

Lokale Kontrolle der Musterbildung bei der CO-Oxidation auf einer Pt(110)-Oberfläche

von
Janpeter Wolff

im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

Berlin 2002

Erster Gutachter: Prof. Dr. G. Ertl
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. K. Christmann
Datum der Disputation: 20. Dezember 2002

Abstract

This thesis investigates the effects localized spatiotemporal perturbations have on a simple reaction diffusion system, the CO oxidation on Pt(110). This reaction exhibits well-understood spatiotemporal patterns and is therefore well suited as a model system. The localized spatiotemporal perturbations are realized using a focused laser beam and two computer-controlled galvanic mirrors. It is shown that this setup allows precise "writing" of spatiotemporal temperature fields onto the surface of the Pt(110) single crystal.

Starting with simple perturbations – the stationary laser spot – this work analyzes the effects of progressively more complex spatiotemporal temperature fields. Already the stationary laser spot – one point in time and space – is found to show a considerable variety of phenomena: In the excitable regime CO waves are decelerated or deleted, while oxygen waves are accelerated or even created. For the creation of oxygen waves thresholds with respect to laser power and heating duration are determined. In the oscillatory regime target patterns with outwardly (both extended and localized) and inwardly propagating waves are observed and compared to simulations¹.

In a second step combinations of two subcritical heating events are investigated in the excitable regime. The locally increased CO desorption at the site(s) of the perturbations is the key to understanding the observed temporal, spatial or spatiotemporal cooperation.

These findings are extended to laser spot movements along a line, both with supercritical laser power – the stationary laser spot causes the emission of oxygen waves – and with subcritical laser powers. Depending on its speed the supercritical laser either produces Mach-cone like waves, produces waves only on parts of its path or doesn't seem to affect the medium. The subcritical laser is used to "drag" a preexisting wave. For higher speeds the laser spot loses the wave. This loss is analyzed in detail by simulations².

Further increasing the complexity of the perturbations the effect of locally periodic temperature field inhomogeneities on the homogeneously oscillating medium is investigated by moving the focused laser beam around a circle on the sample. Contrary to observations made earlier when forcing a system globally, no entrainment could be found. The observations are explained by extending the results found for the stationary laser spot.

Increasing the complexity even more, some examples for feedback experiments with spatiotemporally resolved detection and actuation are studied. Here, small changes in the feedback algorithm lead to significant changes in

¹M. Stich, Berlin.

²X. Li, Princeton and A. G. Papathanasiou, Berlin.

the combined system consisting of the reaction and the computer, e.g. the emergence of stable states.

This work also takes a look at the potential applicability of the newly acquired knowledge: The guiding of CO waves along a predetermined path thus "delivering" a chemical species to a certain location is demonstrated. Also, strategies for spatiotemporally variable operation of the reaction with the aim to increase CO₂ production are explored. This goal is reached, however, only in a low CO₂ production regime.

Kurzfassung

Diese Doktorarbeit untersucht die Auswirkungen lokalisierter raumzeitlicher Störungen auf ein einfaches Reaktions-Diffusions-System, die CO Oxidation auf Pt(110). Diese Reaktion zeigt gut verstandene raumzeitliche Muster und ist daher als Modellsystem bestens geeignet. Die lokalisierten raumzeitlichen Störungen werden mit Hilfe eines fokussierten Laserstrahls und zweier computerkontrollierter galvanischer Spiegel erzeugt. Es wird gezeigt, daß diese Vorgehensweise präzises „Schreiben“ raumzeitlicher Temperaturfelder auf der Oberfläche des Pt(110)-Einkristalls erlaubt.

Beginnend mit einfachen Störungen – einem stationären Laserspot – analysiert diese Arbeit die Auswirkungen von zunehmend komplexeren raumzeitlichen Temperaturfeldern. Bereits der stationäre Laserspot – ein Punkt in Zeit und Raum – zeigt eine beachtliche Anzahl von Phänomenen: Im anregbaren Bereich werden CO-Wellen gebremst oder gelöscht, während Sauerstoffwellen beschleunigt oder sogar erzeugt werden. Für die Erzeugung von Sauerstoffwellen werden Grenzwerte bezüglich der Laserleistung und der Heizdauer bestimmt. Im oszillatorischen Bereich werden Zielscheibenmuster mit nach außen (sowohl ausgedehnte als auch lokalisierte) und nach innen propagierenden Wellen beobachtet und mit Simulationen¹ verglichen.

