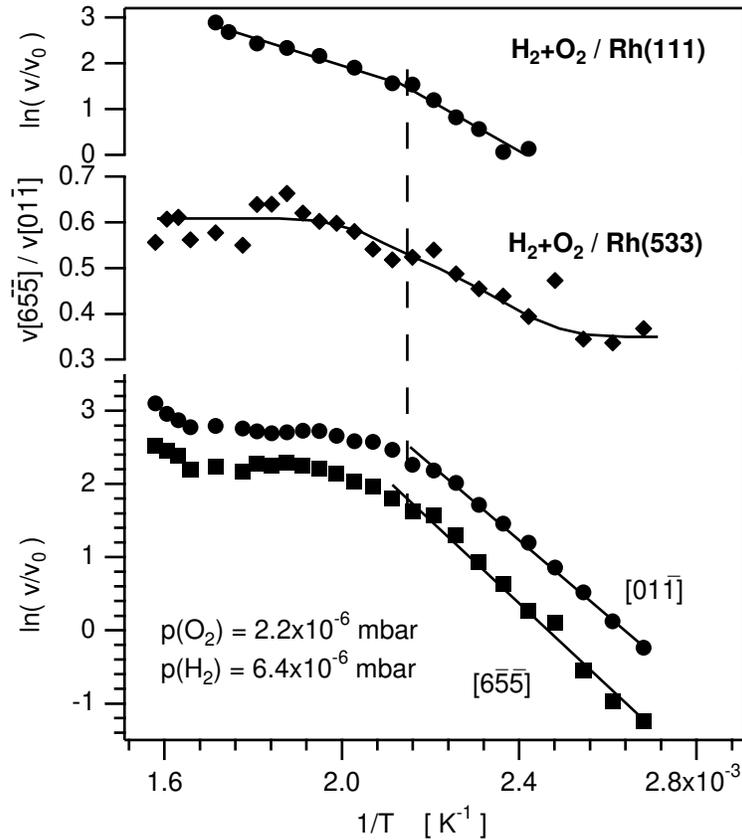


Abbildung 3.13: Arrhenius-Diagramm der Frontgeschwindigkeit in der bistabilen  $\text{O}_2+\text{H}_2$ -Reaktion auf Rh(533) und Rh(111). Die Anisotropie der Geschwindigkeit auf Rh(533) ist im mittleren Teil der Abbildung dargestellt. Experimentelle Bedingungen:  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $p(\text{H}_2) = 6,4 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $T = 530$  K

tierende Schritt bei der Frontpropagation. Die Anisotropie der Frontgeschwindigkeit auf Rh(533) ist definiert als  $v[6\bar{5}\bar{5}]/v[01\bar{1}]$ . Ihr Wert beträgt 0,7 und ist im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig von  $p(\text{H}_2)$ . Die Ausbreitung der Fronten parallel zu den Stufen in  $[01\bar{1}]$ -Richtung auf Rh(533) entspricht einer Bewegung entlang von (111)-orientierten Stufen. Der Vergleich der Kurven zeigt, daß die Geschwindigkeit parallel zu den Stufen auf Rh(533) größer ist als auf der reinen Rh(111)-Fläche.

Die Temperaturabhängigkeit der Frontgeschwindigkeit ist in Abbildung 3.13 in Form eines Arrhenius-Diagramms dargestellt. Auf Rh(533) gibt es einen Bereich von 480 K bis 600 K, in dem die Geschwindigkeit nahezu unabhängig von der Temperatur ist.

Für Temperaturen kleiner 480 K sind die Kurven linear zu  $1/T$ . Aus den Kurven können formal Aktivierungsenergien bestimmt werden. Für die Frontgeschwindigkeit in Reaktions-Diffusions-Systemen gilt  $v \propto \sqrt{kD}$  [39] und sowohl die Geschwindigkeitskonstante  $k$  als auch die Diffusionskonstante  $D$  des autokatalytischen Schritts beschreiben dabei aktivierte Prozesse. Damit kann die aus dem Diagramm bestimmte Aktivierungsenergie  $E$  als Summe der Aktivierungsenergien für die Diffusion und der Geschwindigkeitskonstanten verstanden werden. Berücksichtigt man noch den wurzelförmigen Zusammenhang gilt dann

$$E = \frac{1}{2}(E_D + E_k).$$

Man erhält somit  $E_{\parallel} = 42 \pm 2 \text{ kJ/mol}$  in  $[01\bar{1}]$  und  $E_{\perp} = 47 \pm 2 \text{ kJ/mol}$  in  $[\bar{6}5\bar{5}]$  Richtung. Auch die Kurve für Rh(111) kann in zwei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung eingeteilt werden. Für  $T < 480 \text{ K}$  beträgt die Aktivierungsenergie  $E = 42 \pm 2 \text{ kJ/mol}$  und bei größeren Temperaturen  $E = 25 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ . Die Anisotropie in der Frontgeschwindigkeit bei Rh(533) ändert sich von 0,4 bei tiefen Temperaturen nach 0,6 für hohe Temperaturen. Dabei bleibt die Form der Front weiterhin elliptisch. Nur das Verhältnis der Hauptachsen ändert sich.

Die Frontgeschwindigkeit in der bistabilen  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ -Reaktion auf Rh(111) und auf Rh(533) kann nicht durch eine konstante Aktivierungsenergie beschrieben werden. Wie durch die mathematische Modellierung des Systems  $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Rh}(110)$  gezeigt wurde, reicht es nicht aus, alleine die Diffusion von  $\text{H}_{\text{ad}}$  zur Beschreibung der Frontgeschwindigkeit heranzuziehen [100]. Auch auf Rh(110) beobachtet man in der bistabilen  $\text{O}_2 + \text{H}_2$ -Reaktion eine Abhängigkeit der Frontgeschwindigkeit bei der Variation der Temperatur. Es wird hier bei der Variation von  $p(\text{H}_2)$  und  $T$  eine Änderung der Anisotropie der Muster beobachtet, was als parameterabhängige Anisotropie bezeichnet wird [25]. Für diesen Effekt werden zwei Erklärungen angeboten. Eine mögliche Erklärung besteht in einer Parameterabhängigkeit der Reaktionskonstanten [24]. Der andere Weg berücksichtigt die anisotrope Sauerstoffdiffusion. Diese ist zwar wesentlich langsamer als die  $\text{H}_{\text{ad}}$ -Diffusion, kann aber aufgrund des steilen Gradienten der Sauerstoffbedeckung in der Front doch ins Gewicht fallen [100]. Es spricht nichts dagegen, daß auch auf Rh(533) und Rh(111) diese beiden Ursachen

am Temperaturverhalten der Fronten beteiligt sind. Daneben gibt es aber gerade auf den (111)-orientierten Rhodiumoberflächen noch einen weiteren Einfluß auf das Temperaturverhalten. Dieser besteht in der Bildung von *subsurface-Sauerstoff*, der ab  $T \sim 480$  K auf Rh(111) verstärkt entstehen kann [78, 32]. Ab dieser Temperatur verringert sich im Arrheniusdiagramm die Steigung der Geraden, die die Frontgeschwindigkeit beschreibt. Aufgrund der Bildung von *subsurface-Sauerstoff* muß mehr Sauerstoff abreagiert werden. Die Änderung der Geschwindigkeit mit zunehmender Temperatur wird ab 480 K daher verringert. Auch auf Rh(533) ändert sich die Temperaturabhängigkeit der Frontgeschwindigkeit oberhalb der gleichen Temperatur nur sehr viel ausgeprägter. Im ersten Teil des Kapitels über die Wechselwirkung von Sauerstoff mit Rh(533) wurde gezeigt, daß die atomaren Stufen die Bildung eines Oberflächenoxids und damit das Lösen von Sauerstoff im Rhodium erleichtern. Diese verstärkte *subsurface-Sauerstoff*-Bildung kann damit für das ausgeprägte Plateau in der Kurve verantwortlich gemacht werden.

Bei den Messungen zeigt es sich, daß der umgekehrte Übergang von einer reaktiven zu einer sauerstoffbedeckten Fläche über Fronten nicht ohne weiteres zu beobachten ist. Um eine solche Front zu beobachten wird folgendermaßen vorgegangen. Zuerst wird eine Front erzeugt, die die Fläche von dem mit Sauerstoff belegten Zustand in den reaktiven Zustand überführt. Während sich die Front ausbreitet, wird  $p(\text{H}_2)$  erniedrigt. Die Frontgeschwindigkeit wird damit langsamer, bis sie am Äquilibriumspunkt zu null wird. Bei weiterer  $p(\text{H}_2)$  Verminderung dreht sich das Vorzeichen der Geschwindigkeit um ( in einem Druckbereich von  $0,4 \cdot 10^{-6}$  mbar, der der Meßgenauigkeit des Ionisationsmanometers entspricht). In diesem Bereich können rückläufige Fronten beobachtet werden. Für eine quantitative Auswertung ist der Druckbereich jedoch zu klein. Generell läßt sich über die Geschwindigkeit der Fronten, die den reaktiven in einen nichtreaktiven Zustand überführen, sagen, daß sie eine typische Geschwindigkeit von  $v < 0,1 \mu\text{m/s}$  haben.

# 4 Musterbildung der NO + H<sub>2</sub>-Reaktion auf Rh(111) und Rh(533)

## 4.1 Die Wechselwirkung von NO und N<sub>ad</sub> mit Rh(111) und Rh(533)

### 4.1.1 Das System NO/Rh(111)

Bei Temperaturen von 100 K adsorbiert NO molekular auf Rh(111) [101, 102, 103]. Als geordnete Überstrukturen sind die c(4x2) bei  $T = 120$  K mit einer Bedeckung von  $\theta = 0,5$  ML und die (2x2)-3NO bei  $T = 220$  K mit  $\theta = 0,75$  ML bekannt [104, 105]. Aufgrund von LEED-Messungen und Schwingungsspektren, die mit EELS (Electron-Energy-Loss-Spectroscopy) aufgenommen wurden, ging man zuerst davon aus, daß NO auf zweifach koordinierten Brückenplätzen adsorbiert [105, 106]. Neuere XPD- und LEED-I(V)-Messungen zeigen aber, daß NO in der (2x2)-3NO-Struktur sowohl dreifach koordinierte fcc- und hcp-Plätze als auch *on-top*-Positionen besetzt [107, 108].

Die elektronische Wechselwirkung von NO mit Rhodium wird mit dem Blyholder-Modell erklärt [109]. Dabei fungiert das  $5\sigma$ -Orbital als Elektronendonator und das antibindende  $2\pi^*$ -Orbital als Akzeptor. Durch den zusätzlichen Ladungstransfer in das antibindende  $2\pi^*$ -Orbital dissoziiert NO leichter. Auf Rh(111) findet die Dissoziation bei  $T = 275$  K statt. Die Aktivierungsenergie für die Dissoziation beträgt  $E_a = 65$  kJ/mol mit einem Frequenzfaktor  $\nu = 10^{11}$  s<sup>-1</sup> [102]. Im Vergleich zu NO liegt bei CO das  $2\pi^*$ -Orbital energetisch höher [110] und ist mit keinem Elektron besetzt. CO dissoziiert auf Rhodiumoberflächen nicht, obwohl es über den selben Mechanismus wechselwirkt [111]. Bei Bedeckungen  $\theta_{\text{NO}} < 0,25$  ML dissoziiert NO vollständig für  $T > 275$  K. Bei höheren Bedeckungen wird die Dissoziation verhindert, da die dafür benötigten freien Plätze durch adsorbierte Stickstoff- und Sauerstoffatome blockiert sind. Neben diesen einfachen *site-blocking*-Effekten gibt es noch abstoßende Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Adteilchen, die die Kinetik der Dissoziation beeinflussen können. Unter Berücksichtigung dieser Wech-

selwirkungen kann die NO-Dissoziation in Abhängigkeit von der Temperatur mit Monte-Carlo-Rechnungen modelliert werden [128].

Im TDS wird für Anfangsbedeckungen kleiner 0,25 ML kein NO sondern nur die Desorption von O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> beobachtet. Stickstoff desorbiert in einem Peak bei  $T = 710$  K. Mit zunehmender NO-Bedeckung verschiebt der N<sub>2</sub>-Desorptionspeak zu tieferen Temperaturen bis zu  $T = 560$  K. Für Bedeckungen  $\Theta_{\text{NO}} > 0,25$  ML beginnt die Desorption von NO mit einem Peakmaximum von  $T = 455$  K [101]. Unter Annahme einer Desorption erster Ordnung entspricht dies einer Aktivierungsenergie  $E_a = 118$  kJ/mol mit  $\nu = 10^{10} \text{ s}^{-1}$  [102]. Gleichzeitig mit der Desorption von NO entsteht im N<sub>2</sub>-TDS ein zusätzlicher Desorptionspeak bei  $T = 470$  K. Dieser entsteht durch zusätzliche Dissoziation von NO<sub>ad</sub> aufgrund der durch die beginnende NO-Desorption frei gewordenen Plätze. Simulationen zeigen, daß zusätzlich eine stark abstoßende NO<sub>ad</sub>-N<sub>ad</sub>-Wechselwirkung brücksichtigt werden muß [112]. Nahe der Sättigungsbedeckung wird noch ein zweiter NO-Desorptionszustand bei  $T = 388$  K beobachtet [102]. Die Bildung anderer möglicher Reaktionsprodukte wie N<sub>2</sub>O oder NO<sub>2</sub> kann nicht nachgewiesen werden [101, 102]. Messungen mit dem STM zeigen, daß bei  $T = 370$  K und einer geringen O<sub>2</sub> Vorbelegung von 0,15 – 0,25 ML NO in (4 × 4)-Inseln adsorbiert, was durch eine abstoßende Wechselwirkung zwischen NO<sub>ad</sub> und O<sub>ad</sub> erklärt werden kann. [113, 114]. Durch voradsorbierten Sauerstoff entsteht ein weiterer NO-Desorptionspeak bei  $T = 400$  K im TDS und die NO-Dissoziation wird durch die Belegung freier Plätze mit O<sub>ad</sub> behindert [101].

### 4.1.2 Das System N/Rh(111)

Stickstoff adsorbiert auf Rh(111) molekular [111]. Im TDS wird die Desorption des molekular gebundenen N<sub>2</sub> in einem einzigen Peak mit einer maximalen Temperatur von  $T = 165$  K beobachtet [115]. Für die Präparation einer mit atomaren Stickstoff belegte Rh(111)-Fläche werden in der Literatur verschiedene Methoden beschrieben. Das sind zum einen Reaktionen, bei denen durch die dissoziative Adsorption von NO [103], NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [116, 117] atomarer Stickstoff und weitere Adsorbate wie O<sub>ad</sub> oder H<sub>ad</sub> auf der Oberfläche entstehen. Diese werden anschließend reaktiv entfernt oder thermisch desorbiert. Weitere Möglichkeiten sind die Dissoziation von N<sub>2</sub> mit einer Hochfrequenzentladung [115] oder die Dissoziation von NO durch

Beschuß mit Elektronen, gefolgt von einer anschließenden Abreaktion des adsorbier- ten Sauerstoffs mit CO [118]. Im TDS desorbiert Stickstoff in einem weiten Bereich zwischen 400 K und 850 K. Nur für niedrige Bedeckungen kann das Verhalten durch eine Desorption zweiter Ordnung mit einer Aktivierungsenergie  $E_a = 147 \text{ kJ/mol}$  und  $\nu = 5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$  beschrieben werden [118]. Eine Reproduktion des TDS ist möglich durch Einführung von drei verschiedenen Desorptionszuständen und einer abstoßenden  $N_{ad}$ - $N_{ad}$ -Wechselwirkung [118]. Auch die Wechselwirkung zwischen  $N_{ad}$  und  $O_{ad}$  führt zu einer Schwächung der Stickstoffbindung. Das  $N_2$ -TDS wird bei NO-Adsorption mit  $\theta_{NO} < 0,25 \text{ ML}$  um 50 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben [101, 118, 103]. Für  $N_{ad}$  wurden keine geordneten Überstrukturen im LEED beobachtet. Während der Adsorption von NO zeigen STM-Messungen bei  $T = 370 \text{ K}$ , daß Stickstoff geordnete Bereiche mit  $(2 \times 1)$ -N Inseln bildet, die einer missing-row-Rekonstruktion zugeordnet werden [113, 114].

### 4.1.3 Die Systeme NO/Rh(533) und N/Rh(533)

Messungen auf Rh-Feldemitterspitzen zeigen, daß die NO-Dissoziation abhängig von der kristallographischen Orientierung einzelner Flächen ist. Dabei gilt folgende Reihenfolge, in der Aktivität NO zu dissoziieren [119, 120]:

$$(111), (110) < (100) < (331) < (533), (321).$$

Auch auf Einkristallen wurde beobachtet, daß NO auf gestuften Flächen besser dissoziiert. So dissoziiert die Rh(331)(=Rh[3(111)x1(111)])-Oberfläche NO stärker als die Rh(111)-Fläche [121]. Die Temperaturen, bei der die NO-Dissoziation auf Einkristallen einsetzt, sind  $T = 275 \text{ K}$  auf Rh(111) [102],  $T = 200 \text{ K}$  auf Rh(110) [122] und  $T = 170 \text{ K}$  auf Rh(100) [123]. Diese Reihenfolge der unterschiedlichen Stärke die NO-Bindung aufzubrechen, stimmt mit den zuerst angegebenen Ergebnissen aus den FEM-Messungen weitgehend überein.

Als Beispiel für eine gestufte Einkristalloberfläche liegt hier die Rh(533)-Oberfläche vor. Die Stufen haben nur einen sehr geringen Einfluß auf die Desorption von NO und  $N_2$ . Im TDS wird das gleiche Verhalten wie auf Rh(111) beobachtet. Für

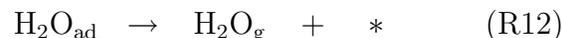
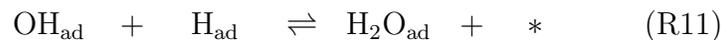
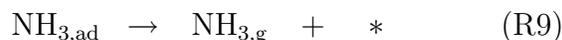
$D(\text{NO}) < 0.35 \text{ L}$  dissoziiert NO vollständig. Für größere Dosen wird die Desorption von NO in einem einzigen Peak bei  $T = 411 \text{ K}$  beobachtet, der 40 K unterhalb der maximalen Desorptionstemperatur von NO auf Rh(111) liegt. Die Aktivierungsenergie hierfür beträgt  $E_a = 109 \text{ kJ/mol}$  mit  $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  [124]. Das Desorptionsverhalten von  $\text{N}_2$  ist vergleichbar mit dem auf Rh(111), nur ist das Spektrum um 40 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben [124]. Auf Rh(100) desorbiert Stickstoff in einem Peak bei  $T = 790 \text{ K}$ . Daher ist zu erwarten, daß Stickstoff auf Rh(533) aufgrund der (100)-orientierten Stufen bei deutlich höheren Temperaturen desorbiert [124]. Da dies nicht der Fall ist, haben die (100)-orientierten Stufen keinen Einfluß auf die Desorption von  $\text{N}_2$ .

Bei Koadsorptionsexperimenten mit  $\text{O}_2$  auf Rh(533) entsteht im NO-TDS ein zusätzlicher Peak bei  $T = 600 \text{ K}$ . Dieser Peak entsteht durch die Desorption von NO, das aus der Reaktion von  $\text{O}_{\text{ad}}$  und  $\text{N}_{\text{ad}}$  gebildet wird [124]. Dies entspricht der Rückreaktion der NO-Dissoziation. Winkelaufgelöste TDS-Messungen ergeben, daß diese Reaktion auf den (111)-orientierten Terrassen stattfindet [125]. Dahingegen konnte auf Rh(111)-Einkristallen diese Reaktion im TDS nicht beobachtet werden. Die atomaren Stufen fördern daher nicht nur die Dissoziation von NO sondern auch die Rückreaktion.

Mit Hilfe von winkelaufgelösten TDS-Messungen konnte gezeigt werden, daß die Desorption von  $\text{N}_2$  auf Rh(533) nicht auf den (111)-Terrassen oder den (100)-Stufen stattfindet. Vielmehr desorbiert  $\text{N}_2$  aus einer (311)-Facette. Deren Strukturelemente sind durch die Atome der (100)-Stufe in Verbindung mit der ersten Atomreihe der angrenzenden (111)-Terasse definiert [125].

## 4.2 Die anregbare NO + H<sub>2</sub>-Reaktion

Die NO+H<sub>2</sub>-Reaktion auf Rhodiumeinkristalloberflächen läßt sich durch folgende Elementarschritte in einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus darstellen:



Der Schritt R1 beschreibt die dissoziative Adsorption von H<sub>2</sub>. Die Schritte R2 und R3 beschreiben die molekulare Adsorption und Dissoziation von NO. Bei der Reaktion im Hochvakuum entstehen in der NO+H<sub>2</sub>-Reaktion drei verschiedene Produkte: N<sub>2</sub> (R4-R5), NH<sub>3</sub> (R6-R9) und H<sub>2</sub>O (R10-R12). Die Entstehung der weiterhin noch möglichen Reaktionsprodukte N<sub>2</sub>O und NO<sub>2</sub> wird bei den Experimenten nicht beobachtet. Die Produktion von N<sub>2</sub>O und NO<sub>2</sub> wird bei Rhodiumkatalysatoren nur unter Hochdruckbedingungen beobachtet. So wird bei der NO+CO-Reaktion auf Rh(111) keine N<sub>2</sub>O Produktion im Druckbereich von  $p < 10^{-5}$  mbar gemessen [126]. Im Gegensatz dazu ist im Druckbereich von 2 – 260 mbar N<sub>2</sub>O das Hauptprodukt der Reaktion noch vor der Bildung von N<sub>2</sub> [127]. Ähnliche Beobachtungen werden

auch auf Rhodiumträgerkatalysatoren gemacht [22].

Die Reaktion von  $N_{ad}$  und  $H_{ad}$  zu  $NH_3$  ist bisher nur sehr wenig im Niederdruckbereich studiert worden. Unter Reaktionsbedingungen wird eine stabile  $NH_x$ -Spezies ( $x = 1, 2$ ) beobachtet, die unter stationären Bedingungen auf der Oberfläche als Zwischenprodukt bei der Reaktion vorliegt [103, 116]. Im TDS desorbiert  $NH_3$  in einem Bereich zwischen 120 K und 380 K und besetzt drei verschiedene Desorptionszustände [128, 116].

Die  $NO + H_2$  Reaktion zeigt bei linearen Temperaturrampen und unter konstantem Druck mit  $p < 10^{-5}$  mbar sowohl auf Rh(111) als auch auf Rh(533) Hysteresen in den Produktraten von  $N_2$ ,  $H_2O$  und  $NH_3$ . Schnelle XPS-Messungen an der SuperESCA-Beamline am Synchrotron Triest zeigen die Präsenz von zwei verschiedenen  $N_{ad}$ -Bindungszuständen unter Reaktionsbedingungen innerhalb der Ratenhysteresen [129]. Daneben zeigen beide Oberflächen in einem kleinem Temperaturintervall von wenigen Kelvin makroskopische Ratenoszillationen in der  $N_2$ -,  $NH_3$ - und  $H_2O$ -Produktion mit einer typischen Periodendauer der Oszillationen von ca. 60 s [30, 31]. Dabei sind die Oszillationen auf Rh(533) über einen längeren Zeitraum stabil als auf Rh(111). Sputtern der Rh(111) Oberfläche vor dem Beginn der Reaktion ohne Ausheilen der Sputterdefekte durch Hochheizen der Probe führt dazu, daß die Oszillationen der Reaktion über einen längeren Zeitraum stabil bleiben. Bei den Ratenoszillationen befinden sich die  $H_2O$ - und  $NH_3$ -Produktion in Gegenphase zur  $N_2$ -Produktion. Für die Beschreibung der Oszillationen wurde ein mathematisches Modell vorgestellt [99]. Als Grundlage des Oszillationsmechanismus werden die unterschiedlichen Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen auf der Rhodiumoberfläche zugrunde gelegt. Diese werden durch ein lokales Gitter-Gas-Modell in die gewöhnlichen Differentialgleichungen übernommen. Nach diesem Modell ist für die Oszillationen die Existenz eines stabilen  $NH_x$ -Zustands ( $x=1,2$ ) notwendig, wie er in [103, 116] unter Reaktionsbedingungen nachgewiesen wird.

## 4.3 Musterbildung in der NO + H<sub>2</sub>-Reaktion

### 4.3.1 Musterbildung und Existenzbereich

Die Musterbildung in den Systemen NO + H<sub>2</sub>/Rh(111) und NO + H<sub>2</sub>/Rh(533) wurden erstmalig von Janssen et al. beobachtet [29, 130]. Durch die Kopplung der im vorherigen Abschnitt beschriebenen NO+H<sub>2</sub>-Reaktion und der Diffusion der Adteilchen auf der Oberfläche ist ein Reaktions-Diffusions-System gegeben, das in einem kleinen Parameterbereich aufgrund nichtlinearer Kopplungen Strukturbildung aufweist. Die im folgenden vorgestellten Messungen dienen dazu, die Musterbildung in einem Bereich von 10<sup>-6</sup> – 10<sup>-5</sup> mbar zu charakterisieren.

Die in der anregbaren NO + H<sub>2</sub>-Reaktion mit dem PEEM zu beobachtenden Muster sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Es werden die für Reaktions-Diffusion-Systeme typischen Muster wie Spiralen (Abb. 4.1.b, 4.1.d) und Zielscheibenmuster (Abb. 4.1.a, 4.1.c) beobachtet. Da die Rh(111)-Oberfläche isotrop bezüglich der Diffusion ist, sind die Muster kreisförmig. Dagegen ist die Rh(533)-Fläche aufgrund der Stufen anisotrop und die Muster sind elliptisch geformt.

Eine direkte Zuordnung der hellen Streifen und dunklen Bereiche im PEEM-Bild zu den einzelnen Adsorbaten auf der Oberfläche ist nicht möglich, da PEEM-Messungen nur Unterschiede in der Austrittsarbeit abbilden. Vergleicht man die hier beschriebene Musterbildung mit der NO+H<sub>2</sub>-Reaktion auf Rh(110), so stellt man eine sehr starke Ähnlichkeit im PEEM-Bild fest. Die gleiche Reaktion auf verschiedenen Flächen erzeugt nahezu gleich aussehende Pulse im PEEM. Man beobachtet dünne, helle Bänder mit einer Breite von wenigen  $\mu\text{m}$  und einer Geschwindigkeit von einigen  $\mu\text{m}/\text{s}$ , die sich über eine dunkle Oberfläche bewegen. Auf Rh(110) können mit Hilfe von räumlich auflösender Photoelektronen-Spektroskopie die hellen Streifen einer mit Stickstoff belegten Fläche zugeordnet werden, während die dunklen Flächen einer mit Sauerstoff oder einer aus Stickstoff mit Sauerstoff koadsorbieren Fläche entsprechen (s. Teil II). Die starke Ähnlichkeit der Musterbildung im PEEM spricht dafür, daß bei der Musterbildung auf Rh(111) und Rh(533) die gleiche Zuordnung getroffen werden kann.

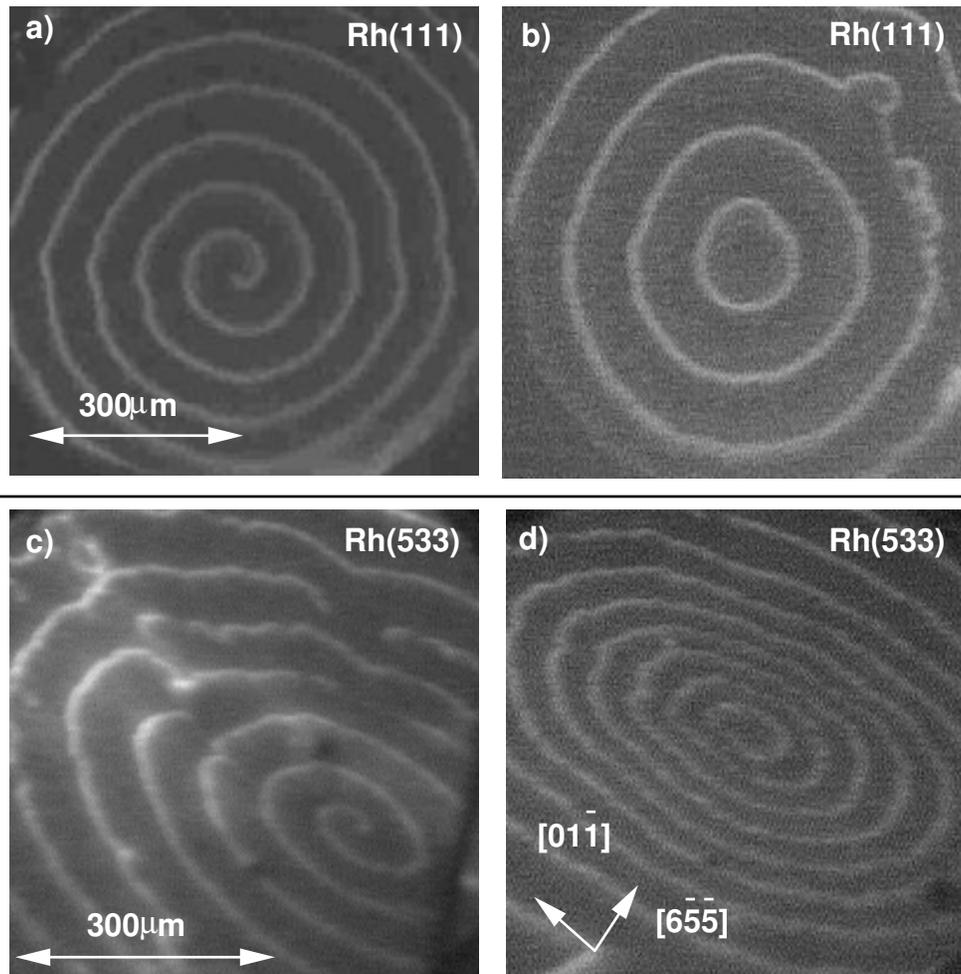


Abbildung 4.1: Musterbildung in der NO + H<sub>2</sub>-Reaktion auf Rh(111) (a),(b) und Rh(533) (c),(d). Dargestellt sind Spiralen und Zielscheibenmuster (*Target Pattern*)

Experimentelle Bedingungen:

(a),(b):  $p(\text{NO}) = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $p(\text{H}_2) = 12,4 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $T = 475$  K

(c),(d):  $p(\text{NO}) = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $p(\text{H}_2) = 9,3 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $T = 455$  K

Die gerade beschriebene Musterbildung findet in einem Bereich statt, in dem sich die Reaktion wie ein anregbares Medium verhält. Daneben gibt es noch einen weiteren Bereich, in dem die Reaktion räumlich inhomogen über unregelmäßige Strukturbildung abläuft. Im Unterschied zum anregbaren Bereich entstehen hier keine periodischen Pulse. Es bilden sich größere, unregelmäßig geformte Adsorbatinseln mit

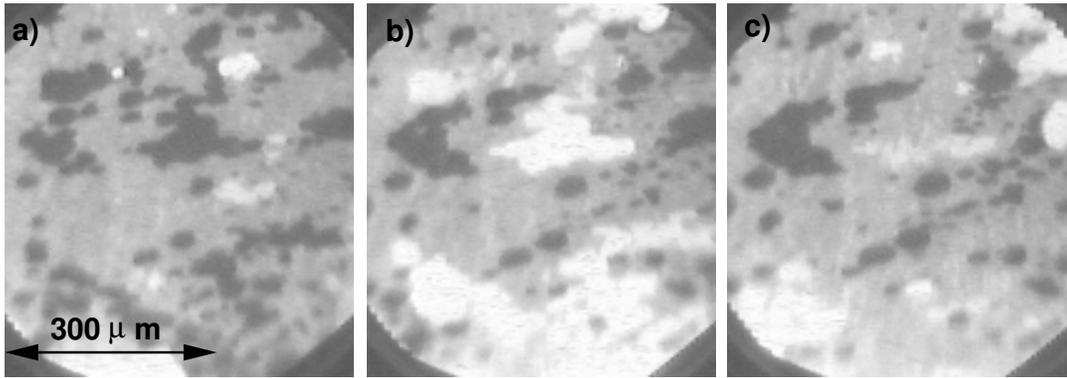


Abbildung 4.2: Abreaktion von Adsorbatinseln in der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion auf  $\text{Rh}(111)$ . Schwarze Adsorbatinseln werden über weiße Fronten abreaktiert (a),(b). Die dadurch entstehenden weißen Bereiche werden langsam homogen grau (c). Der Zeitabstand zwischen den Bildern beträgt 20 s.

Experimentelle Bedingungen:  $p(\text{NO}) = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $p(\text{H}_2) = 12 \cdot 10^{-6}$  mbar

einem charakteristischen Durchmesser von einigen  $10 \mu\text{m}$  aus. Dieser Bereich wird im weiteren als Inselbildungsbereich bezeichnet. Die hier ablaufenden Vorgänge sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Es werden dunkle unregelmäßige Adsorbatinseln über Reaktionsfronten in helle Bereiche überführt. Diese hellen Bereiche werden dann langsam homogen grau. Die grauen Bereiche werden wiederum von dunklen Reaktionsfronten abreaktiert. Dabei liegt die Frontgeschwindigkeit der weißen Front in der Größenordnung von einigen  $\mu\text{m}/\text{s}$ . Nukleiert eine weiße Front in einem schwarzen Bereich, wird dieser innerhalb einer Minute abreaktiert. Die schwarze Front hingegen bewegt sich mit einer Geschwindigkeit von unter  $0,1 \mu\text{m}/\text{s}$ . Schwarze Fronten nukleieren innerhalb der grauen Fläche an mehreren Stellen und wachsen dann langsam zusammen. Dies gibt den schwarzen Bereichen ein unregelmäßiges, "wolkenartiges" Aussehen. Ähnliche Strukturen wie sie hier im Inselbildungsbereich entstehen, sind mit dem PEEM in der  $\text{NO} + \text{NH}_3$ -Reaktion auf  $\text{Pt}(100)$  beobachtet worden [131]. Die hellen Bereiche treten nicht auf, wenn die Probe über mehrer Stunden bei Reaktionstemperatur gehalten wird.

Der Inselbildungsbereich kann als doppelt-metastabiles Medium beschrieben werden. Es gibt zwei Zustände, die sich bei konstant gehaltenen Parametern über Fronten

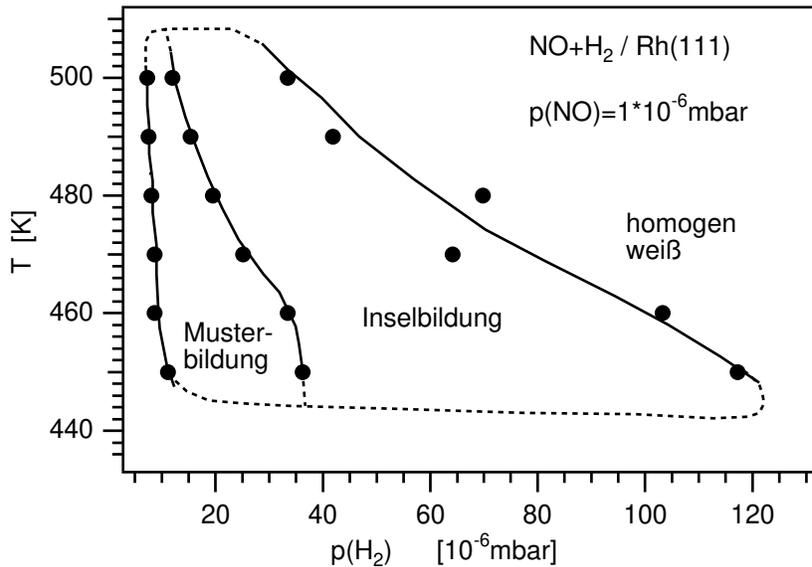


Abbildung 4.3: Existenzbereich der Musterbildung und Inselbildung im System NO+H<sub>2</sub>/Rh(111).

ineinander überführen. Auf der einen Seite gibt es einen schwarzen Zustand, der sich über eine scharfe Front sehr langsam ausbreitet, auf der anderen Seite existiert der graue Zustand. Die Front, die den schwarzen Bereich in den grauen überführt, zeigt dabei ein komplexes Verhalten. Wie in Abbildung 4.2 zu sehen, wird der graue Zustand nicht direkt eingenommen. Es entsteht zuerst ein etwas hellerer Bereich und dann wird erst der graue Endzustand angenommen.

Um die Muster zu erzeugen, wird hier folgende Vorgehensweise verwendet. Zuerst wird der NO-Druck eingestellt und nach  $t = 60$  s der entsprechende Wasserstoffdruck. Im PEEM beobachtet man dann, wie die Fronten an Defekten nukleieren. Diese Defekte sind im PEEM oftmals nicht zu erkennen. Das liegt zum einen daran, daß sie unterhalb der Auflösung des PEEM liegen. Zum anderen ist das PEEM nur dann sensitiv gegenüber Defekten, wenn diese die Austrittsarbeit ändern oder lokal die Homogenität des angelegten elektrischen Feldes beeinflussen. In Abbildung 4.3 ist der Existenzbereich der Musterbildung im System NO + H<sub>2</sub>/Rh(111) wiedergegeben. An den Musterbildungsbereich schließt sich bei höherem Wasserstoffdruck der Inselbildungsbereich an.

Die untere  $p(\text{H}_2)$ -Grenze trennt den Musterbildungsbereich von dem im PEEM dunkel erscheinenden, nichtreaktiven Bereich ab. Um diese Grenze zu bestimmen, werden zuerst Pulse erzeugt. Danach wird der Wasserstoffdruck so weit erniedrigt, bis die Muster verschwinden. Kurz bevor dieser Punkt erreicht ist, brechen die Pulse an einzelnen Stellen auf, und es entstehen einzelne halbkreisförmige Wellenfragmente, die sich über die Oberfläche bewegen. Dies geschieht in einem Druckbereich  $\Delta p < 0,5 \cdot 10^{-6}$  mbar direkt an der unteren  $p(\text{H}_2)$ -Grenze. Den Übergang zum Inselbildungsbereich bestimmt man, indem zuerst Pulse erzeugt werden und dann der Wasserstoffdruck langsam erhöht wird, bis die Pulse aufbrechen und unregelmäßig werden. Erhöht man den Wasserstoffdruck weiter, so kommt man an die obere  $p(\text{H}_2)$ -Grenze des Inselbildungsbereich. Die Reaktion erscheint im PEEM homogen hell. Oberhalb von  $T = 500$  K wird ein bistabiles Verhalten beobachtet. Der Übergang von der im PEEM dunklen, unreaktiven zur hellen, reaktiven Fläche erfolgt wie in der  $\text{O}_2 + \text{H}_2$ -Reaktion über Fronten. Die untere Grenze des Musterbildungsbereichs liegt knapp oberhalb der Desorptionstemperatur von NO.

Der Existenzbereich der Musterbildung auf Rh(533) hat die gleiche Form wie auf Rh(111). Er ist aber um 20 K zu tieferen Temperaturen verschoben. Der Wasserstoffdruckbereich in dem die Strukturbildung zu beobachten ist, unterscheidet sich nicht von Rh(111). Der Bereich der Musterbildung in dem sich die Reaktion anregbar verhält, ist sehr anfällig für Verunreinigungen. Nach einer Reaktionszeit von ungefähr zwei Stunden laufen die Grenzen im Parameterraum aufeinander zu. Die Muster werden unregelmäßig, und die Probe muß neu präpariert werden.

Neben der hier beschriebenen Methode ist es auch möglich die Pulse zu erzeugen, indem vom reaktiven Zustand aus gestartet wird. Hierfür wird der Wasserstoffdruck am Anfang des Experiments so hoch eingestellt, daß die Fläche im PEEM homogen hell erscheint. Erniedrigt man  $p(\text{H}_2)$  über die Grenze der Inselbildung bis in den anregbaren Bereich hinein, wird die Fläche zuerst homogen dunkel und dann entstehen spontan Pulse.

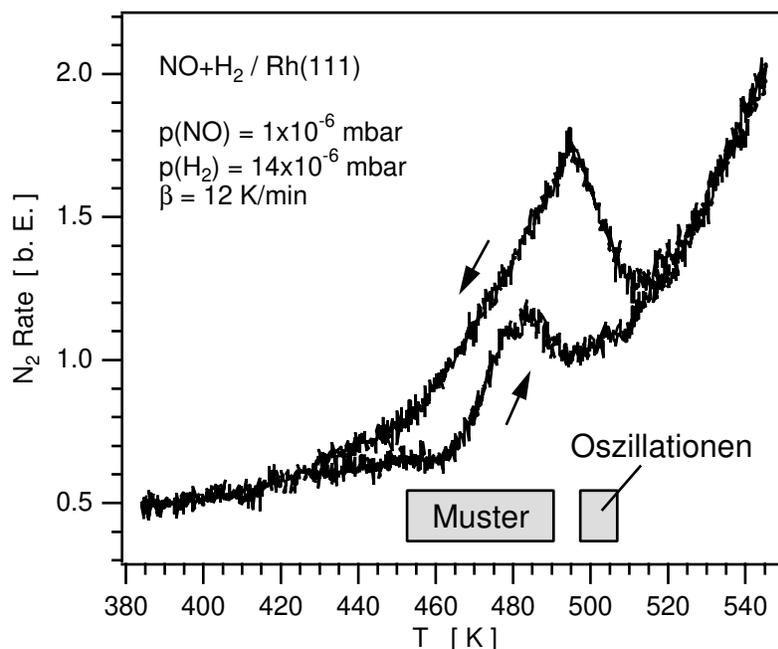


Abbildung 4.4:  $N_2$ -Rate bei zyklischer Variation der Reaktionstemperatur. Eingezeichnet sind die Temperaturbereiche der Musterbildung aus Abb. 4.3 und der Oszillationen. Experimentelle Bedingungen:

$$p(NO) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}, p(H_2) = 14 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}, \beta = 12 \text{ K/min}$$

In Abbildung 4.4 ist die  $N_2$ -Produktionsrate unter konstanten Druckbedingungen bei einer linearen Temperaturrampe von 12 K/min zwischen 390 K und 540 K auf  $Rh(111)$  dargestellt. Es wird eine Hysterese beobachtet. Das Maximum der  $N_2$ -Produktion bei  $T = 490$  K stimmt mit den Messungen von Janssen et al. überein [31]. Unter diesen Bedingungen beobachtet man Pulse im PEEM in einem Temperaturbereich zwischen 450 – 490 K. Makroskopische Ratenoszillationen werden in einem kleinen Temperaturfenster oberhalb des Musterbildungsbereiches beobachtet [31]. Bei niedrigeren Temperaturen ist die  $N_2$ -Produktionsrate sehr klein. Das PEEM Bild ist daher bei  $T < 450$  K dunkel, für Temperaturen  $T > 500$  K wird das PEEM-Bild homogen hell und eine homogen reaktive Fläche stellt sich ein. Muster werden sowohl auf dem ansteigenden Temperaturzweig, als auch auf dem fallenden Zweig der Hysterese beobachtet.

Auch bei der zyklischen Variation von  $p(H_2)$  werden Hysteresen in der  $N_2$ -,  $NH_3$ - und  $H_2O$  -Rate beobachtet. In Abbildung 4.5.a sind die  $N_2$ -Hysteresen bei verschiedenen

Temperaturen dargestellt. Dabei wird  $p(\text{H}_2)$  von  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar bis zu  $4,5 \cdot 10^{-5}$  mbar variiert. In der Abbildung ist der anregbare Bereich der Musterbildung angegeben. Beim Übergang aus dem anregbaren Bereich zum Inselbildungsbereich beobachtet man eine Änderung der Selektivität der Reaktion. Die  $\text{N}_2$ -Rate wird kleiner und dafür wächst die  $\text{NH}_3$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Rate stärker an, wie es in Abbildung 4.5.b dargestellt ist. Da die Hysteresen der  $\text{NH}_3$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Rate von der Form her identisch sind ist nur die  $\text{NH}_3$ -Rate gezeigt. Dabei ist die  $\text{NH}_3$ -Rate um den Faktor 1,1 größer als die  $\text{H}_2\text{O}$ -Rate. Da  $\text{NH}_3$  an den Kammerwänden adsorbiert, sind die Hysteresen aufgrund der verzögerten Desorption verzerrt. Der Verlauf der Hysteresen stimmt sehr gut mit den theoretisch Rechnungen überein [99]. Aus den Hysteresen wird deutlich, daß die vermehrte Bildung von  $\text{NH}_3$  die Ausbreitung von Pulsen und damit die Anregbarkeit des Systems stört.

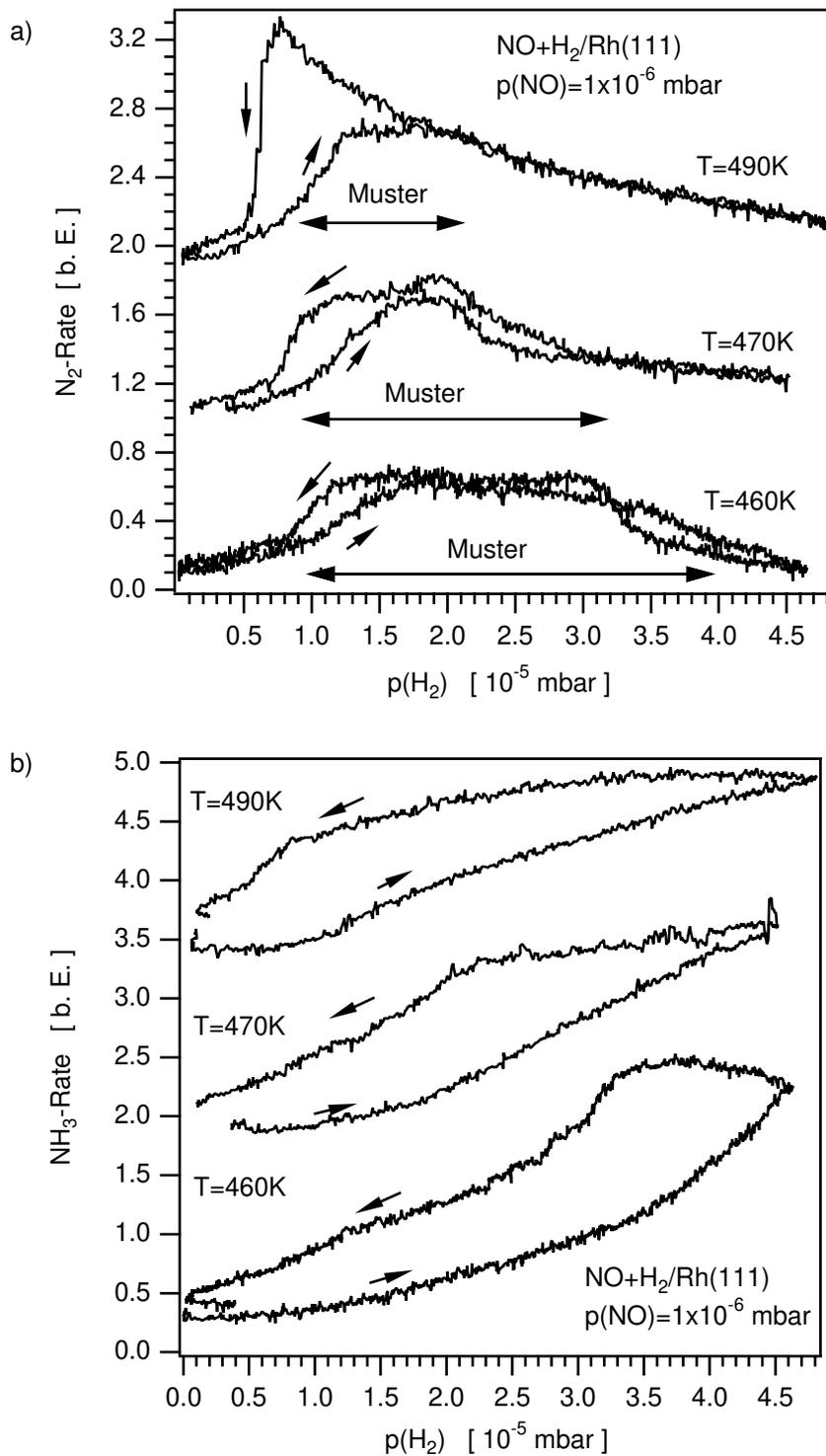


Abbildung 4.5:  $\text{N}_2$ -Rate (a) und  $\text{NH}_3$ -Rate (b) bei zyklischer Variation von  $p(\text{H}_2)$  in der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion auf  $\text{Rh}(111)$ . Eingezeichnet sind die Druckbereiche in denen Musterbildung stattfindet.