In einem zweiten Schritt werden Kombinationen zweier unterkritischer Heizereignisse im anregbaren Bereich untersucht. Die lokal erhöhte CO-Desorption an den Stellen der Störung ist der Schlüssel zum Verständnis der beobachteten zeitlichen, räumlichen oder raumzeitlichen Kooperation.

Diese Ergebnisse werden auf die Bewegungen des Laserspots entlang einer Linie sowohl mit überkritischer Laserleistung – der stationäre Laserspot erzeugt Sauerstoffwellen – als auch mit unterkritischer Laserleistung erweitert. Abhängig von seiner Geschwindigkeit kriecht der superkritische Laser entweder machkegelähnliche Wellen, Wellen auf Teilstücken seines Pfades oder hat anscheinend keinen Effekt auf das Medium. Der unterkritische Laser wird benutzt, um eine bereits existierende Welle zu ziehen („Dragging“). Bei größeren Geschwindigkeiten verliert der Laserspot die Welle. Das Ablösen der Welle vom Laserspot wird detailliert anhand von Simulationen² analysiert.

Die Komplexität der Störungen wird weiter erhöht, indem die Auswirkungen lokal periodischer Temperaturfeldinhomogenitäten auf das homogen oszillierende Medium anhand eines auf einer Kreisbahn bewegten fokussierten Lasers untersucht werden. Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen, bei denen das System global angetrieben wurde, konnte kein Frequenzeinfang

¹M. Stich, Berlin

²X. Li, Princeton und A. G. Papathanasiou, Berlin

gefunden werden. Die Beobachtungen werden durch die Erweiterung der Ergebnisse, die für den stationären Laserspot erhalten wurden, erklärt.

Eine weitere Erhöhung der Komplexität wird bei der Untersuchung einiger Beispiele von Rückkopplungsexperimenten mit raumzeitlich aufgelöster Detektion und Aktion erreicht. Hier führen kleine Änderungen des Rückkopplungsalgorithmus zu signifikanten Änderungen im kombinierten System aus Reaktion und Computer, z.B. zum Auftauchen stabiler Zustände.

Diese Arbeit richtet ihren Blick auch auf die potentielle Anwendbarkeit der neu gewonnenen Erkenntnisse: Das Führen von CO-Wellen entlang eines vorbestimmten Pfades und somit das „Bereitstellen“ einer chemischen Spezies an einem bestimmten Ort wird demonstriert. Außerdem werden verschiedene Strategien zur raumzeitlich variablen Operation der Reaktion mit der Zielsetzung, die CO₂-Produktion zu erhöhen, untersucht. Dieses Ziel wird erreicht, allerdings nur in einem Bereich, in dem die natürliche CO₂-Produktion gering ist.

Eigene Veröffentlichungen

„Reflection anisotropy microscopy: improved set-up and applications to CO oxidation on platinum”

J. Dicke, P. Erichsen, J. Wolff und H. H. Rotermund, *Surface Science* **462** (2000) 90.

„Spatiotemporal Addressing of Surface Activity”

J. Wolff, A. G. Papathanasiou, I. G. Kevrekidis, H. H. Rotermund und G. Ertl, *Science* **294** (2001) 134.

„On the gentle dragging of reaction waves”

J. Wolff, A. G. Papathanasiou, H. H. Rotermund und G. Ertl, *Physical Review Letters* (2002) accepted.

„Local manipulation of catalytic surface reactivity”

J. Wolff, A. G. Papathanasiou, H. H. Rotermund, G. Ertl, X. Li und I. G. Kevrekidis, *Journal of Catalysis* (2002) accepted.

„Wave initiation through spatiotemporally controllable perturbations”

J. Wolff, A. G. Papathanasiou, H. H. Rotermund, G. Ertl, M. A. Katsoulakis, X. Li und I. G. Kevrekidis, *Physical Review Letters* (2002) submitted.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Grundlagen der nichtlinearen Dynamik	5
2.1.1	Nullklinen-Diagramme	6
2.1.2	Monostabile Systeme	7
2.1.3	Bistabile Systeme	7
2.1.4	Anregbare Systeme	8
2.1.5	Oszillatorische Systeme	8
2.2	Grundlagen des untersuchten RD-Systems	9
2.2.1	Pt(110)	10
2.2.2	CO auf Pt(110)	10
2.2.3	Sauerstoff auf Pt(110)	13
2.2.4	Die CO-Oxidation auf Pt(110)	13
3	Das Experiment	19
3.1	Das Vakuumsystem	19
3.2	Ellipsomicroscopy for Surface Imaging (EMSI)	21
3.2.1	Ellipsometrie	22
3.2.2	Das EMSI – abbildende Ellipsometrie	25
3.3	Der Laser	27
4	Die Erwärmung der Oberfläche	29
4.1	Größe des Fokus	29
4.2	Messungen mit der IR-Kamera	29
4.2.1	Kurzzeitbereich	30
4.2.2	Langzeitbereich	31
4.2.3	Größe des erwärmten Bereichs	34
4.3	Simulationen	36
4.3.1	Die Erwärmung	36
4.3.2	Die Abkühlung	38