Experimentelle Bedingungen:  $p(\text{NO}) = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $\beta = 4,5 \cdot 10^{-6}$  mbar/min

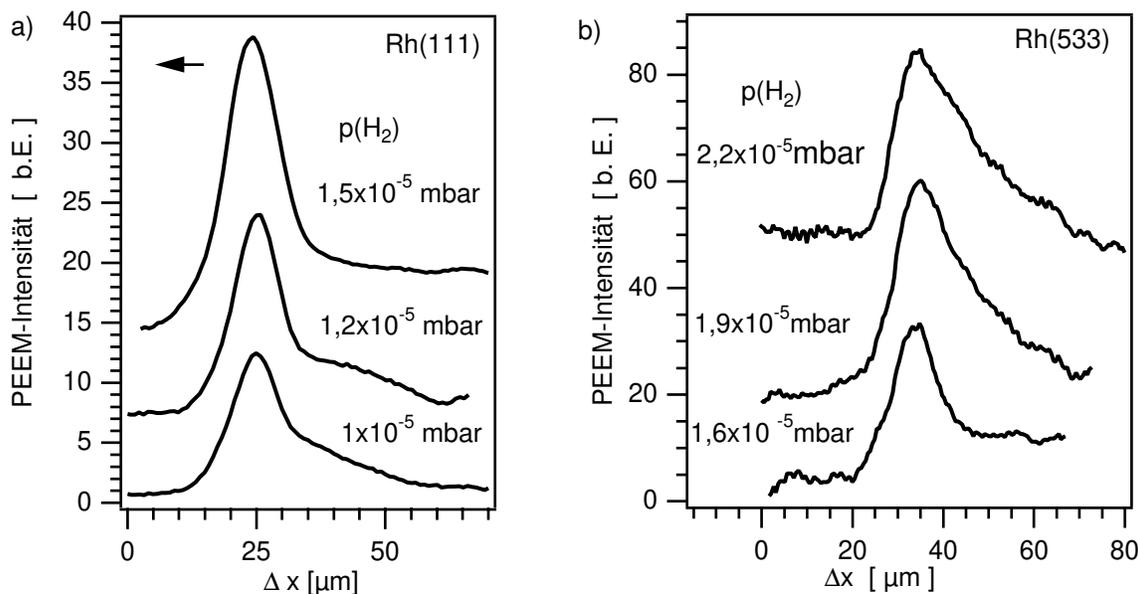


Abbildung 4.6: Aus den PEEM-Intensitäten bestimmte Pulsprofile in der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion auf a) Rh(111) und b) Rh(533) bei unterschiedlichen  $p(\text{H}_2)$ . Experimentelle Bedingungen:  $p(\text{NO}) = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar, a)  $T = 475$  K, b)  $T = 455$  K

Mit der Änderung der Selektivität wird im PEEM der Übergang von Pulsen im anregbaren Bereich zum Inselbildungsbereich beobachtet. Für eine detaillierte Erläuterung der dynamischen Vorgänge bei diesem Übergang sind in Abbildung 4.6 die Intensitätsprofile der Pulse im anregbaren Bereich auf Rh(111) und Rh(533) in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck dargestellt. Über den gesamten anregbaren Bereich variiert die Breite der Pulse nur wenig mit  $p(\text{H}_2)$ . Die mittlere Halbwertsbreite ändert sich von 10  $\mu\text{m}$  auf 15  $\mu\text{m}$  auf Rh(111) und von 10  $\mu\text{m}$  auf 25  $\mu\text{m}$  auf Rh(533). Im Vergleich dazu wird auf Rh(110) eine deutliche Änderung der Pulsbreite mit wachsendem Wasserstoffdruck beobachtet. Hier ändert sich die Pulsbreite zwischen 5  $\mu\text{m}$  und 50  $\mu\text{m}$  [132].

Die Pulsbreite auf Rh(111) und Rh(533) ändert sich deutlich, wenn der Wasserstoffdruck auf die Grenze zur Inselbildung eingeregelt wird. Dies ist am Beispiel der Rh(111)-Oberfläche in Abbildung 4.7 dargestellt. In Abbildung 4.7.a ist zunächst die Ausbreitung eines Pulses innerhalb des anregbaren Bereichs zu sehen, der sich bei  $T = 475 \text{ K}$ ,  $p(\text{NO}) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  und  $p(\text{H}_2) = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  mit einer Geschwindigkeit von  $5 \mu\text{m/s}$  und einem konstanten Pulsprofil ausbreitet. Wird nun der Wasserstoffdruck variiert und auf die Grenze zur Inselbildung eingestellt, verbreitert sich das Pulsprofil. Die Breite des Pulses wächst an, bis nur noch ein schmaler schwarzer Streifen zwischen zwei hintereinander laufenden Pulsen existiert (Abbildung 4.7.b,c,d). Dabei bleibt  $p(\text{H}_2)$  konstant auf dem eingeregelteten Wert zur Grenze des Inselbildungsbereichs stehen. Die Pulse kollidieren nicht, sondern es nukleieren schwarze Fronten. Die schwarzen Fronten entstehen bevorzugt an dem schwarzen Streifen und wachsen dann mit unregelmäßigen Formen weiter.

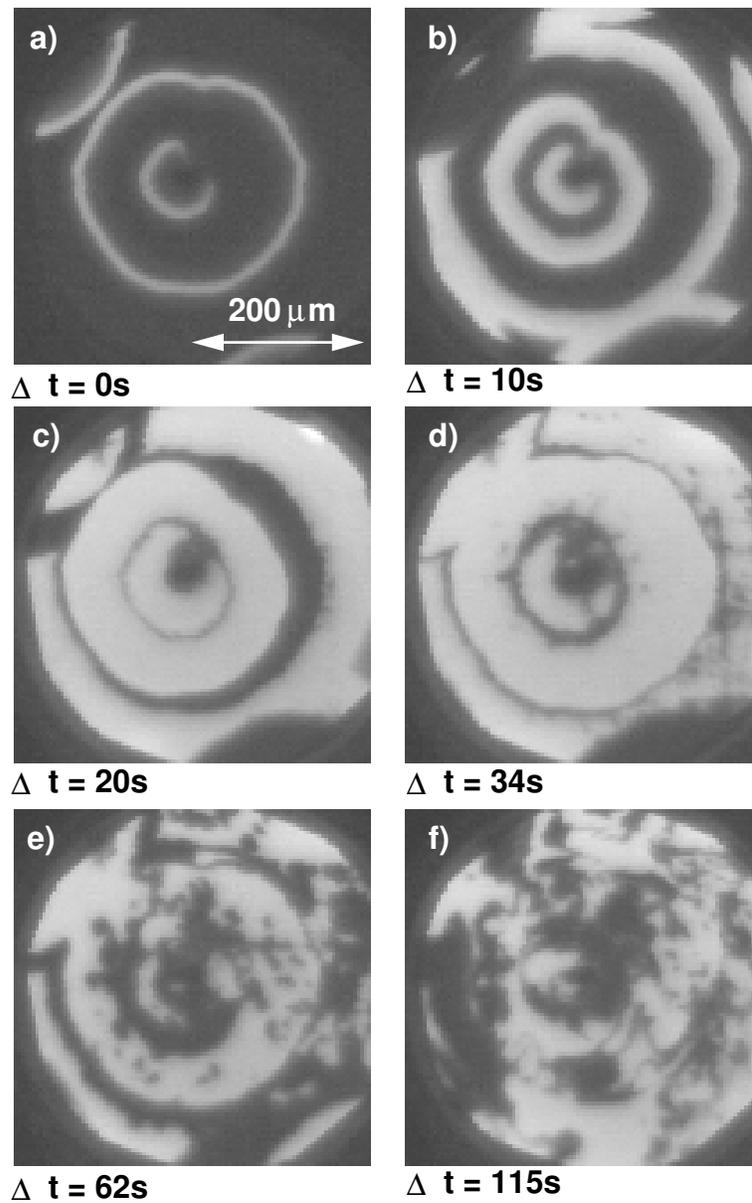


Abbildung 4.7: PEEM-Bilder, die den Übergang von Muster- zur Inselbildung zeigen. a) Die Muster werden erzeugt und b)  $p(\text{H}_2)$  auf die Grenze zwischen Muster- und Inselbildung gesetzt. Experimentelle Bedingungen:  $p(\text{NO}) = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $T = 475$  K, a)  $p(\text{H}_2) = 1,4 \cdot 10^{-5}$  mbar, b)-f)  $p(\text{H}_2) = 2,2 \cdot 10^{-5}$  mbar

### 4.3.2 Frontkinematik

Um die Kinematik der Pulse innerhalb des anregbaren Bereichs zu charakterisieren, sind in Abbildung 4.8.a die Pulsgeschwindigkeiten auf Rh(111) in Abhängigkeit von  $p(\text{H}_2)$  bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. An dem quadratwurzelförmigen Anwachsen der Geschwindigkeit mit dem Wasserstoffdruck sieht man, daß der ratenlimitierende Schritt durch ein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht von  $\text{H}_2$  gegeben sein muß, wie dies auch bei der  $\text{O}_2 + \text{H}_2$ -Reaktion der Fall ist (vgl. Abb. 3.12). In Abbildung 4.8.b sind im Vergleich dazu die Ergebnisse für Rh(533) bei gleichem  $p(\text{NO})$  dargestellt. Ein Vergleich der Frontgeschwindigkeiten zeigt, daß auf Rh(533) die Wellen in  $[0\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung mit zunehmenden Wasserstoffdruck deutlich größere Werte annehmen als auf Rh(111). Wie in der  $\text{O}_2 + \text{H}_2$ -Reaktion ist die Geschwindigkeit parallel zu den Stufen auf Rh(533) damit größer als auf Rh(111).

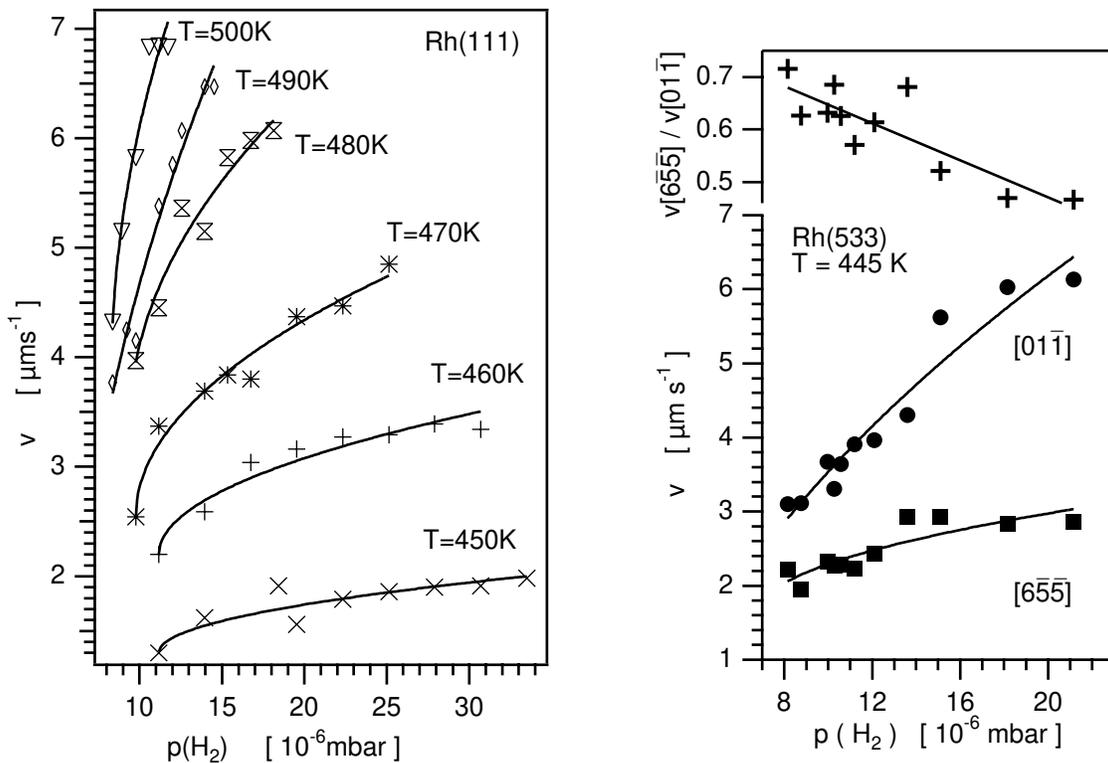


Abbildung 4.8: Geschwindigkeit der chemischen Wellen in der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion auf Rh(111) und Rh(533). Experimentelle Bedingungen:  $p(\text{NO}) = 1 \cdot 10^{-6}\text{mbar}$

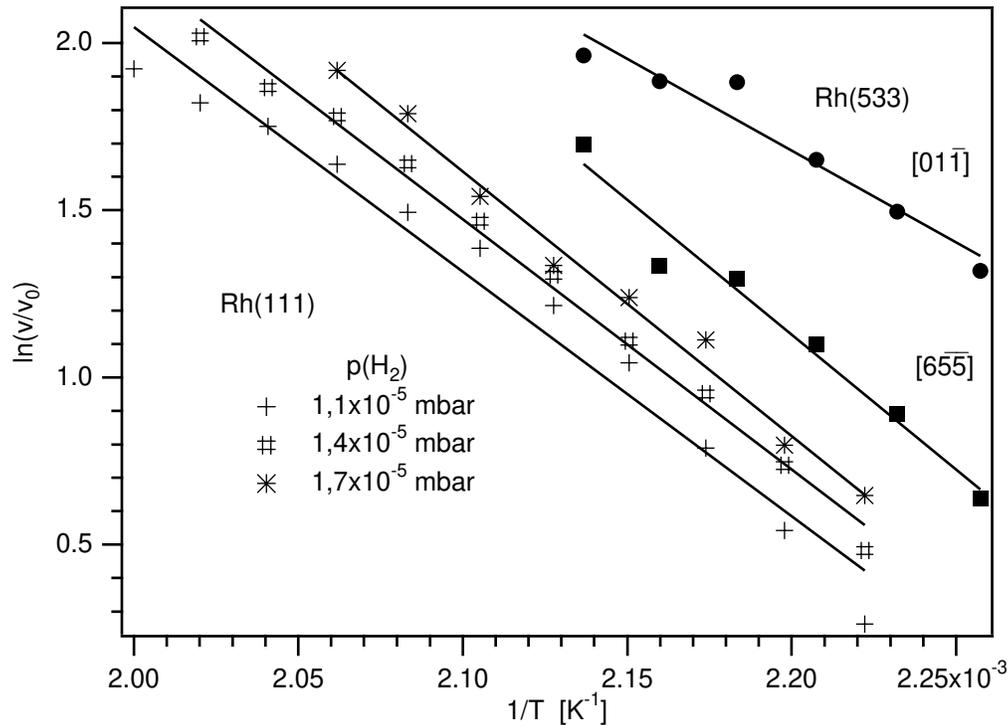


Abbildung 4.9: Abhängigkeit der Frontgeschwindigkeit von der Temperatur in der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion dargestellt in einem Arrheniusdiagramm. Experimentelle Bedingungen:  $p(\text{NO}) = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar

Die Abhängigkeit der Anisotropie der Wellengeschwindigkeit von  $p(\text{H}_2)$  auf Rh(533) ist in Abbildung 4.8.b angegeben. Mit zunehmendem Druck ist eine Änderung der Anisotropie von 0,7 nach 0,5 zu beobachten. Es ist keine Abhängigkeit der Pulsform vom Wasserstoffdruck festzustellen, d.h. die Pulse bleiben elliptisch.

Die Abhängigkeit der Pulsgeschwindigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 4.9 in Form einer Arrheniusdarstellung wiedergegeben. Aus der Steigung der Geraden kann formal eine Aktivierungsenergie bestimmt werden. Für Rh(111) steigt diese mit  $p(\text{H}_2)$  an. Als Ergebnis erhält man für  $p(\text{H}_2) = 1,1 \cdot 10^{-5}$  mbar  $E = 60 \pm 5$  kJ/mol, für  $p(\text{H}_2) = 1,4 \cdot 10^{-5}$  mbar  $E = 62 \pm 2$  kJ/mol und für  $p(\text{H}_2) = 1,7 \cdot 10^{-5}$  mbar  $E = 66 \pm 4$  kJ/mol. Aus den Geraden für Rh(533) folgt als Aktivierungsenergie in  $[\bar{6}\bar{5}\bar{5}]$ -Richtung d.h. senkrecht zu den Stufen  $E_{\perp} = 67$  kJ/mol und in  $[0\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung parallel zu den Stufen  $E_{\parallel} = 45$  kJ/mol. Anders als im System  $\text{O}_2 + \text{H}_2$  wird hier kein

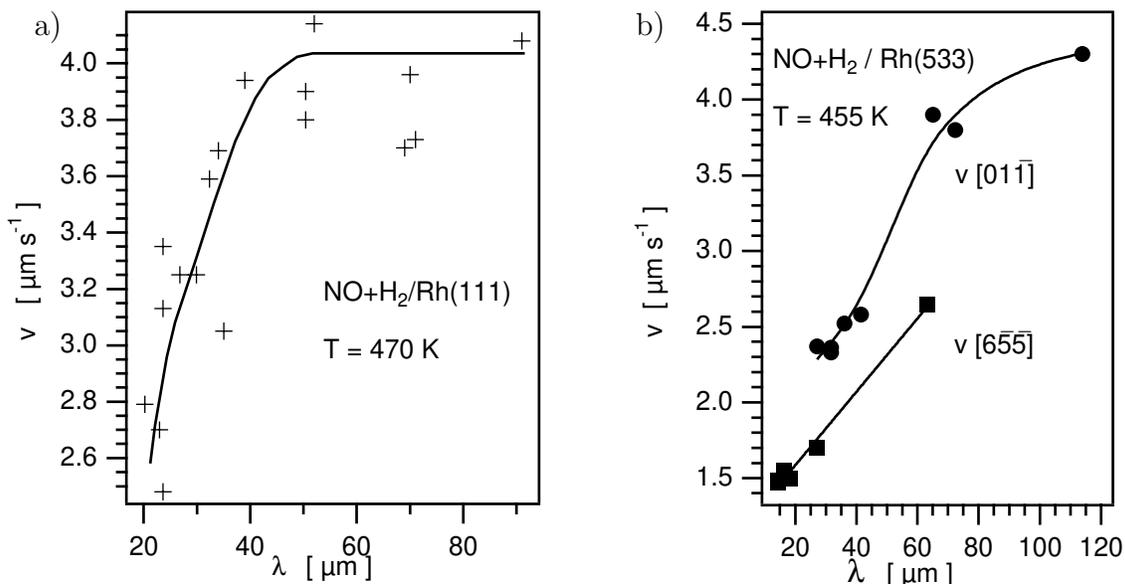


Abbildung 4.10: Dispersionsrelation chemischer Wellen in der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion auf a) Rh(111) und b) Rh(533). Experimentelle Bedingungen:  $p(\text{NO}) = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar, a)  $T = 470$  K b)  $T = 455$  K

Plateau der Arrheniusgeraden beobachtet.

Die Pulsausbreitung ist ferner durch die Dispersion von Pulszügen bestimmt. In Abbildung 4.10.a,b ist die Dispersion der Pulse auf Rh(111) und Rh(533) wiedergegeben. Beide Systeme verhalten sich ähnlich. Dabei ist zu beachten, daß zur Bestimmung der Dispersion eine Temperatur gewählt werden muß, bei der die Muster über einen längeren Zeitraum zu beobachten sind. Diese Temperatur ist für beide Systeme verschieden und liegt für Rh(111) bei  $T = 470$  K und für Rh(533) bei  $T = 455$  K. Die Geschwindigkeit der Pulse verringert sich, wenn sie sich bis auf  $40 - 50 \mu\text{m}$  nähern. Im Vergleich dazu beträgt der Abstand, ab dem eine Wechselwirkung der Pulse zu beobachten ist, auf Rh(110)  $20 \mu\text{m}$  [132].

Für den Anregungsmechanismus der Pulse in der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion auf Rh(111) und Rh(533) wurde von Makeev et al. ein mathematisches Modell vorgeschlagen [133]. Das Modell, das die globalen Oszillationen erklärt wird dabei um die Diffusion erweitert. Nachteilig an diesem Modell ist die große Anzahl der Fitparameter. Damit ist es nicht möglich, die elementaren Reaktionsschritte aus dem Modell zu isolieren, die für die Pulsentstehung notwendig sind. Des weiteren gibt es deutliche Widersprüche zwischen Experiment und Modell. Im Modell sind nur Pulse zu beobachten, wenn Stickstoff genauso schnell diffundiert wie Wasserstoff. Obwohl für die Stickstoffdiffusion auf Rh(111) und Rh(533) keine Meßwerte vorliegen, ist es unwahrscheinlich, daß der stärker gebundene Stickstoff genauso schnell diffundiert wie der leichter gebundene Wasserstoff. Des weiteren ist im Modell die Bildung eines stabilen  $\text{NH}_x$ -Zustands für den Mechanismus wichtig. Die oben vorgestellten Messungen zeigen aber gerade, daß die Bildung von  $\text{NH}_3$  und die damit vermutlich verbundene Zunahme der  $\text{NH}_x$ -Bedeckung die anregbare Reaktion stört.

Nach dem sehr ähnlichen Erscheinungsbild der Muster, sollte es für den Anregungsmechanismus ein einfaches Modell geben, daß den Anregungsmechanismus gemeinsam für Rh(111)-, Rh(533)- und Rh(110)-Oberflächen erklärt. Dieses allgemeine Modell wird im zweiten Teil der Arbeit vorgestellt.

### 4.3.3 Spiralen

Die Untersuchung der Spiraldynamik ist ein weit ausgedehnter Zweig der Forschung auf dem Gebiet der Musterbildung in Reaktions-Diffusions-Systemen [134]. Spiralen können auf Rh(111) und Rh(533) im anregbaren Bereich beobachtet werden. Auf Rh(111) werden Spiralen fast im gesamten Existenzbereich der Musterbildung beobachtet. Nur bei sehr niedrigen Wasserstoffdrücken nahe der Existenzgrenze ist die Anregbarkeit so gering, daß sich die Wellenfragmente nicht einspiralen. Im Gegensatz dazu werden auf Rh(533) in dem hier untersuchten Druckbereich von  $10^{-6} - 10^{-5}$  mbar oft nur Spiralspitzen beobachtet. Es entwickeln sich keine vollständigen Spiralen. Das liegt daran, daß die Spiralspitzen nach einer Periode mit dem vorher erzeugten Puls kollidieren und die Fronten dann aufbrechen. Aus diesem Grund werden hier nur die Spiralen auf Rh(111) untersucht. Um Spiralen zu erzeugen, werden zuerst chemische Wellen gestartet. Dann wird  $p(\text{H}_2)$  soweit erniedrigt, bis die Pulse aufbrechen und nur noch halbkreisförmige Pulsfragmente zu beobachten sind. Wird nun  $p(\text{H}_2)$  wieder erhöht, spiralen die beiden Enden ein. So bilden sich oft typische Doppelspiralen, wie sie in Abbildung 4.11 zu sehen sind.

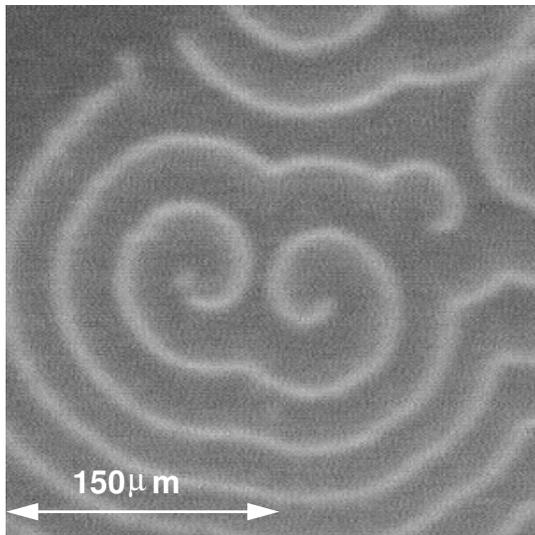


Abbildung 4.11:

PEEM-Bild einer Doppelspirale in der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion auf Rh(111).

Experimentelle Bedingungen:

$T = 480 \text{ K}$ ,  $p(\text{NO}) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ,  
 $p(\text{H}_2) = 12 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$

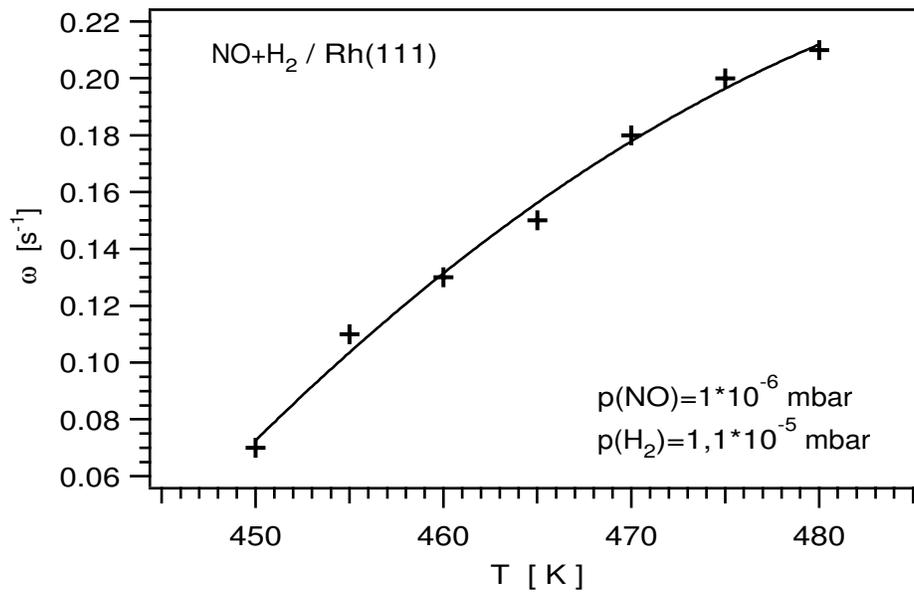


Abbildung 4.12: Abhängigkeit der Spiralfrequenz von der Temperatur.  
 Experimentelle Bedingungen:  $p(\text{NO}) = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $p(\text{H}_2) = 1,1 \cdot 10^{-5}$  mbar

In Abbildung 4.12 ist die Abhängigkeit der Spiralfrequenz von der Temperatur wiedergegeben. Mit steigender Temperatur beobachtet man eine Zunahme der Frequenz. Die Variation der Spiralfrequenz mit  $p(\text{H}_2)$  für  $T = 460$  K und  $T = 475$  K ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Im unteren Druckbereich beobachtet man ein Anwachsen der Rotationsfrequenz mit dem Wasserstoffdruck. Mit zunehmendem Druck strebt die Frequenz jedoch einen oberen Grenzwert an. Je höher die Temperatur ist, desto schneller wird dieser Grenzwert erreicht. Dies ist eine Konsequenz aus der Dispersionsrelation. Die Frequenz kann sich ab einem bestimmten  $p(\text{H}_2)$ -Wert nicht mehr erhöhen, da die Spirale durch ihren eigenen Refraktärteil abgebremst wird.

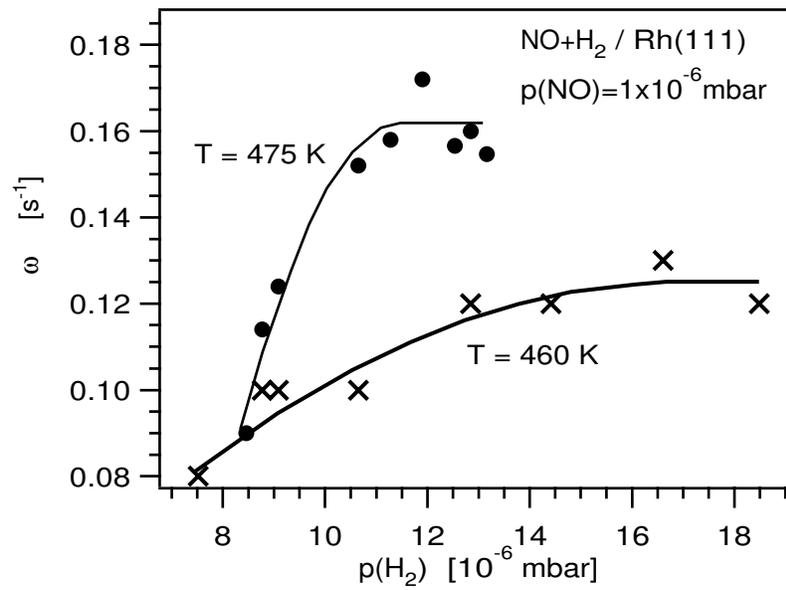


Abbildung 4.13: Abhängigkeit der Spiralfrequenz von  $p(\text{H}_2)$ .  
Experimentelle Bedingungen:  $p(\text{NO}) = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar

# 5 Dreieckige Reaktionsfronten auf Rh(111)

## 5.1 Titrationsexperimente

In den bisher beschriebenen Reaktions-Diffusionssystemen war die Form der Muster bestimmt durch die Anisotropie der Oberfläche, genauer durch die daraus resultierende Anisotropie bezüglich der Diffusion. Auf Rh(111) sind die Muster aufgrund der hexagonalen Symmetrie, die zu einer isotropen Diffusion führt, kreisförmig. Auf Rh(533) sind sie elliptisch geformt, aber in Abhängigkeit der Parameter Druck und Temperatur kann eine leichte Änderung der Anisotropie der Wellengeschwindigkeit, die definiert ist als  $v[6\bar{5}\bar{5}]/v[01\bar{1}]$ , festgestellt werden. Noch deutlicher tritt eine parameterabhängige Anisotropie im System  $O_2+H_2/Rh(110)$  auf [25].

Für die Präparation der Rh(111)-Oberfläche wird der Kristall über einen Zeitraum von 1,5 h bei  $T = 770$  K und  $p(O_2) = 2 \cdot 10^{-4}$  mbar oxidiert. Im LEED wird eine  $(8 \times 8)$ -O-Überstruktur beobachtet, die in Abbildung 5.1 dargestellt ist. Im Gegensatz zu normalem chemisorbiertem Sauerstoff entspricht die  $(8 \times 8)$ -O-Struktur einem Oberflächenoxid. Kombinierte LEED- und Auger-Messungen zeigen, daß das Oxid ca. 10 Lagen tief reicht und einer Stöchiometrie von  $Rh_2O$  entspricht [87]. Die Gitterkonstante dieses Oberflächenoxids beträgt  $2,9 \text{ \AA}$  [87]. Sie liegt damit zwischen der Gitterkonstanten von Rhodium mit  $a = 2,7 \text{ \AA}$  und der von Rhodiumoxid

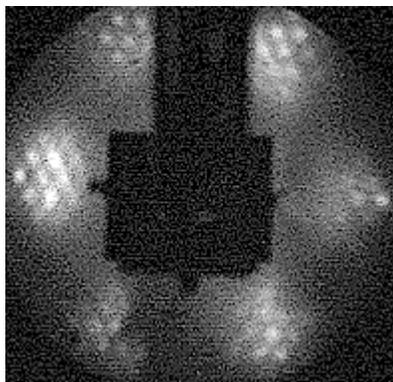


Abbildung 5.1:

LEED-Bild der  $(8 \times 8)$ -O-Struktur.

Elektronenenergie:  $E = 62$  eV

Präparation:  $p(O_2) = 2 \cdot 10^{-4}$  mbar,

$T = 770$  K,  $t = 1,5$  h

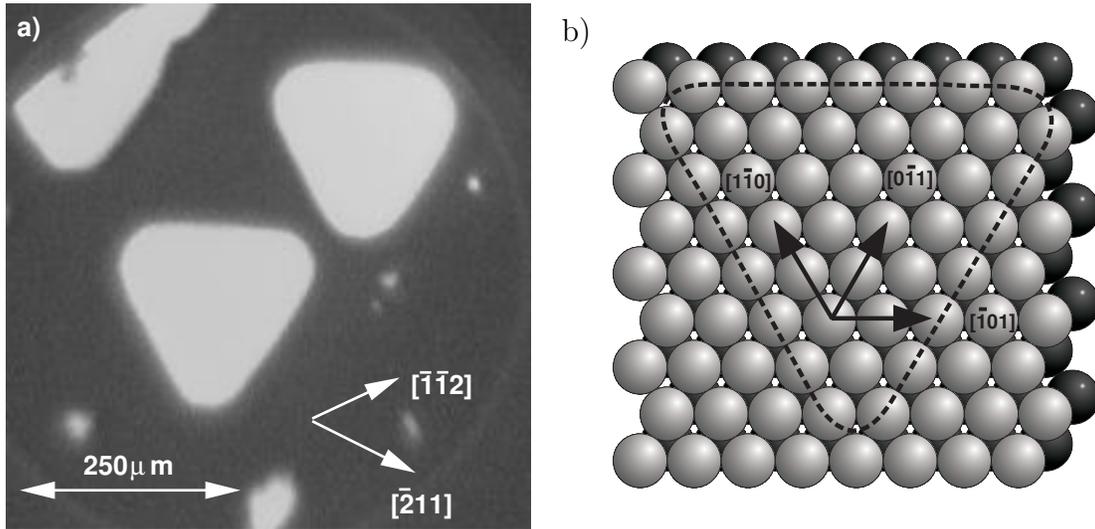


Abbildung 5.2: a) PEEM-Bild, das dreieckige Reaktionsfronten während der Titration einer  $(8 \times 8)$ -O-Struktur bei  $p(\text{H}_2) = 5,6 \cdot 10^{-7}$  mbar und  $T = 510$  K zeigt. Die  $(8 \times 8)$ -O-Struktur wird durch Oxidation der Oberfläche bei  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-4}$  mbar und  $T = 770$  K für  $t = 1$  h erzeugt. b) Strukturmodell der Rh(111)-Oberfläche in dem die Orientierung der dreieckigen Fronten eingezeichnet ist.

$\text{Rh}_2\text{O}_3$ , das in der Korundstruktur kristallisiert mit  $a = 5,1 \text{ \AA}$  und  $c = 13,8 \text{ \AA}$  [135]. Das oberflächennahe Oxid stellt den ersten Schritt zur Oxidation von Rhodium dar. Für die Bildung von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  muß  $p(\text{O}_2)$  aber größer gewählt werden, da nach theoretischen Berechnungen der  $\text{O}_2$ -Partialdruck für die Bildung von Rhodiumoxid bei  $T = 650$  K mindestens  $p = 2,7 \cdot 10^{-4}$  mbar und für höhere Temperaturen bei  $T = 850$  K mindestens  $p = 1,3$  mbar betragen muß [136]. Unter den hier gewählten Bedingungen mit  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-4}$  mbar befindet man sich nahe der unteren Partialdruckgrenze zur Bildung von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ . Im Druckbereich von  $10^{-7} - 10^{-6}$  mbar, in dem die katalytischen Reaktionen untersucht werden, ist  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  thermodynamisch nicht stabil.

Die  $(8 \times 8)$ -O-Struktur kann in die normale  $(1 \times 1)$ -Struktur durch Reduktion der Probe mit Wasserstoff bei  $T = 490$  K überführt werden. Im PEEM sieht man, wie bei dieser Titration der Fläche mit  $\text{H}_2$  das Oberflächenoxid über Reaktionsfronten abreagiert wird. Wie in Abbildung 5.2.a dargestellt, ist die Form der Fronten drei-

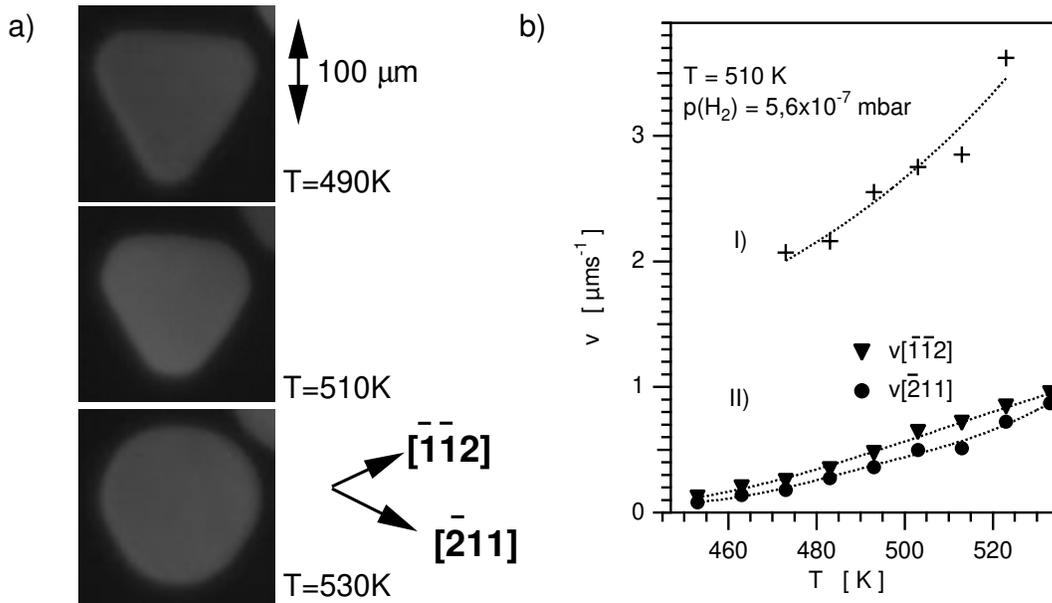


Abbildung 5.3: a) PEEM-Bilder, die die Temperaturabhängigkeit der Frontform bei der Titration einer  $(8 \times 8)$ -O-Struktur mit  $p(\text{H}_2) = 5,6 \cdot 10^{-7}$  mbar zeigen. b) Temperaturabhängigkeit der Frontgeschwindigkeit bei der Titration von unterschiedlich mit Sauerstoff vorbelegten Rh(111)-Oberflächen.

I)  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $T = 450$  K,  $t = 4$  min

II)  $(8 \times 8)$ -O-Struktur  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $T = 770$  K,  $t = 1, 5$  h.

eckig und nicht kreisförmig, wie es eigentlich bei der isotropen Rh(111)-Oberfläche zu erwarten wäre. Die Orientierung der Seiten der Dreiecke ist immer entlang der dichtgepacktesten Reihen der Oberfläche gegeben, wie es in Abbildung 5.2.b schematisch dargestellt ist. Die Fronten bewegen sich mit einer konstanten Geschwindigkeit. Während der Reaktion ändert sich ihre Form nicht. Zwei dreieckige Fronten zu verschiedenen Zeitpunkten können immer durch eine zentrische Streckung ineinander überführt werden. Das Auftreten der dreieckigen Fronten ist abhängig von der Präparation der Probe. Erst nach ungefähr zwanzig der oben beschriebenen Oxidations- und Reduktionszyklen werden die Fronten dreieckig. Sie zeigen dann im weiteren Verlauf reproduzierbares Verhalten. Die vorgestellten Messungen beziehen sich alle auf eine so präparierte Probe. Tempern bei  $T = 1400$  K oder Sputtern der Oberfläche führt dazu, daß bei der Titration wieder kreisförmige Fronten auftreten.

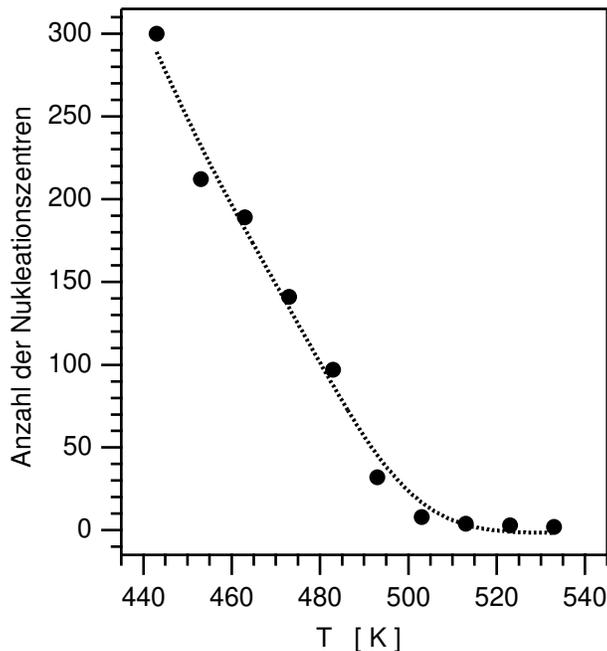


Abbildung 5.4: Abhängigkeit der Anzahl der Nukleationskeime bei der Titration einer  $(8 \times 8)$ -O-Struktur von der Temperatur. Die Anzahl der Keime wird aus einem PEEM-Bild mit einem Durchmesser von  $580 \mu\text{m}$  bestimmt. Experimentelle Bedingung:  $p(\text{H}_2) = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ .

Die Oberfläche muß dann erneut präpariert werden. Messungen bei der unter gleichen Bedingungen oxidierten Rh(533)-Oberfläche liefern immer elliptisch geformte Fronten, wie dies aufgrund der Anisotropie der Fläche zu erwarten ist.

Die Form der dreieckigen Fronten auf Rh(111) ist abhängig von den Parametern Druck, Temperatur und Oxidationszeit. Sie variiert von dreieckig bei  $T = 490 \text{ K}$  bis kreisförmig bei  $T = 530 \text{ K}$ , wie in Abbildung 5.3.a dargestellt. In Abbildung 5.3.b ist die Geschwindigkeit der Seiten des Dreiecks ( $v[\bar{1}\bar{1}2]$ ) und der Spitze ( $v[\bar{2}11]$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. In der Grafik ist auch die Frontgeschwindigkeit bei der Titration von chemisorbierten Sauerstoff unter gleichen Bedingungen mit aufgenommen. Diese Schicht wird für  $t = 4 \text{ min}$  bei  $T = 470 \text{ K}$  mit  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$  präpariert. Die Frontgeschwindigkeit ist um den Faktor 10 schneller, als bei der Titration der  $(8 \times 8)$ -O-Struktur. Unter dem Gesichtspunkt, daß bei der  $(8 \times 8)$ -O-Struktur zehnmal soviel Sauerstoff abreagiert werden muß wie

bei chemisorbierten Sauerstoff, ist dies verständlich. Die Diffusion des Sauerstoffs aus den unteren Lagen ist damit anscheinend kein ratenlimitierender Schritt. Die Fronten wären ansonsten wesentlich langsamer. Für Temperaturen  $T < 490$  K bleibt die Form der Front dreieckig, aber die Zahl der Nukleationskeime nimmt zu, wie es in Abbildung 5.4 dargestellt ist. Die Abhängigkeit der Form vom Wasserstoffdruck ist in Abbildung 5.5 abgebildet. Für kleine Drücke sind die Fronten rund und die Anisotropie, die durch den Quotienten der Geschwindigkeit der Seite des Dreiecks durch die der Spitze ( $v[\bar{2}11]/v[\bar{1}\bar{1}2]$ ) definiert ist, entspricht eins. Mit ansteigendem  $p(\text{H}_2)$  wird die Form immer mehr dreieckig. Die Anisotropie nähert sich dem Wert 0,75, wie es bei der Ausbreitung eines gleichseitigen Dreiecks zu erwarten ist.

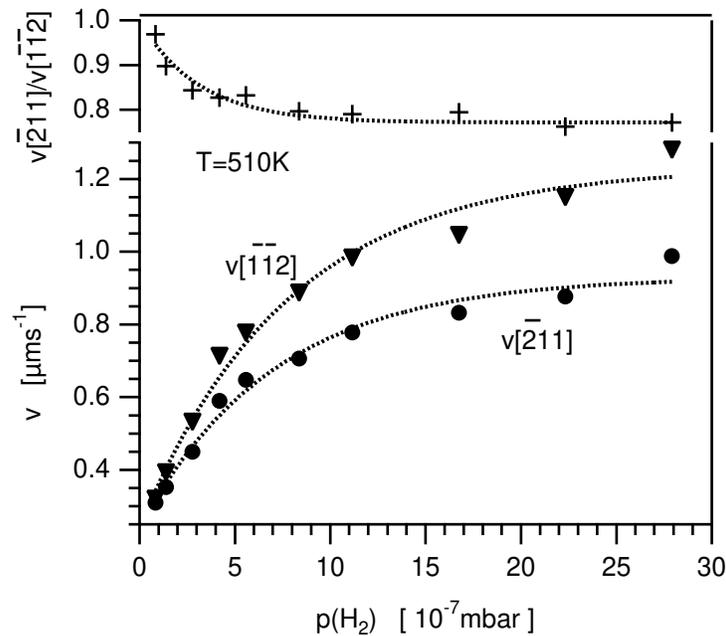


Abbildung 5.5: Abhängigkeit der Frontgeschwindigkeit von  $p(\text{H}_2)$ . Dargestellt sind die Geschwindigkeiten der Spitze des Dreiecks ( $v[\bar{1}\bar{1}2]$ ) und der Seite ( $v[\bar{2}11]$ ). Zusätzlich ist noch die Anisotropie der Frontgeschwindigkeit angegeben.

Experimentelle Bedingung:  $T = 510$  K

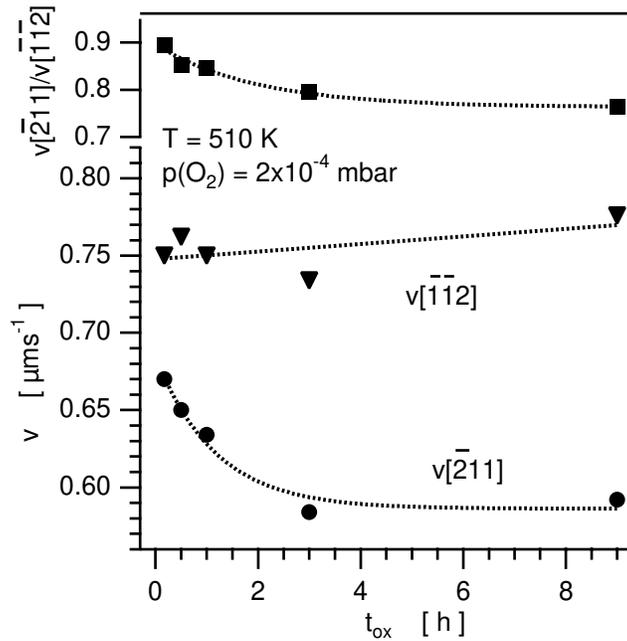


Abbildung 5.6: Abhängigkeit der Frontgeschwindigkeit von der Oxidationszeit  $t_{\text{ox}}$ . Dargestellt sind die Geschwindigkeit der Spitze des Dreiecks ( $v_{[\bar{1}\bar{1}2]}$ ) und die der Seite ( $v_{[\bar{2}11]}$ ). Die Anisotropie der Frontgeschwindigkeit ist mit angegeben. Experimentelle Bedingung: Oxidation:  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $T = 770$  K, Titration:  $p(\text{H}_2) = 5,6 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $T = 510$  K

Neben den bei der Titration direkt veränderbaren Parametern hat auch die Oxidationszeit  $t_{\text{ox}}$  einen Einfluß auf die Form, der in Abbildung 5.6 dargestellt ist. Schon für Oxidationszeiten von 10 min ist eine Abweichung von der kreisförmigen Form der Muster zu erkennen, die sich bei längeren Oxidationszeiten stärker bemerkbar macht. Für  $t_{\text{ox}} > 2$  h handelt es sich dann um gleichseitig geformte Dreiecke. Bei dem Vergleich der Geschwindigkeiten von Seite und Spitze des Dreiecks in Abhängigkeit von der Oxidationszeit fällt auf, daß die Geschwindigkeit der Spitze nur wenig mit der Oxidationszeit anwächst. Im Gegensatz dazu nimmt die Geschwindigkeit in Richtung der Seiten des Dreiecks ( $v_{[\bar{2}11]}$ ) deutlich ab.

Dreieckige Reaktionsfronten in Reaktions-Diffusions-Systemen auf Einkristalloberflächen waren bisher noch nicht bekannt. Die dreieckige Form widerspricht der isotropen Wasserstoffdiffusion. Bei der Diffusion ist jeder einzelne Schritt in der Vorwärts-

und Rückwärtsbewegung gleich wahrscheinlich, da die Diffusion invariant bezüglich einer Zeitumkehr ist. Aufgrund dieser Invarianz dürften bei rein diffusiver Kopplung unabhängig von der Geometrie der Oberfläche überhaupt keine dreieckigen Fronten entstehen. Nun kann die Form der Muster nicht nur durch die Diffusion sondern auch durch die Reaktion bestimmt werden. Auch in der Reaktion kann eine Richtungsabhängigkeit enthalten sein. In der hier betrachteten Reaktion tritt an der Grenze zwischen Rh(111) und dem Oberflächenoxid aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten eine mechanische Spannung auf. Diese mechanische Spannung hat einen Einfluß auf die Reaktionskonstanten [137]. Die mechanischen Spannungen erzeugen eine Vorzugsrichtung entlang der dichtgepackten Reihen, die sich in der Reaktivität und den daraus resultierenden dreieckigen Fronten widerspiegelt.

Mit einer isotropen Diffusion und einer anisotropen Reaktion kann die Abhängigkeit der Form der Front vom Wasserstoffdruck in Abbildung 5.5 erklärt werden. Bei kleinem  $p(\text{H}_2)$  ist die Wasserstoffbedeckung so gering, daß der durch die Diffusion bestimmte Antransport von adsorbiertem Wasserstoff ratenlimitierend ist. Die Muster sind daher nahezu kreisförmig. Bei großem  $p(\text{H}_2)$  ist die Wasserstoffbedeckung so groß, daß  $\text{H}_{\text{ad}}$  für die Reaktion im Überschuß vorliegt. Nun ist nicht mehr die Diffusion sondern die Reaktion ratenlimitierend. Es bilden sich in diesem Bereich dreieckige Muster aus.

## 5.2 Dreieckige Reaktionsfronten in der bistabilen $O_2 + H_2$ -Reaktion

Die eben vorgestellten Messungen zeigen, daß unter HV-Bedingungen schon nach wenigen Minuten ein Oberflächenoxid entstehen kann. Bei realkatalytischen Bedingungen unter Atmosphärendruck verläuft dieser Vorgang noch schneller. In diesem Zusammenhang ist dann nicht mehr die Titration, also die einfache Abreaktion, des Oxids mit Wasserstoff von Interesse. Vielmehr stellt sich die Frage, wie die katalytische  $O_2+H_2$ -Reaktion auf einer so oxidierten Oberfläche abläuft. In diesem Abschnitt wird daher die bistabile  $O_2+H_2$ -Reaktion im Niederdruckbereich auf einer Rh(111)-Fläche untersucht, auf der vorher eine dünne Oxidschicht erzeugt wurde. Aus der Sicht der nichtlinearen Dynamik wäre es interessant zu sehen, ob eine dreieckige Musterbildung auch bei einer bistabilen oder anregbaren Reaktion beobachtet werden kann. Bei den hier durchgeführten Experimenten konnten solche dreieckigen Triggerwellen nicht erzeugt werden. Dies liegt daran, daß für die Bildung der  $(8 \times 8)$ -O-Struktur Temperaturen von  $T = 770$  K benötigt werden. Bei dieser Temperatur ist  $H_2$  so reaktiv, daß Sauerstoff schlagartig abreagiert wird. Dies gilt auch für das Oberflächenoxid und Fronten können deshalb nicht beobachtet werden. Es wird daher ein anderer Weg gewählt, den Einfluß des Oberflächenoxids auf die Reaktion zu untersuchen.

Zuerst erzeugt man ein Oberflächenoxid, wie vorher beschrieben. Danach wird bei  $T = 510$  K zuerst Sauerstoff mit  $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar und danach Wasserstoff mit  $p(H_2) = 1,6 \cdot 10^{-6}$  mbar eingestellt. Der Druckbereich der  $O_2+H_2$ -Reaktion wird dabei so gewählt, daß unter diesen Bedingungen Fronten die reine Rh(111)-Oberfläche von einem sauerstoffbedeckten, unreaktiven in einen reaktiven Zustand überführen würden. Hier wird beobachtet, daß das Oberflächenoxid auch unter Reaktionsbedingungen über Fronten abreagiert wird, wie in Abbildung 5.7.a dargestellt. Der Einfluß des nun zusätzlichen aus der Gasphase adsorbierenden  $O_2$  macht sich dadurch bemerkbar, daß im Vergleich zum reinen Titrationsexperiment (vgl. Abbildung 5.5) die Frontgeschwindigkeiten der Seite der dreieckigen Front mit  $v = 0,54 \mu\text{m/s}$  und die der Spitze mit  $v = 0,61 \mu\text{m/s}$  etwas langsamer sind. Weiterhin weicht die Form der Front von der eines gleichseitigen Dreiecks ab. Im PEEM-Bild werden zwei

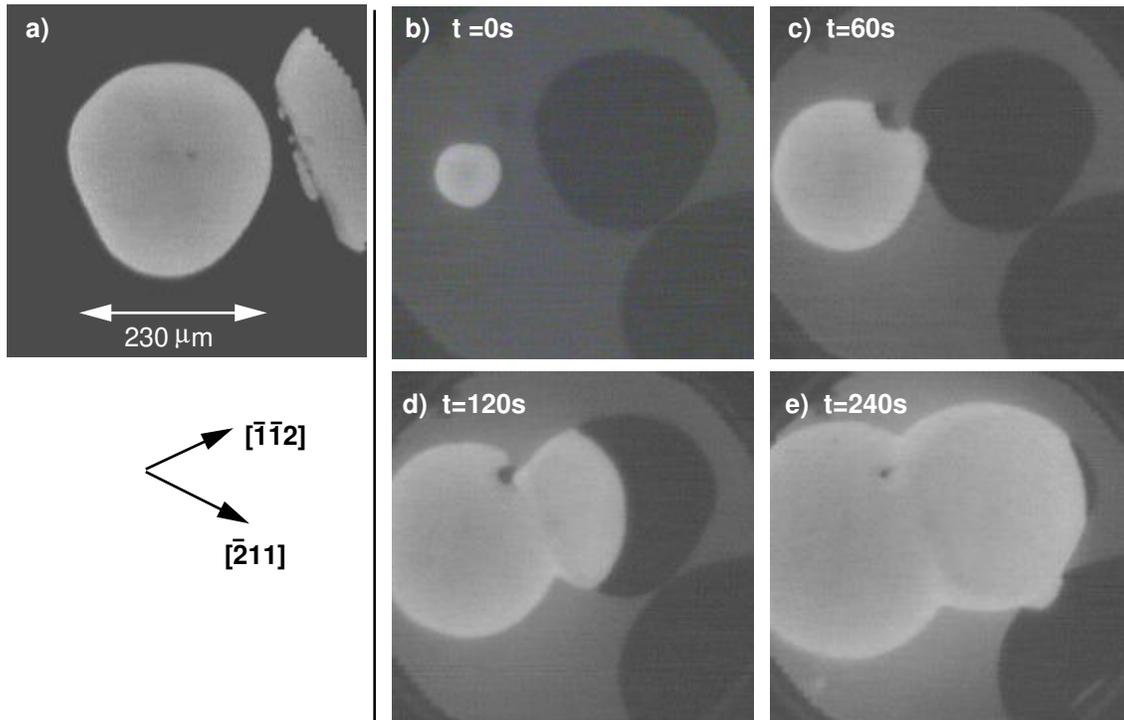


Abbildung 5.7: a) PEEM-Bild von der  $\text{O}_2+\text{H}_2$ -Reaktion, das die Abreaktion einer  $(8 \times 8)$ -O-Struktur über Fronten zeigt. Experimentelle Bedingungen:  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $p(\text{H}_2) = 1,5 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $T = 510$  K.

b)-e) Wasserstoff wird für 60s abgedreht und wieder auf den ursprünglichen Wert eingestellt. Zehn Minuten später werden Abbildung (b)-(e) aufgenommen. Die vorher hellen Bereiche sind nun aufgrund der Sauerstoffadsorption schwarz. Die in (a) dunkle  $(8 \times 8)$ -O-Struktur ist deutlich heller geworden. Die Ausbreitung einer Front wird beobachtet. Bilder (b)-(e) sind an einer anderen Position als (a) aufgenommen.

Zustände beobachtet: eine hell erscheinende, reaktive Fläche und eine dunkle, unreaktive Fläche die einer  $(8 \times 8)$ -O-Struktur entspricht.

Unterbricht man das Experiment bevor das Oberflächenoxid vollständig abreagiert ist, indem der Wasserstoffdruck vollständig zurückgenommen wird, beobachtet man wie das PEEM Bild aufgrund der nun einsetzenden Sauerstoffadsorption dunkel wird. Die ursprünglich freie Rh(111)-Fläche und die noch mit dem Oberflächenoxid bedeckten Flächen, lassen sich nun im PEEM nicht unterscheiden. Dies ändert sich,

wenn nach  $t = 60$  s der Wasserstoff wieder auf den ursprünglichen Wert eingeregelt wird ( $p(\text{H}_2) = 1,6 \cdot 10^{-6}$  mbar). Die mit dem Oberflächenoxid belegten Flächen werden langsam homogen grau. Dabei bleiben die nur mit chemisorbiertem Sauerstoff belegten Flächen schwarz. Die ersten Fronten, die dann nach einiger Zeit nukleieren, reagieren langsam das Oberflächenoxid ab. Dabei ist die Form der Fronten jetzt nicht mehr dreieckig, sondern nahezu kreisförmig. In Abbildung 5.7.b ist das Entstehen dieser Front innerhalb des nun grauen Oberflächenoxids dargestellt. Schwarz werden die nur mit Sauerstoff belegten Rh(111)-Flächen abgebildet. Die Front breitet sich kreisförmig mit einer Geschwindigkeit von  $v = 0,46 \mu\text{m/s}$  aus. Erreicht sie die schwarze mit Sauerstoff belegte Rh(111)-Fläche, erhöht sich die Geschwindigkeit der Front auf  $v = 1,55 \mu\text{m/s}$ .

Bei diesem Experiment zeigt das Oberflächenoxid ein komplexes Verhalten. Läßt man die Reaktion ohne Erniedrigung des Wasserstoffdruck ablaufen, erscheint das Oberflächenoxid im PEEM die ganze Zeit über schwarz, bis es vollständig abreagiert ist. Unterbricht man kurz die Reaktion, indem Wasserstoff entfernt wird und nur Sauerstoff mit dem Oxid in Kontakt kommt, wird das Oxid nach dem erneuten Einlassen von Wasserstoff im PEEM-Bild langsam grau. Dies zeigt, daß das Oxid unter Reaktionsbedingungen nicht vollkommen inert gegen die Reaktion mit Wasserstoff ist.

Eine mögliche Erklärung für die hier gemachten Beobachtungen ist, daß Wasserstoff durch eine geringe Reaktivität des Oxids die Oberfläche des Oxids aufraut und damit einige katalytisch aktive Plätze erzeugt. Möglicherweise kann sich auf diesen Plätzen ein OH-Spezies bilden, die die Austrittsarbeit verringert. Im PEEM erscheint diese Fläche dann nicht schwarz sondern grau.

# 6 Einfluß der Sauerstoffvorbehandlung auf die Musterbildung

## 6.1 Bereiche mit stark erniedrigter Austrittsarbeit in der $O_2 + H_2$ -Reaktion auf Rh(111)

Wie schon in dem Kapitel zur Probenpräparation angesprochen, muß die Rh(111)-Oberfläche bei einem für UHV-Bedingungen ungewöhnlich hohen Sauerstoffpartialdruck lange oxidiert werden, damit Musterbildung in der  $NO + H_2$ -Reaktion beobachtet werden kann. Der Kristall wird bei  $T = 770$  K und  $p(O_2) = 2 \cdot 10^{-4}$  mbar für  $t = 12$  h oxidiert. In Kapitel 5 wird beschrieben, wie dabei ein oberflächennahes Oxid entsteht. Bei der Titration mit Wasserstoff wird im PEEM beobachtet, wie das Oxid über dreieckige Reaktionsfronten abreagiert wird. Durch die Oxidation wird auch der oberflächennahe Bereich von Kohlenstoffverunreinigungen befreit. Dennoch segregiert Kohlenstoff bei den hier betrachteten Reaktionstemperaturen aus dem Volumen langsam wieder an die Oberfläche und beeinflusst die Bildung des Oxids. Es gibt keine zerstörungsfreie *in-situ*-Meßmethode, mit der ein Tiefenprofil der Kohlenstoffkonzentration bestimmt werden kann. Für die Reproduzierbarkeit der Experimente ist es aber wichtig, von eindeutig definierten Anfangsbedingungen zu starten. Für die im folgenden vorgestellten Versuche in der  $O_2 + H_2$ -Reaktion auf Rh(111) wird der Kristall vor den Experimenten bei  $T = 500$  K,  $E = 1$  keV und  $p(Ar) = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar gesputtert und dann für  $t = 2$  min auf  $T = 1400$  K geheizt. Dieser Zyklus wird 10 mal wiederholt, und danach wird der Kristall nicht mehr gesputtert und nicht höher als  $T = 770$  K geheizt.

Als Oxidationszeit  $t_{ox}$  wird im folgenden die Oxidationsdauer bei hohem Sauerstoffpartialdruck bezeichnet. Der Kristall wird bei  $T = 770$  K,  $p(O_2) = 2 \cdot 10^{-4}$  mbar für einen Zeitraum  $t_{ox}$  oxidiert und danach bei  $T = 470$  K und  $p(H_2) = 2 \cdot 10^{-7}$  mbar für 15 min reduziert. Bei der Reduktion beobachtet man im LEED, wie die  $(8 \times 8)$ -O-Struktur, die nach der Oxidation entsteht, wieder in eine  $(1 \times 1)$ -Struktur übergeht. Auf der so vorbehandelten Probe werden dann die Reaktionen untersucht. Dabei

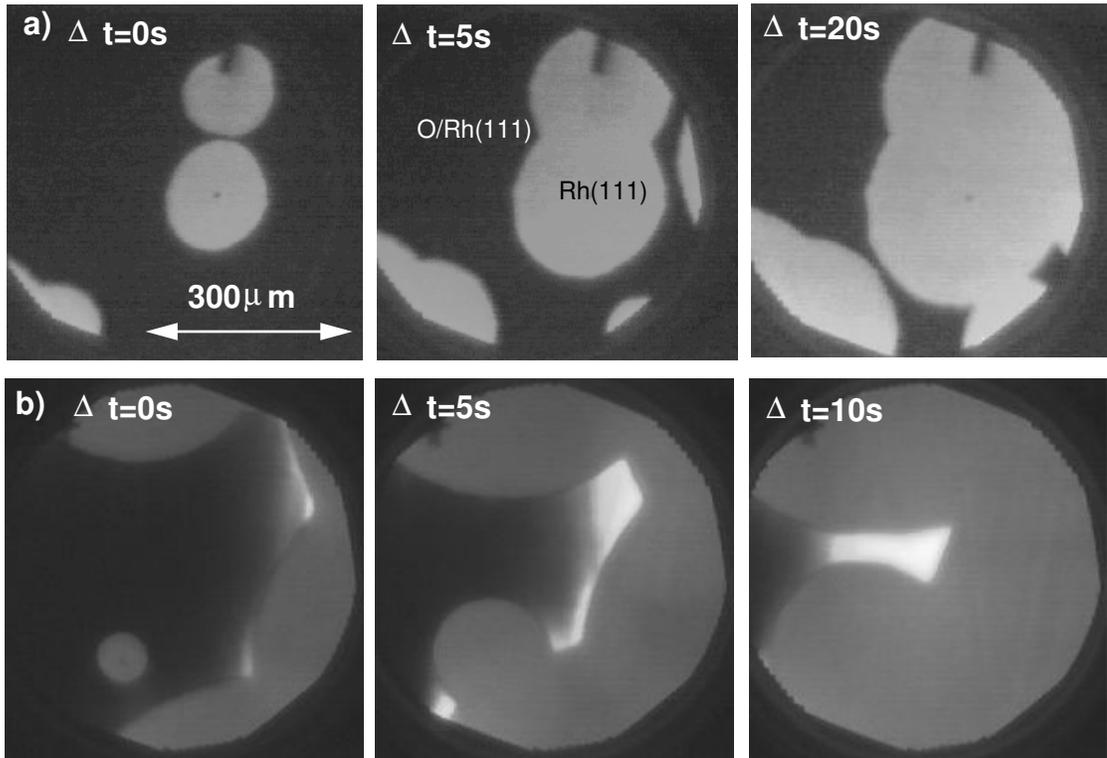


Abbildung 6.1: Fronten in der bistabilen  $\text{O}_2+\text{H}_2/\text{Rh}(110)$ -Reaktion nach unterschiedlich langer Oxidation. a) Oxidationszeit 12 h b) Oxidationszeit 36 h.

Experimentelle Bedingungen: Oxidation:  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $T = 770$  K,

Reaktion:  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $p(\text{H}_2) = 6 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $T = 470$  K

stellt sich heraus, daß in Abhängigkeit von  $t_{\text{ox}}$  ein unterschiedliches Verhalten der Fronten und Pulse im PEEM zu beobachten ist.

In Abbildung 6.1.a ist das Verhalten der bistabilen  $\text{O}_2+\text{H}_2$ -Reaktion nach einer Oxidationszeit von  $t_{\text{ox}} = 12$  h dargestellt. Die Fronten werden nach dem schon beschriebenen Verfahren erzeugt. Dabei wird zuerst der Sauerstoffdruck und nach 60 s noch der Wasserstoffdruck eingeregelt. Die Fronten überführen die Fläche aus einem im PEEM dunkel abgebildeten, mit Sauerstoff bedeckten Zustand in einen reaktiven, hell abgebildeten Zustand. Es gibt nur diese beiden Zustände. Die Fronten haben ein scharfes Profil. Das entspricht dem Verhalten bistabiler Medien.

Nach einer Oxidationszeit  $t_{\text{ox}} = 24 \text{ h}$  wird im PEEM ein anderes Verhalten beobachtet. Bei der Kollision von zwei Fronten entsteht vor der Front ein weißer heller Bereich. Dabei werden die dunklen, mit Sauerstoff belegten Bereiche heller. Diese Wechselwirkung erstreckt sich über einen Bereich von bis zu  $100 \mu\text{m}$ . Es wird eine Intensität erreicht, die deutlich heller ist als die Intensität der reinen Rh(111)-Fläche. Dies entspricht einer Erniedrigung der Austrittsarbeit unter den Wert der freien Rh(111)-Oberfläche. Wie in Abbildung 6.1.b dargestellt, entstehen diese weißen Bereiche vor der Front in dem mit Sauerstoff bedecktem Gebiet. In Abbildung 6.1.b zum Zeitpunkt  $\Delta t = 5 \text{ s}$  beobachtet man, daß der weiße Bereich dort am größten und hellsten ist, wo die Fläche von einem möglichst großen reaktiven Bereich umgeben ist. Der Effekt ist damit abhängig von der umgebenden Fläche. Dies ist typisch für eine diffusive Kopplung. Je größer der umgebende reaktive Bereich ist, desto mehr Teilchen diffundieren in den dunklen mit Sauerstoff belegten Bereich und beschleunigen die Reaktion. Hierfür kommt aufgrund der langen Reichweite nur die diffusive Kopplung mit Wasserstoff in Frage.

Daß die Diffusion von  $\text{O}_{\text{ad}}$  um Größenordnungen langsamer und damit zu vernachlässigen ist, kann in einem Titrationsexperiment gezeigt werden. Bei  $T = 450 \text{ K}$  wird die Rh(111)-Oberfläche bei  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  für  $t = 30 \text{ s}$  mit Sauerstoff belegt. Danach wird die Fläche mit  $p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$  titriert. Bei dieser Sauerstoffbelegung beobachtet man im PEEM, wie die Fläche über Reaktionsfronten abreagiert wird. Die Geschwindigkeit der Front beträgt ungefähr  $1 \mu\text{m/s}$ . Wird der Wasserstoff abgedreht, bevor der gesamte Sauerstoff abreagiert ist, so beobachtet man im PEEM helle Löcher auf der ansonsten dunklen mit Sauerstoff belegten Oberfläche. Dabei ist die Grenze zwischen freier und mit Sauerstoff belegter Oberfläche im PEEM scharf. Aufgrund der Diffusion von  $\text{O}_{\text{ad}}$  sollte diese Grenze unscharf werden. Es wird aber beobachtet, daß die Grenze über mehrere Minuten scharf bleibt. Dies bedeutet, daß die Diffusion von Sauerstoff im Vergleich zu der von Wasserstoff vernachlässigt werden kann.

Eine Oxidationszeit von  $t_{\text{ox}} = 48 \text{ h}$  führt dazu, daß Wechselwirkung der Fronten schon bei Abständen von bis zu  $300 \mu\text{m}$  bemerkbar werden. Bei einer Oxidationszeit von  $t_{\text{ox}} > 62 \text{ h}$  wird im PEEM das in Abbildung 6.2 wiedergegebene Verhalten

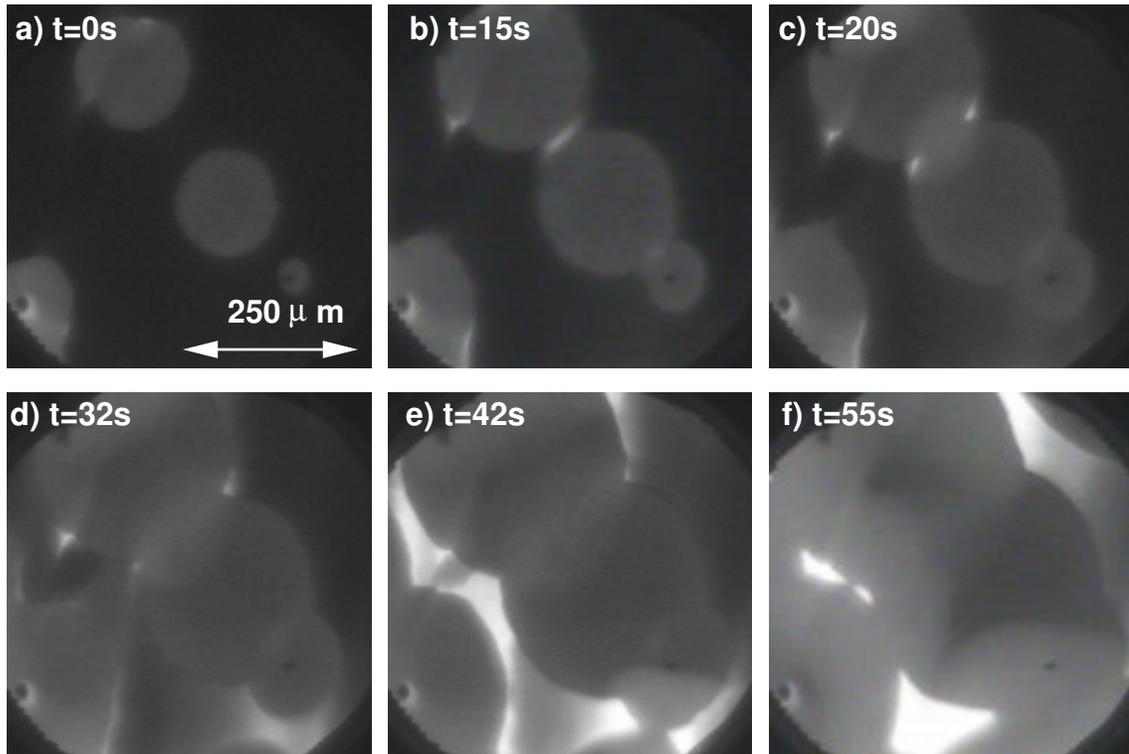


Abbildung 6.2: PEEM-Bilder, die Fronten in der bistabilen  $\text{O}_2+\text{H}_2/\text{Rh}(110)$ -Reaktion nach einer Oxidation mit Sauerstoff für  $t_{\text{ox}} > 62$  h zeigen. Ausgehend von dem Kollisionsbereich der Fronten entsteht eine zweite rücklaufende Front. Experimentelle Bedingungen:  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $p(\text{H}_2) = 4,6 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $T = 450$  K

beobachtet. Bei der Kollision der Fronten entstehen wieder weiße Bereiche. Zusätzlich gibt es auf den freien, reaktiven Gebieten hinter der Front noch einen weiteren Zustand. Beginnend von dem Kollisionsbereich der Fronten läuft auf der reaktiven Oberfläche eine weitere Front über die Oberfläche. Diese zweite Front erzeugt im PEEM eine hellere Fläche als die reaktive Oberfläche, die von der ersten Front hinterlassen wird. Das bedeutet, daß die erste Front die Fläche nicht vollständig in den Anfangszustand überführt. In Abbildung 6.2.c kann diese zweite Front besonders deutlich beobachtet werden. Sie startet aus dem Kollisionsbereich zweier Fronten und läuft dann über die gesamte bis dahin schon reaktive Fläche hinweg. Bei der Bildsequenz in Abbildung 6.1.b kann bei genauem Hinsehen auch schon die Entstehung einer zweiten Front beobachtet werden, allerdings ist dort der Kontrastunterschied sehr gering. Das bedeutet, der Entstehung der zweiten Reaktionsfront

unterliegt ein langsamer und kontinuierlicher Prozeß, der von der Oxidationszeit  $t_{\text{ox}}$  abhängt.

Das Verhalten in der  $\text{O}_2+\text{H}_2$ -Reaktion in Abhängigkeit von der Oxidationsdauer kann damit in drei Abschnitte unterteilt werden. Im einfachsten Fall werden keine weißen Bereiche beobachtet. Die Dynamik der Reaktion kann durch ein einfaches bistabiles Verhalten beschrieben werden. Im zweiten Fall wird die Entstehung weißer Bereiche beobachtet, die bei der Kollision einzelner Fronten miteinander entstehen. Dieses Verhalten kann nicht mehr durch ein einfaches bistabiles Modell erklärt werden. Der dritte Fall liegt bei einem Oxidationszeitraum von mehr als 62 h vor. Hier kann unter Reaktionsbedingungen eine rücklaufende sekundäre Front beobachtet werden. Diese zweite Front wird mit zunehmender Oxidationszeit im PEEM kontrastreicher.

Das eben beschriebene Verhalten der Entstehung weißer Bereiche und einer zweiten Reaktionsfront auf der reaktiven Oberfläche kann wieder rückgängig gemacht werden. Der Kristall wird hierfür bei  $T = 1200 \text{ K}$  und  $p(\text{H}_2) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  für  $t = 60 \text{ s}$  reduziert. Danach beobachtet man im PEEM wieder die einfache Ausbreitung von Reaktionsfronten wie sie in Abbildung 6.1a dargestellt ist. Durch wiederholte Oxidation können dann wieder die Szenarien, wie sie in Abbildung 6.1.b und 6.2 dargestellt sind, erzeugt werden.

Im folgenden soll die Entstehung der weißen Bereiche näher untersucht werden. Es ist zu bemerken, daß die hier beschriebenen Effekte nicht nur bei Fronten in der bistabilen  $\text{O}_2+\text{H}_2$ -Reaktion auftreten sondern auch bei Titrationsexperimenten, wenn eine mit Sauerstoff belegte Oberfläche mit  $\text{H}_2$  über Fronten abreagiert wird. In Abbildung 6.3 ist ein Titrationsexperiment dargestellt. Hierbei wird die Fläche bei  $T = 450 \text{ K}$  für  $t = 120 \text{ s}$  bei  $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  mit Sauerstoff belegt und danach mit Wasserstoff ( $p(\text{H}_2) = 4 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ) titriert. Die PEEM-Bilder zeigen, wie bei der Kollision dreier Fronten in der Mitte des Bildes ein weißer Bereich entsteht. In der nebenstehenden Grafik in Abbildung 6.3.d ist das Intensitätsprofil der PEEM-Bilder, entlang der in Abbildung 6.3.a dargestellten weißen Linie, angegeben. Die untere schwarze Kurve im Diagramm entspricht einer dunklen mit Sauerstoff be-

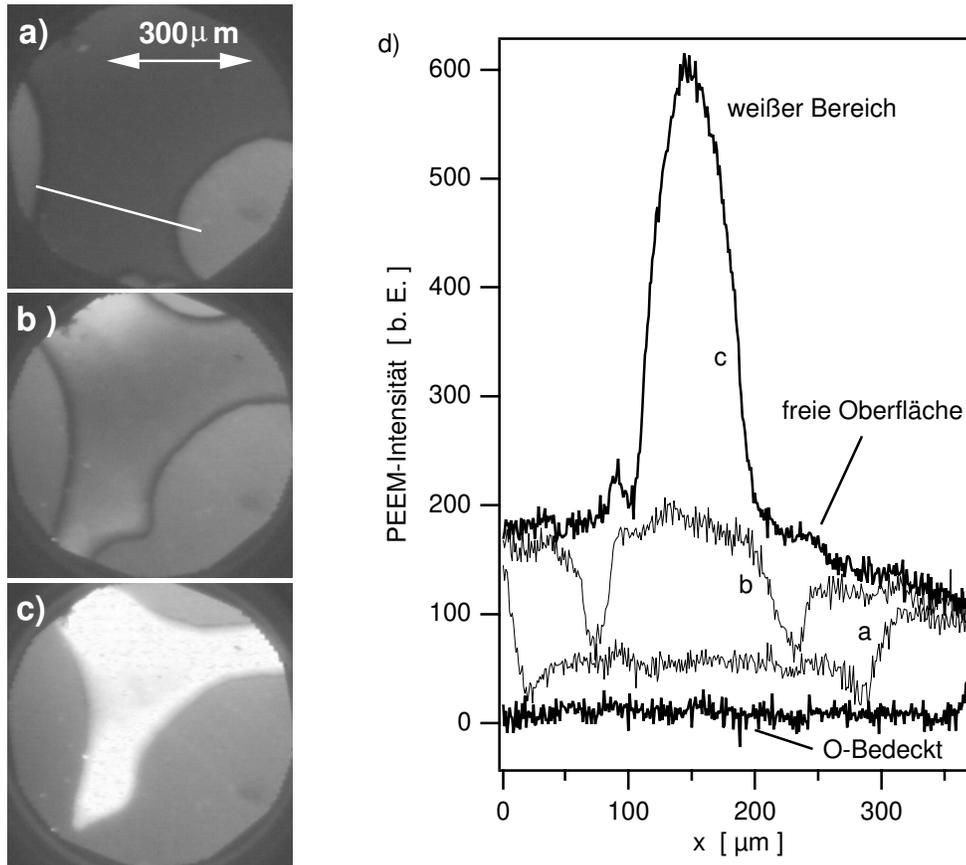


Abbildung 6.3: a)-c) Titration einer mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche durch Wasserstoff. Das Zeitintervall zwischen den PEEM-Bildern beträgt jeweils 10 s. d) Intensitätsprofile aus den PEEM-Bildern (a)-(c) entlang der weißen Linie in Bild (a). Zur PEEM-Intensität wird ein Offset addiert, so daß die mit Sauerstoff bedeckte Oberfläche dem Wert Null entspricht. Der weiße Bereich in (c) wird im weiteren Verlauf über die Front abreagiert. Experimentelle Bedingungen:

Sauerstoffvorbehandlung:  $t_{\text{ox}} = 40 \text{ h}$

Titrationsexperiment:  $D(\text{O}_2) = 160 \text{ L}$ ,  $p(\text{H}_2) = 4 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ,  $T = 450 \text{ K}$

legten Oberfläche. Hierzu ist kein entsprechendes PEEM-Bild angegeben. Kurve c entspricht dem Intensitätsprofil der reinen Oberfläche mit dem weißen Bereich in der Mitte. Die Probenoberfläche ist nicht exakt gleichmäßig mit der  $\text{D}_2$ -Lampe ausgeleuchtet. Die Intensität der freien Fläche ist deshalb links von dem weißen Bereich höher als rechts davon. Deutlich ist die Zunahme der Intensität innerhalb des weißen

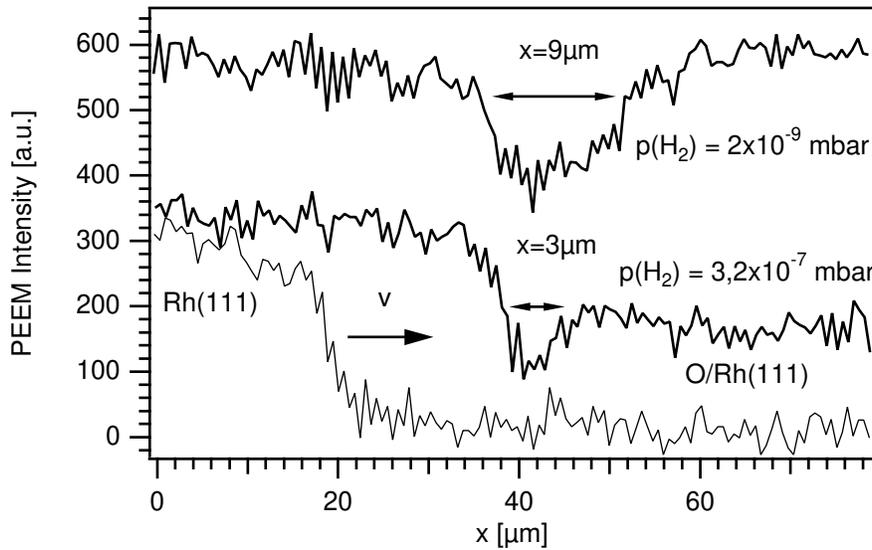


Abbildung 6.4: PEEM-Intensitätsprofile, die die Abhängigkeit der Breite des schwarzen Streifens vor der Front vom Wasserstoffdruck zeigen. Experimentelle Bedingung: Sauerstoffvorbehandlung:  $t_{\text{ox}} = 40$  h, Titration:  $D(\text{O}_2) = 160$  L,  $T = 450$  K

Bereiches über den Wert der reinen Oberfläche zu erkennen.

In den Kurven a und b wird neben der scharfen Front auch das Entstehen weißer Bereiche zwischen den Fronten beobachtet. Wie im Graph a gezeigt, ist schon ab einem Abstand von  $250 \mu\text{m}$  eine Wechselwirkung festzustellen. Dabei wird zwischen den Fronten die Intensität des dunklen Bereiches über fast den gesamten Bereich gleichmäßig heller. Eine Ausnahme bildet der an die Front angrenzende Bereich. Hier bleibt die mit Sauerstoff belegte Fläche auf einem Bereich von  $10 \mu\text{m}$  dunkel. In Kurve b ist zu sehen, wie der weiße Bereich zwischen den Fronten gleichmäßig angewachsen ist. Aus den eben beschriebenen dunklen Bereichen vor der Front entwickeln sich schwarze Streifen zwischen der Front und dem weißen Bereich. Die Intensität des schwarzen Streifens entspricht einer mit Sauerstoff belegten Fläche. Diese beiden schwarzen Streifen verschwinden, wenn die Intensität der weißen Bereiche beim Fortschreiten der Fronten deutlich heller als die umgebende freie Oberfläche wird.

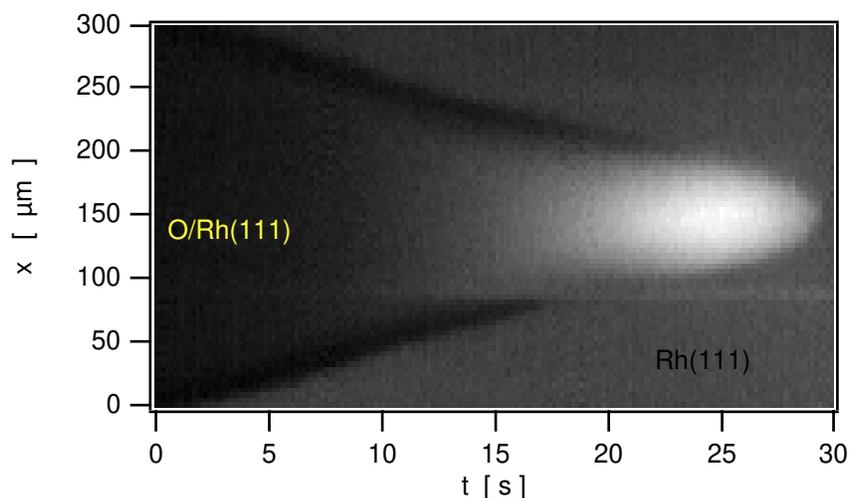


Abbildung 6.5: X-t-Diagramm bei der Kollision zweier Fronten im PEEM-Bild. Die Geschwindigkeit der Fronten wird durch die Entstehung der weißen Bereiche kurz vor der Kollision verringert. Experimentelle Bedingung wie in Abbildung 6.3

Die hier in der Titration beobachteten schwarzen Streifen werden auch in der bi-stabilen  $O_2+H_2$ -Reaktion unter konstanten Reaktionsbedingungen beobachtet. Die Breite der Streifen ist jedoch abhängig vom Wasserstoffpartialdruck. Unter Reaktionsbedingungen sind die Streifen sehr schmal mit einer typischen Ausdehnung von  $1\ \mu\text{m}$ . Diese kleinen Strukturen sind nur schwer auf den PEEM-Bildern zu erkennen. Die Abhängigkeit der Streifenbreite läßt sich daher auch am besten bei kleinerem  $p(H_2)$  in Titrationsexperimenten zeigen. In Abbildung 6.4 ist das Verhalten eines Frontprofils während der Kollision zweier Fronten dargestellt. Das Profil der zweiten Front ist in der Grafik nicht mit eingezeichnet. Das untere Profil zeigt den typischen scharfen Übergang der Front zwischen einer mit Sauerstoff belegten, im PEEM dunklen und einer sauerstofffreien, hellen Oberfläche. Eine Wechselwirkung zwischen den Fronten wird noch nicht beobachtet. In den beiden oberen Kurve ist deutlich die Entwicklung der schwarzen Streifen zu beobachten. Bei  $p(H_2) = 3,2 \cdot 10^{-7}$  mbar hat der Streifen eine Breite von  $3\ \mu\text{m}$ . Die Breite beträgt  $9\ \mu\text{m}$  für  $p(H_2) = 2 \cdot 10^{-9}$  mbar.

Mit der Entstehung der weißen Bereiche vermindert sich kurz vor der Kollision die Geschwindigkeit der Front. Um dies zu zeigen, wird die zeitliche Entwicklung der

Profile aus Abbildung 6.3 in einem  $x$ - $t$ -Diagramm in Abbildung 6.5 dargestellt. In der Mitte dieser Darstellung ist dunkel der mit Sauerstoff belegte Bereich dargestellt. Von oben und unten wird der Sauerstoff über zwei Fronten abreagiert. Kurz vor der Kollision wird der dunkle Bereich zwischen den Fronten heller. Bevor die Fronten in den hellen Bereich münden, verringert sich ihre Geschwindigkeit, d. h. die Steigung der Geraden, die die Frontposition beschreibt, verringert sich.

## 6.2 Wechselwirkung von Sauerstoff und Wasserstoff mit den Bereichen stark erniedrigter Austrittsarbeit

Das Auftreten von Bereichen stark erniedrigter Austrittsarbeit in der CO-Oxidation wurde unter musterbildenden Bedingungen auf Pt(100) [138, 139] und Pt(110) [140] beobachtet. Für Pt(110) und Pt(100) konnte unter den Bedingungen, bei denen die weißen Bereiche im PEEM entstehen, im TDS eine Sauerstoffspezies nachgewiesen werden, die stärker gebunden ist als einfach chemisorbierter Sauerstoff [141, 142]. Für Pt(100) konnte auch eine Verschiebung des Peakmaximums im Sauerstoff-Augersignal nachgewiesen werden [142]. All diese Effekte wurden durch das Eindringen von Sauerstoff unterhalb der Oberfläche erklärt. Allgemein wird dieser Zustand als *subsurface-Sauerstoff* bezeichnet. Das Auftreten der hellen Bereiche wurde dadurch erklärt, daß sich mit dem Eindringen von Sauerstoff ein Dipol ausbildet, der das entgegengesetzte Vorzeichen zu dem Dipolmoment von auf der Oberfläche chemisorbiertem Sauerstoff besitzt. Da letzteres die Austrittsarbeit erhöht, folgt somit bei der Bildung von *subsurface-Sauerstoff* eine Erniedrigung der Austrittsarbeit.

Mit dieser einfachen Deutung war es möglich, die Musterbildung und die Dynamik der weißen Bereiche auf Pt(110) zu simulieren [143]. Vergleicht man die Bereiche mit erniedrigter Austrittsarbeit in der CO-Oxidation auf Platin und in der NO-Reduktion auf Rh(111), so zeigt sich, daß das Aussehen und die Dynamik nahezu gleich sind. Daß in zwei unterschiedlichen Reaktionen eine Spezies gefunden wird, die die Austrittsarbeit auf die gleiche Art und Weise verändert, deutet darauf hin, daß es sich in beiden Reaktionen um die gleiche Spezies handelt. Die weißen Bereiche auf Rh(111) sollen daher auch als *subsurface-Sauerstoff* gedeutet werden. Anhand dieser Zuordnung sollen die im folgenden gemachten Beobachtungen zur Stabilität und Reaktivität der weißen Bereiche erklärt werden.

Die Präparation einzelner *subsurface-Sauerstoff*-Bereiche geschieht dadurch, daß während eines Titrationsexperiments der Wasserstoffdruck erniedrigt wird. Bei dem Experiment wird zuerst für  $t = 180$  s Sauerstoff ( $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar) auf der

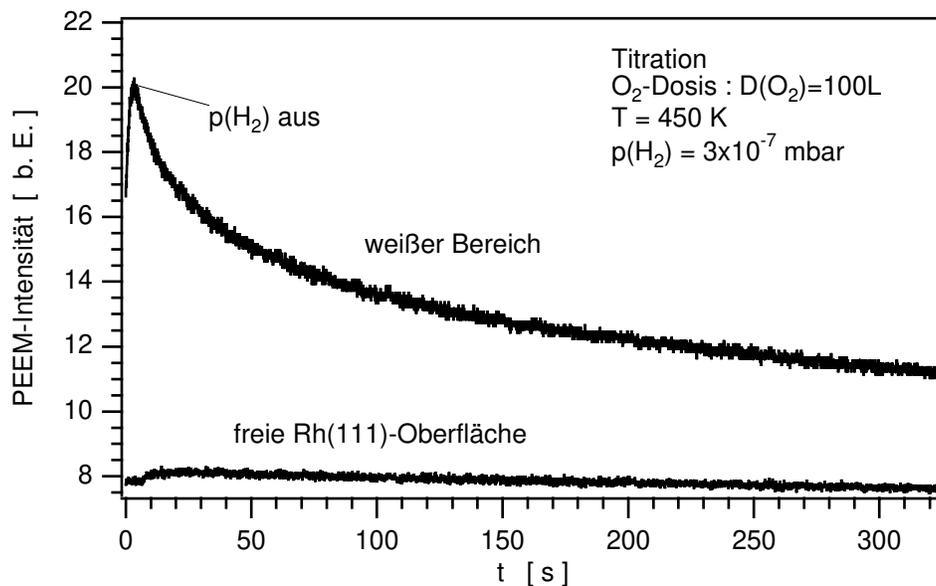


Abbildung 6.6: Zeitliches Verhalten der PEEM-Intensität der *subsurface-Sauerstoff*-Bereiche, nachdem bei einem Titrationsexperiment durch Verminderung des Wasserstoffdrucks die Reaktion zum Erliegen gekommen ist. Experimentelle Bedingung: Sauerstoffvorbehandlung:  $t_{\text{ox}} = 40$  h, Titration:  $D(\text{O}_2) = 230$  L,  $p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $T = 450$  K

Rh(111)-Oberfläche adsorbiert und danach mit  $p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-7}$  mbar titriert. Bei dem hier betrachteten Temperaturbereich von unterhalb 500 K und der hohen Sauerstoffdosis, wird der Sauerstoff über Fronten abreagiert. Die Titration wird dann unterbrochen, wenn ein weißer Bereich entsteht. Als Kriterium für den Abbruch wird das Verschwinden der schwarzen Streifen zwischen der Front und dem hellen Bereich gewählt. Der weiße Bereich bleibt danach über mehrere Minuten bestehen. In Abbildung 6.6 ist das zeitliche Verhalten der Intensität eines weißen Bereichs nach Beendigung der Titration dargestellt. Als Referenz ist zusätzlich die Intensität der reinen Rh(111)-Oberfläche dargestellt, die über die Dauer des Experiments leicht abnimmt. Der Vergleich zeigt, daß die Abnahme der Intensität in dem weißen Bereich nicht durch eine Adsorption von Restgas erklärt werden kann.

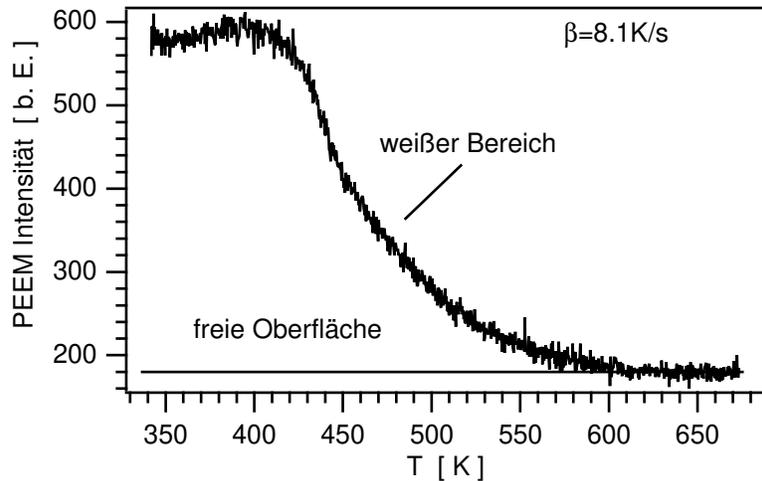


Abbildung 6.7: Abhängigkeit der lokalen PEEM-Intensität der *subsurface-Sauerstoff*-Bereiche bei einer linearen Temperaturrampe. Präparation des weißen Bereichs wie in Abbildung 6.6

Die Temperaturabhängigkeit der Intensität eines im PEEM weiß erscheinenden Bereiches ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Hierzu wird zuerst bei  $T = 450$  K ein weißer Bereich durch ein Titrationsexperiment erzeugt und danach die Temperatur auf  $T = 340$  K abgesenkt. Die Probe wird vor dem PEEM mit einer linearen Temperaturrampe von  $\beta = 8$  K/s auf  $T = 670$  K geheizt. Für  $T > 420$  K beginnt die Intensität abzunehmen. Die weißen Bereiche sind thermisch nicht mehr stabil. Bei  $T = 600$  K sind sie vollständig verschwunden und es wird nur noch die Intensität der reinen Oberfläche gemessen. Im *subsurface-Sauerstoff*-Bild kann dieser Vorgang dadurch erklärt werden, daß der Sauerstoff in das Volumen diffundiert. Die Diffusion zurück an die Oberfläche kann ausgeschlossen werden, da dann die Intensität unter den Wert der reinen Oberfläche abnehmen müßte. Die Position der weißen Bereiche ändert sich nicht während der Experimente und die Intensität nimmt räumlich homogen ab. Die Diffusion der Spezies parallel zur Oberfläche kann im Rahmen dieser Experimente also vernachlässigt werden. Oberhalb von 420 K wird also allein schon wegen der thermischen Instabilität eine Abnahme der Intensität der weißen

Bereiche zu beobachten sein.

Nachdem die Frage der thermischen Stabilität geklärt ist, wird die chemische Reaktivität untersucht. Bei Wechselwirkung der weißen Bereiche mit Wasserstoff erfolgt eine Abreaktion über Fronten. Die Wasserstoffadsorption wird inhibiert, und die Abreaktion kann nur über eine diffusive Kopplung in Form einer Reaktionsfront erfolgen. Bei der Reaktion mit Wasserstoff verhält sich *subsurface-Sauerstoff* chemisch wie adsorbierter Sauerstoff bei hoher Bedeckung. Auch bei der CO-Oxidation zeigen die weißen Bereiche ein chemisch ähnliches Verhalten wie adsorbierter Sauerstoff. Die CO-Adsorption wird nicht durch Sauerstoff inhibiert und die Abreaktion von adsorbierten Sauerstoff verläuft daher räumlich homogen. Genauso wird auch hier ein weißer Bereich homogen mit CO abtitriert.

Die Wechselwirkung von Sauerstoff mit den weißen Bereichen zeigt aber ein weitaus komplexeres Verhalten als mit CO und H<sub>2</sub>. Die in Abbildung 6.8.a dargestellte *subsurface-Sauerstoff*-Insel wird für 90 s bei  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$  mbar mit Sauerstoff belegt. Die Änderung der Intensität des PEEM-Bildes wird durch drei Fenster verfolgt. Ein Fenster liegt innerhalb der Insel, zwei Fenster liegen außerhalb und sind unterschiedlich weit von der Insel entfernt. Abbildung 6.8.b zeigt die lokale PEEM-Intensität der drei Fenster während der Adsorption mit Sauerstoff. Die beiden Bereiche auf der freien Oberfläche verhalten sich gleich, wie dies zu erwarten ist. Die Intensität im weißen Bereich nimmt ebenfalls ab und hat am Ende den gleichen Wert wie vorher die freie Oberfläche nach der Adsorption von Sauerstoff. Das bedeutet, daß Sauerstoff auf *subsurface-Sauerstoff* adsorbieren kann.

In Abbildung 6.8.c ist die Änderung der Intensität dargestellt, wenn nach der vorher beschriebenen Adsorption von Sauerstoff dieser mit  $p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-7}$  mbar titriert wird. Bei diesem Titrationsexperiment ist die Sauerstoffdosis nicht groß genug, um die Wasserstoffadsorption zu inhibieren. Die Abreaktion erfolgt daher räumlich homogen und nicht über Fronten, wie in den vorher beschriebenen Titrationsexperimenten. Führt man dieses Experiment durch, ohne vorher einen weißen Bereich zu erzeugen, dann reagieren alle drei Gebiete gleichzeitig homogen ab. In Abbildung 6.8.c sieht man aber, daß sich die drei Bereiche unterschiedlich verhalten, wenn

vorher eine *subsurface-Sauerstoff*-Insel erzeugt wurde. Dabei ist das Verhalten außerhalb der Insel abhängig von der Entfernung des Fensters zur Insel. Fenster eins zeigt, daß der chemisorbierte Sauerstoff abreagiert wird und darunter der *subsurface-Sauerstoff* zum Vorschein kommt. Fenster zwei und drei zeigen auch kurzfristig eine Intensitätserhöhung, die über dem Wert der freien Oberfläche liegt. Dieser Effekt ist umso deutlicher, je näher das Fenster an dem ursprünglich erzeugten weißen Bereich liegt.

Um die Dynamik während der Titration besser verstehen zu können, wird zusätzlich eine Zeitserie von Profilen entlang der drei Fenster gelegt. Dies entspricht der schwarzen Linie in Abbildung 6.8.a. Der obere Teil in Abbildung 6.8.d zeigt den am Anfang des Experiments erzeugten weißen Bereich bei  $\Delta t = 0$ . Zuerst wird nun Sauerstoff adsorbiert. Die Intensität der Profile nimmt ab. Dieser Teil ist in der Abbildung nicht mit übernommen. Im mittleren Teil sind die entscheidenden Profile bei der Abreaktion des chemisorbierten Sauerstoffs durch Wasserstoff dargestellt. Die untere dicke schwarze Linie bei  $\Delta t = 145$  s entspricht der homogen mit Sauerstoff belegten Fläche. In den nächsten Sekunden wird der Sauerstoff räumlich homogen abreagiert. Zwischen den Zeitpunkten  $\Delta t = 158$  s und  $\Delta t = 163$  s sieht man, wie der weiße Bereich wieder entsteht. Dabei ragt er kurzfristig links und rechts über den Bereich hinaus der ursprünglich weiß war. Nach der homogenen Abreaktion des chemisorbierten Sauerstoffs bleibt wieder ein weißer Bereich stehen. Dieser wird nun nicht weiter homogen, sondern über eine Front abreagiert, wie dies an den Profilen zwischen den Zeiten  $t = 163$  s und  $t = 166$  s zu sehen ist.

In der bistabilen  $O_2+H_2$ -Reaktion zeigt sich neben der Entstehung von *subsurface-Sauerstoff*-Bereichen bei der Kollision der Fronten noch ein weiterer Effekt, der von der Oxidationszeit  $t_{ox}$  abhängt. In Abbildung 6.9 ist die Temperaturabhängigkeit der Frontgeschwindigkeit für zwei unterschiedlich präparierte Oberflächen dargestellt. Zum einen handelt es sich hierbei um eine für  $t_{ox} = 50$  h oxidierte Fläche, bei der weiße Bereiche bei der Kollision von Fronten entstehen (Kurve II). Zum anderen ist es eine Fläche, die für  $t_{ox} = 12$  h oxidiert wurde und die einfaches bistabiles Verhalten zeigt (Kurve I). Die Kurve zeigt den typischen Verlauf, wie er schon in Kapitel 3 diskutiert wurde, mit zwei Bereichen unterschiedlicher Steigung.

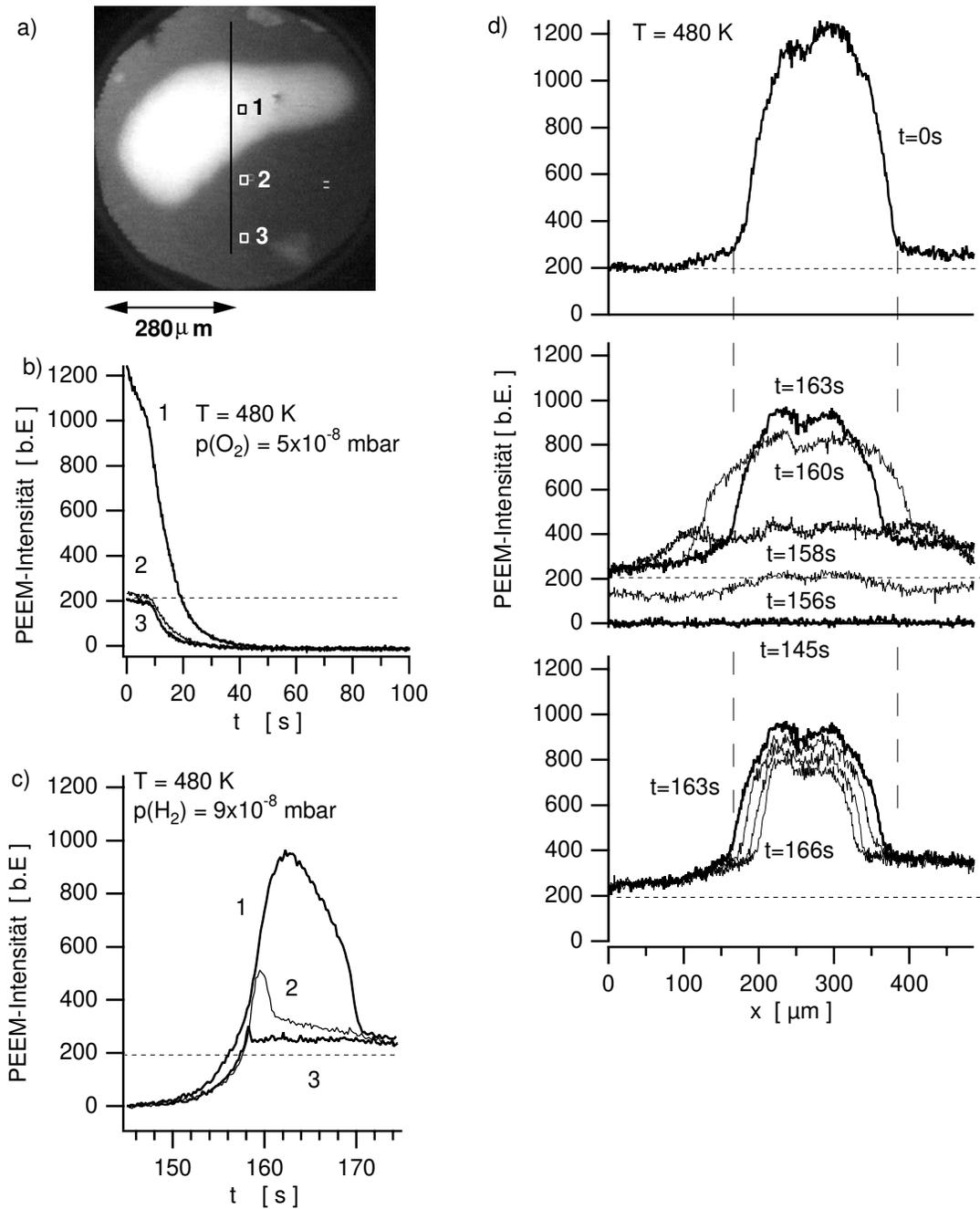


Abbildung 6.8: a) PEEM-Bild eines weißen Bereiches, der durch ein Titrationsexperiment erzeugt wird (Präparation s. Abbildung 6.6). b)-c) Intensität innerhalb der drei Fenster in Abbildung (a) bei der Adsorption von Sauerstoff und (b) der nachfolgenden Titration mit Wasserstoff, d) zeitliches Verhalten des Profils entlang der schwarzen Linie in Abbildung (a) bei dem gleichen Experiment.

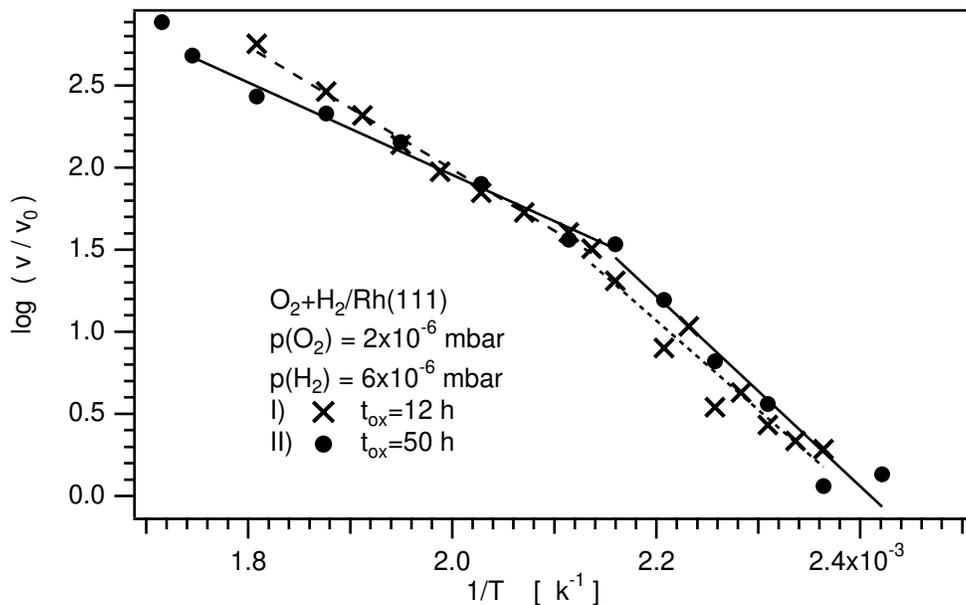


Abbildung 6.9: Temperaturabhängigkeit der Frontgeschwindigkeit der Reaktion  $\text{O}_2+\text{H}_2$  für zwei verschieden lang oxidierte Oberflächen. Experimentelle Bedingung: I)  $t_{\text{ox}} = 12$  h, II)  $t_{\text{ox}} = 50$  h,  $\beta = 8, 1$  K/s

Zur Charakterisierung der Kurven werden wieder formal die Aktivierungsenergien aus den Geraden bestimmt. Im unteren Temperaturbereich ( $1000/T > 2,1$  K $^{-1}$ ,  $T < 476$  K) beträgt für beide Kurven die Aktivierungsenergie  $E = 42 \pm 2$  kJ/mol. Bei Temperaturen größer 476 K folgen aus den beiden Kurven unterschiedliche Aktivierungsenergien: Kurve I,  $E = 25 \pm 2$  kJ/mol; Kurve II,  $E = 18 \pm 2$  kJ/mol. In Kapitel 3 wurde schon erläutert, daß der Knick in der Geraden bei  $T = 470$  K mit dem Einsetzen der *subsurface-Sauerstoff*-Bildung zusammenfällt [78]. Die Geschwindigkeit der Front verringert sich, da ab dieser Temperatur mehr Sauerstoff abreagiert werden muß. Da nach einer Oxidationszeit von  $t_{\text{ox}} = 50$  h die Wellen für  $T > 470$  K langsamer werden, bedeutet dies, oberhalb dieser Temperatur muß sich vermehrt *subsurface-Sauerstoff* bilden.

## 6.3 Einfluß der Bereiche erniedrigter Austrittsarbeit auf die Musterbildung in der $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion

### 6.3.1 Dynamik der weißen Bereiche in Abhängigkeit von der Oxidationszeit

Auch in der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion auf  $\text{Rh}(111)$  wird in Abhängigkeit von der Oxidationszeit bei hohem Sauerstoffpartialdruck die Entstehung weißer Bereiche beobachtet. Das Verhalten ist dabei analog zu dem in der  $\text{O}_2 + \text{H}_2$ -Reaktion.

Nach einer Oxidationszeit von  $t_{\text{ox}} = 12 \text{ h}$  wird die einfache Ausbreitung von chemischen Wellen, d.h. Pulsen, unter Reaktionsbedingungen beobachtet, wie dies in Kapitel 4 beschrieben wird. Für diese Pulse charakteristisch ist der scharfe Übergang am Anfang der Welle zwischen den mit Sauerstoff und den mit Stickstoff belegten Bereichen. Eine Oxidationszeit  $t_{\text{ox}} = 36 \text{ h}$  führt dazu, daß unter Reaktionsbedingungen weiße Bereiche in der Musterbildung entstehen. Anders als in der bistabilen  $\text{O}_2 + \text{H}_2$ -Reaktion, in der nur eine Kollision zwischen Fronten auftritt, gibt es in der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion eine periodische Folge von kollidierenden Pulsen. Das dynamische Verhalten der weißen Bereiche während der Kollision ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Die Sequenz der PEEM-Bilder zeigt, wie die beiden Wellenzüge kollidieren. Bei der Kollision der beiden ersten Fronten in Abbildung 6.10.a,b beobachtet man, daß die im PEEM dunkel abgebildete, mit Sauerstoff belegte Fläche bereits bei einem Abstand von  $100 \mu\text{m}$  zwischen den Pulsen heller wird. Nach der Kollision der Fronten verschwinden die weißen Bereiche wieder. Sie entstehen und verschwinden damit periodisch mit der Frequenz mit der die Wellenzüge einlaufen. Zwischen zwei hintereinander laufenden Wellenzügen wird keine Wechselwirkung in Form weißer Bereiche beobachtet. Ausgehend davon, daß die  $\text{H}_{\text{ad}}$ -Diffusion für das Entstehen der weißen Bereiche verantwortlich ist, bedeutet dies, daß Wasserstoff nicht von der Reaktionsfront aus gleichmäßig in alle Richtungen diffundieren kann, sondern daß vielmehr der in den Pulsen vorhandene atomar adsorbierte Stickstoff offenbar als eine Diffusionsbarriere für  $\text{H}_{\text{ad}}$  wirkt.

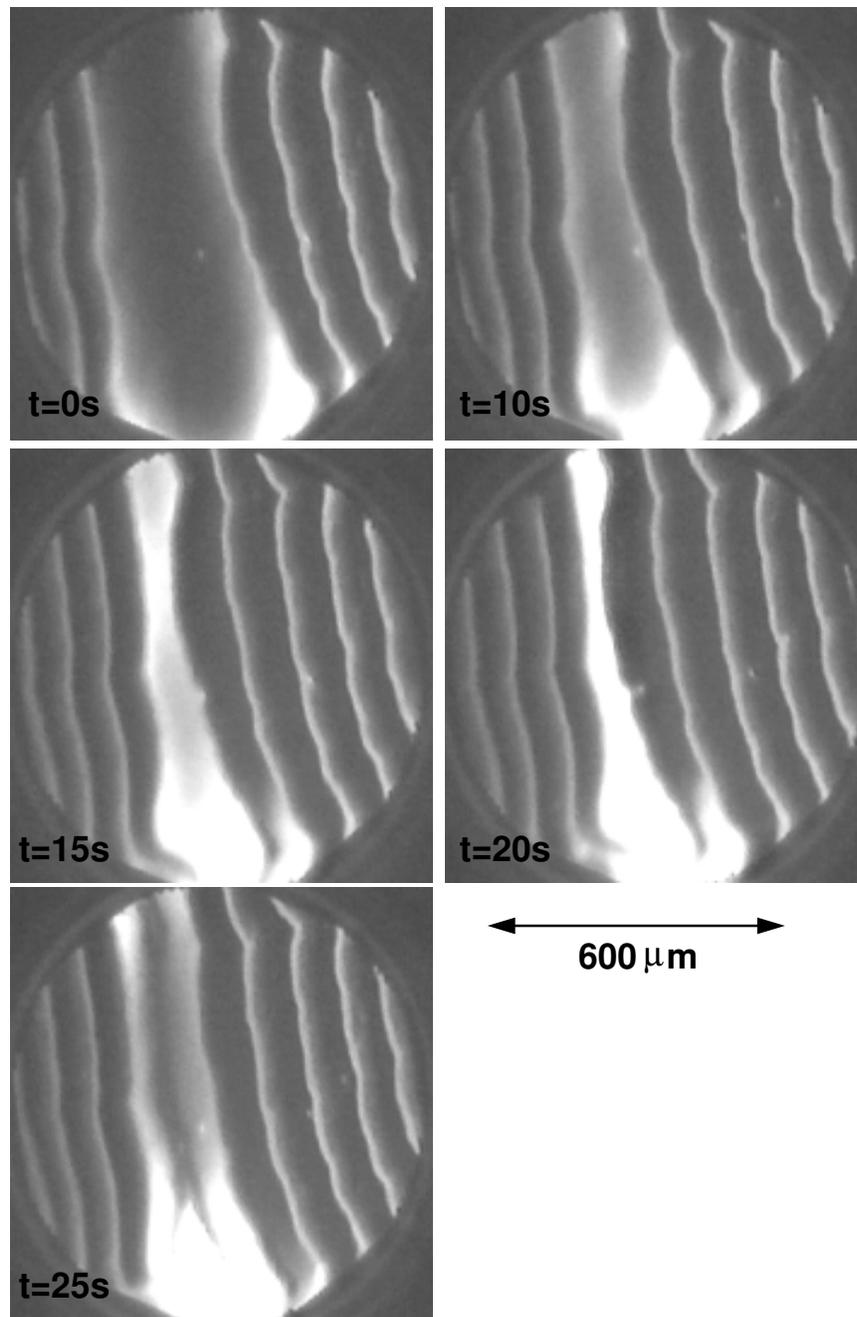


Abbildung 6.10: Kollidierende Wellenzüge in der Reaktion  $\text{NO} + \text{H}_2 / \text{Rh}(111)$ , die das periodische Entstehen von Bereichen mit erniedrigter Austrittsarbeit zeigen.

Experimentelle Bedingungen:

$$p(\text{NO}) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}, \quad p(\text{H}_2) = 9 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}, \quad T = 470 \text{ K}, \quad t_{\text{ox}} = 36 \text{ h}$$

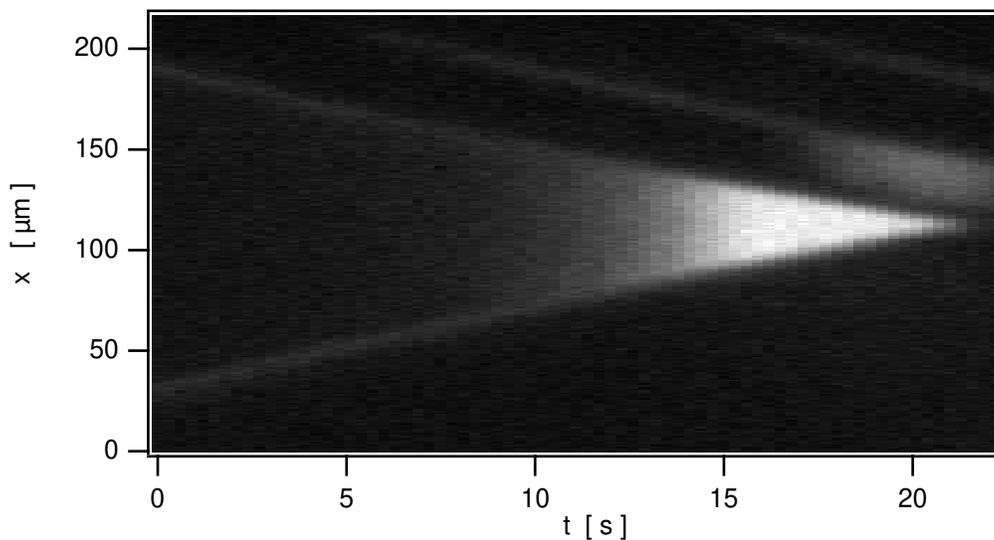


Abbildung 6.11: X-t-Diagramm bei der Kollision zweier Pulse in der  $\text{NO}+\text{H}_2$ -Reaktion. Durch das Entstehen der Bereiche mit stark abgesenkter Austrittsarbeit wird die Geschwindigkeit der Pulse nicht verringert. Experimentelle Bedingung:  $p(\text{NO}) = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $p(\text{H}_2) = 9 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $T = 475$  K

In Abbildung 6.11 ist in einem x-t-Diagramm das Verhalten zweier Pulse bei der Kollision dargestellt. Die Geschwindigkeit der Wellen entspricht  $2,5 \mu\text{m}/\text{s}$ . Wie in der  $\text{O}_2+\text{H}_2$ -Reaktion werden die Pulse durch die Entstehung der weißen Bereiche zwischen den Fronten nicht langsamer. Die Steigung der Geraden ändert sich nicht. Die Pulse bewegen sich immer mit einer konstanten Geschwindigkeit aufeinander zu.

Die bei der Kollision von Fronten entstehenden weißen Bereiche oszillieren nicht während der gesamten Reaktion mit der Frequenz der einlaufenden Pulse. Da mit der Zeit die Wellenlänge zwischen den Pulsen kürzer wird, folgen die Oszillationen der weißen Bereiche nach einiger Zeit nicht mehr den Wellen. Es bilden sich vielmehr Bereiche aus, die konstant hell erscheinen und in die Pulse hineinlaufen. So wird nach 10 min Reaktionszeit aus den periodisch pulsierenden weißen Bereichen in Abbildung 6.10 der in Abbildung 6.12.a dargestellte Bereich. Dieser oszilliert dann nicht mehr.

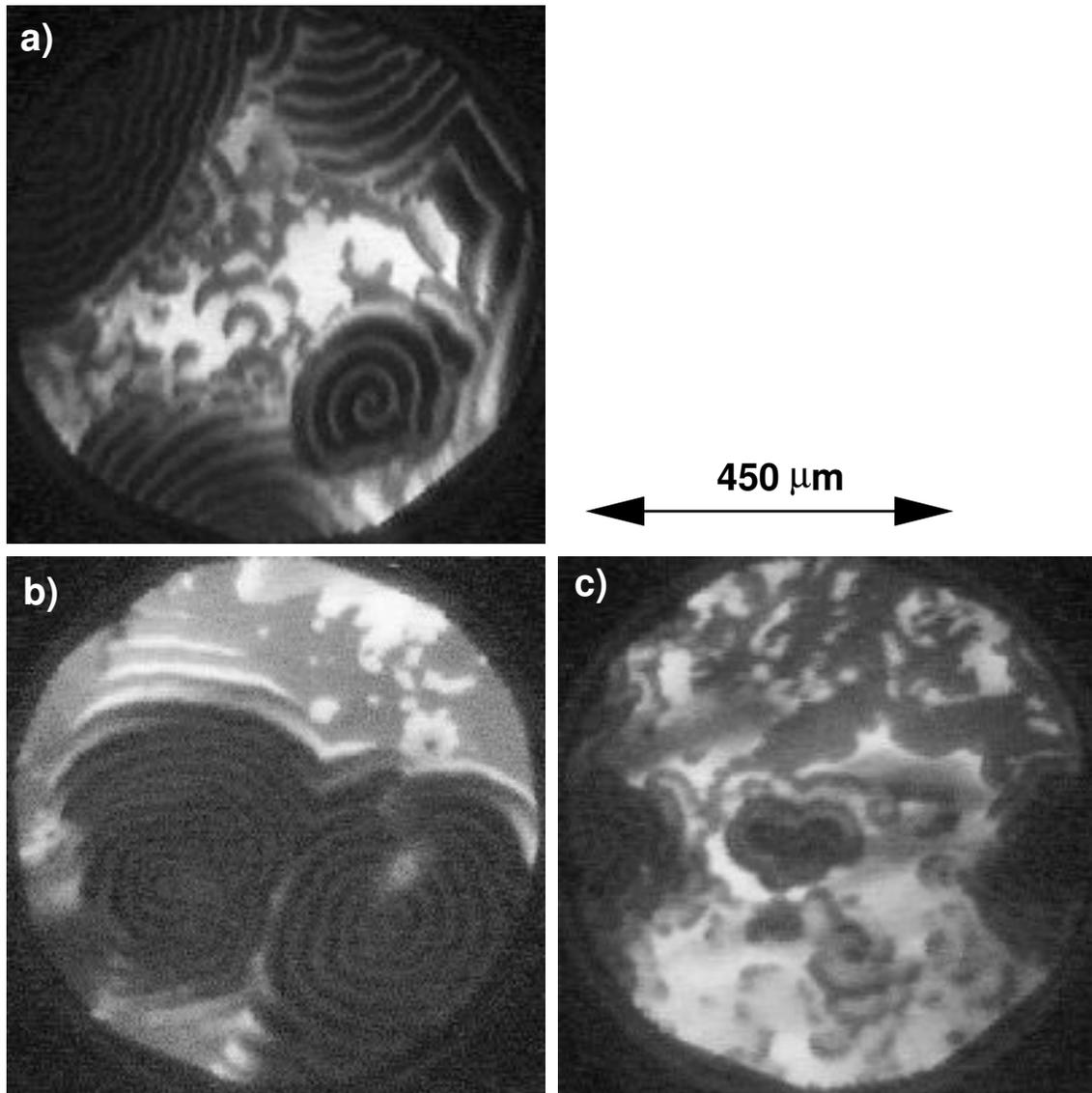


Abbildung 6.12: Im PEEM wird in Abhängigkeit von der Oxidationszeit  $t_{\text{ox}}$  ein unterschiedliches Verhalten bei der Pulsausbreitung in der Reaktion  $\text{NO} + \text{H}_2 / \text{Rh}(110)$  beobachtet. Experimentelle Bedingungen:  $p(\text{NO}) = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $p(\text{H}_2) = 9 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $T = 470$  K, a)  $t_{\text{ox}} = 36$  h, b)  $t_{\text{ox}} = 50$  h, c)  $t_{\text{ox}} > 75$  h.

Solche Bereiche zeigen aber ein komplexes dynamisches Verhalten. Durch die weißen Bereiche bewegen sich Wellenfragmente, die sich einspiralen können. Die Geschwindigkeit der Wellenfragmente unterscheidet sich nicht von der Geschwindigkeit der Pulse außerhalb der weißen Bereiche. Des weiteren ist eine langsame Veränderung

der Position während der Reaktion zu beobachten. Der Bereich bleibt nicht immer gleichmäßig weiß. Man beobachtet, daß der Hintergrund an einigen Stellen erst schwarz, dann grau und dann wieder weiß wird. Empfindlich reagiert der ganze Bereich auf geringste Variationen von  $p(\text{H}_2)$ . Wird der Druck in der Größenordnung von 1 % erniedrigt, erscheint der weiße Bereich im PEEM-Bild grau, und die oben beschriebene komplexe Dynamik ändert sich. Erhöht man den Wasserstoffdruck leicht um 1 %, wird die Intensität des weißen Bereichs kurzfristig heller. Die von außen einlaufenden Wellen können auf einer Länge von ungefähr  $10 - 20 \mu\text{m}$  in den weißen Bereich hinein vordringen. Die Fläche, auf der der Bereich existiert, wird dadurch verkleinert.

Je länger die Oxidationszeit gewählt wird, desto stärker wird die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Pulsen. Die weißen Bereiche bilden sich bei immer größeren Abständen zwischen den Pulsen aus. Dies führt dazu, daß bei einer Oxidationsdauer  $t_{\text{ox}} = 60 \text{ h}$  diese Bereiche so groß werden, daß die eigentliche Musterbildung auf sehr kleinen Bereichen stattfindet. Ein für diese Situation typisches PEEM-Bild ist in Abbildung 6.12.b dargestellt. Die Muster haben nur einen Durchmesser von einigen  $100 \mu\text{m}$  und bedecken nicht mehr die ganze Oberfläche. Dazwischen befinden sich die weißen Bereiche. Diese zeigen anders als in der  $\text{O}_2 + \text{H}_2$ -Reaktion ein komplexes Verhalten, das schon oben beschrieben wurde. Dieses Verhalten tritt nur in der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion auf und hängt damit wohl mit der Anregbarkeit der Reaktion zusammen, die wiederum an die Existenz von adsorbiertem Stickstoff gebunden ist. Bei einer Oxidationszeit von  $t_{\text{ox}} > 75 \text{ h}$  sind keine regelmäßigen Muster mehr auf der Oberfläche zu sehen. Wie in Abbildung 6.12.c dargestellt, gibt es auf der gesamten Oberfläche nur noch Wellenfragmente und weiße Bereiche mit komplexer Dynamik.

Die deutliche Änderung der Musterbildung mit der Oxidationszeit führt auch zu einer Änderung der Reaktionsrate. In Abbildung 6.13 ist die  $\text{N}_2$ -Produktionsrate bei zyklischer Variation der Temperatur angegeben. Kurve I entspricht der Rate einer kurz oxidierten Oberfläche, bei der nur die Musterbildung und keine weißen Bereiche beobachtet werden. Typisch für die Reaktion ist die Hysterese in der  $\text{N}_2$ -Rate, die im Ast fallender Temperatur ein Maximum bei  $T = 490 \text{ K}$  hat. Kurve II zeigt die

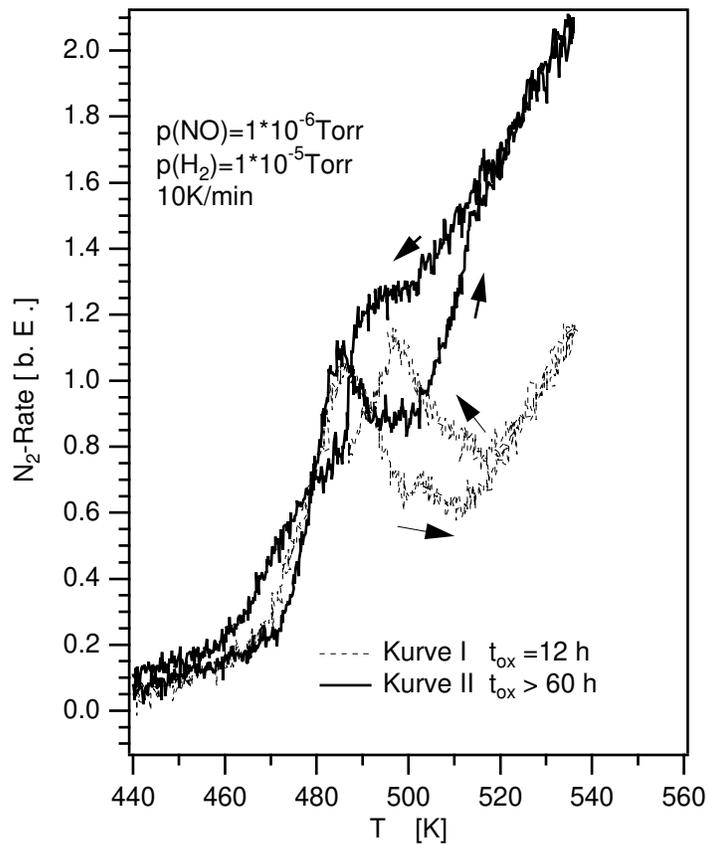


Abbildung 6.13: Ratenhysterese in der  $\text{N}_2$ -Produktion bei zyklischer Variation der Temperatur auf unterschiedlich lang oxidierten Oberflächen. Experimentelle Bedingung:  $p(\text{NO}) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ,  $p(\text{H}_2) = 9 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ,  $\beta = 10, 1 \text{ K/min}$  I)  $t_{\text{ox}} = 12 \text{ h}$ , II)  $t_{\text{ox}} > 60 \text{ h}$

Ratenkurve einer lang oxidierten  $\text{Rh}(111)$ -Oberfläche bei der fast keine Musterbildung mehr auftritt, sondern das Verhalten durch die Dynamik der weißen Bereiche geprägt ist. Hierbei ist zu erkennen, daß für  $T > 490 \text{ K}$  die  $\text{N}_2$ -Rate größer ist als für Kurve I. Die lang anhaltende Oxidation führt zu einer erhöhten Aktivität in der  $\text{N}_2$ -Produktion.

### 6.3.2 Kalibrierung der PEEM-Intensität mit $\Delta\phi$

Generell ist bis jetzt die Frage offen geblieben, um welchen Wert die weißen Bereiche die Austrittsarbeit erniedrigen. Mit PEEM ist keine direkte Messung der Austrittsarbeit möglich, aber eine indirekte, wenn die PEEM-Intensität bezüglich der Austrittsarbeit kalibriert wird. In Abbildung 3.7 ist mit Hilfe der Kelvinsonde die Änderung der Austrittsarbeit während der Dosierung der Rh(111)-Oberfläche mit Sauerstoff aufgenommen worden. Dieses Experiment wird mit PEEM unter den gleichen Bedingungen wiederholt und man erhält eine Kurve, die die PEEM-Intensität in Abhängigkeit von der Sauerstoffdosis zeigt. Die benötigte Kalibrierungskurve erhält man durch Auftragung der PEEM-Intensität gegen die Austrittsarbeitsänderung  $\Delta\phi$  bei der gleichen Sauerstoffdosis. Diese Kurve ist in Abbildung 6.14.a dargestellt.

Um den Bereich für  $\Delta\phi < 0$  zu kalibrieren, benötigt man ein Adsorbat, das die Austrittsarbeit erniedrigt. Durch die Adsorption von  $\text{NH}_3$  auf Rh(111) kann eine maximale Austrittsarbeitsänderung von  $\Delta\phi = -2,5 \text{ eV}$  erreicht werden [128]. Dafür muß die Probe gekühlt werden, was mit diesem Aufbau nicht möglich ist. Für die Kalibrierungskurve bedeutet dies, daß für den Bereich der Austrittsarbeiterniedrigung ( $\Delta\phi < 0$ ), die Kurve extrapoliert werden muß. Diese Extrapolation erfolgt am sinnvollsten in der Näherung des freien Elektronengases. Damit ist der Zusammenhang zwischen Austrittsarbeitsänderung und emittiertem Photostrom durch die Fowler-Gleichung gegeben. Die in Abbildung 6.14a gemessene Kalibrierungskurve wird durch ein Polynom zweiter Ordnung angepaßt. Die so erhaltene Funktion wird für die Extrapolierung der PEEM-Intensität verwendet.

$$I(\Delta\phi) = a_0 + a_1(a_2 - \Delta\phi)^2$$

$a_0$	=	17,9	Offset der CCD-Kamera
$a_1$	=	$15,4 \text{ eV}^{-1}$	Proportionalitätskonstante
$a_2$	=	$0,74 \text{ eV}$	mit $a_2 = h\nu - \phi$
			$\nu$ : Frequenz des eingestrahnten Lichts
			$\phi$ : Austrittsarbeit Rh(111)

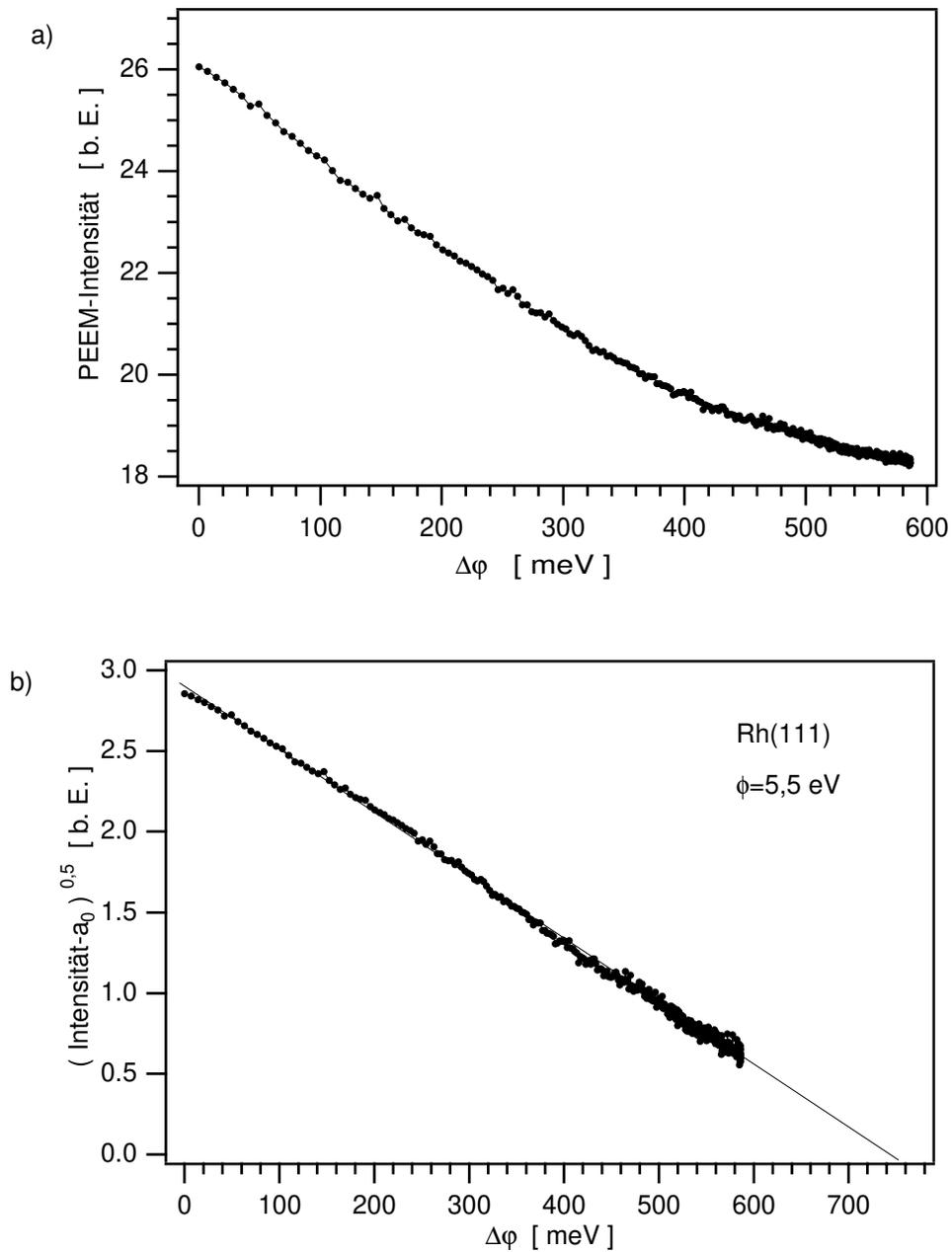


Abbildung 6.14: a) Kalibrierungskurve zwischen PEEM-Intensität und Austrittsarbeit. b) Die Auftragung der Wurzel aus der PEEM-Intensität, die um den Offset der CCD-Kamera korrigiert wurde, gegen die Austrittsarbeit liefert eine Gerade, wie dies nach der Fowler-Gleichung zu erwarten ist.

Die Konstante  $a_0$  entspricht dem Grauwert, den die CCD-Kamera liefert, wenn kein Photostrom fließt. Subtrahiert man diesen Offset  $a_0$  von der Intensität, so liefert die Auftragung von  $\sqrt{I(\Delta\phi)}$  gegen  $\Delta\phi$  eine Gerade, wie dies in Abbildung 6.14b dargestellt ist. Der lineare Zusammenhang zeigt, daß Rhodium bei den hier durchgeführten Experimenten sehr gut durch die Näherung des freien Elektronengases beschrieben werden kann. Der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate für die Austrittsarbeit liegt bei  $\Delta\phi_0 = 0,75 \text{ eV}$ . Hieraus kann der Absolutwert der Austrittsarbeit  $\phi$  der freien Rh(111)-Fläche bestimmt werden, da für  $\sqrt{I(\Delta\phi_0)} = 0$  dann aus der Fowler-Gleichung folgt:

$$h\nu - \Delta\phi_0 = \phi.$$

Für die Photonenenergie  $h\nu$  wird das Emissionsmaximum der D<sub>2</sub>-Entladungslampe mit  $h\nu = 6,2 \text{ eV}$  eingesetzt. Es folgt für die Austrittsarbeit  $\phi = 5,5 \text{ eV}$ , was mit dem Literaturwert von  $\phi = 5,3 \text{ eV}$  gut übereinstimmt [75]. Es ist hier zu beachten, daß mit der D<sub>2</sub>-Entladungslampe keine monochromatische Lichtquelle vorliegt.

Die Intensitätsprofile aus Abbildung 6.11 können somit auf die Austrittsarbeitänderung  $\Delta\phi$  kalibriert werden. In Abbildung 6.15 ist eine Sequenz der so kalibrierten Profile bei der Kollision zweier Pulse dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, wie zwischen den Pulsen die dunklen, mit Sauerstoff belegten Bereiche mit  $\Delta\phi = 0,6 \text{ eV}$  homogen heller werden. An der Stelle an der die PEEM-Intensität am größten ist, beträgt die Austrittsarbeit  $\Delta\phi = -0,8 \text{ eV}$ . Nach der Kollision entspricht der Wert der Austrittsarbeit wieder  $\Delta\phi = 0,6 \text{ eV}$ . Dies entspricht wieder dem Wert einer mit Sauerstoff belegten Fläche. Die Erniedrigung der Austrittsarbeit in den weißen Bereichen ist vom Betrag in der Größenordnung, um den adsorbierter Sauerstoff die Austrittsarbeit erhöht. Dies ist in Übereinstimmung mit dem *subsurface-Sauerstoff*-Modell, aus dem man in erster Näherung eine Umkehrung der Austrittsarbeitänderung erwarten würde.

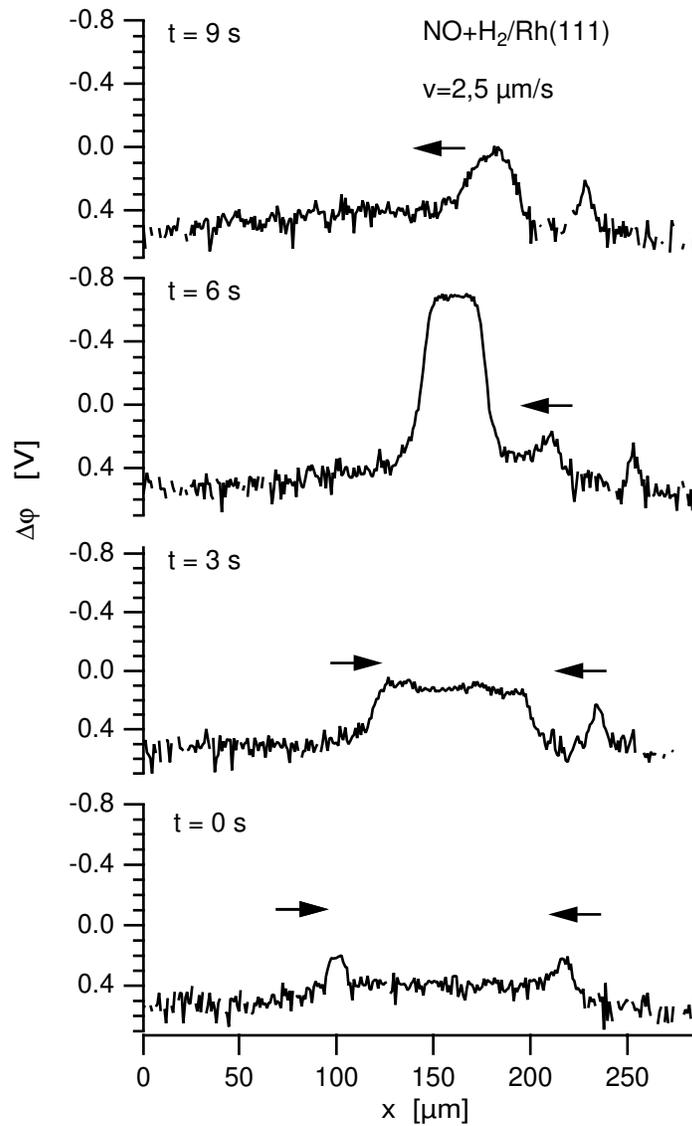


Abbildung 6.15: Dargestellt sind die PEEM-Intensitäts-Profile zweier kollidierender Pulse als Änderung der Austrittsarbeit  $\Delta\phi$ . Nach der Kollision löschen sich die Pulse in der Profildarstellung nicht aus. Es bewegen sich weiter Pulse von rechts nach links. Der erste Puls durchläuft dabei das Kollisionsgebiet, in dem die Austrittsarbeit noch nicht auf  $\Delta\phi = 0.6 \text{ eV}$  abgefallen ist. Experimentelle Bedingung:  $p(\text{NO}) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ,  $p(\text{H}_2) = 9 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ,  $T = 470 \text{ K}$ ,  $t_{\text{ox}} = 36 \text{ h}$

## 6.4 Diskussion

Aus Sicht der nichtlinearen Dynamik ist die langreichweitige Wechselwirkung zwischen Fronten in der  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ -Reaktion und den Pulsen in der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion nicht durch die Theorie bistabiler Medien oder in einem Aktivator-Inhibitor-Modell zu erklären. Hierfür ist die Bildung einer *subsurface-Sauerstoff*-Spezies als Erklärung herangezogen worden. Die Entstehung von solchen Bereichen bzw. von Bereichen stark erniedrigter Austrittsarbeit ist für die heterogene Katalyse von großem Interesse, da eine *subsurface-Sauerstoff*-Spezies zur Regulierung der Selektivität bei katalytischen Prozessen eine große Bedeutung besitzt, wie z.B. bei der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd am Silberkontakt [144]. Um später ein mathematisches Modell der Musterbildung auf Rh(111) aufstellen zu können, sollte nach Möglichkeit die Bildung einer *subsurface-Sauerstoff*-Spezies berücksichtigt werden. Die Schwierigkeiten, die zunächst darin bestehen, ein mechanistisches Bild für die Bildung dieser *subsurface-Sauerstoff*-Spezies zu entwerfen, liegen darin begründet, daß PEEM keine chemische Information liefert und alle Schlußfolgerungen über die Natur der *subsurface-Sauerstoff*-Spezies und ihres Bildungsmechanismus auf sehr indirektem Wege zustande kommen.

Die weißen Bereiche treten nur unter Reaktionsbedingungen auf und entstehen dann, wenn Wasserstoff an der Reaktion beteiligt ist. Für die langreichweitige diffusive Kopplung kann Wasserstoff als sogenannte *Spillover-Spezies* betrachtet werden, denn der auf der freien Rh(111)-Fläche adsorbierte Wasserstoff kann nur über diffusive Kopplung auf die mit Sauerstoff belegte Fläche gelangen. Die genauen physikalischen Vorgänge, die dieser weitreichenden Diffusion zu Grunde liegen, sind noch nicht ganz verstanden. In der heterogenen Katalyse sind *Spillover-Spezies* oft zur Erklärung der Aktivität von Oxiden benutzt worden. So wird mit einem Spillover-Modell der NEMCA-Effekt [145] in der Elektrokatalyse erklärt. Während beim Spillover in der heterogenen Katalyse jedoch ein Oxid beteiligt ist, auf das der Wasserstoff übertritt, zeigt sich hier, daß dieser Spillover-Effekt auch schon bei adsorbiertem Sauerstoff auf Metalloberflächen auftreten kann.

Die Interpretation von atomar adsorbiertem Wasserstoff als eine *Spillover-Spezies*, erklärt die beobachtete langreichweitige Kopplung. Die Entstehung der weißen Bereiche im PEEM ist damit nicht geklärt. Für die physikalische Deutung der weißen Bereiche gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten. Eine Erklärung ist ein Adsorbat mit einem so orientierten Dipolmoment auf der Oberfläche, daß die Austrittsarbeit erniedrigt wird. Für die  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion würde eine  $\text{NH}_x$ -Spezies ( $x=1, 2$ ) in Frage kommen. Da die weißen Bereiche aber auch in der  $\text{O}_2 + \text{H}_2$ -Reaktion auftreten und hier fast das gleiche dynamische Verhalten zeigen, ist diese Erklärung ausgeschlossen. Daneben gibt es noch die Möglichkeit einer OH-Spezies, die in beiden Reaktionen vorkommt. Wäre aber die OH-Spezies für das Entstehen der Bereiche mit stark erniedrigter Austrittsarbeit verantwortlich, würde dies eine Verringerung der Frontgeschwindigkeit bei der Kollision zur Folge haben. Die Wasserstoffbedeckung ist unter Reaktionsbedingungen sehr gering und damit der ratenlimitierende Schritt für die Frontpropagation. Eine einsetzende OH-Bildung beim Entstehen der weißen Bereiche sollte also zu einer Verminderung der Wasserstoffbedeckung und damit der Frontgeschwindigkeit führen. In Titrationsexperimenten wird eine geringe Verminderung der Frontgeschwindigkeit bei der Kollision festgestellt, was ein Indiz für die OH-Bildung ist. Die zweite Erklärung für die Absenkung der Austrittsarbeit ist das Eindringen einer elektronegativen Spezies wie Sauerstoff unter die Oberfläche. Dies würde das Dipolmoment umkehren, das bei einer auf der Oberfläche adsorbierten Spezies eine Erhöhung der Austrittsarbeit verursachen würde. Für das Subsurface-Modell spricht zum einen, daß auf Platinoberflächen im PEEM auch Bereiche mit stark erniedrigter Austrittsarbeit in der CO-Oxidation auftreten, die einer *subsurface-Sauerstoff*-Bildung zugeordnet werden [141, 142]. Diese zeigen im PEEM das gleiche dynamische Verhalten wie in der hier beschriebenen  $\text{O}_2 + \text{H}_2$ - und  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion auf Rh(111). Das gemeinsame Verhalten legt die Erklärung über die Bildung von *subsurface-Sauerstoff* nahe. Eine eindeutige Bestimmung, ob es sich um *subsurface-Sauerstoff* oder eine OH-Spezies handelt, kann hier nicht getroffen werden. Hierfür müssen noch weitere Untersuchungen mit anderen Methoden wie z.B. der hochauflösenden Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie folgen, um die Spezies in den weißen Bereichen zu identifizieren.

Mit dem Begriff des *subsurface-Sauerstoffs* wird in den PEEM-Experimenten eine Sauerstoffspezies bezeichnet, die die Austrittsarbeit stark erniedrigt und die bei der Kollision von Fronten entsteht. In reinen Adsorptionsexperimenten wurde erst bei hohen Sauerstoffbedeckungen der Einbau von Sauerstoff unterhalb der Oberfläche beobachtet [78]. Der Sauerstoff besetzt dabei die Oktaederlücke, die direkt unterhalb eines fcc-Adsorptionsplatzes liegt [32]. In den hier vorliegenden Experimenten beobachtet man, daß Wasserstoff und eine lange Oxidationszeit die Bildung von *subsurface-Sauerstoff* fördern. Die Frage ist nun, ob sich diese Beobachtung mit in der Literatur angeführten Messungen erklären läßt. Auf Feldemitterspitzen beobachtet man, daß sich die Orientierungen einzelner Oberflächenbereiche unter Sauerstoffeinfluß ändert und kleine 5 – 10 nm große Rhodiumoxidpartikel entstehen [85]. Dies läßt den Schluß zu, daß auch auf Rh(111) die Oxidation die Oberfläche atomar aufräut und dadurch leichter Sauerstoff in die Oberfläche eingebunden werden kann. Das erklärt auch, warum nach dem Hochheizen der Rh(111)-Fläche auf über 1200 K in der Reaktion keine *subsurface-Sauerstoff* Bereiche mehr gebildet werden. Das Hochheizen glättet die Fläche und da sich auf einer glatten Rh(111)-Oberfläche *subsurface-Sauerstoff* nur sehr langsam bildet [78, 32], bleibt die Ausbildung weißer Bereiche im PEEM aus.



## Teil II

# Musterbildung in der NO + H<sub>2</sub>-Reaktion auf Rh(110): Experiment und Theorie im Vergleich



# 7 Beiträge zur Musterbildung der Reaktion $\text{NO} + \text{H}_2/\text{Rh}(110)$ im PEEM

## 7.1 Die Rh(110)-Oberfläche

In Abbildung 7.1 ist die Rh(110)-Oberfläche dargestellt, die adsorbat-frei nicht rekonstruiert. Die Dichte der Atome an der Oberfläche beträgt  $9,78 \cdot 10^{14}$  Atome/cm<sup>2</sup> (Gitterkonstanten:  $a_1 = 2,7 \text{ \AA}$ ,  $a_2 = 3,8 \text{ \AA}$ ). Dabei entspricht die oberste Atomlage dichtgepackten Reihen entlang von  $a_1$ . Der Abstand zur nächsten Atomlage entspricht  $d = 1,32 \text{ \AA}$ . Die folgenden Lagen sind im Vergleich zur Bindungslänge im Volumen relaxiert mit  $\Delta d_{1/2} = -5,4\%$ ,  $\Delta d_{2/3} = +0,9\%$  und  $\Delta d_{3/4} = 0,7\%$  [146]. Für die reine Rh(110)-Fläche beträgt die Austrittsarbeit  $\Delta\phi = 4,85 \text{ eV}$  [146].

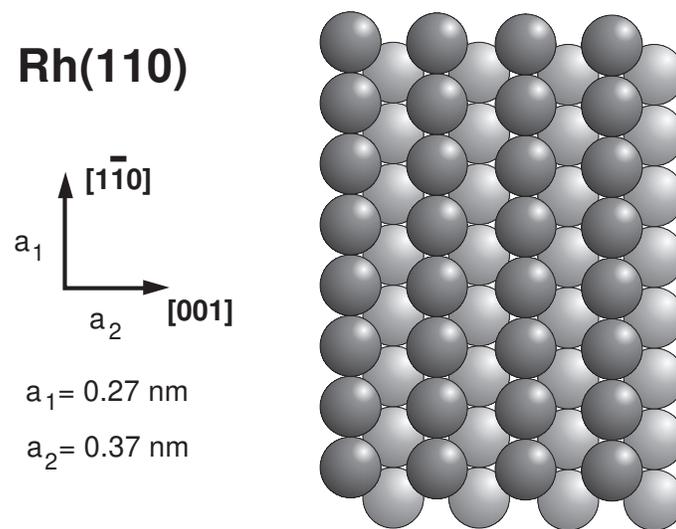


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Rh(110)-Oberfläche

## 7.2 Die Wechselwirkung von O<sub>2</sub>, NO und H<sub>2</sub> mit Rh(110)

### 7.2.1 Das System O/Rh(110)

Nach Adsorption von Sauerstoff bei  $T = 118$  K entstehen im TD-Spektrum bei 155 K, 208 K und 260 K drei Peaks, die eine Kinetik erster Ordnung zeigen und molekular gebundenem Sauerstoff zugeordnet werden [146]. Im Spektrum gibt es noch fünf weitere Desorptionzustände bei 780 K, 798 K, 835 K, 919 und 1090 K [146, 147], die chemisorbiertem Sauerstoff zugeordnet werden und bis auf den Peak bei  $T = 1090$  K eine Desorptionskinetik erster Ordnung zeigen.

Im LEED wird bei der Adsorption von Sauerstoff eine Vielzahl von geordneten Überstrukturen beobachtet. Der Anfangshafteffizient beträgt  $s_0 = 0,6$  [148]. Bei Temperaturen  $T < 470$  K entsteht für Bedeckungen größer 0,5 ML eine  $(2 \times 1)p2mg$ -Struktur [146, 149]. Für Temperaturen  $T > 470$  K wird bei der Adsorption von Sauerstoff eine Sequenz von unterschiedlichen Beugungsbildern beobachtet:  $(1 \times 3)$ ,  $(2 \times 2)p2mg$ ,  $(2 \times 3)pg$ ,  $c(2 \times 6)$ ,  $c(2 \times 8)$ ,  $c(2 \times 10)$  und eine  $np(10 \times 16)$ -Struktur [146, 148, 150]. Nur für die  $(2 \times 2)p2mg$ -Phase ist die genaue Struktur durch I(V)-LEED Messungen bestimmt worden [152, 151]. Bei einer Bedeckung von  $\Theta_{\text{O}} = 0,5$  ML weist die Oberfläche dabei eine sogenannte *Missing-Row*- $(1 \times 2)$ -Rekonstruktion auf, bei der jede zweite der in  $[1\bar{1}0]$ -orientierten dichtgepackten Reihen von Rhodiumatomen fehlt. Sauerstoff besetzt dreifach koordinierte Plätze zwischen der ersten und zweiten Rhodiumlage. Die Bindungslänge zwischen Sauerstoff und Rhodium beträgt  $d = 2,0 \text{ \AA}$ .

Für Bedeckungen  $\Theta_{\text{O}} > 0,5$  ML bilden sich die  $c(2 \times n)$ -Strukturen ( $n=3,4,5$ ) aus. Diese Strukturen zeigen auch eine *Missing-Row*-Rekonstruktion, wie mit STM-Messungen nachgewiesen werden konnte [150, 153], nur beträgt hier der Abstand zwischen zwei fehlenden Atomreihen 3,4 oder 5 Gitterkonstanten in  $[001]$ -Richtung. Ein Strukturvorschlag für eine solche Phase ist in Abbildung 7.2 mit  $n=3$  dargestellt. Für die Sauerstoffbedeckung der  $c(2 \times n)$ -Phasen gilt der Zusammenhang  $\Theta_{\text{O}} = (n - 1)/2$  [150]. Wird bei einer solchen Struktur Sauerstoff mit Wasserstoff

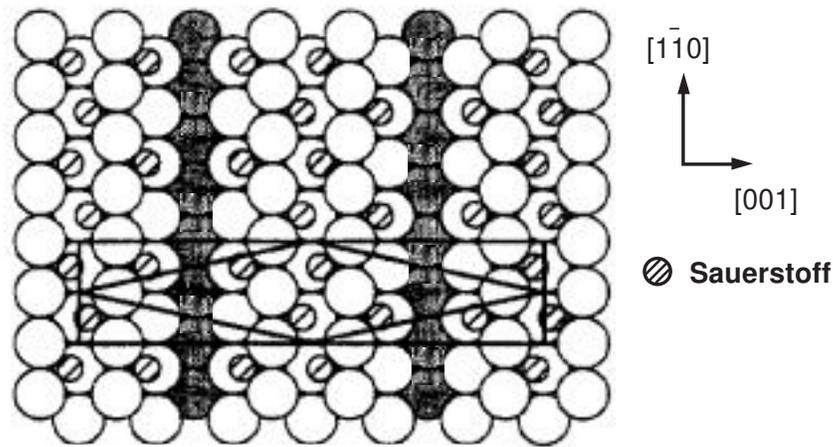


Abbildung 7.2: Strukturvorschlag für die  $c(2 \times 6)$ -O-Phase nach [24] mit geringen Modifikationen. Bedeckung  $\Theta_{\text{O}} = 0,66 \text{ ML}$

bei  $T = 370 \text{ K}$  reaktiv entfernt, bleibt die *Missing-Row*-Rekonstruktion der Rh(110)-Oberfläche erhalten. Im LEED wird eine metastabile  $c(1 \times n)$ -Struktur ( $n=3,4,5$ ) beobachtet [149, 150, 154, 155], die bei  $T = 480 \text{ K}$  in die unrekonstruierte  $(1 \times 1)$ -Fläche übergeht [155].

## 7.2.2 Das System H/Rh(110)

Wasserstoff adsorbiert bei  $T = 80 \text{ K}$  dissoziativ auf Rh(110). Im TD-Spektrum werden drei Desorptionspeaks bei 138 K, 216 K und 245 K beobachtet, die Aktivierungsenergien von 33 kJ/mol, 53 kJ/mol und 90 kJ/mol entsprechen [156]. Die beiden ersten Desorptionszustände zeigen eine Desorption erster Ordnung, während der letzte Zustand eine Desorption zweiter Ordnung aufweist [156]. Der Anfangshafteffizient beträgt  $s_0 = 0,97$  [156]. Es sind fünf verschiedene Adsorbatüberstrukturen bekannt:  $(1 \times 3)$ -H,  $\Theta_{\text{H}} = 0,33 \text{ ML}$ ;  $(1 \times 2)$ -H,  $\Theta_{\text{H}} = 0,5 \text{ ML}$ ;  $(1 \times 3)$ -2H,  $\Theta_{\text{H}} = 0,66 \text{ ML}$ ;  $(1 \times 2)$ -2H,  $\Theta_{\text{H}} = 1 \text{ ML}$ ;  $(1 \times 1)$ -2H,  $\Theta_{\text{H}} = 2 \text{ ML}$  [157].

### 7.2.3 Das System NO/Rh(110) und N/Rh(110)

NO adsorbiert bei tiefen Temperaturen molekular auf Rh(110) und folgt dabei einer Precursor-Kinetik [122]. Der Anfangshafteffizient beträgt  $s_0 = 0,67$  [102]. Die Dissoziation setzt bei  $T = 200$  K ein [122]. Für  $\Theta_{\text{NO}} < 0,12$  ML verläuft die Dissoziation vollständig und im TD-Spektrum wird nur die Desorption von Stickstoff und Sauerstoff beobachtet. Bei größerer Bedeckungen desorbiert NO mit einer Kinetik erster Ordnung in einem Peak bei  $T = 400$  K mit einer Aktivierungsenergie von  $E = 130$  kJ/mol und einem Frequenzfaktor  $\nu = 10^{15}$  [122]. Es sind keine reinen NO-Überstrukturen auf Rh(110) bekannt.

Bei der Adsorption von NO bei  $T = 470$  K auf Rh(110) wurden in STM-Messungen bei  $\Theta_{\text{NO}} = 0,3$  ML zunächst die Ausbildung von geordneten  $p(3 \times 1)$ -N Stickstoffstrukturen beobachtet. Für  $\Theta_{\text{NO}} = 0,5$  ML bilden sich dann aus dem dissoziierten NO sowohl eine  $p(2 \times 1)$ -N- als auch eine  $(1 \times 2)$ -O-Struktur aus, bei Bedeckungen  $\Theta_{\text{NO}} = 0,7$  ML entsteht schließlich eine  $c(2 \times 4)$ -2O-N-Koadsorbatstruktur [158]. Mit Hilfe einer dynamischen LEED-Analyse wurden die Strukturen der  $p(2 \times 1)$ -N- und  $c(2 \times 4)$ -2O-N-Phase aus den  $I(V)$ -Kurven bestimmt [159], wie in Abbildung 7.3 dargestellt. Für die  $p(2 \times 1)$ -N-Struktur gilt  $\Theta_{\text{N}} = 0,5$  ML und für die  $c(2 \times 4)$ -2O-N-Phase gilt  $\Theta_{\text{N}} = 0,25$  ML und  $\Theta_{\text{O}} = 0,5$  ML. Während die  $c(2 \times 4)$ -2O-N wie die reinen Sauerstoffphasen eine *Missing-Row*-Rekonstruktion in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung zeigt, liegt bei der  $p(2 \times 1)$ -N-Struktur eine sogenannte *Added-Row*-Rekonstruktion mit N-Rh-N-Ketten in  $[001]$ -Richtung vor. Die  $p(3 \times 1)$ -N-Struktur zeigt das gleiche Bauprinzip wie die  $p(2 \times 1)$ -N-Struktur nur beträgt hier der Abstand zwischen zwei N-Rh-Ketten drei Gitterkonstanten, so daß auf einer Rh-N-Kette zwei Reihen ohne Stickstoffketten folgen. Für den Bedeckungsgrad gilt hierfür  $\Theta_{\text{N}} = 0,33$  ML .

Auf Rhodiumoberflächen wird keine dissoziative Adsorption von Stickstoff beobachtet. Um atomar gebundenen Stickstoff auf Rh(110) zu erzeugen, gibt es drei verschiedenen Möglichkeiten: dissoziative Adsorption von  $\text{NH}_3$  bei  $T = 430 - 450$  K [160], die Erzeugung atomaren Stickstoffs durch ein Filament [160] oder durch Adsorption von NO und reaktives Entfernen des Sauerstoffs mit Wasserstoff bei  $T = 450$  K [161]. Bei allen drei Methoden werden im LEED die  $p(3 \times 1)$ -N und die  $p(2 \times 1)$ -N-Struktur beobachtet. Hierbei wird bei der über die NO+H<sub>2</sub>-Reaktion hergestellte

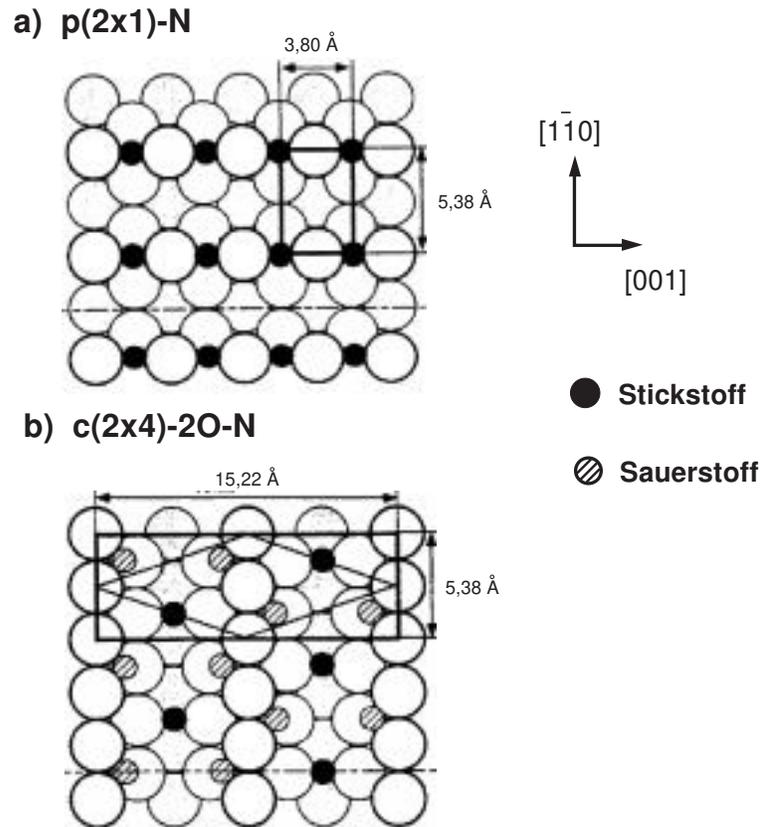


Abbildung 7.3: Strukturen der  $p(2 \times 1)$ -N-Phase mit  $\Theta_N = 0,5$  ML (a) und der  $c(2 \times 4)$ -2O-N-Phase mit  $\Theta_O = 0,5$  ML und  $\Theta_N = 0,25$  ML (b) nach [159].

Struktur die beste Ordnung der Stickstoffschicht beobachtet. Stickstoff desorbiert aus der  $p(2 \times 1)$ -N in einer Desorptionskinetik nullter Ordnung, die bei  $\Theta_N = 0,5$  ML einen Peak bei  $T = 580$  K liefert. Die Aktivierungsenergie für die Stickstoffdesorption aus der  $p(2 \times 1)$ -N-Struktur beträgt  $E = 118$  kJ/mol [162]. Die Ausbildung einer geordneten Stickstoffschicht ist ein aktivierter Prozeß, und deshalb führt die dissoziative Adsorption von  $\text{NH}_3$  bei  $T < 370$  zu einer schlecht geordneten Schicht, aus der Stickstoff in einem Peak bei  $T = 450$  K desorbiert [162]. Koadsorbiertes Sauerstoff hat je nach Bedeckung bzw. Präparation einen sehr unterschiedlichen Einfluß auf adsorbierten Stickstoff. Bei einer sehr geringen Sauerstoffbedeckung unterhalb der Nachweisgrenze von AES beobachtet man im STM, daß das Wachstum und die Nukleation der N-Rh-N-Ketten gefördert wird und damit eine gut geordnete  $p(2 \times 1)$ -N-Phase entsteht [163]. Eine hohe Sauerstoffbedeckung in der Stickstoffad-

sorbatschicht führt andererseits zu einer Destabilisierung des Stickstoffs, die sich in einer Absenkung der Desorptionstemperatur um bis zu 100 K äußert [161, 162].

## 7.3 Untersuchungen zur Musterbildung der Reaktion $\text{NO} + \text{H}_2/\text{Rh}(110)$

Die  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion auf  $\text{Rh}(110)$  wird durch die gleichen Reaktionsgleichungen wie auf  $\text{Rh}(111)$  beschrieben werden, allerdings wird unter den hier betrachteten Reaktionsbedingungen auf  $\text{Rh}(110)$  keine  $\text{NH}_3$ -Produktion gemessen [24]. Die Ausbreitung von Pulsen in der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion ist bereits in der Dissertation von Mertens ausführlich beschrieben worden [24]. Im folgenden sollen diese Messungen um zwei wichtige Aspekte ergänzt werden: die exakte Vermessung des Existenzbereichs der Musterbildung und der Einfluß eines H/D-Isotopeneffekts auf die Musterbildung.

### 7.3.1 Existenzbereich

Der Existenzbereich der Musterbildung der Reaktion  $\text{NO} + \text{H}_2/\text{Rh}(110)$  ist in Abbildung 7.4.a dargestellt. In einem Temperaturbereich von  $T = 480 - 650$  K zeigt die Reaktion einen anregbaren Bereich und einen bistabilen Bereich. Um Muster zu erzeugen wird zuerst  $p(\text{NO}) = 1,6 \cdot 10^{-6}$  mbar eingestellt und danach wird der Wasserstoffdruck eingeregelt. In Abbildung 7.4.a ist mit einer gestrichelten Kurve der Existenzbereich angegeben, wie er von Mertens für den anregbaren Teil der Reaktion bestimmt wurde [164]. Die Muster wurden bei Mertens anders erzeugt, indem der Wasserstoffdruck von hohem  $p(\text{H}_2)$  kommend erniedrigt wurde. Der Vergleich zeigt, daß der Existenzbereich unabhängig davon ist, wie die Muster eingestellt werden.

Im größten Teil des anregbaren Bereichs werden elliptisch geformte Muster beobachtet, wie dies aufgrund der anisotropen  $\text{Rh}(110)$ -Oberfläche zu erwarten ist. Erst bei kleineren Wasserstoffdrücken zeigt sich eine Vielzahl von komplexen Mustern, deren Existenzbereich in Abbildung 7.4.b dargestellt ist. In Abbildung 7.5 sind als Beispiel drei der Musterformen dargestellt, wie sie mit dem PEEM beobachtet werden können

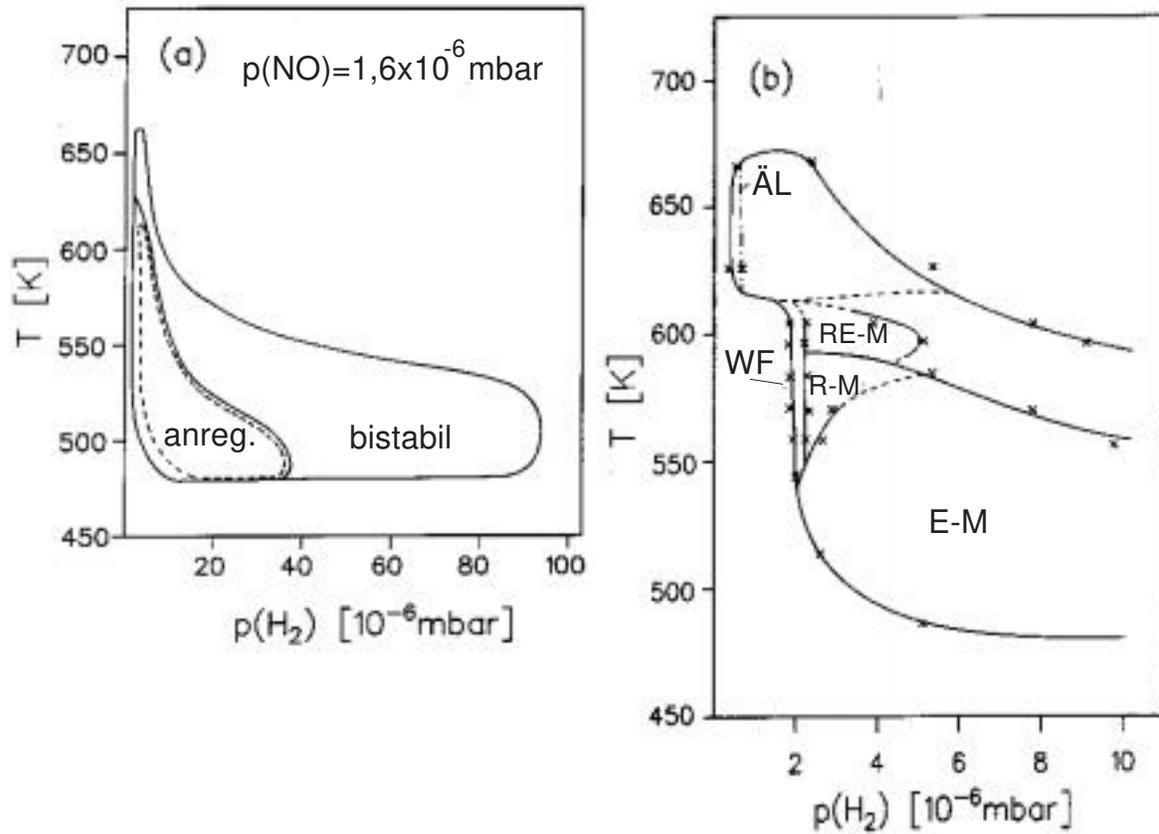


Abbildung 7.4: Existenzdiagramm der Musterbildung im System  $\text{NO} + \text{H}_2/\text{Rh}(110)$ . a) Darstellung der anregbaren und bistabilen Bereiche. b) Detaillierte Darstellung des Existenzdiagramms für kleine  $p(\text{H}_2)$ , die die Grenzen zwischen den verschiedenen Typen der Muster zeigt. Abkürzungen: E-M = elliptisch geformte Muster, R-M = rechteckig geformte Muster, WF = Wellenfragmente, RE-M = rechteckig und elliptische Fronten, ÄL = Äquistabilitätslinie.

[26, 132, 164]. Neben elliptisch geformten Mustern (Abbildung 7.5.a) gibt es in einem kleinen Parameterbereich auch rechteckig geformte Muster (Abbildung 7.5.b). Diese lassen sich mit einem Standard-Aktivator-Inhibitor-Modell erklären, bei dem in Abhängigkeit von der Bedeckung die Anisotropie der Diffusion wechselt [27]. Dieser Wechsel der Anisotropie ist dadurch motiviert, daß bei  $p(2 \times 1)\text{-N}$  die N-Rh-Reihen in  $[001]$ -Richtung liegen, während bei der  $c(2 \times 4)\text{-2O-N}$ - und  $c(2 \times 6)\text{-O}$ -Struktur

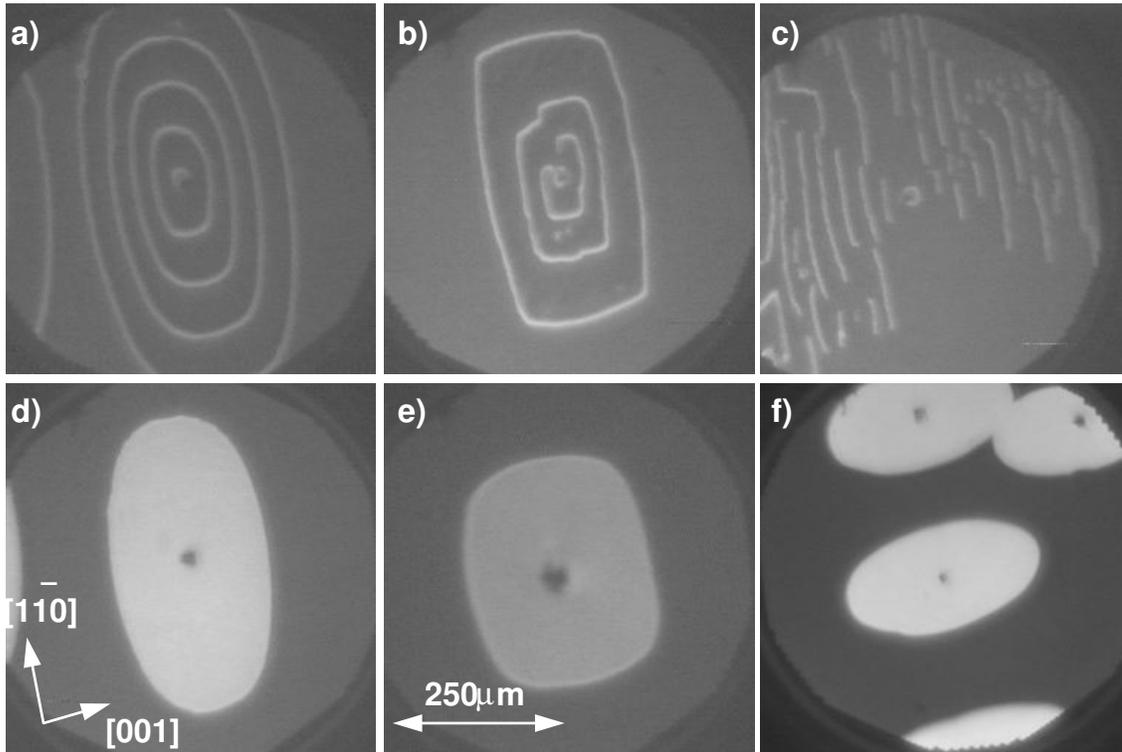


Abbildung 7.5: PEEM-Bilder, die die typische Musterbildung der Reaktion  $\text{NO} + \text{H}_2/\text{Rh}(110)$  zeigen. Experimentelle Bedingungen:  $p(\text{NO}) = 1,6 \cdot 10^{-6}$  mbar, a)  $p(\text{H}_2) = 8 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $T = 530$  K, b)  $p(\text{H}_2) = 2,5 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $T = 570$  K, c)  $p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $T = 570$  K, d)  $p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$  mbar,  $T = 530$  K, e)  $p(\text{H}_2) = 4,3 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $T = 600$  K, f)  $p(\text{H}_2) = 1,1 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $T = 620$  K

die *Missing-Row*-Reihen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung orientiert sind. Diese unterschiedlich orientierte Grabenstruktur sollte zu einem Wechsel der Diffusionsanisotropie führen, je nachdem welche Überstruktur vorliegt. In einem sehr schmalen Bereich an der unteren Grenze des Existenzbereichs zwischen  $T = 540$  K und  $T = 610$  K beobachtet man die Ausbreitung von Wellenfragmenten in  $[001]$ -Richtung (Abbildung 7.5.c).

In Richtung höherer Temperaturen und höheren Wasserstoffdrücken schließt sich ein bistabiler Bereich an den anregbaren Bereich an. In einem kleinen Parameterbereich, der "doppelt metastabil" genannt wird, werden im PEEM nebeneinander schwarze, elliptisch geformte Fronten und weiße, rechteckig geformte Fronten beobachtet [27].

Im einfach bistabilen Bereich breiten sich im PEEM helle reaktive Bereiche über Fronten gegenüber den dunklen nicht reaktiven Bereichen aus. Die Abhängigkeit der Frontanisotropie von Temperatur und Druck ist in Abbildung 7.5.d,e,f dargestellt. Die Form der Fronten wechselt dabei von bei hohem Wasserstoffdruck in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung elliptisch geformt, über rechteckig geformt, zu in  $[001]$ -Richtung orientierten Fronten bei niedrigem Wasserstoffdruck. Für die Bestimmung der oberen  $p(\text{H}_2)$ -Grenze des Existenzbereiches wird der Wasserstoffdruck schnell erhöht bis die im PEEM dunkle Oberfläche schlagartig hell wird. Die untere Grenze wird bestimmt, indem zuerst ein Puls im anregbaren Bereich erzeugt wird und dann langsam der Wasserstoffdruck erniedrigt wird, bis der Puls verschwindet. An der Grenze zwischen bistabilem und anregbarem Verhalten wird der Puls breiter und die Rückseite verschmilzt mit der Vorderfront des nachlaufenden Pulses. Die charakterisierende Aquistabilitätslinie kann in einem Bereich zwischen  $T = 620 \text{ K}$  und  $T = 670 \text{ K}$  bestimmt werden. Sie liegt nur  $0,4 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  oberhalb der unteren  $p(\text{H}_2)$ -Grenze des Musterbildungsbereichs. Der bistabile Teil der Reaktion  $\text{NO} + \text{H}_2/\text{Rh}(110)$  verhält sich hier genau wie die bistabile  $\text{O}_2 + \text{H}_2$ -Reaktion auf  $\text{Rh}(111)$  und  $\text{Rh}(533)$ . Auch hier beobachtet man in einem weiten Druckbereich wie Fronten die Fläche von einem unreaktiven in einen reaktiven Zustand überführen. Nur in einem kleinem Bereich, der  $0,4 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  breit ist, wird der umgekehrte Vorgang beobachtet (v. Kapitel 3). Auch für die bistabile  $\text{O}_2 + \text{H}_2$ -Reaktion auf  $\text{Rh}(110)$  wurde dieses Verhalten beobachtet [25]. Da Stickstoff bei Temperaturen oberhalb  $600 \text{ K}$  von  $\text{Rh}(110)$  desorbiert, ist die Stickstoffbedeckung so gering, daß sich die  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion in diesem Bereich praktisch wie die  $\text{O}_2 + \text{H}_2$ -Reaktion verhält.

### 7.3.2 H/D-Isotopeneffekte

Bei der Reaktion  $\text{NO} + \text{H}_2/\text{Rh}(110)$  ist Wasserstoff die am schwächsten gebundene Spezies. Daher kann davon ausgegangen werden, daß bei der Musterbildung Wasserstoff das am schnellsten diffundierende Adsorbat ist. Ein Isotopenaustausch von Wasserstoff und Deuterium sollte daher allein schon aufgrund der unterschiedlichen Massen ( $\text{H}=1$ ,  $\text{D}=2$ ) einen deutlichen Einfluß auf die Musterbildung haben.

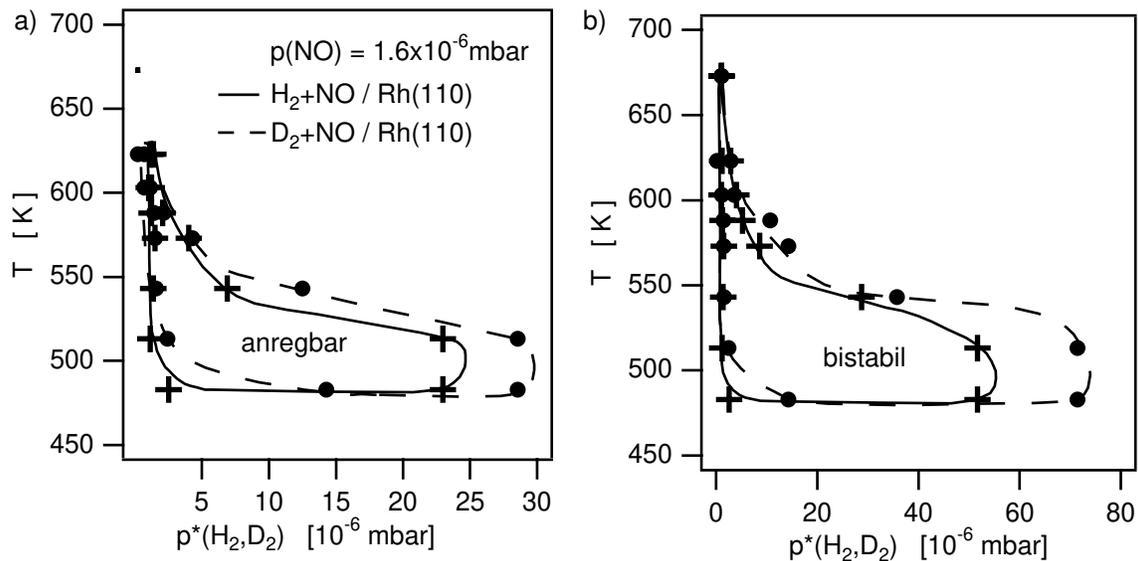


Abbildung 7.6: H/D-Isotopeneffekte im Existenzdiagramm der Reaktion  $\text{NO} + \text{H}_2/\text{Rh}(110)$  bei konstantem  $p(\text{NO})$ . Dargestellt sind die Grenzen des anregbaren Bereiches (a) und des bistabilen Bereiches (b).

In der Musterbildung der Reaktion  $\text{NO} + \text{H}_2/\text{Rh}(110)$  zeigt der H/D-Isotopenaustausch zwei Effekte. Zum einen verbreitert sich der Existenzbereich der Musterbildung und zum anderen ändert sich die Puls/Frontgeschwindigkeit. Um die Ergebnisse zu vergleichen, erfolgt die Auftragung des Existenzbereichs nicht gegen den Partialdruck  $p$ , sondern gegen die Größe  $p^* = p/\sqrt{m}$  ( $\text{H}_2$ :  $m = 2$ ,  $\text{D}_2$ :  $m = 4$ ), die proportional zu der pro Zeiteinheit auftreffenden Teilchenzahl ist. Für  $p^*(\text{H}_2) = p^*(\text{D}_2)$  treffen daher pro Zeiteinheit gleich viele Wasserstoff- bzw. Deuteriummoleküle auf die Oberfläche. In Abbildung 7.6 ist die Verbreiterung des anregbaren, als auch die des bistabilen Bereichs bei Verwendung von  $\text{D}_2$  anstatt von  $\text{H}_2$  dargestellt. Die unterschiedlichen Muster, die in der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion auf  $\text{Rh}(110)$  beobachtet werden, treten auch bei  $\text{NO} + \text{D}_2$  auf.

In Abbildung 7.7 wird die Abhängigkeit der Frontgeschwindigkeit vom Druck und der Temperatur gezeigt. Es zeigt sich dabei, daß die Pulse mit Deuterium deutlich langsamer werden und die Anisotropie der Frontgeschwindigkeit ( $v[001]/v[1\bar{1}0]$ ) etwas geringer ist. Die Auftragung der Pulsgeschwindigkeit in einem Arrheniusdiagramm liefert als formale

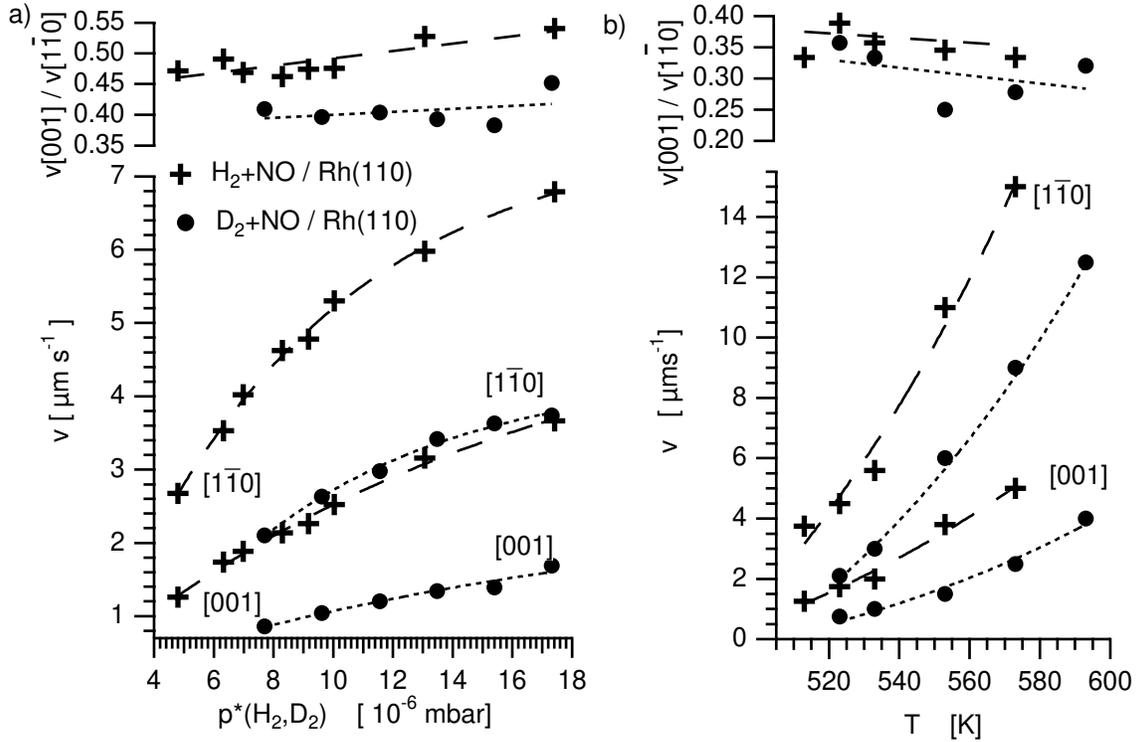


Abbildung 7.7: H/D-Isotopeneffekt in der Puls geschwindigkeit der Reaktion  $\text{NO} + \text{H}_2/\text{Rh}(110)$  (a) in Abhängigkeit von  $p^*(\text{H}_2/\text{D}_2)$  und (b) in Abhängigkeit von der Temperatur. Experimentelle Bedingungen:  $p(\text{NO}) = 1,6 \cdot 10^{-6}$  mbar, a)  $T = 530$  K, b)  $p^*(\text{H}_2) = p^*(\text{D}_2) = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar

Aktivierungsenergien der Geschwindigkeit für Wasserstoff:  $E_{[001]} = 57 \pm 5$  kJ/mol,  $E_{[1\bar{1}0]} = 60 \pm 5$  kJ/mol und für Deuterium :  $E_{[001]} = 61 \pm 2$  kJ/mol,  $E_{[1\bar{1}0]} = 66 \pm 5$  kJ/mol.

Die Experimente zeigen einen deutlichen Isotopeneffekt, aber der Isotopeneffekt kann sowohl in der Diffusion, als auch in der Reaktion bzw in Adsorption und Desorption auftreten. Um diese Fragestellung zu klären, wird die  $\text{O}_2 + \text{H}_2(\text{D}_2)$ -Reaktion untersucht. Auch hier beobachtet man einen Isotopeneffekt der Frontgeschwindigkeit

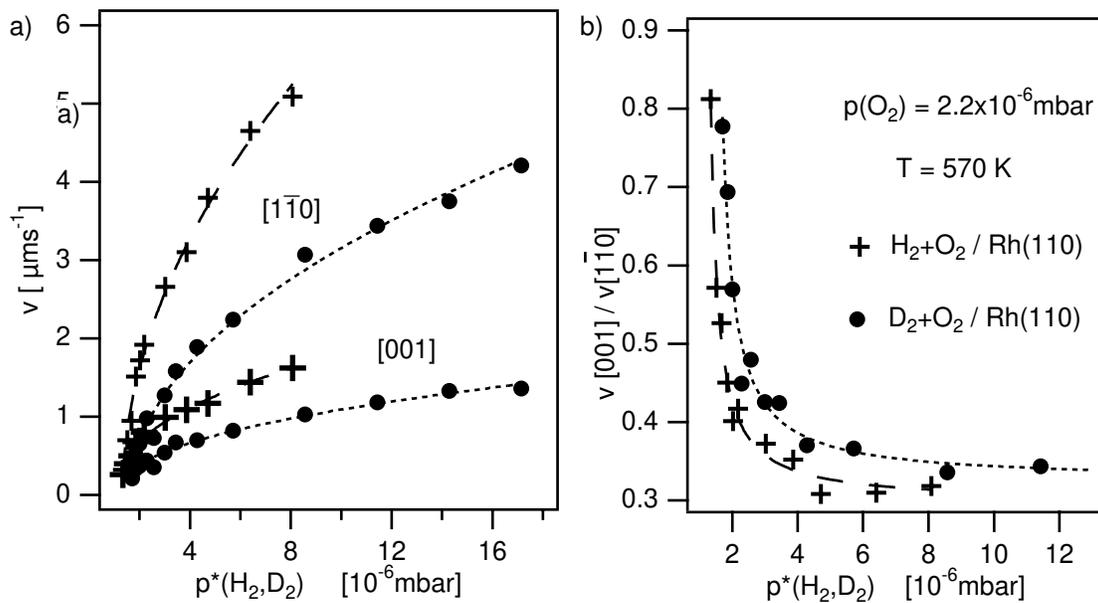


Abbildung 7.8: a) H/D-Isotopeneffekte in der Frontgeschwindigkeit der Reaktion  $\text{O}_2 + \text{H}_2/\text{Rh}(110)$  und b) in der Anisotropie der Frontgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Wasserstoff bzw. Deuteriumpartialdruck. Experimentelle Bedingungen:  $p(\text{O}_2) = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{mbar}$ ,  $T = 570 \text{K}$

in Abhängigkeit vom Wasserstoff- bzw. Deuteriumpartialdruck, wie in Abbildung 7.8.a dargestellt. Die Fronten sind mit Deuterium wiederum deutlich langsamer als mit Wasserstoff. Im Vergleich zur  $\text{NO} + \text{H}_2(\text{D}_2)$ -Reaktion ist hier die Anisotropie der Frontgeschwindigkeit größer mit Deuterium als mit Wasserstoff. (s. Abbildung 7.8.b).

Die Abhängigkeit der Frontgeschwindigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 7.9 wiedergegeben. Abbildung 7.9.a zeigt das Arrheniusdiagramm für die  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ -Reaktion. Bei Isotopenexperimenten die in Abbildung 7.9.b,c wiedergegeben sind beobachtet man, daß die Fronten mit Deuterium langsamer sind als mit Wasserstoff. Bei höheren Temperaturen nähern sich die beiden Kurven jedoch an und der Isotopeneffekt verschwindet. Wäre die unterschiedliche Diffusion von Wasserstoff und Deuterium alleine für den Isotopeneffekt in der Ausbreitungsgeschwindigkeit

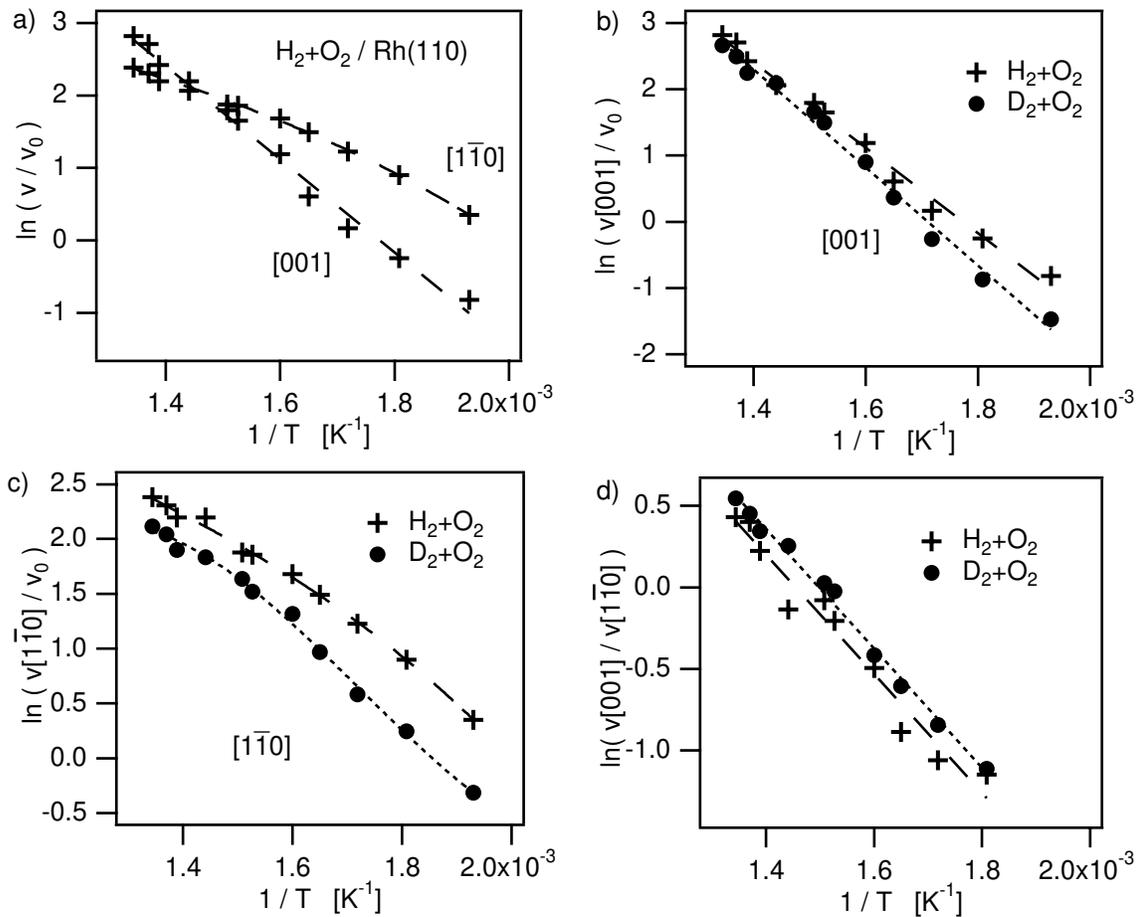


Abbildung 7.9: a) Arrheniusdarstellung der Frontgeschwindigkeit in der Reaktion  $\text{O}_2 + \text{H}_2 / \text{Rh}(110)$  (b),(c) H/D-Isotopeneffekte bei der Temperaturabhängigkeit der Frontgeschwindigkeit und d) in der Anisotropie. Experimentelle Bedingungen:  $p(\text{O}_2) = 2,2 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $p^*(\text{H}_2) = p^*(\text{D}_2) = 4,3 \cdot 10^{-6}$  mbar

der Fronten verantwortlich, würde man dieses Verschwinden des Unterschiedes nicht erwarten. Dies deutet darauf hin, daß es neben dem Unterschied in der Diffusion von H/D noch weitere Effekte gibt, die die Frontausbreitung bestimmen und bei höheren Temperaturen für das Verschwinden des Isotopeneffektes verantwortlich sind.

Wie auf Rh(111) und Rh(533) kann auf Rh(110) mit einem Titrationsexperiment die Inhibierung der Wasserstoffadsorption durch chemisorbierten Sauerstoff bestimmt werden. In Abbildung 7.10.a sind diese Titrationsexperimente auf Rh(110) bei unterschiedlich langer Dosierung mit Sauerstoff dargestellt. Dabei wird die Änderung der Austrittsarbeit während des Experiments aufgenommen. Der Pfeil an den einzelnen Kurven kennzeichnet den Zeitpunkt, an dem Sauerstoff abgedreht und der Wasserstoffdruck eingeregelt wird. Als Inhibierungszeit wird die Zeit definiert, die vom Einstellen des Wasserstoffdrucks bis zum Einsetzen der schnellen Abreaktion des Sauerstoffs vergeht, die beginnt, wenn die  $\Delta\phi$ -Kurve auf 800 meV abgefallen ist. Im PEEM beobachtet man dabei, daß die Reaktion räumlich homogen abläuft, d.h. die Diffusion sollte also vernachlässigt werden können. Werden die Inhibierungszeiten der Isotope verglichen, so ist für  $D(\text{O}_2) < 3 \text{ L}$  kein Isotopeneffekt zu beobachten. In diesem Bereich ist aber auch keine Inhibierung der Wasserstoff- bzw. Deuteriumadsorption zu beobachten. Mit dem Einsetzen der Inhibierung bei größeren Sauerstoffdosen wird nun ein deutlicher Isotopeneffekt beobachtet, denn mit Deuterium wird die Fläche langsamer abreagiert als mit Wasserstoff. Dies bedeutet, daß der reaktive Haftkoeffizient für Deuterium kleiner ist als für Wasserstoff. Da der Isotopeneffekt nicht bei kleiner Sauerstoffdosis auftritt, scheint die eigentliche Reaktion auf der Oberfläche keinen Isotopeneffekt zu zeigen. Da der reaktive Haftkoeffizient für Deuterium kleiner ist als für Wasserstoff, muß mehr Deuterium angeboten werden, um die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten wie mit Wasserstoff, was die Verbreiterung des Existenzbereiches erklärt.

Diffusionskonstanten können experimentell aus der Krümmungsabhängigkeit der Frontgeschwindigkeit bestimmt werden:

$$v(R) = v^0 \pm \frac{D}{R}$$

wobei  $R$  den Krümmungsradius der Front,  $D$  die Diffusionskonstante und  $v^0$  die Geschwindigkeit einer ebenen Front angibt. Eine starke Krümmung erhält man bei der Kollision von Fronten. Es bilden sich sogenannte Kuppen, die aufgrund der obigen Abhängigkeit die Ausbreitung der Fronten beschleunigen. Um  $D$  praktisch zu bestimmen, wird der Frontverlauf dieser Kuppen zu verschiedenen Zeitpunkten bestimmt.

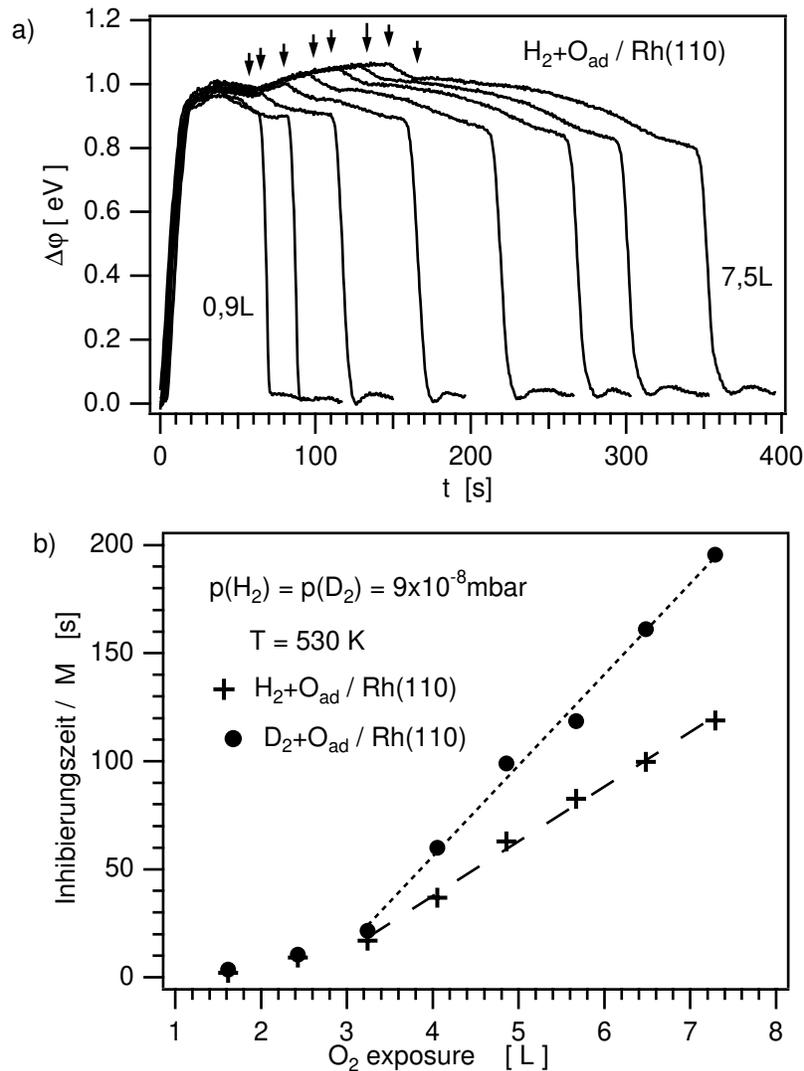


Abbildung 7.10: a) Austrittsarbeitsänderung bei der Dosierung von Rh(110) mit  $O_2$ . Der Pfeil kennzeichnet den Zeitpunkt an dem Sauerstoff abgedreht und  $p(D_2) = p(H_2) = 9,6 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$  eingestellt wird. Experimentelle Bedingung:  $T = 530 \text{ K}$ ,  $D(O_2)$ : 1,6 L; 2,4 L; 3,2 L; 4,2 L; 5,0 L; 5,8 L; 6,7 L; 7,6 L b) H/D-Isotopeneffekt in der Inhibierungszeit. Zur Korrektur der unterschiedlichen Auftreffraten wird hier die Inhibierungszeit durch die Wurzel der Masse geteilt.

Das so erhaltene zeitliche Verhalten der Front wird mit der oben angegebenen Gleichung simuliert, wobei die Diffusionskonstante angepaßt werden muß [165, 166]. Die Diffusionskonstanten sind in Abbildung 7.11 dargestellt. Für die Aktivierungsenergie

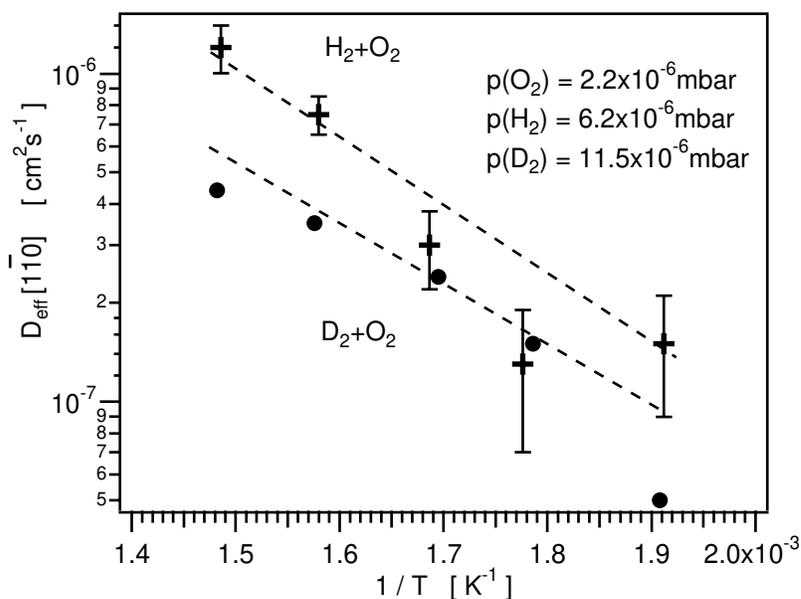


Abbildung 7.11: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten  $D_H$  und  $D_D$  in  $[001]$  Richtung, die aus der Krümmungsabhängigkeit der Frontgeschwindigkeit ermittelt wurde. Experimentelle Bedingungen:  $p(O_2) = 2,2 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $p(H_2) = 6,2 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $p(D_2) = 11,5 \cdot 10^{-6}$  mbar

der Diffusion folgt  $E(H_2) = 45,7$  kJ/mol mit einem Vorfaktor  $D_0 = 3,8 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s und  $E(D_2) = 41,8$  kJ/mol mit  $D_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s. Bisher gibt es keine Literaturwerte für die Diffusion von H/D auf Rh(110). Die hier gemessenen Werte sind aber wesentlich größer als die Literaturwerte für die Diffusion von H/D auf Rh(111) und Rh(332), die zwischen 10 kJ/mol und 20 kJ/mol liegen [167, 168]. Ursache kann sein, daß aufgrund der stärkeren Korrugation der Rh(110)-Oberfläche die Diffusion hier generell langsamer ist. Des weiteren muß berücksichtigt werden, daß unter Reaktionsbedingungen die Diffusion von H/D in Gegenwart von Sauerstoff gemessen wird, wohingegen die Werte für Rh(111) und Rh(332) mit Laser-Induced-Thermal-Desorption (LITD) auf einer nahezu adsorbatfreien Oberfläche bestimmt wurden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sowohl in der NO+H<sub>2</sub>- als auch in der O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>-Reaktion H/D-Isotopeneffekte gemessen werden, die darauf hindeuten, daß Wasser-

stoff bzw. Deuterium die Front-/Pulsgeschwindigkeit bestimmende diffundierende Spezies ist. Generell lassen sich die beobachteten Effekte aber nicht eindeutig nur auf Unterschiede in der Diffusion oder der Reaktion zurückführen. Sowohl bei den Diffusionskonstanten als auch bei den reaktiven Haftkoeffizienten bei hoher Sauerstoffbedeckung wird ein H/D-Isotopeneffekt beobachtet.



# 8 Abbildung chemischer Wellen im LEEM

LEEM ist aufgrund seiner vielseitigen Möglichkeiten sowohl in der abbildenden Optik als auch bei den unterschiedlichen Anregungs- und Kontrastmechanismen sehr gut geeignet, die Musterbildung in der heterogenen Katalyse zu untersuchen. Trotzdem existieren bis jetzt nur wenige Arbeiten zu diesem Thema.

Bei der CO-Oxidation auf Platin wurden im LEEM Fronten mit dem (0,0)-Reflex abgebildet. Durch die Kombination mit dem Selected-Area-LEED konnten die LEED-Strukturen aus einem  $20\ \mu\text{m}$  großen ausgewählten Bereich der Oberfläche den entsprechenden Bereichen im Frontprofil zugeordnet werden [169, 170, 171]. In der Musterbildung der CO-Oxidation auf Platin wurde im MEM-Modus die Entstehung zellulärer Strukturen bei Ratenoszillationen beobachtet [172]. Die Pulse in der Musterbildung wurden auch hier mit dem (0,0)-Reflex abgebildet. Dabei wurde eine Aufrauung der Oberfläche durch die Entstehung von kanalartigen Strukturen beobachtet [172].

## 8.1 Selected-Area-LEED

Die Musterbildung in der Reaktion  $\text{NO} + \text{H}_2 / \text{Rh}(110)$  eignet sich gut zur Darstellung mit LEEM. Unter Bedingungen bei denen im PEEM die Ausbreitung von Pulsen erfolgt, werden mit LEED verschiedene Adsorbatüberstrukturen beobachtet [164]: zwei Stickstoffüberstrukturen  $p(3 \times 1)\text{-N}$  und  $p(2 \times 1)\text{-N}$ , eine Sauerstoffüberstruktur  $c(2 \times 6)\text{-O}$  und eine Sauerstoff-Stickstoff Koadsorbatphase  $c(2 \times 4)\text{-2O-N}$ . Im PEEM werden die Pulse in der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion als helle Streifen vor einem dunklen Untergrund abgebildet. Eine Zuordnung der vier Strukturen zu den dunklen und hellen Bereichen im PEEM ist nicht ohne weiteres möglich, denn die mit einem Standard-LEED erhaltenen Bilder stammen von einem Bereich der Oberfläche mit einem typischen Durchmesser von  $500\ \mu\text{m}$ . Das Beugungsbild zeigt daher eine Überlagerung der Strukturen in den Pulsen.

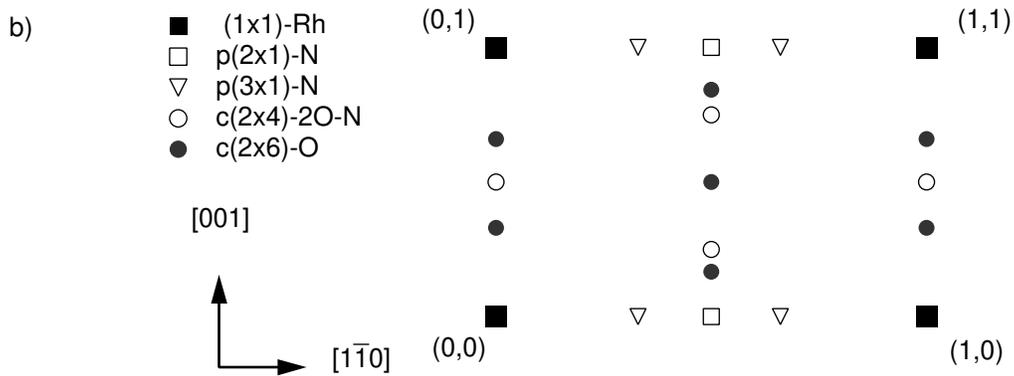
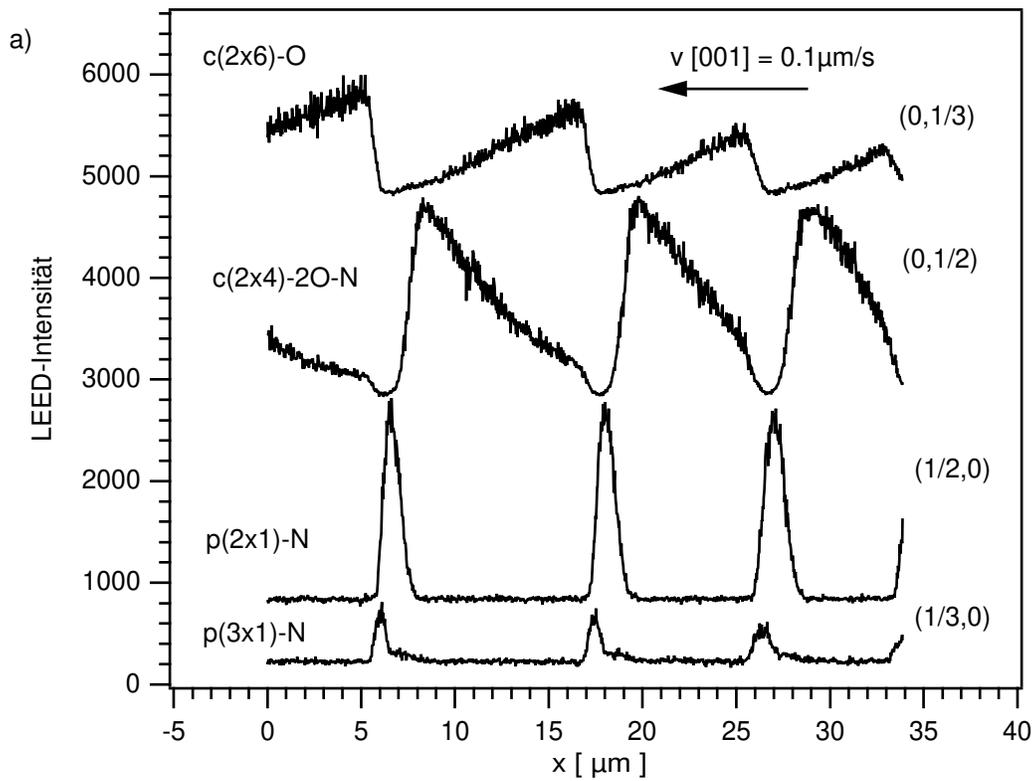


Abbildung 8.1: a) LEED-Intensitäten von einem Bereich der Oberfläche mit  $1 \mu\text{m}$  Durchmesser. Die Intensität oszilliert mit der Frequenz, mit der die Pulse durch den ausgewählten Bereich auf der Oberfläche wandern. b) Schematische Darstellung der auftretenden LEED-Überstrukturen. Experimentelle Bedingungen:  $E = 40,8 \text{ eV}$ ,  $p(\text{NO}) = 3.2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ,  $p(\text{H}_2) = 4.5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ,  $T = 550 \text{ K}$

Die Musterbildung wird im folgenden im Druckbereich von  $10^{-7}$  mbar untersucht, damit die Ergebnisse mit den Messungen des SPEM qualitativ verglichen werden können (v. Kapitel 9). Für die Zuordnung der Position der einzelnen Strukturen innerhalb des Pulses verwendet man LEEM als Selected-Area-LEED. Dabei wird im reellen Zwischenbild über eine Blende ein Bereich von  $1\ \mu\text{m}$  Durchmesser ausgewählt. Das LEED-Bild entspricht dann den Adsorbatstrukturen, die in diesem Bereich liegen. Werden Pulse erzeugt, so oszillieren die LEED-Reflexe mit der Frequenz, mit der die Pulse durch diesen Bereich wandern. Zum besseren Vergleich werden nicht die einzelnen Reflexintensitäten gegen die Zeit dargestellt, sondern die Zeitachse wird mit der Geschwindigkeit des Pulses multipliziert, die hier  $v = 0,1\ \mu\text{m/s}$  beträgt. Daraus resultiert die Darstellung der Adsorbatüberstrukturen als ortsabhängiges Profil, wie dies in Abbildung 8.1.a dargestellt ist.

Die Profile zeigen, daß Sauerstoff in der  $c(2 \times 6)$ -O-Struktur innerhalb von  $1\ \mu\text{m}$  vollständig abreagiert wird. Die danach wieder einsetzende Ausbildung dieser Phase erfolgt über einen viel weiteren Bereich, der typisch größer als  $10\ \mu\text{m}$  ist. Nach der Abreaktion des Sauerstoffs bildet sich eine Stickstoffbedeckung aus. Hierbei entsteht zuerst eine  $p(3 \times 1)$ -N-Struktur und dann bildet sich eine  $p(2 \times 1)$ -N-Struktur aus. Nach der Abreaktion der  $c(2 \times 6)$ -O-Struktur ordnet sich Stickstoff bei kleiner Bedeckung ( $\Theta_{\text{N}} = 0.33\ \text{ML}$ ) nach einer dreifach Periodizität, die durch  $[001]$ -orientierte Rh-N-Reihen nach einem *Addedd-Row*-Rekonstruktionsmechanismus entstehen. Bei höherer Bedeckung ( $\Theta_{\text{N}} = 0.5\ \text{ML}$ ) geht diese Rekonstruktion in eine zweifach Periodizität über. Der Bereich, in dem die geordneten Stickstoffphasen vorliegen, hat eine Länge von ca.  $3\ \mu\text{m}$ . NO kann in eine  $p(2 \times 1)$ -N-Struktur adsorbieren und dissoziieren [28]. Der daraus resultierende Einbau von Sauerstoff führt dazu, daß die  $p(2 \times 1)$ -N-Phase innerhalb von  $2\ \mu\text{m}$  verschwindet und sich eine  $c(2 \times 4)$ -2O-N-Struktur entwickelt. Die  $c(2 \times 4)$ -2O-N-Struktur wird daraufhin über eine Länge von über  $10\ \mu\text{m}$  langsam abgebaut während gleichzeitig das Anwachsen der  $c(2 \times 6)$ -O-Struktur beobachtet wird. Diese Abfolge der einzelnen Strukturen innerhalb eines Pulses war schon von Mertens postuliert worden [24].

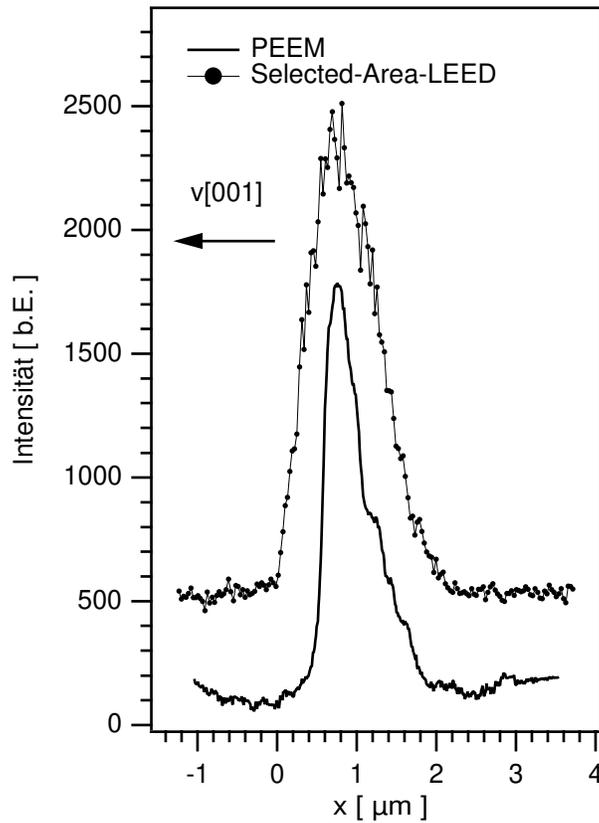


Abbildung 8.2: Vergleich eines PEEM-Profiles mit dem Profil der  $p(2 \times 1)$ -N-Struktur aus der Selected-Area-LEED-Messung in Abbildung 8.1 Experimentelle Bedingungen:  $p(\text{NO}) = 3.2 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p(\text{H}_2) = 4,5 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $T = 550$  K

Mit Hilfe dieser Messungen ist es nun möglich, eine Zuordnung der Helligkeitswerte im PEEM zu den unter Reaktionsbedingungen beobachteten Überstrukturen zu treffen. In Abbildung 8.2 wird ein Pulsprofil aus einem PEEM-Bild mit dem LEED-Intensitäts-Profil der  $p(2 \times 1)$ -N Phase verglichen. Beide Profile stimmen in der räumlichen Ausdehnung überein. Die als helle Streifen im PEEM abgebildeten Pulse entsprechen daher den beiden Stickstoffstrukturen  $p(3 \times 1)$ -N und  $p(2 \times 1)$ -N. Damit ist auch klar, daß die im PEEM dunklen Flächen zum einen der  $c(2 \times 6)$ -O-Phase zum anderen auch der  $c(2 \times 4)$ -2O-N-Phase zugeordnet werden können. Diese beiden geordneten Phasen sind im PEEM aufgrund ihrer vergleichbaren hohen Austrittsarbeitsänderung nicht zu unterscheiden.

Wenn die Begriffe des Aktivators und des Inhibitors eingeführt werden, können die komplexen Vorgänge innerhalb der verschiedenen Überstrukturen in einem einfachen Bild zusammengefaßt werden. Im Aktivator-Inhibitor-Modell eines Pulses wird durch Anregung des Ruhezustandes ( $c(2 \times 6)$ -O) sehr schnell eine hohe Aktivatorkonzentration ( $p(3 \times 1)/p(2 \times 1)$ -N) aufgebaut. Die Inhibitorphase ( $c(2 \times 4)$ -2O-N) entwickelt sich auf einer wesentlich langsameren Zeitskala. Nachdem ebenfalls in einem raschen Wechsel die Aktivatorphase ( $p(3 \times 1)/p(2 \times 1)$ -N) verschwindet, wird auch der Inhibitor über einen längeren Zeitabschnitt abgebaut bis der Anfangszustand ( $c(2 \times 6)$ -O) wiederhergestellt ist.

## 8.2 Musterbildung im LEEM: Dunkelfeldabbildung

Mit LEEM kann ein Bild der Oberfläche erzeugt werden, indem Beugungsreflexe der Oberfläche zur Abbildung herangezogen werden. Im folgenden soll die Musterbildung durch einzelne Reflexe der Überstrukturen abgebildet werden. In das Bild der Brennebene wird eine Blende von  $1 \mu\text{m}$  Durchmesser eingebracht, die zur Selektion der einzelnen Reflexe dient. Die Dunkelfeldbilder sind in Abbildung 8.3 am Beispiel einer sich gerade entwickelnden Doppelspirale dargestellt. Die Pulse bewegen sich mit einer Geschwindigkeit  $v < 0,1 \mu\text{m/s}$ . Die  $p(3 \times 1)$ -N-Phase ist als ein sehr schmales scharfes Band am Anfang der Front zu erkennen. Die Aufnahme der  $p(2 \times 1)$ -N-Phase in Abbildung 8.3 erfolgte 20 s später. Auch hier beobachtet man ein schmales Band, daß etwas breiter als die vorweglaufende Stickstoffphase ist. Bei der Darstellung durch die  $c(2 \times 4)$ -2O-N-Phase in Abbildung 8.2.c erscheinen die reinen Stickstoffphasen dunkel. Hinter dem dunklen Streifen erscheint ein schmaler heller Bereich, und danach nimmt die Intensität bis zur nächsten Front ab. Die Darstellung der  $c(2 \times 4)$ -2O-N-Phase zeigt den schlechtesten Kontrast von den vier möglichen Abbildungsformen. Es ist nur schwer zu erkennen, daß die Intensität der Phase hinter dem Puls wieder abnimmt. Bei der Abbildung der  $c(2 \times 6)$ -O-Struktur sind die Bereiche dunkel, in denen reine Stickstoffphasen vorliegen. Deutlich ist zu sehen, wie hinter der Front langsam die Intensität der Sauerstoffphase anwächst. Kurz vor dem folgenden Puls hat die Intensität dann ihr Maximum erreicht.

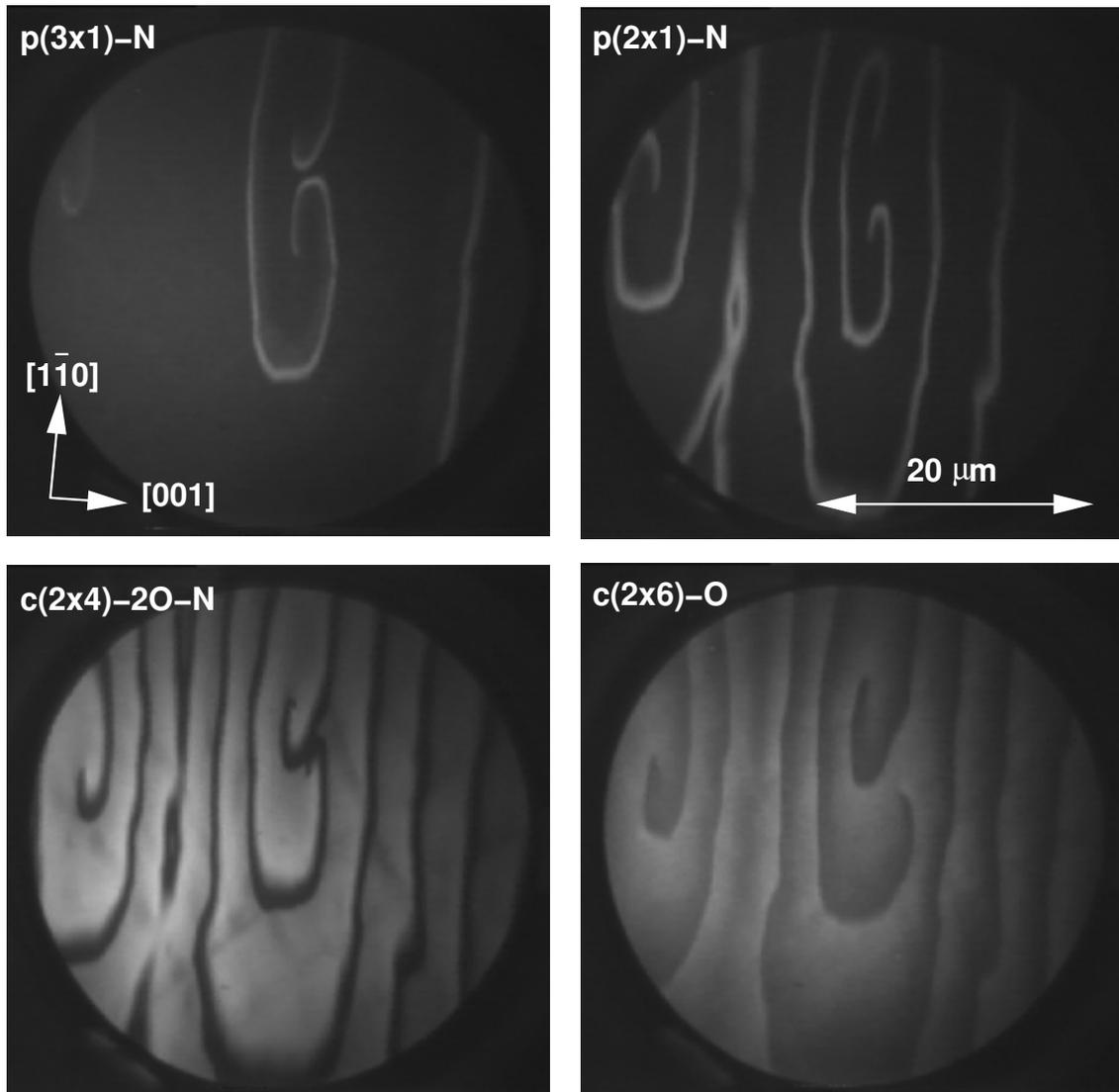


Abbildung 8.3: LEEM-Dunkelfeldaufnahmen der Reaktion  $\text{NO} + \text{H}_2 / \text{Rh}(110)$ . Der Zeitabstand zwischen zwei Bildern beträgt 30 – 40 s.

Zur Abbildung verwendete Reflexe und Energien:  $(3 \times 1)\text{-N}$ :  $(\frac{1}{3}, 0)$ ,  $E = 42,6 \text{ eV}$ ;  $(2 \times 1)\text{-N}$ :  $(\frac{1}{2}, 0)$ ,  $E = 42,6 \text{ eV}$ ;  $c(2 \times 4)\text{-2O-N}$ :  $(0, \frac{1}{2})$ ,  $E = 30,9 \text{ eV}$ ;  $c(2 \times 6)\text{-O}$ :  $(0, \frac{1}{3})$ ,  $E = 62,0 \text{ eV}$

Experimentelle Bedingungen:  $p(\text{NO}) = 3.2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ,  $p(\text{H}_2) = 3 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ,  $T = 550 \text{ K}$

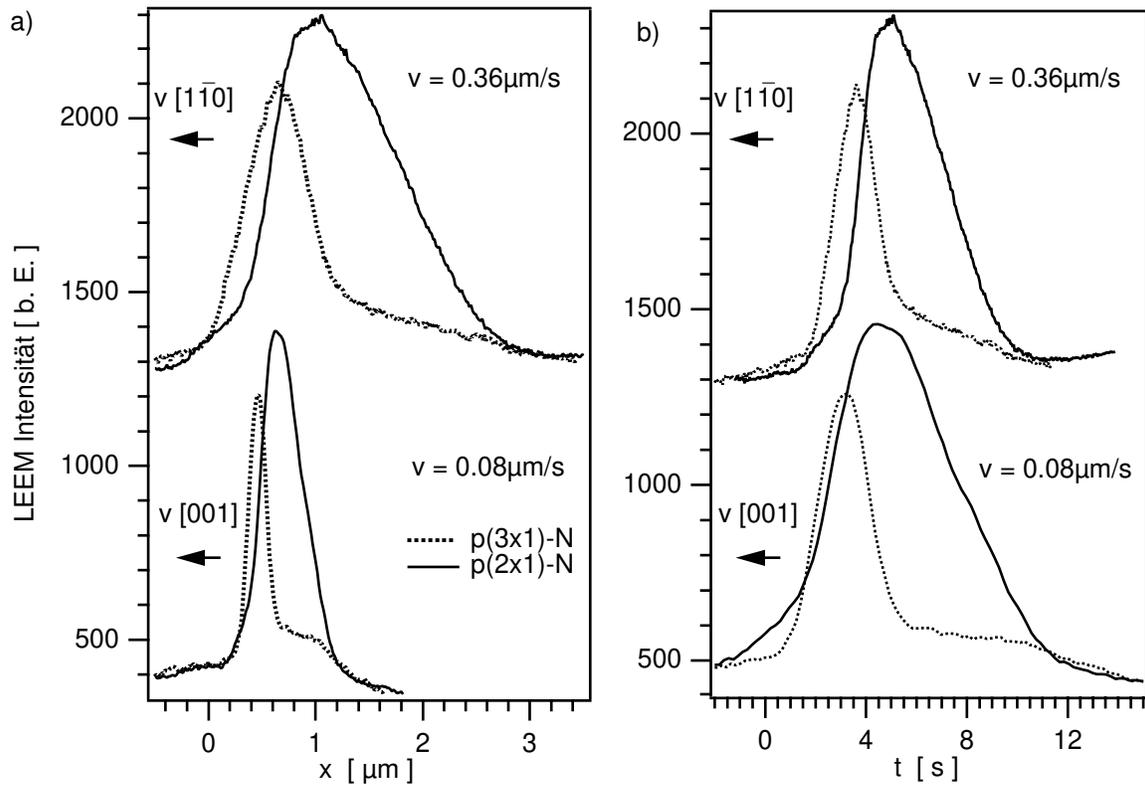


Abbildung 8.4: a) Pulsprofile der  $p(3 \times 1)$ -N- und  $p(2 \times 1)$ -N-Strukturen entlang der  $[1\bar{1}0]$ - und  $[001]$ -Richtung in der Ortsdarstellung. b) Zeitdarstellung der gleichen Profile wie in (a); hierzu wurde die x-Achse mit der Geschwindigkeit der Pulse multipliziert. Experimentelle Bedingungen:  $p(\text{NO}) = 3.2 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p(\text{H}_2) = 3,1 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $T = 580$  K

Auch bei diesen Messungen können Pulsprofile direkt aus dem Bild gewonnen werden. Im Gegensatz zur Darstellung im Selected-Area-LEED kann hierbei die Abhängigkeit der Profile von der kristallographischen Orientierung untersucht werden. In Abbildung 8.4.a sind die Profile der reinen Stickstoffphasen dargestellt. Die Profile sind in  $[001]$ -Richtung schmaler als in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Dies kann zum einen dadurch entstehen, daß die Profile aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeiten entlang der Hauptachsen verzerrt sind. Zum anderen kann es aufgrund der Anisotropie der Diffusion und auch der Anisotropie der Reaktion unterschiedliche Überstrukturbreiten innerhalb eines Pulses geben. Um dies zu überprüfen, wird

die x-Achse der Pulse jeweils mit der Geschwindigkeit in der entsprechenden Richtung multipliziert. Daraus folgt eine Darstellung der Intensität gegen die Zeit, wie sie in Abbildung 8.4.b wiedergegeben ist. Hier haben die Pulse unabhängig von der kristallographischen Orientierung die gleiche Breite. Damit ist die unterschiedliche Breite der Pulsprofile nur durch die unterschiedlichen Geschwindigkeiten entlang der beiden Hauptkristallachsen gegeben. Diese beruht wiederum auf der Anisotropie der Diffusion im Frontbereich der Pulse, die für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit maßgebend ist. Es wird kein Einfluß einer Richtungsabhängigkeit der Reaktionskonstanten beobachtet.

Die Profile der  $p(2 \times 1)$ -N-Struktur, die aus den Dunkelfeldbildern gewonnen wurden, zeigen eine deutliche Asymmetrie. Die Profile aus den Selected-Area-LEED-Messungen sind im Gegensatz dazu symmetrisch. Das ist darauf zurückzuführen, daß mit einem Blendendurchmesser von  $1 \mu\text{m}$  die örtliche Auflösung des Selected-Area-LEED zu gering ist, um diese Asymmetrie darzustellen. Die bessere Ortsauflösung der Dunkelfeldbilder hat aber den Nachteil, daß durch die Blende eine schlechtere Auflösung im reziproken Raum erfolgt. Dies führt dazu, daß die diffusen und im reziproken Raum dicht nebeneinander liegende Reflexe für die Darstellung der  $c(2 \times 6)$ -O- und  $c(2 \times 4)$ -2O-N-Struktur nicht gut getrennt werden können. Die Dunkelfeldbilder dieser Strukturen sind daher nicht so kontrastreich. Die langgezogenen Profile der Strukturen lassen sich nur schlecht aus den Dunkelfeldbildern darstellen. Erst die Kombination beider hier vorgestellten Meßmethoden liefert alle wichtigen Ergebnisse für die Darstellung der Verteilung der Überstrukturen im Puls.

## 8.3 Musterbildung im LEEM: Hellfeldabbildung am Beispiel von Spiralspitzen

Neben den Dunkelfeldabbildungen gibt es noch die Möglichkeit der sogenannten Hellfeldabbildung. Hierfür wird der direkt zurückgestreute (0,0)-Reflex zur Abbildung verwendet. In Abhängigkeit von der Elektronenenergie zeigt auch der (0,0)-Reflex eine durch die verschiedenen Überstrukturen bestimmte I(V)-Charakteristik. Damit sind alle Informationen über die Verteilung der einzelnen Überstrukturen auf der Oberfläche in diesem Reflex enthalten. Nur ist ohne Kenntnis der I(V)-Charakteristik eine Zuordnung zwischen beobachteten Bild und Struktur nicht möglich.

Die Abbildung der Reaktion durch einzelne Überstrukturereflexe ist schon in der Dunkelfeldabbildung behandelt worden und bei den nun folgenden Hellfeldabbildungen wird auf diese Daten zurückgegriffen. Die Elektronenenergie wird so lange variiert, bis in der Hellfeldabbildung ein Bild entsteht, das der Dunkelfeldabbildung einer der vier Überstrukturen entspricht. Dadurch hat man eine Energie ausgewählt, bei der diese Struktur ein Maximum in der I(V)-Charakteristik hat, während alle anderen Strukturen nur einen vernachlässigbar geringen Einfluß haben.

Bei dieser Abbildung der Reaktion bestehen zwei Vorteile. Zum einen sind im Bild neben der eingestellten Überstruktur noch weitere Strukturinformationen enthalten, die unter Umständen zusätzliche Informationen liefern. Der zweite Vorteil liegt darin, daß die Intensität des (0,0)-Reflexes von allen Reflexen am stärksten ist und damit die Bildintensität im Hellfeldmodus am größten ist. So kann die  $c(2 \times 4)$ -2O-N-Phase in der Hellfeldabbildung sehr viel deutlicher dargestellt werden, wie dies in Abbildung 8.5 zu sehen ist. In dieser Bildsequenz ist eine Doppelspirale dargestellt, die mit einer Frequenz von 0,03 Hz rotiert. Dabei ist die untere Spiralspitze an einen Defekt mit einer Länge von  $0,5 \mu\text{m}$  gepinnt. In diesem Bild entsprechen die dunklen Bereiche des Pulses den mit Stickstoff belegten Bereichen.

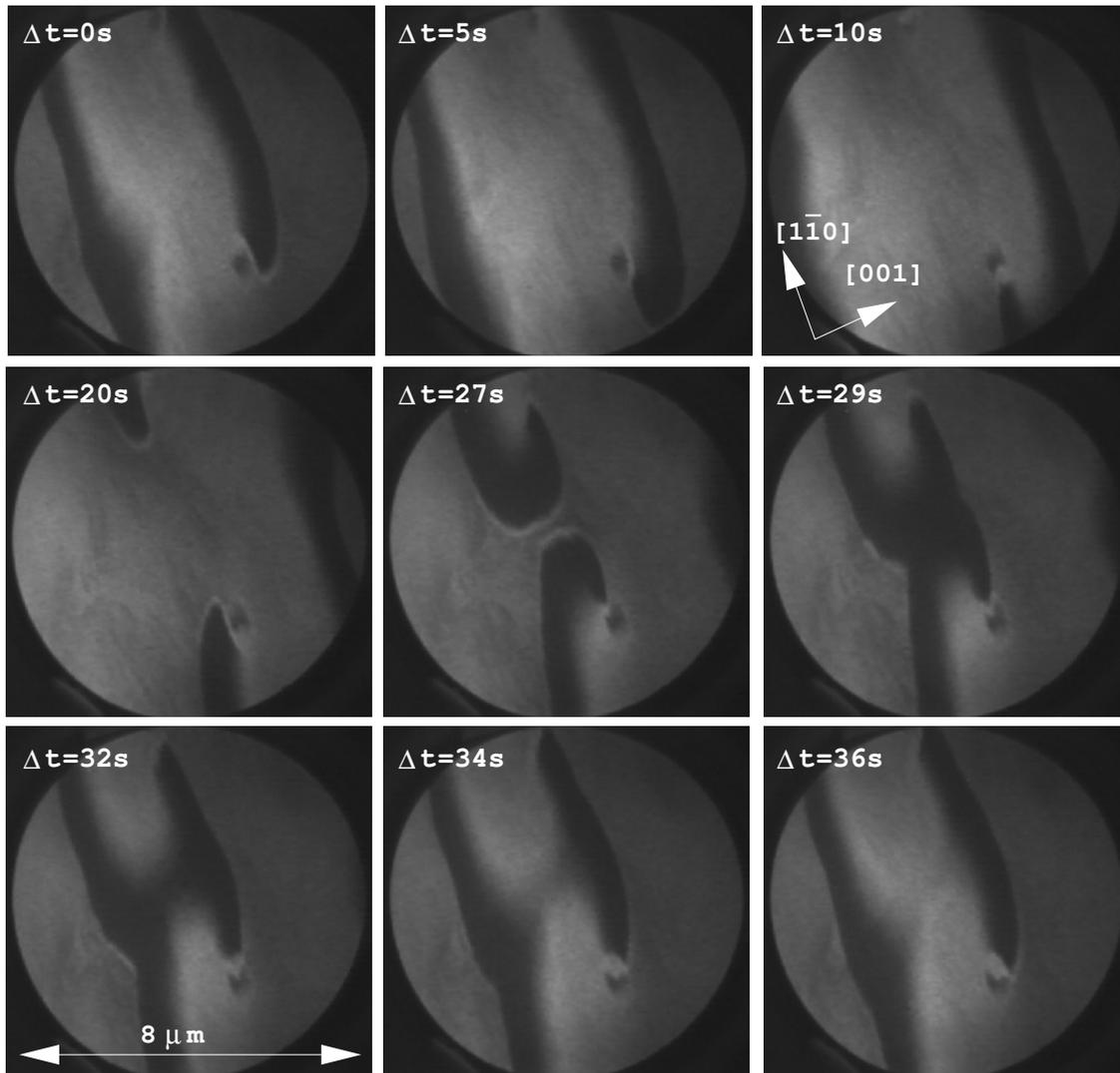


Abbildung 8.5: LEEM-Hellfeldaufnahmen der Reaktion  $NO+H_2/Rh(110)$ . Aus dem Vergleich zu den Dunkelfeldaufnahmen in Abbildung 8.3 können die hellen Bereiche der  $c(2 \times 4)$ - $2O-N$ -Phase zugeordnet werden. Die dunkle Spiralspitze entspricht den reinen Stickstoffphasen. Experimentelle Bedingungen:  $E = 61,2 eV$ ,  $p(NO) = 4 \cdot 10^{-7} mbar$ ,  $p(H_2) = 5 \cdot 10^{-7} mbar$ ,  $T = 550 K$

Der Bereich der  $c(2 \times 4)$ -2O-N-Phase entspricht der Inhibitorverteilung. Die Bildsequenz in Abbildung 8.5 kann daher als eine Darstellung der Inhibitorodynamik in der Musterbildung aufgefaßt werden. Der Aktivator, der durch die dunklen Bereiche gekennzeichnet ist, kann nicht in die hellen Bereiche hinter der Front eindringen. Der erste Puls wandert nach links unten in  $[00\bar{1}]$ -Richtung und hinterläßt eine helle Inhibitorverteilung. Die bei der nächsten Periode auftretenden Pulse können erst dann in  $[00\bar{1}]$ -Richtung laufen, wenn die Inhibitorverteilung verschwindet. Dies geschieht erst ab dem Zeitpunkt  $\Delta t = 32$  s. In den beiden darauffolgenden Bildern bewegt sich dann die Front vorwärts. Nach  $\Delta t = 36$  s ist eine Periode abgeschlossen und die Rotation kann wieder durch das Bild zum Zeitpunkt  $\Delta t = 0$  s dargestellt werden.

Bei den Experimenten zeigt sich, daß alle Spiralspitzen an Defekten pinnen. Es werden keine frei rotierenden Spiralspitzen beobachtet. Die typische Länge der Defekte beträgt  $1 - 2 \mu\text{m}$ . Bei den Defekten handelt es sich nicht um einzelne kristallographische Punktdefekte. Vielmehr liegen hier eine größere Ansammlung von Stufendefekten entlang kleinerer Kratzer vor.

Die Theorie zeigt, daß Spiralspitzen, die sich in einem anregbaren Medium ausbreiten, um ein ununterbrochen angeregtes Gebiet rotieren, dem sogenannten Kern der Spirale. Die Spiralspitze kann sich nicht in dieses Gebiet hinein ausbreiten. Die hier beobachteten Defekte behindern nun auch die Ausbreitung der Spiralspitzen über ihr Gebiet hinweg. Dies geschieht dadurch, daß sich der Defekt bezüglich des Anregungsmechanismus chemisch inert verhält. Dabei können einzelne Bereiche eine chemische Aktivität aufzeigen. Ein Beispiel für ein solches Verhalten ist in Abbildung 8.6.a-h dargestellt. Hier rotiert eine Spiralspitze mit einer Periode von 70 s um einen  $1,5 \mu\text{m}$  langen Defekt. Zur Abbildung der Spitze wurde wie in Abbildung 8.6 ein Maximum in der  $I(V)$ -Charakteristik gewählt, das der  $c(2 \times 4)$ -2O-N-Struktur entspricht. In den Bildern ist jeweils der Zeitpunkt ausgewählt, zu dem die Spiralspitze am unteren Ende des Defekts angelangt ist. Wenn die Spitze am oberen Ende des Defekts angelangt ist, induziert sie einen Puls, der entlang eines schmalen Kanals durch den Defekt läuft. Dieser Puls ist in Abbildung 8.6.b,d,f,h als heller Streifen im Defekt zu erkennen. Die chemischen Eigenschaften und die diffusive Kopplung in diesem kanalförmigen Gebiet des Defektes unterscheiden sich von den Eigenschaften

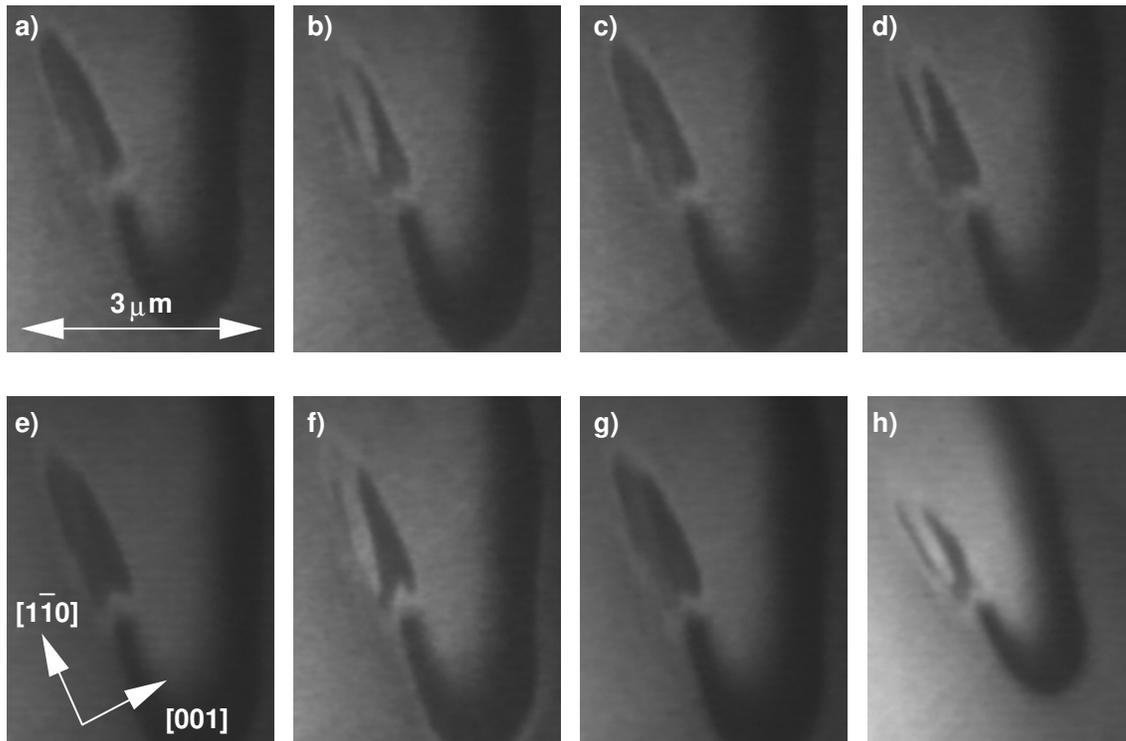


Abbildung 8.6: LEEM-Hellfeldabbildung, die eine um einen Defekt rotierende Spiralspitze zeigt. In den Bildern (b),(d),(f),(h) ist innerhalb des Defekts die Ausbreitung eines Pulses in Form eines hellen Streifens zu beobachten. Der Puls wird bei jeder zweiten Rotationsperiode von der Spiralspitze auf der oberen Seite des Defekts gestartet. Der Zeitunterschied zwischen zwei Bildern beträgt  $t = 70$  s.

der einkristallinen Rh(110)-Fläche. In diesem Gebiet benötigt das Medium daher länger als eine Rotationsperiode der Spirale, bevor es wieder angeregt werden kann. Die Pulse im Defekt oszillieren daher mit der halben Rotationsfrequenz der Spirale. Erst nach jeder zweiten Periode kann der Puls im Defekt von der Spiralspitze aus erzeugt werden.

Die hier vorgestellten Messungen zeigen, wie mit LEEM Musterbildungsprozesse in der Größenordnung von wenigen  $\mu\text{m}$  untersucht werden können. Es können Vorgänge beobachtet werden, die sich der Abbildung im PEEM entziehen. Zum einen handelt es sich um Effekte, die unterhalb der Auflösung im PEEM liegen. Als Beispiel hierfür sind die an den Defekten gepinnten Spiralen zu nennen. Der zweite Vorteil liegt in der

Abbildung unterschiedlicher Überstrukturen. Damit steht ein Kontrastmechanismus zur Verfügung, der besonders dann vorteilhaft ist, wenn Überstrukturen eine ähnliche Austrittsarbeit aufweisen und damit im PEEM nicht zu unterscheiden sind, wie dies hier bei der  $c(2 \times 6)$ -O- und  $c(2 \times 4)$ -2O-N-Phase der Fall ist.



# 9 Abbildung chemischer Wellen im SPEM

Die räumliche und elementspezifische Abbildung chemischer Prozesse in der heterogenen Katalyse mit Hilfe des SPEM ist eine bis jetzt nur wenig verwendete Methode. Photoelektronenspektroskopie erlaubt es, genaue Aussagen über den Bindungszustand der einzelnen Adsorbate zu treffen und in Kombination mit einer Rasterung der Oberfläche ergibt sich die Möglichkeit einer chemischen und ortsauflösenden Abbildung. Nur ist für eine breite Anwendung dieser Methode die Zeitauflösung zu groß, da die Rasterzeiten bei einigen Minuten liegen. Am besten können daher stationäre oder sehr langsame Prozesse untersucht werden.

Bei der Anwendung von SPEM auf Strukturbildungsprozessen in der heterogenen Katalyse auf Oberflächen wurden im wesentlichen Experimente auf mikrostrukturierten Rh/Pt(100)-Kristallen durchgeführt. Hier konnten Reaktionsfronten auf Katalysatoroberflächen chemisch aufgelöst dargestellt werden [173]. Des weiteren wurde eine diffusive Kopplung über die Rh/Pt-Grenzfläche beobachtet, die zu einer Abreaktion von Kohlenstoff durch Sauerstoff auf Pt(100) führte [173].

Daneben konnte auf dünnen, legierten Rh/Pt-Filmen bei der  $O_2+H_2$ -Reaktion eine durch Sauerstoff induzierte Rh-Segregation an die Oberfläche nachgewiesen werden [174]. Auch die mit dem PEEM beobachteten stationären Muster auf mikrostrukturierten Pt/Rh(110)-Einkristallen in der  $O_2+H_2$ -Reaktion konnten mit dem SPEM identifiziert werden. Diese stationären Muster entstehen vermutlich durch eine Kombination von diffusiver Kopplung und Segregationseffekten [175].

## 9.1 Orts- und elementaufgelöste Abbildung der Reaktion $NO+H_2/Rh(110)$

Die Musterbildung der  $NO+H_2$ -Reaktion wird mit dem SPEM in einem Druckbereich von  $10^{-7}$  mbar untersucht. PEEM-Messungen zeigen, daß auch in diesem

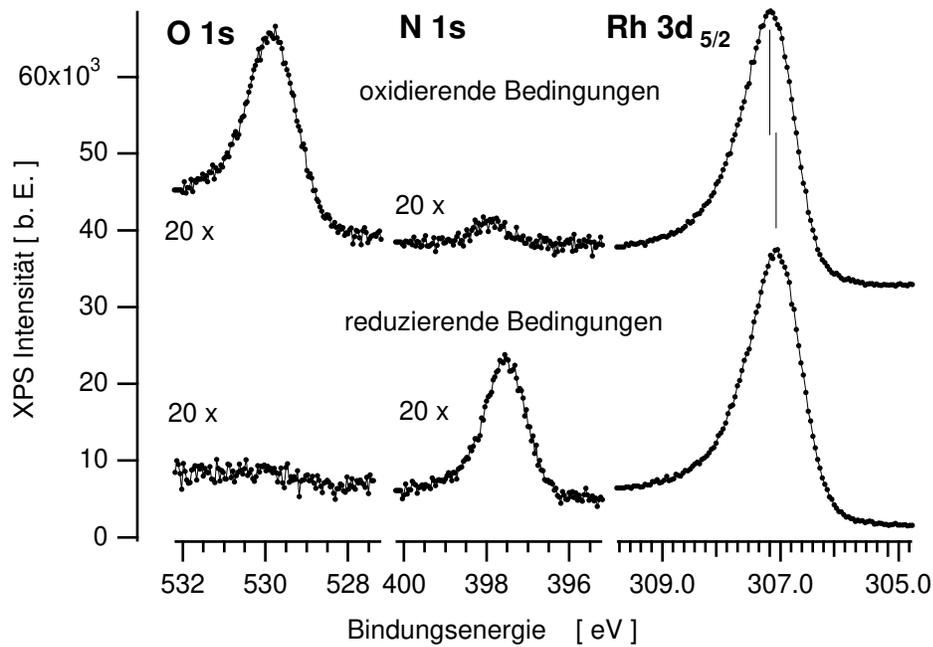


Abbildung 9.1: Photoelektronenspektren auf Rh(110) für unterschiedlichen Bedingungen bei  $T = 530$  K. Experimentelle Bedingungen:

Oxidierende Bedingungen:  $p(\text{NO}) = 1,5 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p(\text{H}_2) < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar

Reduzierende Bedingungen:  $p(\text{NO}) = 0,5 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p(\text{H}_2) = 1,2 \cdot 10^{-6}$  mbar

Photonenenergie:  $E = 625,7$  eV

Druckbereich Pulse entstehen. Für die Messungen mit dem SPEM ist wichtig, daß die Geschwindigkeiten der Pulse hier nicht mehr im Bereich von einigen  $\mu\text{m/s}$  sondern unter  $1 \mu\text{m/s}$  liegen. Auch hier wird im PEEM beobachtet, daß der Musterbildungsbereich bei geringem Wasserstoffdruck durch eine dunkle, nicht reaktive Fläche und bei hohem Wasserstoffdruck durch eine homogen helle, reaktive Fläche im Parameterraum begrenzt wird. In Abbildung 9.1 sind die Photoelektronen-Spektren des O1s-, N1s- und Rh 3d<sub>5/2</sub>-Niveaus bei diesen beiden örtlich homogenen Reaktionsbedingungen dargestellt. Bei hohem Wasserstoffdruck im reduzierenden Zustand wird nur Stickstoff mit einer Bindungsenergie von  $E = 397,5$  eV als Adsorbat im Spektrum beobachtet. Sauerstoff wird abreagiert. Die Bindungsenergie des Rh 3d<sub>5/2</sub>-Peaks beträgt hier  $E = 307,0$  eV. Bei niedrigem Wasserstoffdruck im oxidierenden Zustand wird hingegen Sauerstoff mit einer Bindungsenergie von  $E = 529,7$  eV im

Spektrum beobachtet. Bei der mit Sauerstoff belegten Fläche liegt der Rh  $3d_{5/2}$ -Zustand bei  $E = 307,1$  eV und ist damit im Vergleich zu den reduzierenden Bedingungen um  $0,1$  eV zu höheren Bindungsenergien verschoben.

Mit den so bestimmten Bindungsenergien des O1s- und N1s-Zustandes ist es nun möglich, zweidimensionale elementaufgelöste Karten der Adsorbatverteilung unter Reaktionsbedingungen darzustellen. Diese Verteilungen sind in Abbildung 9.2 zu sehen. Sie zeigen einen quadratischen Ausschnitt der Oberfläche von  $44 \mu\text{m}$  Seitenlänge. Die Reaktionsbedingungen sind so gewählt, daß sich Pulse ausbreiten. Die Pulsbreite beträgt  $4 \mu\text{m}$ . In Abbildung 9.2.a ist die Verteilung des adsorbierten Sauerstoffs dargestellt. Der Analysator wird hierfür auf die Energie des O1s-Niveaus eingestellt. Die Intensität des Signals ist damit proportional zur Sauerstoffbedeckung, so daß helle Bereiche einer hohen Sauerstoffbedeckung, dunkle einer geringen Bedeckung entsprechen. Da das Signal in dieser einfachen Darstellung nicht bezüglich des Untergrunds korrigiert ist, sind damit keine quantitativen Aussagen möglich. Das komplementäre Bild erhält man, wenn zur Darstellung der Reaktion das N1s-Niveau verwendet wird. Es zeigt sich, daß in den Pulsen adsorbierter Stickstoff vorliegt.

Es gibt noch eine weitere Möglichkeit die Reaktion abzubilden. Hierfür wird die durch den Sauerstoff induzierte Verschiebung des Rh  $3d_{5/2}$ -Niveaus ausgenutzt. Der Analysator wird auf die niederenergetische Flanke des Rh  $3d_{5/2}$ -Niveaus eingestellt. Durch die Verschiebung der Bindungsenergie um  $0,1$  eV zu niedrigeren Werten bei einer mit Sauerstoff belegten Oberfläche bewegt sich der Peak aus dem Energiefenster des Analysators. Daher erscheint ein mit Sauerstoff belegter Bereich in dieser Darstellung dunkel. Da die Intensität des Rh  $3d_{5/2}$ -Niveaus um den Faktor 20 größer ist als bei O1s und N1s, ist dieser Mechanismus besonders kontrastreich. Während in der Darstellung durch die Adsorbate die Pulse wie einfache Bänder aussehen, zeigt sich in der Darstellung mit dem Rh  $3d_{5/2}$ -Niveau hinter der Front ein leichter Schweif, der durch die Asymmetrie des Pulsprofils entsteht. Die hier dargestellten Pulse bewegen sich mit einer Geschwindigkeit von  $v = 0,8 \mu\text{m/s}$ . Für die Aufnahme eines Bildes werden drei Minuten benötigt. Daher entsprechen die Bilder nicht einer Momentaufnahme wie bei den PEEM-Bildern.

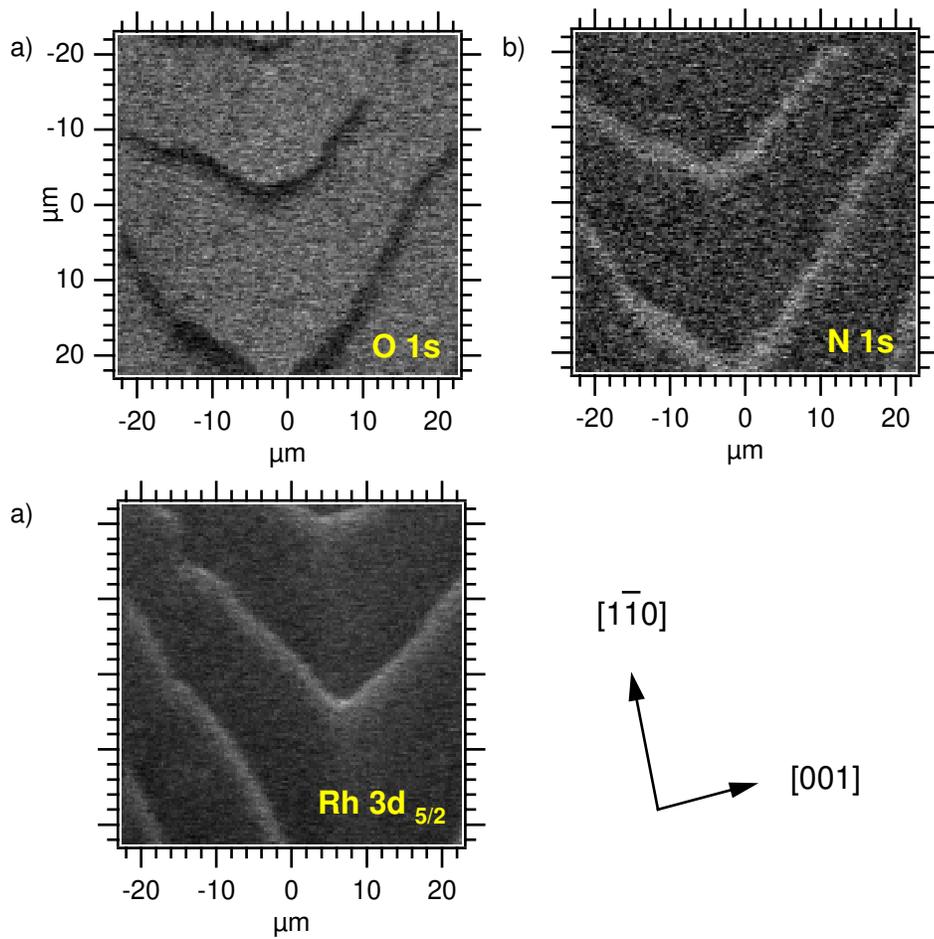


Abbildung 9.2: Darstellung der Elementverteilung bei der Ausbreitung von Pulsen in der Reaktion  $\text{NO} + \text{H}_2 / \text{Rh}(110)$ . Die Pulse bewegen sich mit einer Geschwindigkeit von  $v < 1 \mu\text{m/s}$  von unten nach oben durch das Bild. Experimentelle Bedingungen:  $T = 530 \text{ K}$ ,  $p(\text{NO}) = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ,  $p(\text{H}_2) = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$   
 Photonenenergie:  $E = 625,7 \text{ eV}$

Für die Bestimmung der Adsorbatverteilung innerhalb der Pulse muß die Phasenbeziehung zwischen dem durch das O1s-Niveau und dem durch das N1s-Niveau dargestellten Bild ermittelt werden. Dies geschieht dadurch, daß während der Aufnahme eines einzelnen von links nach rechts durchlaufenden Pulses der Analysator zwischen den Energien für die unterschiedlichen Niveaus mehrmals umgeschaltet wird. Das so erhaltene Bild wird gesichert, daß die Maxima der Rh 3d<sub>5/2</sub>-Niveaus auf einer senk-

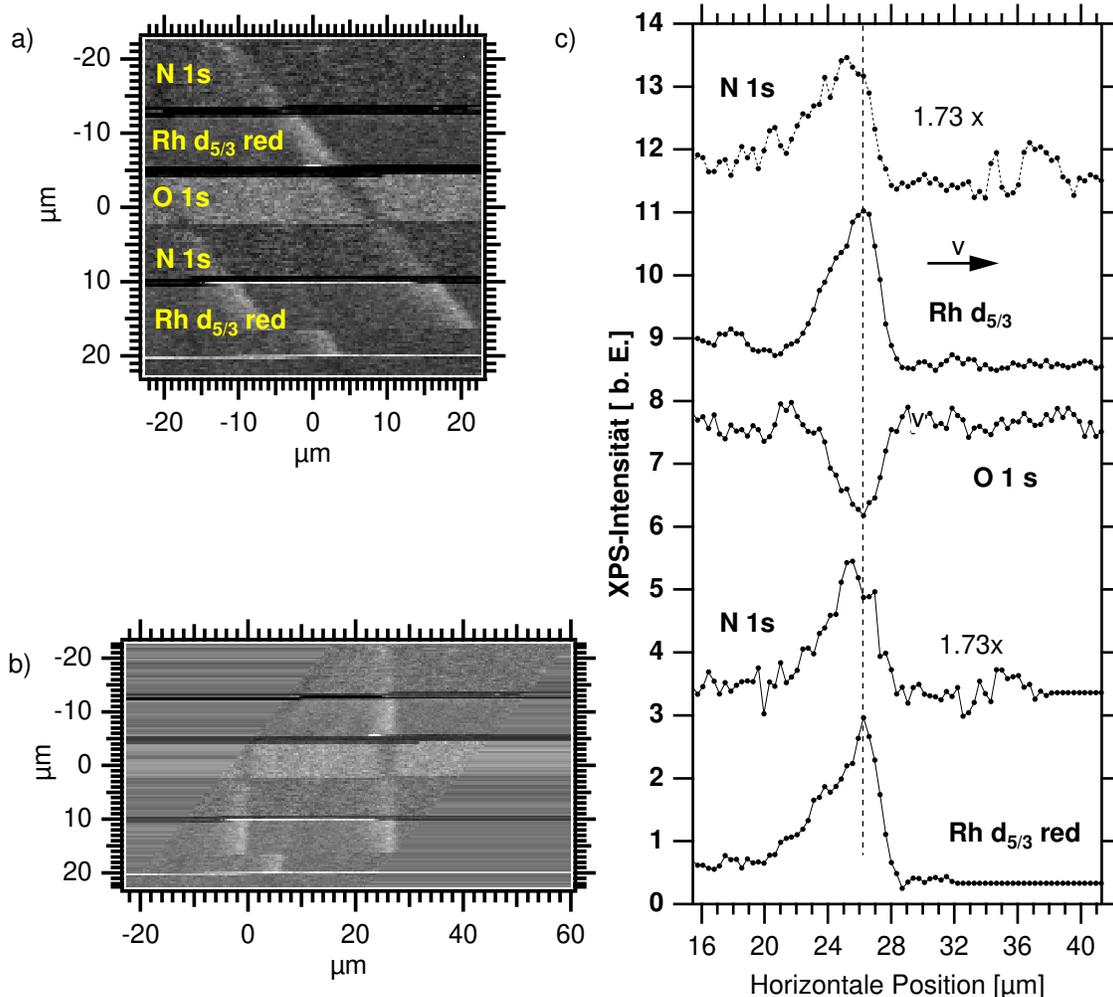


Abbildung 9.3: a) Pulsdarstellung mit verschiedenen Analysatoreinstellungen  
 b) Bild (a) geschert, damit die Phase der Welle gleich wird.  
 c) Profile aus Bild (b). Das Minimum der Sauerstoffbedeckung entspricht dem Maximum der Stickstoffbedeckung. Experimentelle Bedingungen wie in Abbildung 9.2

rechten Linie liegen. Damit sind alle waagerechten Schnitte durch das Bild in Phase. Es zeigt sich, daß ein Minimum in der Sauerstoffverteilung einem Maximum in der Stickstoffverteilung entspricht. Dieser Vorgang ist in Abbildung 9.3 dargestellt.

Für die Kalibrierung des Photoelektronensignals werden die Spektren aus Abbildung 9.1 verwendet. Unter den dort beschriebenen experimentellen Bedingungen verläuft die Reaktion homogen. Im LEED werden geordnete Adsorbatüberstrukturen beob-

achtet. So entspricht die mit Sauerstoff belegte Oberfläche unter oxidierenden Bedingungen einer  $c(2 \times 6)$ -O-Überstruktur mit einer Bedeckung von  $\Theta_{\text{O}} = 0,66$  ML. Die mit Stickstoff belegte Fläche unter reduzierenden Bedingungen entspricht einer  $p(2 \times 1)$ -N-Struktur mit einer Bedeckung von  $\Theta_{\text{N}} = 0,5$  ML.

Damit ist es nun möglich, die aus den zweidimensionalen Karten der Elementverteilung erhaltenen Profile bezüglich der absoluten Bedeckung zu kalibrieren. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 9.4 dargestellt. Bei den Profilen der Adsorbatverteilung beobachtet man, daß der adsorbierte Sauerstoff am Anfang des Pulses schnell abreagiert wird. Danach baut sich eine Stickstoffbedeckung auf. Diese erreicht eine maximale Bedeckung von  $\Theta = 0,5$  ML, was der Bedeckung einer  $p(2 \times 1)$ -N-Struktur entspricht. Nach der Ausbildung der Stickstoffüberstruktur kann sich wieder Sauerstoff auf der Oberfläche anreichern. Mit dem Einbau von Sauerstoff beginnt der Stickstoff zu desorbieren, bis am Ende wieder eine Bedeckung von  $\Theta_{\text{O}} = 0,66$  ML vorliegt. Die LEEM-Messungen zeigen, daß in dem Bereich, in dem Sauerstoff in die mit Stickstoff belegte Fläche eingebaut wird, die  $c(2 \times 4)$ -2O-N und die  $c(2 \times 6)$ -O-Struktur nebeneinander vorliegen. Es wäre falsch, die  $c(2 \times 4)$ -2O-N nur dem Bereich im Profil zuzuordnen, in dem die Bedeckung von Sauerstoff  $\Theta_{\text{O}} = 0,5$  ML und die von Stickstoff  $\Theta_{\text{N}} = 0,25$  ML beträgt. Die in der Abbildung gekennzeichneten Bereiche, in denen die  $p(2 \times 1)$ -N und die  $c(2 \times 4)$ -2O-N-Struktur existieren, sind entsprechend den Ergebnissen der LEEM-Messungen in die Grafik übernommen worden.

Im Vergleich zeigen LEEM- und SPEM-Messungen die gleichen Ergebnisse (Abbildung 8.1 und 9.4). Das Pulsprofil ist asymmetrisch, am Anfang des Pulses wird Sauerstoff sehr schnell abreagiert, und danach wird im Vergleich dazu langsam wieder die ursprüngliche Bedeckung aufgebaut werden. Der Bereich, in dem die Sauerstoffbedeckung vollständig verschwindet und die Stickstoffbedeckung  $0,5$  ML beträgt, entspricht ungefähr  $1 - 2 \mu\text{m}$ . Das stimmt mit der Breite der  $p(3 \times 1)$ - und  $p(2 \times 1)$ -N-Struktur in den LEEM-Messungen überein. Der darauf folgende Bereich, in dem der Ausgangszustand wiederhergestellt wird, ist bei beiden Messungen unterschiedlich. Ursache ist, daß nach dem Starten des Experiments sich der Abstand der Pulse zunehmend verringert, d.h. die Pulse laufen allmählich in den Refraktärzone des

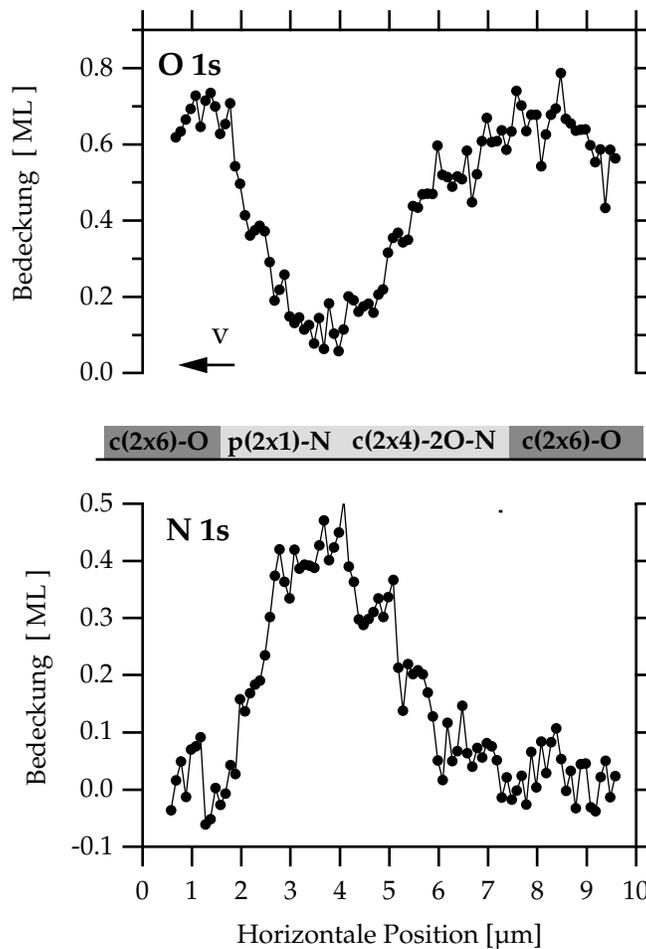


Abbildung 9.4: Absolute Bedeckungen von adsorbiertem Sauerstoff und Stickstoff innerhalb eines Pulses in der Reaktion  $\text{NO} + \text{H}_2 / \text{Rh}(110)$ . Die Pulsgeschwindigkeit beträgt  $v = 0.1 \mu\text{m}/\text{s}$ . Experimentelle Bedingungen wie in Abbildung 9.2

vorauslaufenden Pulses hinein. Die Messungen am LEEM sind aber jeweils kurz nach der Erzeugung der Pulse erfolgt, so daß hier eine längere Refraktärphase vorliegt als bei den SPEM-Messungen.

Die beiden Meßmethoden zeigen aber auch Unterschiede. Bei den LEEM-Messungen verschwindet die  $c(2 \times 4)$ -2O-N-Struktur vollständig zwischen zwei Pulsen. Auch die SPEM-Messungen zeigen, daß Stickstoff vollständig desorbiert. Hingegen beobachtet

man beim Sauerstoff ein anderes Verhalten. Im SPEM zeigt sich, daß die Sauerstoffbedeckung nach dem Puls wieder den gleichen Wert annimmt wie vor dem Puls. Die LEEM-Messungen zeigen aber, daß die Intensität des  $c(2 \times 6)$ -O-Reflexes nach jedem Puls einen geringeren Wert erreicht (s. Abbildung 9.1). Nach dem Verschwinden des  $c(2 \times 4)$ -2O-N-Reflexes baut sich die Sauerstoffbedeckung wieder auf. Die dabei einsetzende Ordnung der Sauerstoffstruktur ist so langsam, daß der folgende Puls den Sauerstoff schon wieder abreagiert, bevor sich die Struktur vollständig ausgebildet hat. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die  $c(2 \times 4)$ -2O-N-Struktur eine *Missing-Row*-Rekonstruktion mit einer Periodizität vom Faktor zwei in  $[001]$ -Richtung hat. Die  $c(2 \times 6)$ -O-Struktur zeigt aber eine Dreier-Periodizität. Die Änderung der Substratstruktur beim Aufbau der  $c(2 \times 6)$ -O erfordert, daß Rhodiumatome über die Oberfläche diffundieren. Es kann davon ausgegangen werden, daß diese Diffusion langsam ist und daher der ratenlimitierende Schritt bei der Ordnung der Sauerstoffadsorptionsphase ist.

## 9.2 Spektroskopische Untersuchungen der Pulse

Wenn ein Puls über die Oberfläche läuft, bilden sich auf Rh(110) nacheinander verschiedene Überstrukturen aus, wobei auch Rhodiumatome über die Oberfläche diffundieren müssen, um die verschiedenen Rekonstruktionstypen zu ermöglichen. Auf Rh(111) wurde gezeigt, daß eine atomar aufgerauhte Oberfläche die Bildung von *subsurface-Sauerstoff* fördert. Dabei stellt sich die Frage, inwieweit nicht auch auf Rh(110) *subsurface-Sauerstoff* gebildet wird. Gerade in dem Bereich des Pulses, wo auch die Rhodiumatome diffundieren, sollten temporär atomare Fehlordnungen auftreten, die eine *subsurface-Sauerstoff*-Bildung zur Folge haben könnten. Im Spektrum würde dies zu einer Verschiebung der Bindungsenergie des adsorbierten Sauerstoffs führen.

Um zu überprüfen, ob im Sauerstoff- oder Stickstoffspektrum innerhalb eines Pulses ein weiterer Bindungszustand beobachtet werden kann, werden kontinuierlich lokale Photoelektronenspektren von einem Bereich mit  $0,15 \mu\text{m}$  Durchmesser aufgenommen. Dabei wird die Probe nicht gerastert, sondern immer ein Spektrum am gleichen Ort aufgenommen.

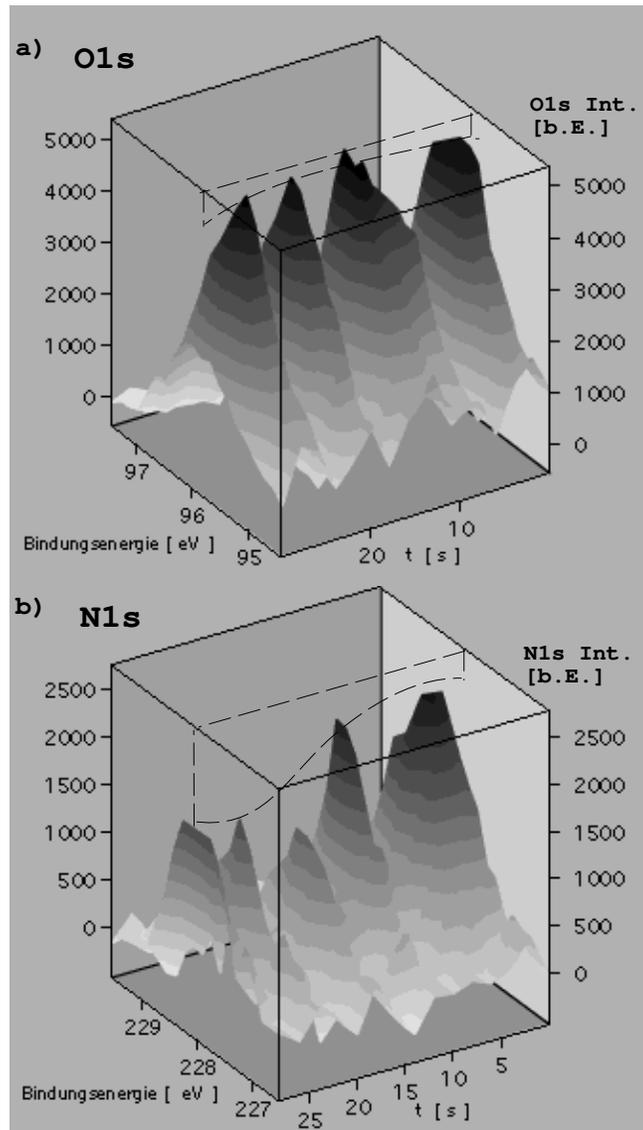


Abbildung 9.5: Lokale Spektrenserie von Pulsen in der Reaktion  $\text{NO} + \text{H}_2 / \text{Rh}(110)$ . Die Oszillationen im Signal entsprechen der Frequenz, mit der die Pulse durch die bestrahlte Fläche ( $d \sim 0,15 \mu\text{m}$ ) wandern. Die gestrichelte Linie zeigt die konstante energetische Lage der Bindungsenergie a) O1s-Spektren b) N1s-Spektren. Experimentelle Bedingungen wie in Abbildung 9.2.

Die Pulse laufen über diese Stelle hinweg, und der Photoelektronenstrom oszilliert mit der Frequenz der vorbeilaufenden Pulse. Die Aufnahme eines Spektrums benötigt ungefähr 15 s. Während ein Puls durch den fokussierten Röntgenstrahl läuft können 2 – 3 Spektren pro Puls aufgenommen werden. Dieses Experiment wird einmal für Sauerstoff und einmal für Stickstoff durchgeführt. Daraus resultiert eine zeitliche Spektrenserie, die in Abbildung 9.5 dargestellt ist. Jedes einzelne Spektrum kann nun durch einen einzigen Bindungszustand mit konstanter Bindungsenergie angepaßt werden. Es wird also weder im Sauerstoff- noch im Stickstoffspektrum ein zusätzlicher Bindungszustand beobachtet. Es gibt daher keine experimentellen Hinweise, daß ein Subsurface-Zustand von Sauerstoff oder Stickstoff im Anregungsmechanismus der Pulse eine entscheidende Rolle spielt.

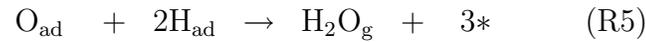
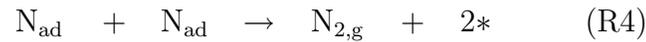
# 10 Numerische Modellierung der Musterbildung in der NO + H<sub>2</sub>-Reaktion

## 10.1 Reaktionsgleichungen

In diesem Kapitel wird für die Musterbildung der NO+H<sub>2</sub>-Reaktion auf Rhodium-einkristalloberflächen ein realistisches, mathematisches Modell aufgestellt. Realistisch bedeutet hierbei, daß für die Konstanten der Gleichung wie die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion oder die unterschiedlichen Haftkoeffizienten experimentell ermittelte Werte verwendet werden. Des weiteren wird auf die in der Theorie sonst übliche Skalierung der Gleichungen und Einführung dimensionsloser Variablen verzichtet. Die aus dem Modell erhaltenen Daten können somit direkt mit dem Experiment verglichen werden. Dabei soll das Modell möglichst einfach sein und nur wenige frei Parameter enthalten, die an das Experiment angepaßt werden müssen.

Die NO+H<sub>2</sub>-Reaktion zeigt bei den Untersuchungen auf Rh(111)-, Rh(533)- und Rh(110)-Oberflächen in einem begrenzten Parameterbereich anregbares Verhalten. Im PEEM beobachtet man dabei, daß die Form der Muster mit den verschiedenen Oberflächen variiert. Auf Rh(111) sind die Muster aufgrund der isotropen Diffusion kreisförmig. Auf Rh(533) und Rh(110) sind sie aufgrund der anisotropen Oberfläche elliptisch geformt. Daneben existieren auf Rh(110) in einem kleinen Parameterbereich rechteckig geformte Muster, deren Existenz durch eine zustandsabhängige Anisotropie erklärt werden kann. In Kapitel 5 zur Musterbildung der NO+H<sub>2</sub>-Reaktion auf Rh(111) und Rh(533) wurde schon erwähnt, daß hingegen die Form der Pulse d.h das Helligkeitsprofil im PEEM auf allen drei untersuchten Flächen gleich aussieht. Es handelt sich um helle Bänder, die über einen dunklen Untergrund laufen. Aus dieser Beobachtung wurde gefolgert, daß sich auf den verschieden orientierten Oberflächen die Verteilung der Adsorbate im Puls nicht wesentlich unterscheidet. Für den Anregungsmechanismus sollte es daher ein von der Orientierung der Oberfläche nahezu unabhängiges Modell geben. Der Einfluß der verschiedenen Oberflächen zeigt sich dann -wie schon oben erwähnt- zum einen in der Form der Muster, zum anderen in der Lage der verschiedenen Existenzbereiche.

Für ein allgemeines Modell, daß die Musterbildung unabhängig von der Orientierung der Oberfläche beschreibt, wird von einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ausgegangen. Es werden folgenden vereinfachte Modellgleichungen für die NO+H<sub>2</sub>-Reaktion verwendet:



Die allgemeinen Modellgleichungen berücksichtigen die Adsorption und Desorption von H<sub>2</sub> (R1) und NO (R2). Bei H<sub>2</sub> geht man davon aus, daß es sofort dissoziiert, während für die NO-Dissoziation ein freier Platz benötigt wird. Freie Plätze sind in den Gleichungen durch (\*) gekennzeichnet. Die Bildung von NO aus adsorbierten Sauerstoff und Stickstoff, die der Rückreaktion der NO-Dissoziation entspricht (R3), wird nicht berücksichtigt. Als Reaktionsprodukte wird nur die Bildung von N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O angenommen, die nach der Reaktion sofort desorbieren. Mögliche Zwischenprodukte der Reaktion werden vernachlässigt. Die Bildung von NH<sub>3</sub> wird in diesem allgemeinen Modell nicht berücksichtigt. Das liegt darin begründet, daß zum einen auf Rh(110) die NH<sub>3</sub>-Produktionsrate um eine Größenordnung kleiner als die N<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Rate ist. Auf Rh(111) zeigt sich, daß die Reaktion nur dann ein anregbares Verhalten zeigt, wenn die NH<sub>3</sub>-Produktion im Vergleich zur N<sub>2</sub>-Produktion sehr gering ist. Die Bildung einer subsurface-Sauerstoff-Spezies und deren Einfluß auf die Musterbildung wird nicht berücksichtigt.

## 10.2 Anregungsmechanismus

Für die Reaktion NO+H<sub>2</sub>/Rh(110) wurde bereits ein Anregungsmechanismus aufgestellt, der auf den unterschiedlichen Reaktivitäten der einzelnen Überstrukturen beruht [164]. Mit diesem Mechanismus war es möglich, die Verteilung der einzelnen

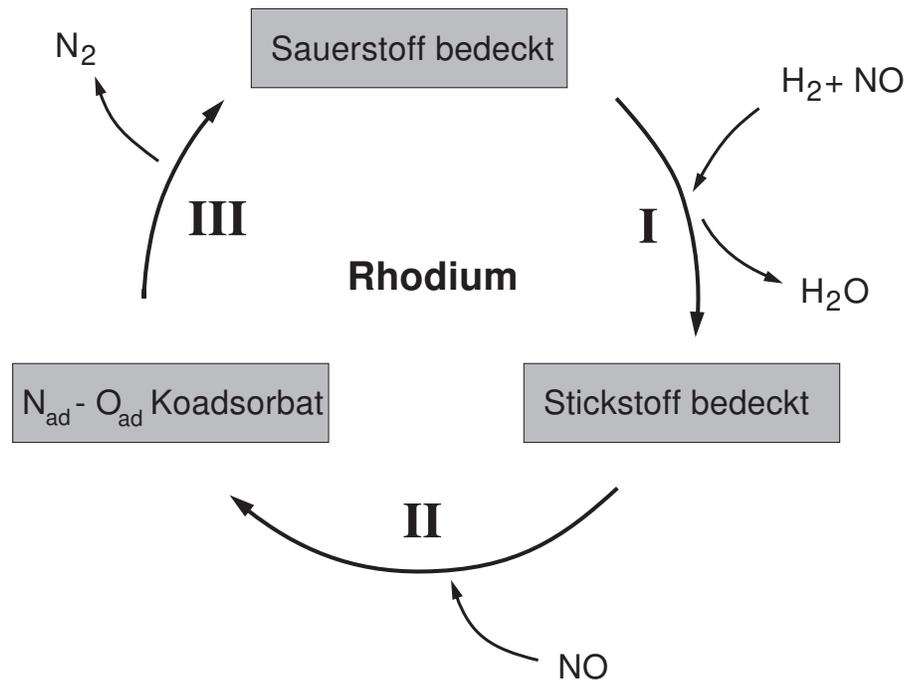


Abbildung 10.1: Skizze für den allgemeinen Anregungszyklus der  $\text{NO}+\text{H}_2$ -Reaktion auf Rhodiumeinkristalloberflächen

Adsorbatüberstrukturen innerhalb der Pulse vorauszusagen, wie sie dann experimentell mit LEEM in dieser Arbeit bestätigt wurde. Der hier vorgeschlagene Mechanismus ist daher in den Grundzügen dem vorher erwähnten Mechanismus ähnlich. Er benötigt jedoch nicht die unterschiedliche chemische Reaktivität der einzelnen Überstrukturen. Der elementare Schritt liegt hier bei einer stark abstoßenden Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Stickstoff, der zu einer vollständigen Desorption des Stickstoffs führt. Der Anregungsmechanismus ist in Abbildung 10.1 schematisch wiedergegeben. Die Adsorbatverteilungen wurden experimentell in Messungen mit dem SPEM ermittelt (s. Abbildung 9.4). Der Mechanismus besteht aus folgenden Schritten:

- I: Gestartet wird von einer mit Sauerstoff bedeckten Fläche, die die Adsorption von Wasserstoff inhibiert. An einem Defekt kann jedoch Wasserstoff adsorbieren und der Puls nukleiert an dieser Stelle. Der adsorbierte atomare Wasserstoff kann zum Sauerstoff diffundieren und diesen abreagieren. Es ent-

stehen neue Adsorptionsplätze, auf denen nun Wasserstoff und NO adsorbieren können. Wasserstoff diffundiert weiter in den mit Sauerstoff belegten Bereich der Oberfläche hinein. Es bildet sich eine Reaktionsfront aus. Der hinter der Front durch die NO-Dissoziation entstehende Sauerstoff wird weiterhin vom Wasserstoff abreagiert. Es kann sich daher Stickstoff auf der Oberfläche anreichern.

- II: Im nächsten Schritt baut sich eine Stickstoffbedeckung auf. Durch die Blockade freier Plätze inhibiert Stickstoff die Adsorption von Wasserstoff und behindert dessen weitere Diffusion durch die Stickstoffschicht, d. h. Stickstoff wirkt als eine Diffusionsbarriere für Wasserstoff. Stickstoff inhibiert allerdings nicht die Adsorption von NO. Daher kann NO weiterhin in die mit Stickstoff bedeckte Fläche adsorbieren. Durch die Desorption von  $N_2$  entstehen freie Plätze, so daß NO dissoziieren kann und zusätzlich Sauerstoff in die mit Stickstoff belegte Fläche eingebaut wird. Die Wasserstoffbedeckung ist aufgrund der inhibierenden Wirkung von Stickstoff auf die Wasserstoffadsorption und der Behinderung der Wasserstoffdiffusion sehr gering. Sauerstoff wird nicht mehr vollständig abreagiert und die Sauerstoffbedeckung in der Stickstoffschicht nimmt zu.
- III: Sauerstoff senkt die Desorptionsenergie von Stickstoff ab aufgrund einer stark abstoßenden Wechselwirkung, und Stickstoff desorbiert somit schneller. In die frei werdenden Plätze kann wieder NO adsorbieren und dissoziieren. Stickstoff desorbiert, und es bleibt zum Schluß eine mit Sauerstoff bedeckte Fläche über. Damit ist wieder der Anfangszustand erreicht, und der Anregungszyklus abgeschlossen.

Der zentrale Schritt, die durch die Koadsorption von Sauerstoff erzeugte Verminderung der Bindungsenergie des Stickstoffs, ist durch Experimente belegt. Die Koadsorption führt zu einer Verschiebung der Desorptionstemperatur von Stickstoff zu tieferen Temperaturen hin, wie es an Rh(111) [103], Rh(533) [124] und Rh(110) [164] gezeigt wurde. Diese Gemeinsamkeit ist der Grund, warum der Anregungsmechanismus unabhängig von der Orientierung der Oberflächen ist. Warum gerade die Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Stickstoff für den Anregungsmechanismus entscheidend ist, ist in Abbildung 10.2 gezeigt, wo das TD-Spektrum von Stickstoff auf Rh(110) dargestellt ist [164]. Verglichen wird das Spektrum aus der  $p(2 \times 1)$ -N-

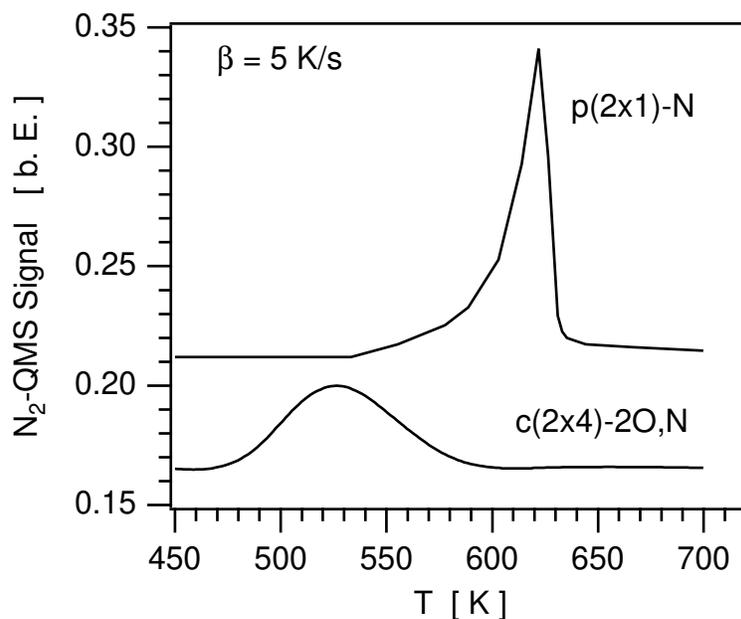


Abbildung 10.2: Stickstoff TD-Spektren von Rh(110) aus einer a)  $p(2 \times 1)$ -N-Phase und b) einer  $c(2 \times 4)$ -2O-N-Phase nach [164].

und der  $c(2 \times 4)$ -2O-N Struktur. Die Desorption von Stickstoff aus der  $p(2 \times 1)$ -N-Phase beginnt hier erst bei 530 K in einer Desorption nullter Ordnung. Aus der Koadsorbatstruktur  $c(2 \times 4)$ -2O-N desorbiert Stickstoff hingegen schon bei Temperaturen von über 470 K. Der Temperaturbereich für die Ausbreitung von Pulsen auf Rh(110) liegt ähnlich und zwar zwischen 480 K und 600 K. Die Desorptionsrate von Stickstoff ist also ohne koadsorbierten Sauerstoff gering und mit koadsorbieren Sauerstoff groß. Der Aufbau einer Sauerstoffbedeckung in der mit Stickstoff belegten Fläche wirkt daher als eine Art Schalter für die Desorption des Stickstoffs innerhalb des Pulses. Damit ist diese Wechselwirkung für den Reaktionsmechanismus von ausschlaggebender Bedeutung.

Auf Rh(100) wurde kein oszillatorisches Verhalten gefunden und die Ursache läßt sich leicht finden [130]. Auf Rh(100) desorbiert Stickstoff im TD-Spektrum in einem Peak bei  $T = 800$  K und ist damit deutlich stärker gebunden als auf den hier untersuchten Flächen [30]. Koadsorbiertes Sauerstoff kann die Bindungsenergie des Stickstoffs nicht so stark vermindern, daß ein oszillatorischer Kreislauf entsteht.

Ein weiterer wichtiger Schritt im Anregungszyklus ist die Entstehung freier Plätze für die Adsorption und Dissoziation von NO und H<sub>2</sub> innerhalb der drei Schritte im Anregungszyklus (Abbildung 10.1). Im ersten Schritt setzt sich die autokatalytische Vermehrung der freien Adsorptionsplätze durch, die bei der Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff entstehen. Die Reaktionsfront wird hierdurch vorwärts getrieben. Im zweiten und dritten Schritt des Anregungsmechanismus werden die wenigen freien Plätze hauptsächlich mit Sauerstoff und Stickstoff belegt, die durch die Dissoziation von NO entstehen. Daher ist die Adsorption von Wasserstoff in den Schritten zwei und drei des Anregungszyklus auch vernachlässigt. Dabei ist es wichtig, daß NO in die mit Stickstoff belegte Fläche adsorbieren kann [164]. Denn nur so kann sich die für den Anregungszyklus wichtige N<sub>ad</sub>-O<sub>ad</sub>-Koadsorbatphase aufbauen.

### 10.3 Numerische Modellierung der Pulse am Beispiel der Reaktion $\text{NO} + \text{H}_2/\text{Rh}(110)$

Im folgenden soll der Anregungsmechanismus an die Gegebenheiten der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion auf der  $\text{Rh}(110)$ -Fläche angepaßt werden. Aus den Modellgleichung in Abschnitt 10.1 erhält man Ratengleichungen, die einem System von partiellen Differentialgleichungen entsprechen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_{\text{H}}}{\partial t} = & k_1 p_{\text{H}_2} (1 - \theta_{\text{H}} - \theta_{\text{NO}} - \alpha \theta_{\text{N}} - \beta \theta_{\text{O}})^2 + \gamma k_1 p_{\text{H}_2} (1 - \theta_{\text{H}})^2 \quad (\text{Gl. 1}) \\ & - k_2 \theta_{\text{H}}^2 - 2k_3 \theta_{\text{O}} \theta_{\text{H}} + \nabla \cdot (\text{D}_{\text{H}} (1 - \delta \theta_{\text{N}}) \nabla \theta_{\text{H}}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_{\text{NO}}}{\partial t} = & k_4 p_{\text{NO}} (1 - \theta_{\text{H}} - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{O}}) - k_5 \theta_{\text{NO}} \quad (\text{Gl. 2}) \\ & - k_6 \theta_{\text{NO}} (1 - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{O}}) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \theta_{\text{N}}}{\partial t} = k_6 \theta_{\text{NO}} (1 - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{O}}) - k_7 \theta_{\text{N}}^2 \quad (\text{Gl. 3})$$

$$\frac{\partial \theta_{\text{O}}}{\partial t} = k_6 \theta_{\text{NO}} (1 - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{O}}) - k_3 \theta_{\text{O}} \theta_{\text{H}} \quad (\text{Gl. 4})$$

Die Anzahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit auf die Fläche treffen, ist durch die Konstanten  $k_1$  und  $k_4$  multipliziert mit dem jeweiligen Gaspartialdruck gegeben. Aus der kinetischen Gastheorie folgt:

$$k_i = \frac{1}{\sqrt{2m_i kT}}, \quad i = 1, 4$$

mit  $k$  : Boltzmann-Konstante,  $T$  : Gastemperatur,  $m_i$  : Masse der Teilchen

Die Anzahl der freien Adsorptionsplätze für die Adsorption von Wasserstoff in Gl. 1 ist durch den Ausdruck  $(1 - \theta_{\text{H}} - \theta_{\text{NO}} - \alpha \theta_{\text{N}} - \beta \theta_{\text{O}})$  gegeben. Die Faktoren  $\alpha$  und  $\beta$  werden eingeführt, um die Inhibierung der Wasserstoffadsorption durch adsorbierten Stickstoff und Sauerstoff dem Experiment anzupassen. Der Ausdruck  $\gamma k_1 p_{\text{H}_2} (1 - \theta_{\text{H}})^2$

ist ein Defektterm, der eine zusätzliche Adsorption von Wasserstoff an Defekten beschreibt. Für die Adsorption von NO in Gl. 2 wird die Anzahl der freien Plätze durch den Term  $(1 - \theta_{\text{H}} - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{O}})$  beschrieben, der unabhängig von der Stickstoffbedeckung ist. Dadurch wird die Adsorption von NO in eine mit Stickstoff gesättigte Oberfläche erlaubt. Die Dissoziation von NO wird durch den Term mit der Konstanten  $k_6$  beschrieben, die Desorption durch den Term mit  $k_5$ . Die Zunahme der Stickstoff- und Sauerstoffbedeckung in Gl. 4 und Gl. 5 ist über  $k_6$  an die Dissoziation von NO gekoppelt. Die Konstanten  $k_2, k_3$  und  $k_7$  beschreiben die Entstehung der Produkte Wasser und Stickstoff. Bis auf  $k_1$  und  $k_4$  handelt es sich hierbei jeweils um aktivierte Prozesse, für deren Temperaturverhalten folgender Zusammenhang gilt:

$$k_i = \nu_i \exp\left(\frac{E_i}{kT}\right)$$

$\nu_i$  : Frequenzfaktor

$E_i$  : Aktivierungsenergie

$k$  : Boltzmann-Konstante

$T$  : Proben temperatur

Für das Modell wird nur die Diffusion von Wasserstoff berücksichtigt (Gl. 1). Zum einen ist Wasserstoff die am leichtesten gebundene Spezies und sollte daher am schnellsten diffundieren. Zum anderen gibt es einen deutlichen H/D-Isotopeneffekt bei der Frontgeschwindigkeit, der darauf zurückzuführen ist, daß die Diffusion von Wasserstoff bzw. Deuterium für die diffusive Kopplung bei den chemischen Wellen verantwortlich ist (s. Abschnitt 7.3.2). Der Faktor  $\gamma$  wird eingeführt um das Verhalten des adsorbierten Stickstoffs als Diffusionsbarriere für Wasserstoff anzupassen (s. Abschnitt 6.3.1).

Konstante $k_i$	$\nu_i$	$E_i / \text{kJmol}^{-1}$	Referenz
$k_1$	$2.186 \cdot 10^6 \text{MLs}^{-1} \text{mbar}^{-1}$	...	[156]
$k_2$	$3 \cdot 10^{10} \text{s}^{-1}$	75	[176]
$k_3$	$1 \cdot 10^{13} \text{s}^{-1}$	84	[98]
$k_4$	$0,189 \cdot 10^6 \text{MLs}^{-1} \text{mbar}^{-1}$	...	[148]
$k_5$	$1 \cdot 10^{13} \text{s}^{-1}$	126	[148] + fit
$k_6$	$1 \cdot 10^7 \text{s}^{-1}$	45	[102]
$k_7$	$1 \cdot 10^{10} \text{s}^{-1}$	118	[162] + fit
$D_{\text{H}}$	$3.8 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	45	Abschnitt 7.3.2

Tabelle 10.1: Aufgelistet sind die Konstanten, die für die Integration der Modellgleichungen in der Reaktion  $\text{NO} + \text{H}_2 / \text{Rh}(110)$  verwendet werden.

Zur Beschreibung der repulsiven Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Stickstoff, die zur vollständigen Desorption des Stickstoffs führt, wird eine lineare Abhängigkeit der Aktivierungsenergie  $E_7$  der Stickstoffdesorption von der Sauerstoffbedeckung  $\Theta_{\text{O}}$  angesetzt. In dieser Näherung gilt:

$$E_7 = E_7^0 - \Theta_{\text{O}} E_{\text{rep}}$$

Um die Repulsionsenergie  $E_{\text{rep}}$  zu bestimmen, werden gerechnete TD-Spektren an das Experiment in Abbildung 10.2 angepaßt. In den TD-Spektren zeigt sich, daß Stickstoff ohne koadsorbierten Sauerstoff in nullter Ordnung desorbiert [161]. Aus der  $c(2 \times 4)$ -2O-N-Phase desorbiert Stickstoff jedoch in einem Peak, der durch eine Desorption zweiter Ordnung beschrieben werden kann. Dieser Wechsel der Desorptionsordnung in Abhängigkeit von der Sauerstoffbedeckung wird im Modell nicht berücksichtigt. Für  $E_7^0$  wird die Aktivierungsenergie der  $p(2 \times 1)$ -N-Phase für die Desorption nullter Ordnung verwendet ( $E_7^0 = 118 \text{kJ/mol}$  [162]). Der Frequenzfak-

tor  $\nu_7$  wird so angepaßt, daß in einem simulierten TD-Spektrum mit  $\Theta_o = 0$  ML bei  $T = 550$  K die Desorptionsraten in nullter und zweiter Ordnung übereinstimmen. Die Spektren werden bei  $T = 550$  K verglichen, da dies eine typische Temperatur für die Beobachtung der Pulse ist. Mit den hier verwendeten Werten folgt  $\nu_7 = 1 \cdot 10^{10}$  s. Mit diesem Wert wird  $E_{\text{rep}}$  so angepaßt, daß das TD-Spektrum für die Stickstoffdesorption aus der  $c(2 \times 4)$ -2O-N-Phase reproduziert werden kann. Es ergibt sich  $E_{\text{rep}} = 32$  kJ/mol.

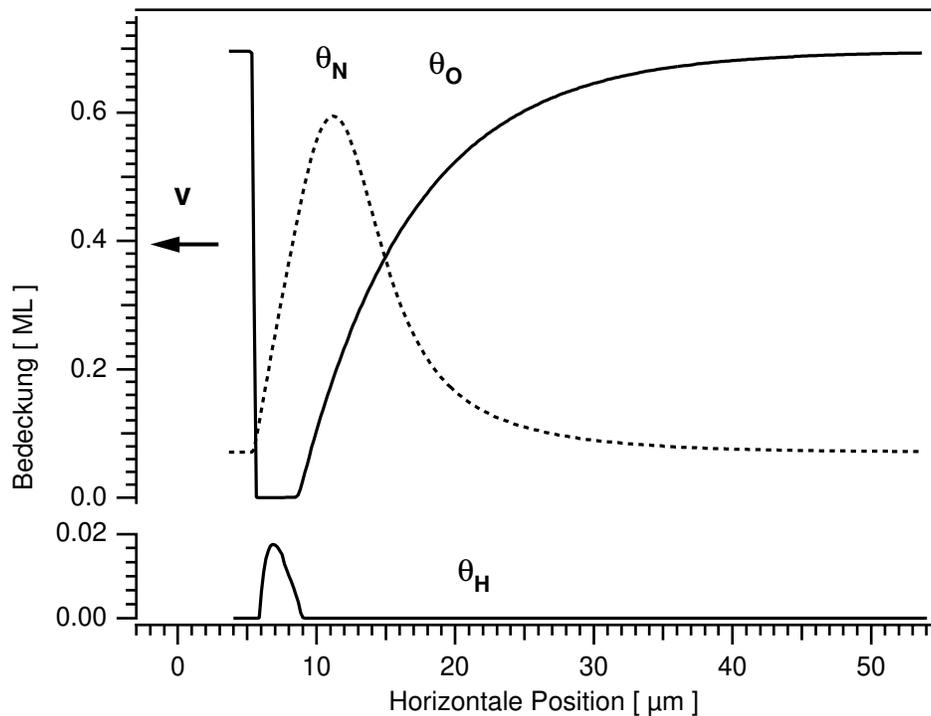


Abbildung 10.3: Dargestellt ist die Pulslösung, die die Integration des allgemeinen Modells für den Anregungszyklus der Reaktion  $\text{NO} + \text{H}_2 / \text{Rh}(110)$  liefert. Die Pulsgeschwindigkeit beträgt  $0,3 \mu\text{m/s}$ .

Parameter:  $p(\text{NO}) = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ,  $p(\text{H}_2) = 6 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ,  $T = 530 \text{ K}$ ,  $\alpha = 2,0$ ,  $\beta = 2,0$ ,  $\gamma = 0,017$ ,  $\delta = 4,0$ ,  $E_{\text{rep}} = 32 \text{ kJ/mol}$ ,  
 Reaktionskonstanten s. Tabelle 10.1.

Die numerische Integration des hier vorgestellten Modells zeigt pulsförmige Lösungen. In Abbildung 10.3 ist eine solche Lösung dargestellt. Der Puls bewegt sich mit einer konstanten Geschwindigkeit von  $v = 0,3 \mu\text{m/s}$ . Dies entspricht der Geschwindigkeit der Pulse wie sie bei den LEEM- und SPEM-Messungen unter ähnlichen Bedingungen ermittelt wurden. Der Vergleich der theoretischen Ergebnisse aus Abbildung 10.3 mit den SPEM-Messungen aus Abbildung 9.4 zeigt trotz des stark vereinfachten Modells eine sehr gute Übereinstimmung. Am Anfang des Pulses nimmt die Sauerstoffbedeckung schnell ab. Es bildet sich eine Stickstoffbedeckung aus, die dann über einen  $25 \mu\text{m}$  langen Bereich wieder zurückgeht. Gleichzeitig baut sich

wieder eine Sauerstoffbedeckung auf. Die Wasserstoffbedeckung ist um eine Größenordnung kleiner als die Bedeckung mit Sauerstoff und Stickstoff aufgrund der hohen Desorptionsrate von  $H_2$ .

Das Modell reproduziert die Form der Pulse und die Ausbreitungsgeschwindigkeit sehr gut. Es erfüllt damit die Anforderungen, die an ein realistisches Modell gestellt werden.

# Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Musterbildung der bistabilen  $\text{O}_2 + \text{H}_2$ - und der anregbaren  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion auf unterschiedlich orientierten Rhodiumeinkristalloberflächen (Rh(111), Rh(533) und Rh(110)) im Niederdruckbereich  $p < 10^{-4}$  mbar bei  $T = 450 - 650$  K untersucht. Aufgrund der Kopplung von Reaktion und Diffusion entstehen Reaktionsfronten und chemische Wellen auf der Katalysatoroberfläche. Die chemischen Wellen zeigen typische Muster wie Spiralwellen und Zielscheibenmuster. Zur räumlichen und zeitlichen Abbildung der Reaktionen wurde PEEM (Photo-Emission-Electron-Microscopy), LEEM (Low-Energy-Electron-Microscopy) und SPEM (Scanning-Photo-Electron-Microscopy) verwendet. Ziel der Arbeit war es, den Einfluß der verschiedenen Oberflächen auf die Musterbildung zu untersuchen und unter Verwendung neuer Methoden zur Abbildung chemischer Wellen Informationen über die chemische und strukturelle Zusammensetzung der Pulse zu erhalten. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen sollte ein realistisches, mathematisches Modell für den Anregungsmechanismus der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion erstellt werden.

Im ersten Teil der Arbeit wurden die isotrope Rh(111)- und die anisotrope, gestufte Rh(533)-Oberfläche mit PEEM untersucht. Auf Rh(533) waren die Muster aufgrund der atomaren Stufen elliptisch geformt, während sie auf Rh(111) kreisförmig waren. Für die anregbare  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion wurde der Existenzbereich der Musterbildung vermessen. Die Abhängigkeit der Front- und Pulsgeschwindigkeiten wurde in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck und Temperatur bestimmt. Die quadratwurzelförmige Abhängigkeit von  $p(\text{H}_2)$  zeigte, daß die Front/Puls-Geschwindigkeit durch ein Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht des Wasserstoffs limitiert ist. Die Temperaturabhängigkeit der Frontgeschwindigkeit in der  $\text{O}_2 + \text{H}_2$ -Reaktion zeigte zwei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung in einer Arrheniusdarstellung, die durch die verstärkte Bildung von *subsurface-Sauerstoff* oberhalb von 470 K erklärt wurden. Die deutlichere Ausprägung dieses Effektes auf Rh(533) als auf Rh(111) wurde damit erklärt, daß atomare Stufen die Bildung von *subsurface-Sauerstoff* erleichtern.

Bei der Kollision von Fronten wurde auf Rh(111) die Bildung von Bereichen mit stark erniedrigter Austrittsarbeit beobachtet, die einer *subsurface-Sauerstoff*-Spezies zugeschrieben wurden. Diese Bereiche entstehen nur unter Reaktionsbedingungen. Eine über  $100\ \mu\text{m}$  weit reichende diffusive Kopplung zwischen den Fronten wurde auf *Spillover-Wasserstoff* zurückgeführt, der von der Reaktionsfront auf die noch mit Sauerstoff bedeckten Teile der Oberfläche diffundiert. Die im PEEM als weiße Bereiche abgebildeten *subsurface-Sauerstoff*-Inseln sind bis  $T = 450\ \text{K}$  thermisch stabil und verhalten sich bei der Reaktion mit CO und  $\text{H}_2$  chemisch wie adsorbierter Sauerstoff. Durch Kalibrierung der PEEM-Intensität mit der Kelvinsonde wurde die Austrittsarbeiterniedrigung in den weißen Bereichen zu  $\Delta\phi = -0,8\ \text{eV}$  bestimmt. Die Zunahme der Größe der *subsurface-Sauerstoff*-Bereiche bei längerer Oxidation des Kristalls über mehrere Stunden bei  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-4}\ \text{mbar}$  wurde mit einer Aufrauung der Oberfläche durch die Oxidation erklärt. Aufgrund der fehlenden chemischen Information von PEEM, kann aber nicht vollkommen ausgeschlossen werden, daß es sich bei den weißen Bereichen in der  $\text{O}_2+\text{H}_2$ - und  $\text{NO}+\text{H}_2$ -Reaktion auf Rh(111) um eine OH-Spezies handelt.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Musterbildung in der  $\text{NO}+\text{H}_2$ -Reaktion auf Rh(110) mit PEEM quantitativ untersucht. Der Existenzbereich der Musterbildung wurde bestimmt und bei H/D-Iostopenaustauschexperimenten wurde beobachtet, daß unter vergleichbaren Bedingungen die Pulse mit Deuterium deutlich langsamer sind als mit Wasserstoff. Mit Deuterium ist die obere  $p(\text{D}_2)$ -Grenze des Existenzbereichs zu deutlich höheren Drucken als mit Wasserstoff verschoben. Der Isotopeneffekt läßt sich einmal einem unterschiedlichen reaktiven Haftkoeffizienten von  $\text{H}_2/\text{D}_2$  bei der Titration einer mit Sauerstoff belegten Fläche zuordnen und zum anderen den unterschiedlichen Diffusionskonstanten von adsorbiertem Wasserstoff und Deuterium auf Rh(110). Die Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß die Diffusion von Wasserstoff bzw. Deuterium die Geschwindigkeiten der Reaktionsfront bestimmen.

Aus den LEEM-Messungen war es möglich, die Abfolge der einzelnen geordneten Adsorbatüberstrukturen innerhalb eines Pulses und daraus einen Anregungsmechanismus für Pulse aufzustellen, der einem klassischen Aktivator-Inhibitor-Modell vergleichbar ist. Ausgehend vom Anfangszustand der  $c(2 \times 6)$ -O-Struktur (Ruhezu-

stand), wird der Sauerstoff von adsorbiertem Wasserstoff über eine Reaktionsfront abreagiert. Auf der freien Oberfläche kann NO ungehindert dissoziieren. Da der Sauerstoff durch Wasserstoff reaktiv entfernt wird, bildet sich eine reine Stickstoffphase aus  $p(3 \times 1)\text{-N}/p(2 \times 1)\text{-N}$  (Aktivator). Die N-Struktur inhibiert die Adsorption von  $\text{H}_2$  jedoch nicht die von NO, so daß Sauerstoff durch die Dissoziation in die N-Struktur gelangt und sich eine Stickstoff-Sauerstoff-Koadsorbatphase  $c(2 \times 4)\text{-2O-N}$  (Inhibitor) aufbaut. Starke repulsive Wechselwirkungen zwischen adsorbiertem Stickstoff und Sauerstoff in der Koadsorbatphase destabilisieren den Stickstoff, der desorbiert und somit entsteht wieder der Anfangszustand einer  $c(2 \times 6)\text{-O}$ -Struktur. Mit LEEM wurden ferner die Möglichkeiten der Hellfeld- und Dunkelfeldabbildung am Beispiel der Dynamik von Spiralen, die an Defekte gebunden waren, gezeigt.

SPEM-Messungen lieferten  $N_{\text{ad}}, O_{\text{ad}}$ -Konzentrationsprofile der Pulse mit hoher Auflösung ( $0,15 \mu\text{m}$ ), die in absoluten Bedeckungen kalibriert werden konnten. Bei diesen spektromikroskopischen Messungen wurden im System  $\text{NO} + \text{H}_2/\text{Rh}(110)$  keine Hinweise auf eine *subsurface*-Spezies von Sauerstoff oder Stickstoff gefunden. Aus dem Anregungsmechanismus wurde ein realistisches, mathematisches Modell erstellt, das die experimentell ermittelten Profile reproduzierte. Kernstück des Anregungsmechanismus war hierbei die experimentell wohldefinierte abstoßende Wechselwirkung zwischen adsorbierten Sauerstoff und Stickstoff, die zu einer Destabilisierung des Stickstoffs in der Koadsorbatphase führt. Für die Konstanten der Reaktion wurden experimentell ermittelte Werte eingesetzt. Die verschiedenen Rekonstruktionsphasen, die in der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion auf  $\text{Rh}(110)$  auftreten, sind nach dem Modell für den Anregungszyklus nicht von wesentlicher Bedeutung. Diese Aussage wird dadurch unterstützt, daß auf der strukturell stabilen  $\text{Rh}(111)$ -Oberfläche in der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion ähnliche Pulse wie auf  $\text{Rh}(110)$  auftreten allerdings mit einer isotropen Musterbildung.

Abschließend läßt sich daher sagen, daß der Mechanismus der Musterbildung in der  $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion auf unterschiedlichen Einkristalloberflächen nämlich auf  $\text{Rh}(110)$  und  $\text{Rh}(111)$ , mit einem einheitlichen Modell erklärt werden kann, das auf der stark abstoßenden Wechselwirkung zwischen adsorbiertem Sauerstoff und Stickstoff beruht. Der Einfluß der unterschiedlichen Oberflächen zeigt sich dabei in den unter-

schiedlichen Existenzbereichen der Muster.

# Literaturverzeichnis

- [1] K.C. Taylor, Catal. Rev. Sci. Eng. 35 (1993) 457
- [2] P. Hugo, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74 (1970) 121
- [3] A.M. Zhabotinskii, Chaos 1 (1991) 379
- [4] I. Prigogine, Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, Wiley, New York 1961
- [5] Dynamical Networks, Ed. Ebeling, Peschel, Akademie Verlag Berlin 1989
- [6] F. Siegert, C.J. Weijer, Physica D 49 (1991) 224
- [7] J.D. Lechleiter, D.E. Clapham, Nature 350 (1991) 505
- [8] H. Haken, Synergetics: An Introduction, Springer Berlin 1983
- [9] A.M. Turing, Phil. Trans. Roy. Soc. London, B 237 (1952) 37
- [10] J.D. Murray, Sci. Amer. 258 (3) (1988) 80
- [11] L. Wolpert, The development of pattern and form in animals, Carolina Biol. Readers, No. 51, J.J. Head (ed) Burlington, North Carolina: Scientific Publications Div. 1977, 1
- [12] Q. Ouyang, H.L. Swinney, Nature 352 (1991) 610
- [13] M. Jakubith, Chem. Ing. Tech. 42 (1970) 943
- [14] H. Beusch, P. Fieguth, E. Wicke, Chem. Ing. Tech. 44 (1972) 445
- [15] R. Imbuhl, Prog. Surf. Sci. 44 (1993) 185

- [16] G. Ertl, *Adv. Catal.* 37 (1990) 213
- [17] G. Ertl, *Science* 254 (1991) 1756
- [18] R. Imbihl, G. Ertl, *Chem. Rev.* 95 (1995) 697
- [19] S. Jakubith, H.H. Rotermund, W. Engel, A. Oertzen, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 3013
- [20] M. Bär, M. Falke, C. Zülicke, H. Engel, M. Eiswirth, G. Ertl *Surf. Sci.* 269/270 (1992) 471
- [21] M. Bär, C. Zülicke, M. Eiswirth, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 8595
- [22] V.P. Zhdanov, B. Kasemo, *Surf. Sci. Rep.* 29 (1997) 31 und Referenzen darin
- [23] M.F.H. van Tol, A. Gilbert, B.E. Nieuwenhuys, *Catal. Lett.* 16 (1992) 297
- [24] F. Mertens, Diffusionsanisotropie und globale Kopplung bei musterbildenden Oberflächenreaktionen, Doktorarbeit FU Berlin, 1995
- [25] F. Mertens, R. Imbihl, *Chem. Phys. Lett.* 242 (1995) 221
- [26] F. Mertens, R. Imbihl, *Nature* 370 (1994) 124
- [27] N. Gottschalk, F. Mertens, M. Bär, M. Eiswirth, R. Imbihl, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 3483
- [28] F. Mertens, S. Schwegemann, R. Imbihl, *J. Chem. Phys.* 106 10 (1997) 4319
- [29] N.M.H. Janssen, A. Schaak, B.E. Nieuwenhuys, R. Imbihl, *Surf. Sci.* 364 (1996) L555
- [30] N.M.H. Janssen, B.E. Nieuwenhuys, M. Ikai, K. Tanaka, A.R. Cholach, *Surf. Sci. Lett.* 319 (1994) L29
- [31] P.D. Cobden, N.M.H. Janssen, Y. van Breugel, B.E. Nieuwenhuys, *Surf. Sci.* 366 (1996) 432
- [32] J. Wider, T. Greber, E. Wetli, T.J. Kreutz, P. Schwaller, J. Osterwalder, *Surf. Sci* 417 (1998) 301

- [33] D.G. Castner, G.A. Somorjai, *App. Surf. Sci.* 6 (1980) 29
- [34] A.S. Mikhailov, *Foundation of Synergetics I*, Springer Verlag 1990
- [35] A.S. Mikhailov, A.Yu. Loskutov, *Foundation of Synergetics II*, Springer Verlag 1991
- [36] J.D. Murray, *Mathematical Biology*, Springer Verlag 1990
- [37] J. Argyris, G. Faust, M. Haase, *Die Erforschung des Chaos*, Vieweg Verlag 1994
- [38] F.W. Schneider, A.F. Münster, *Nichtlineare Dynamik in der Chemie*, Spektrum, Akademischer Verlag 1996
- [39] R. Luther, *Z. Elektrochemie* 12 (1906) 596
- [40] P. Fiher, *Ann. Eugenics* 7 (1937) 335
- [41] R. FitzHugh, *Biophys. J.* 1 (1961) 445
- [42] H.H. Rotermund, S. Jakubith, A von Oertzen, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1990) 3083
- [43] V. A. Davydov, A.S. Mikhailov, V.S. Zykov, *Nonlinear Waves in Active Media*, Editor Yu. Engelbrecht, Seite 38-51, Springer Verlag 1984
- [44] R. Gomer, *Rep. Prog. Phys.* 53 (1990) 917
- [45] F. Mertens, R. Imbihl, A.S. Mikhailov, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 9903
- [46] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH Publisher, Weinheim 1985
- [47] *Practical Surface Analysis, Volume 1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Ed. D. Briggs, M.B. Seach, Willey 1983
- [48] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solids*, Springer Series in Surface Science 1991

- [49] K. Christmann, Introduction to Surface Physical Chemistry, Steinkopf Verlag, Springer Verlag 1991
- [50] V. Gorodetskii, J.H. Block, W. Drachsel, M. Ehsasi, Appl. Surf. Sci. 67 (1993) 198
- [51] V. Gorodetskii, W. Drachsel, J.H. Block, Cat. Lett. 19 (1993) 223
- [52] S. Völkening, K. Bedürftig, K. Jacobi, J. Winterlin, G. Ertl, Phys. Rev. Lett. angenommen
- [53] H.H. Rotermund, Surf. Sci. Rep. 29 (1997) 265
- [54] W. Engel, M.E. Kordesch, H.H. Rotermund, S. Kubala, A. von Oertzen, Ultramicroscopy 36 (1991) 148
- [55] J. Ziman, Prinzipien der Festkörpertheorie, Verlag Harri Deutsch 1975
- [56] Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendung, ed. H. Simon, R. Suhrmann, Springer Verlag 1958, S. 20
- [57] Th. Schmidt, S. Heun, J. Slezak, J. Diaz, K. C. Prince, G. Lilienkamp, E. Bauer, Surf. Rev. Lett 5(6) (1998) 1287
- [58] O. H. Griffith, W. Engel, Ultramicroscopy 36 (1991) 1
- [59] E. Bauer, Ultramicroscopy 17 (1985) 51
- [60] W. Teliëps, E. Bauer, Ultramicroscopy 17 (1985) 57
- [61] M. Mundschau, Ultramicroscopy 36 (1991) 29
- [62] W. Teliëps, Appl. Phys. 44 (1987) 55
- [63] C. Berger, J.C. Dupuy, L. Laydevant, R. Bernard, J. Appl. Phys. 48 (12) (1977) 5027
- [64] M.S. Altmann, W.F. Chung, C.H. Liu, Surf. Rev. Lett 5 (6) (1998) 1129
- [65] M. Kiskinova, M. Marsi, E. Di Fabrizio, M. Gentili, Surf. Rev. Lett. 6 (2) (1999) 265

- [66] M. Marsi, L. Casalis, L. Gregoratti, S. Günther, A. Kolmakov, J. Kovac, D. Lonza, M. Kiskinova, *J. Electr. Spec. Rel. Phen.* 84 (1997) 73
- [67] L. Casalis, W. Jark, M. Kiskinova, D. Lonza, P. Melpignano, D. Morris, R. Rosei, A. Savoia, A. Abrami, C. Fava, P. Furlan, R. Pugliese, D. Vivoda, G. Sandrin, F. Q. Wei, S. Contarini, L. DeAngelis, C. Cariazzo, P. Nataletti, G.R. Morrison, *Rev. Sci. Instrum.* 66(10) (1995) 4870
- [68] S. Günther, A. Kolmakov, J. Kovac, M. Kiskinova, *Ultramicroscopy* 75 (1998) 35
- [69] C. Gerthsen, H. O. Kneser, H. Vogel, *Physik*, Springer Berlin 1986
- [70] Betriebsanleitung : "Quadruvac Q 100", Leyboldt-Heraeus, 1983
- [71] L.A. DeLouise, N. Winograd, *Surf. Sci.* 138 (1984) 417
- [72] G. Comelli, V.R. Dhanak, M. Kiskinova, K.C. Prince, R. Rosei, *Surf. Sci. Rep.* 32 (5) (1998) 165
- [73] P.D. Cobden, N.M.H. Janssen, Y. van Breugel, B.E. Niewenhuys, *Far. Dis.* 105 (1996) 57
- [74] S. Schwegemann, H. Over, V. De Renzi, G. Ertl, *Surf. Sci.* 375 (1997) 91
- [75] P. Brault, H. Range, J.P. Toennies, Ch. Wöll, *Z. Phys. Chem.* 198 (1997) 1
- [76] M.A. van Hove, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* 92 (1980) 489
- [77] P.A. Thiel, J.T. Yates Jr., W.H. Weinberg, *Surf. Sci.* 82 (1979) 22
- [78] K.A. Peterlinz, S.J. Sibener, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 2817
- [79] H. Over, S. Schwegemann, D. Cvetko, V. De Renzi, L. Floreano, R. Gotter, A. Morgante, M. Peloi, F. Tommasini, S. Zennaro, *Phys. Rev. B* 55 (7) (1997) 4717
- [80] K.C. Wong, W. Liu, K.A.R. Mitchell *Surf. Sci.* 360 (1996) 137
- [81] C.T Reimann, M. El-Maazawi, K. Walzl, B.J. Garrison, N. Winograd, D.M. Deaven, *J. Chem. Phys.* 90 (3) (1989) 2027

- [82] H. Xu, K.Y.S. Ng, Surf. Sci 375 (1997) 161
- [83] P.A. Thiel, J. T. Yates Jr., W.H. Weinberg, Surf. Sci. 90 (1979) 121
- [84] K. D. Gibson, M. Viste, E. C. Sanchez, S. J. Sibener,  
J. Chem. Phys. 110 (6) (1999) 2757
- [85] V.K. Medvedev, Yu. Suchorski, C. Voss, T. Visart de Bocarme, T. Bär,  
N. Kruse, Langmuir 14 (1998) 6151
- [86] C. Voss, N. Kruse, Surf. Sci. 409 (1998) 252
- [87] A.D. Logan, A.K. Datye, J.E. Houston, Surf. Sci. 245 (1991) 280
- [88] D.G. Castner, G.A. Somorjai, Surf. Sci. 83 (1979) 60
- [89] G. Hoogers, D.A. King, Surf. Sci. 286 (1993) 306
- [90] C.B. Mullins, W. H. Weinberg, Surface Reactions, Ed. R. J. Madix, Springer  
Verlag 1994, 239
- [91] J. T. Yates Jr., P. A. Theil, W. H. Weinberg, Surf. Sci. 82 (1979) 45
- [92] T.V.W. Janssens, G.R. Castro, K. Wandelt, Surf. Sci. 399 (1998) 15
- [93] S. Holloway, J. Norskov, Bonding at Surfaces, Liverpool University Press 1991
- [94] J. T. Yates Jr., P. A. Theil, W. H. Weinberg, Surf. Sci. 84 (1979) 427
- [95] S.H. Payne, H.J. Kreuzer, L. Hammer, K. Heinz, Surf. Sci. 421 (1999) 279
- [96] J. I. Colnell, T. J. Cutiss, S. J. Sibener, Surf. Sci. 366 (1996) 19
- [97] D. F. Padowitz, S. J. Sibener, Surf. Sci. 254 (1991) 25
- [98] M. L. Wagner, L. D. Schmidt, J. Phys. Chem. 99 (2) (1995) 805
- [99] A. G. Makeev, M. M. Slinko, N. M. H. Janssen, P. D. Cobden, B. E. Niewen-  
huys, J. Chem. Phys. 105 (16) (1996) 7210
- [100] A. Makeev, persönliche Mitteilungen

- [101] T.W. Root, L.D. Schmidt, G.B. Fischer, Surf. Sci. 134 (1983) 30
- [102] H.J. Borg, J.F.C.-M. Reijerse, R. A. van Santen, J.W. Niemantsverdriet, J. Chem. Phys. 101 (11) 1994 10052
- [103] R.M. van Hardeveld, R. A. van Santen, J.W. Niemantsverdriet J. Phys. Chem. B 101 (1997) 998
- [104] D.G. Castner, B.A. Castner, G.A. Somorjai, Surf. Sci. 71 (1978) 519
- [105] C.T. Kao, G.S. Blackman, M.A. van Hove, G.A. Somorjai, Surf. Sci. 224 (1989) 77
- [106] T.W. Root, G.B. Fisher, L.D. Schmidt, J. Chem. Phys. 85 (8) (1986) 4679
- [107] Y.J. Kim, S. Thevuthasan, G.S. Herman, C.H.F. Peden, S.A. Chambers, D.N. Belton, H. Permana, Surf. Sci. 359 (1996) 269
- [108] I. Zasada, M.A. Van Hove, G.A. Sormajai, Surf. Sci. 418 (1998) L89
- [109] G. Blyholder, J. Phys. Chem. 68 (1964) 2772
- [110] S.S. Sung, R. Hoffmann, P.A. Thiel, J. Phys. Chem. 90 (1986) 1380
- [111] G. Broden, T.N. Rhodin, C. Brucker, R. Benbow, Z. Hurych, Surf. Sci. 59 (1976) 593
- [112] A.G. Makeev, M.M. Slinko, Surf. Sci. 359 (1996) L467
- [113] H. Xu, K.Y.S. Ng, Surf. Sci. 365 (1996) 779
- [114] H. Xu, K.Y.S. Ng, Appl. Phys. Lett. 68 (4) (1996) 496
- [115] L. Bugyi, F. Solymosi, Surf. Sci. 258 (1991) 55
- [116] M.L. Wagner, L.D. Schmidt, Surf. Sci. 257 (1991) 113
- [117] M. Kiskinova, D.W. Goodman, Surf. Sci. 109 (1981) L555
- [118] D.N. Belton, C.L. DiMaggio, N.Y.S. Ng, J. Catalysis 144 (1993) 273

- [119] H.A.C.M. Hendrickx, B.E. Nieuwenhuys, *Surf. Sci.* 175 (1986) 185
- [120] R.M. Wolf, J.W. Bakker, B.E. Nieuwenhuys, *Surf. Sci.* 246 (1991) 135
- [121] L.A. DeLouise, N. Winograd, *Surf. Sci.* 159 (1985) 199
- [122] V. Schmatloch, I. Jirka, N. Kruse, *J. Chem. Phys.* 100 (11) (1994) 8471
- [123] J.S. Villarrubia, W. Ho, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 750
- [124] N.M.H. Janssen, A.R. Cholach, M. Ikai, K. Tanaka, B.E. Nieuwenhuys, *Surf. Sci.* 382 (1997) 201
- [125] M. Ikai, N.M.H. Janssen, B.E. Nieuwenhuys, K. Tanaka, *J. Chem. Phys.* 106 (1) (1997) 311
- [126] S.B. Schwartz, G.B. Fisher, L.D. Schmidt, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 389
- [127] D.N. Belton, S.J. Schmieg, *J. Catalysis* 144 (1993) 9
- [128] M. van Hardeveld, *Elementary Reactions in the Catalytic Reduction of NO on Rhodium Surfaces*, Doktorarbeit Universität Eindhoven 1997
- [129] P.D. Cobden, B.E. Nieuwenhuys, F. Esch, A. Baraldi, G. Comelli, S. Lizzit, M. Kiskinova, *Surf. Sci.* 416 (1998) 264
- [130] N.M.H. Janssen, *Non-Linear Behaviour of Nitric Oxide Reduction over Rhodium Surfaces*, Doktorarbeit Universität Leiden 1996
- [131] G. Vesper, F. Esch, R. Imbihl, *Catal. Lett.* 13 (1992) 371
- [132] F. Mertens, R. Imbihl, *J. Chem. Phys.* 105 (10) (1996) 4317
- [133] A.G. Makeev, N.M.H. Janssen, P.D. Cobden, M.M. Slinko, B.E. Nieuwenhuys, *J. Chem. Phys.* (3) (1997) 85
- [134] *Self-Organization in Activator-Inhibitor-Systems*, Ed. H. Engel, F.J. Niedernostheide, H.-G. Purwins, E. Schöll, Wissenschaft und Technik Verlag 1996, S.68-79, S.94-129 und Referenzen darin
- [135] A. Wold, R.J. Arnott, W.J. Croft, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 972

- [136] G.L. Kellogg, Surf. Sci. 171 (1986) 359
- [137] H. Schmalzried, Chemical Kinetiks of Solids, VCH Weinheim, 1995
- [138] J. Lauterbach, K. Asakura, H.H. Rotermund, Surf. Sci. 313 (1994) 52
- [139] H.H. Rotermund, J. Lauterbach, G. Haas, Appl. Phys. A 57 (1993) 52
- [140] J. Lauterbach, G. Haas, H.H. Rotermund, G. Ertl,  
Surf. Sci. 294 (1993) 116
- [141] A.L. Vishnevskii, V. I. Savchenko, React. Kinet. Catal. Lett. 38 (1989) 167
- [142] J. Lauterbach, Untersuchungen zur Musterbildung bei katalytischen Oxidationsreaktionen bei Platinoberflächen, Doktorarbeit FU Berlin 1994
- [143] A. von Oertzen, A. Mikhailov, H.H. Rotermund, G. Ertl,  
Surf. Sci. 350 (1996) 259
- [144] H. Schubert, U. Tegtmeier, R. Schlögl, Cat. Lett. 28 (1994) 383
- [145] C.G. Vayenas, The Electrochemical Society Interface, Winter 1996
- [146] H. Wohlgemuth, Über die Wechselwirkung von Sauerstoff mit einer Rhodium(110)-Oberfläche, Dissertation FU-Berlin, Köhler Verlag 1994
- [147] E. Schwarz, J.Lenz, H. Wohlgemuth, K. Christmann, Vacuum 41 (1990), 167
- [148] M. Bowker, Q. Guo, R. Joyner, Surf. Sci. 253 (1991) 33
- [149] G. Comelli, V.R. Dhanak, M. Kiskinova, N. Pangher, G. Paolucci, K.C. Prince, R. Rosei, Surf. Sci. 260 (1992) 7
- [150] P.W. Murray, F.M. Leibsle, Y. Li, Q. Guo, M. Bowker, G. Thornton, V. R. Dhanak, K.C. Prince, R. Rosei, Phys. Rev. Lett B 47 (1993) 12976
- [151] C. Comicioli, V.R. Dhanak, G. Comelli, C. Astaldi, K.C. Prince, R. Rosei, A. Atrei, E. Zanazzi, Chem. Phys. Lett. 214 (1993) 438
- [152] M. Gierer, H. Over, G. Ertl, H. Wohlgemuth, E. Schwarz, K. Christmann, Surf. Sci. 297 (1993) L73

- [153] V.R. Dhanak, K.C. Prince, R. Rosei, P.W. Murray, F. M. Leibsle, M. Bowker, G. Thornton, Phys. Rev. B 49 (1994) 5585
- [154] G. Comelli, V.R. Dhanak, M. Kiskinova, G. Paolucci, K.C. Prince, R. Rosei, Surf. Sci. 269/270 (1992) 360
- [155] V.R. Dhanak, G. Comelli, G. Cautero, G. Paolucci, K.C. Prince, M. Kiskinova, R. Rosei, Chem. Phys. Lett 188 (1992) 237
- [156] M. Ehasi, K. Christmann, Surf. Sci. 194 (1988) 172
- [157] W. Nichtl-Pecher, J. Gossmann, W. Stammer, G. Besold, L. Hammer, K. Heinz, K. Müller, Surf. Sci. 249 (1991) 61
- [158] P.W. Murray, G. Thornton, M. Bowker, V.R. Dhanak, A. Baraldi, R. Rosei, M. Kiskinova, Phys. Rev. Lett 71 (1993) 4369
- [159] M. Gierer, F. Mertens, H. Over, G. Ertl, R. Imbihl, Surf. Sci. 339 (1995) L903
- [160] S. Lizzit, G. Comelli, Ph. Hofmann, G. Paolucci, M. Kiskinova, R. Rosei, Surf. Sci. 276 (1992) 144
- [161] G. Comelli, S. Lizzit, Ph. Hofmann, G. Paolucci, M. Kiskinova, R. Rosei, Surf. Sci. 277 (1992) 31
- [162] M. Kiskinova, S. Lizzit, G. Comelli, G. Paolucci, R. Rosei, Appl. Surf. Sci. 64 (1993) 185
- [163] P.W. Murray, F.M. Leibsle, G. Thornton, M. Bowker, V.R. Dhanak, A. Baraldi, M. Kiskinova, R. Rosei, Surf. Sci. 304 (1994) 48
- [164] F. Mertens, R. Imbihl, Surf. Sci. 347 (1996) 355
- [165] S. Nettessheim, Musterbildung in der katalytischen Oxidation von CO auf Platin (110), Dissertation FU Berlin 1993
- [166] P. Foerster, S.C. Müller, B. Hess, Science 241 (1988) 685
- [167] E.G. Seebauer, A.C.F. Kong, L.D. Schmidt, J. Chem. Phys. 88 (1988) 6597
- [168] G. Hoogers, B. Lesiak-Orlowska, D.A. King, Surf. Sci 327 (1995) 47

- [169] B. Rausenberger, W. Swiech, C.S. Rastomjee, M. Mundschau, W. Engel, E. Zeitler, A.M. Bradshaw, Chem. Phys. Lett. 215 (1,2,3) (1993) 109
- [170] B. Rausenberger, W. Swiech, W. Engel, A.M. Bradshaw, E. Zeitler, Surf. Sci. 287/288 (1993) 235
- [171] W. Swiech, C.S. Rastomjee, R. Imbihl, J.W. Evans, B. Rausenberger, W. Engel, A.K. Schmidt, A. M. Bradshaw, E. Zeitler, Surf. Sci. 307-309 (1994) 138
- [172] K.C. Rose, W. Engel, F. Meißer, A.J. Patchett, A.M. Bradshaw, R. Imbihl, Surf. Rev. Lett. 5 (6) (1998) 1233
- [173] F. Esch, S. Günther, E. Schütz, A. Schaak, I.G. Kevrekidis, M. Kiskinova, R. Imbihl, Catal. Lett. 52 (1998) 85
- [174] F. Esch, S. Günther, E. Schütz, A. Schaak, I.G. Kevrekidis, M. Kiskinova, R. Imbihl, Surf. Sci. angenommen
- [175] E. Schütz, F. Esch, S. Günther, A. Schaak, M. Marsi, M. Kiskinova, R. Imbihl, Catal. Lett. eingereicht
- [176] A. Baraldi, V.R. Dhanak, G. Comelli, K.C. Prince, R. Rosei, Surf. Sci. 293 (1993) 246



# Publikationsliste

Während dieser Arbeit sind folgende Publikationen entstanden.

- N.M.H. Janssen, A. Schaak, B.E. Nieuwenhuys, R. Imbihl  
Unusual behavior of chemical Waves in the NO + H<sub>2</sub> reaction on Rh(111):  
long-range diffusion and formation of patches with reduced workfunction,  
Surf. Sci. 364 (1996) L555
- E. Schütz, C. Rezny, N. Hartmann, A. Schaak, I. G. Kevrekidis, R. Imbihl  
Controlling pattern formation in catalytic Reactions: The NO + H<sub>2</sub> reaction  
on microstructured surfaces Self-Organization in Activator-Inhibitor Systems:  
Semiconductors, Gas-Discharge and Chemical Active Media  
Editors H. Engel a. o., Wissenschaft und Technik Verlag, Berlin 1996
- A. Schaak, R. Imbihl  
Existence diagram for chemical wave patterns in the NO + H<sub>2</sub> reaction on  
Rh(110)  
J. Chem. Phys. 107 12 (1997) 4741
- S. Shaikhutdinov, A. Schaak, R. Imbihl  
Formation of low work function patches in the NO+H<sub>2</sub> reaction on a roughened  
Rh(110) surface  
Surf. Sci. 391 (1997) L1172
- J. Poppe, A. Schaak, J. Janek, R. Imbihl  
Electrochemically induced Surface Changes on Microstructured Pt Films on a  
solid YSZ Elektrolyte  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 102. 8 (1998) 1019
- A. Schaak, R. Imbihl  
Triangular-shaped reaction fronts in a catalytic surface reaction  
Chem. Phys. Lett. 283 (1998) 386

- F. Esch, S. Günther, E. Schütz, A. Schaak, M. Marsi, M. Kiskinova, I.G. Kevrekidis, R. Imbihl  
Chemically resolved dynamical imaging of catalytic reactions on composite surfaces  
Cat. Lett. 52 (1998) 85
- A. Schaak, S. Shaikhutdinov, R. Imbihl  
H/D-isotope effects in chemical wave propagation on surfaces: the  $O_2 + H_2$  and  $NO + H_2$  reactions on Rh(110) and Rh(111)  
Surf. Sci 421 (1999) 191
- A. Schaak, S. Günther, F. Esch, E. Schütz, M. Hinz, M. Marsi, M. Kiskinova, R. Imbihl  
Elementally resolved imaging of dynamic surface processes: chemical waves in the system Rh(110)/NO +  $H_2$   
Phys. Rev. Lett. 83 (9) (1999) 1882
- A. Schaak, B.E. Nieuwenhuys, R. Imbihl  
Anisotropic chemical waves on a stepped surface: The  $NO + H_2$  and  $O_2 + H_2$  reactions on Rh(533)  
Surf. Sci. 441 (1999) 33
- J. Poppe, S. Völkening, A. Schaak, E. Schütz, J. Janek, R. Imbihl  
Electrochemical promotion of catalytic CO-Oxidation on Pt/YSZ catalysts under low pressure conditions  
PCCP angenommen
- E. Schütz, F. Esch, S. Günther, A. Schaak, M. Marsi, M. Kiskinova, R. Imbihl  
Bimetallic catalysts as dissipative structures: stationary concentration patterns in the  $O_2 + H_2$  reaction on a composite Rh(110)/Pt surface  
Cat. Lett. eingereicht





# Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. R. Imbihl für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe sowie für das stetige Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Für die gute Zusammenarbeit in den letzten Jahren in Hannover bedanke ich mich bei der Arbeitsgruppe in Hannover namentlich Eckart Schütz, Nils Hartmann, Yuri Suchorski, Hubertus Marbach, Axel Scheibe, Bjoern Luerssen, Carsten Rezny, Shamil Shaikhutdinov und Monika Hinz.

Daß die Messungen am Synchrotron Elettra so erfolgreich verlaufen sind, liegt in der guten Zusammenarbeit mit der Esca-Microscopy Gruppe um Dr. Maya Kiskinova und der LEEM Gruppe um Prof. Dr. E. Bauer begründet. Für die vielen zusammen verbrachten Meßzeiten und fruchtbaren Diskussionen bedanke ich mich aber besonders bei Sebastian Günther, Friedrich Esch und Thomas Schmidt.

Dr. Ben Nieuwenhuys und Nicole Janssen danke ich für die gute Zusammenarbeit auf dem Gebiet der (111)-orientierten Rhodiumoberflächen.

Zum Schluß möchte ich mich noch bei meinen Eltern bedanken, die meine Promotion immer unterstützt haben.