4.4	Zusammenfassung	40
5	Die stationäre Temperaturinhomogenität	41
5.1	Der stationäre Laserspot im Anregbaren	41
5.2	Erzeugung von Fronten	46
5.3	Schrittmacher	47
6	Kooperativität	57
6.1	Zwei Punkte in der Zeit, einer im Raum	57
6.2	Zwei Punkte im Raum, einer in der Zeit	63
6.3	Zwei Punkte in Raum und Zeit	65
6.4	Zwei Punkte im Raum, viele in der Zeit	71
6.5	Bewegung des Lasers entlang einer Linie	72
7	Dragging	79
8	Period. Störungen & „Lupen“-Effekt	89
8.1	Lokales Forcing	89
8.1.1	Der periodisch angetriebene Oszillator	90
8.1.2	Das Experiment	90
8.1.3	Ergebnisse der Messungen	91
8.2	Der „Lupen“-Effekt	100
9	Feedback-Messungen	105
9.1	Feedback I	105
9.2	Feedback II	107
10	Steuerung der Musterbildung	115
10.1	Das Führen und Auslöschen von Wellen	115
10.2	Verbesserung der Reaktionsrate	117
11	Zusammenfassung	125
	Literaturverzeichnis	131

Ich danke ...

... Herrn Prof. Ertl für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Abteilung anzufertigen, und die hervorragenden Arbeitsbedingungen.

... Butt Rotermund für die Betreuung meiner Arbeit, für die Einführung in die Oberflächenphysik, für viele fruchtbare Diskussionen, das Korrekturlesen meiner Arbeit, die einmalige Atmosphäre in der Arbeitsgruppe und – nicht zuletzt – für die Anstiftung zum Marathonlaufen.

... Yannis Kevrekdis für viele Ideen, jede Menge Diskussionen und die Möglichkeit, Princeton kennenzulernen.

... Xiujian Li, „Susie“, Thanasis Papathanasiou und Michael Stich für das Simulieren.

... Patrik Erichsen und Jan Dicke – jetzt Heumann – für die Einführung in die Anlage und die gemeinsame Zeit im Labor und Büro.

... Dieter Bauer für die technische Unterstützung und seine kuriosen „Ausflüge in die Welt der Perpetua Mobilia“.

... Michael Pollmann, Carsten Beta, Thanasis Papathanasiou, Christian Punkt sowie den Vertretern der Theorie, Matthias Bertram und Michael Stich, für die gemeinsame Zeit am Fritz, die unterschiedlichsten Diskussionen, einige feine Bowling-Abende, die eine oder andere nächtliche Pizza und jede Menge Cappuccino und „Freddos“, die ich so bald nicht vergessen aber ganz sicher vermissen werde.

... Thanasis Papathanasiou nochmal im besonderen für seine Beharrlichkeit.

... meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung und Aufmunterung, wenn mal wieder etwas nicht so funktionierte wie erwartet.

Lebenslauf

Name: Janpeter Wolff
Geburtstag: 1. März 1971
Geburtsort: Oldenburg (Oldbg)

Schulbildung

08/1977–07/1981 Grundschole Bürgeresch (Oldenburg)
08/1981–07/1983 Orientierungsstufe auf dem Ehnern (Oldenburg)
08/1983–07/1988 Altes Gymnasium Oldenburg
09/1988–06/1989 Unity Christian High School in Hudsonville (Michigan, USA)
08/1989–07/1991 Altes Gymnasium Oldenburg
1991 Abitur

Zivildienst

09/1991–11/1992 Zivildienst bei der Johanniter Unfallhilfe e.V. in Ahlhorn

Hochschulbildung

10/1992 Beginn des Studiums der Physik an der Universität Bayreuth
02/1994 Aufnahme in die Studienstiftung des deutschen Volkes
07/1994 Vordiplom im Fach Physik
09/1995–06/1996 Studium an der Universidad Complutense in Madrid, Spanien
10/1996–09/1998 Studium an der Universität Bayreuth
09/1998 Diplom im Fach Physik
03/1999 - heute Dissertation am Fritz-Haber-Institut
der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin