

Ein Konzept zur Schließung von Druck- und Strukturlücke in der heterogenen Katalyse

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht - Karls - Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Ralf Kissel-Osterrieder

aus Landshut

Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. Jürgen Warnatz

Prof. Dr. Jürgen Wolfrum

Tag der mündlichen Prüfung: 26.05.2000

Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen

Ruprecht - Karls - Universität Heidelberg

2000

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Physiker Ralf Kissel-Osterrieder
aus Landshut

Tag der mündlichen Prüfung: 26.05.2000

T h e m a

Ein Konzept zur Schließung von Druck- und Strukturlücke in der heterogenen Katalyse

Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. Jürgen Warnatz
Prof. Dr. Jürgen Wolfrum

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Modellierung der Gasphase	4
2.1.1	Bilanzgleichungen in der Gasphase	4
2.1.2	Transportprozesse	5
2.1.3	Thermodynamische Größen	7
2.1.4	Reaktionskinetik	8
2.2	Kopplung von Gasphase und Oberfläche	9
2.2.1	Bilanzgleichungen an der Phasengrenze	9
2.3	Modellierung der Oberfläche	10
2.3.1	Gittergasmodell	10
2.3.2	Reaktionsmechanismen an Oberflächen	11
2.3.3	Mastergleichung	13
2.3.4	„Mean-Field“-Näherung	13
3	Methoden	16
3.1	Numerische Simulation des MF-Modells	16
3.1.1	Staupunktströmung	16
3.2	Monte-Carlo Methode	20
3.2.1	DMC-Algorithmus	20
3.2.2	Erzeugung von Zufallszahlen	22
3.2.3	Optimierung des DMC-Algorithmus	22
3.2.4	Kopplung von DMC- und Strömungscode	27
4	MF- versus MC-Modell	28
4.1	Einfluss der Oberflächendiffusion	28
4.2	Einfluss von Wechselwirkungen	30
5	Einkristalloberflächen	37
5.1	Pt(111)	37
5.2	Pt(100) und Pt(110)	40
5.2.1	MC-Simulationen	42
5.2.2	MF-Simulationen	47
6	Strukturierte Oberflächen	51
6.1	Pt-Folie	51
6.1.1	CO-Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht	51
6.1.2	CO-Oxidation	53
6.2	Bimetall	57
6.3	Trägerkatalysatoren	60
6.3.1	MC-Simulationen	61
6.3.2	MF-Simulationen	63

7 Zusammenfassung und Ausblick	66
A Reaktionsmechanismen	68
A.1 Gasphase	68
A.2 Oberfläche	68
A.2.1 Pt(111)	68
A.2.2 Pt(111) mit Defekten	69
A.2.3 Pt(100), (MC)	69
A.2.4 Pt(100), (MF)	70
A.2.5 Pt-Folie	70
Literatur	71

1 Einleitung

Katalytische Reaktionen sind bei ca. 90% aller Produktionsprozesse industrieller Chemikalien, Brennstoffe und Pharmazeutika maßgeblich beteiligt. Im Umweltschutz sind Katalysatoren Schlüsselkomponenten bei der Reduktion von Giftstoffen, wie sie z. B. in Verbrennungsvorgängen entstehen. Die herausragende Bedeutung der Katalysatoren ist eine Folge ihrer Eigenschaften, Reaktionen zu beschleunigen und Produktelektivitäten zu verändern.

Liegt der Katalysator in der gleichen Phase vor wie die Reaktanten und Produkte, so spricht man von homogener Katalyse. Werden Feststoffe als Katalysatoren eingesetzt, an welche die Ausgangsstoffe aus einer Gas- oder Flüssigphase herangeführt werden, handelt es sich um heterogene Katalyse. Für den technischen Einsatz werden meist heterogene Feststoffkatalysatoren eingesetzt, da sie sich leicht vom fluiden Medium abtrennen lassen, die Reaktoren weniger korrodieren und bei höheren Temperaturen gearbeitet werden kann.

Das Prinzip der heterogenen Katalyse ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Hier ist die potentielle Energie in Abhängigkeit der Reaktionskoordinate einer Reaktion aufgetragen. Mit Katalysator ist die zur Synthese der Produkte aufzuwendende Energie E_{het} gegenüber der Aktivierungsenergie der entsprechenden Reaktion ohne Katalysator in der Gasphase E_{hom} reduziert. Die heterogene Reaktion verläuft über mehrere Zwischenzustände, bei denen die Reaktanten zunächst auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren, über einen aktivierten Zwischenzustand in adsorbierte Produkte umgewandelt werden, welche schließlich in die Gasphase desorbieren.

Zusätzlich zu den oben erwähnten Prozessen auf der Katalysatoroberfläche wird die heterogene Katalyse von Gasphasenprozessen beeinflusst. Bevor die Edukte auf dem Katalysator adsorbieren können, werden sie durch Konvektion und Diffusion an die Oberfläche transportiert. Befindet sich der Katalysator auf einem porösem Träger, so ist Porendiffusion ein weiterer zu berücksichtigender Prozess.

Oft sind katalytische Prozesse industriell nach der Versuch-und-Irrtum-Methode entwickelt worden. Ein Beispiel hierfür sind die Studien von Mittasch, welcher anfang des 20. Jahrhunderts in der BASF innerhalb von 2 Jahren etwa 6500 Experimente mit 2500 verschiedenen Katalysatoren durchführte, um herauszufinden, welcher am geeignetsten für die Ammoniaksynthese ist. Aus Gründen der Effizienz wird eine stärker verständnisorientierte Entwicklung mit geringerem Aufwand und geringeren Kosten angestrebt.

Seit Mittasch gab es bei der Katalysatorforschung einen enormen Erkenntnisgewinn. Gesichertes Wissen über elementare Reaktionsschritte auf Katalysatoroberflächen wurde aber erst im Zuge der Entwicklung oberflächensensitiver spektroskopischer Methoden in den 70er Jahren ermöglicht [18]. Die meisten Erkenntnisse beruhen dabei auf Untersuchungen, welche unter Ultrahochvakuum (UHV, $10^{-12} - 10^{-7}$ mbar) und an wohldefinierten Schnitten durch Einkristalle durchgeführt werden (Bereich der Oberflächenphysik, siehe Abb. 1.2). Im technischen Bereich finden katalytische Prozesse für gewöhnlich bei atmosphärischem oder höherem Druck an strukturell sehr komplexen Trägerkatalysatoren statt (siehe Abb. 1.2). Diese Lücken zwischen Methoden bzw. Objekten der Grundlagenforschung und den Erfordernissen technischer Anwendungen werden als Druck- und Materiallücke bzw. Strukturlücke („pressure gap“ und „materials gap“ bzw. „structure gap“) bezeichnet. Da nicht ohne Weiteres vorausgesetzt werden kann, dass die Erkenntnisse aus dem Bereich der Oberflächenphysik auf die technische Katalyse übertragbar sind, ist es die Zielsetzung moderner katalytischer Modellexperimente wie auch dieser Arbeit, einen Beitrag zur Schließung dieser Lücken zu leisten. Hierbei kommt es besonders

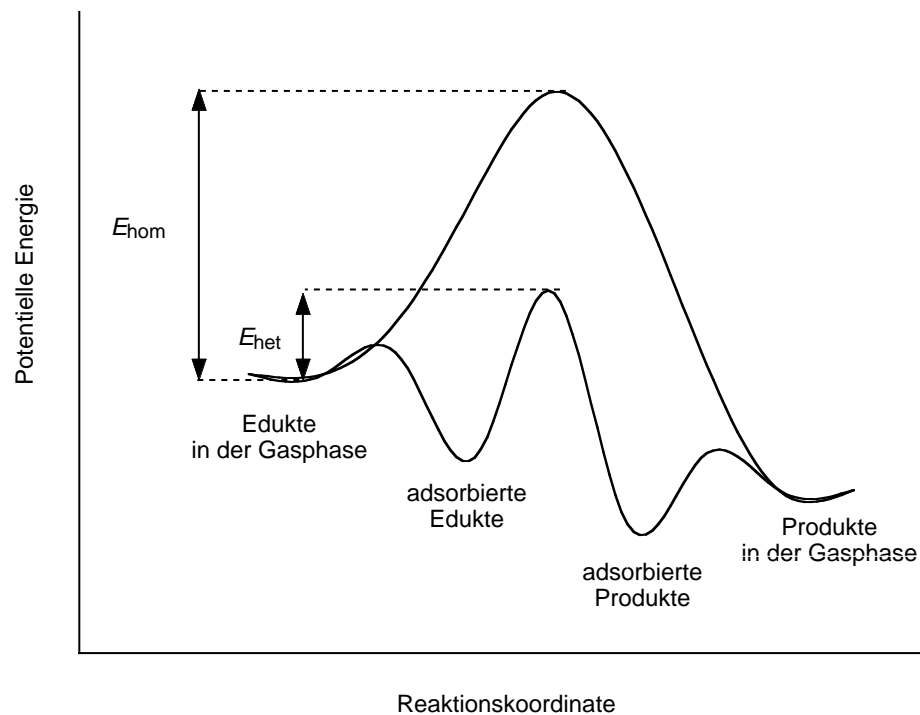


Abbildung 1.1: Potentielle Energie einer fortlaufenden Reaktion zur Illustration der Wirkungsweise eines heterogenen Katalysators (nach [2]).

stark auf das Zusammenspiel zwischen Computermodell und Experiment an.

Experimentell werden dabei hohe Ansprüche an die Entwicklung zeit- und orts aufgelöster spektroskopischer Verfahren im Bereich der Oberflächenanalytik gestellt, die auf polykristallinem Material unter atmosphärischen Bedingungen einsetzbar sind. Eines der wichtigsten Verfahren ist das der Summenfrequenzerzeugung (SFG) [12], eine nicht-lineare optische Methode. Durch den Einsatz dieser Techniken und entsprechender Computermodelle ist es möglich, elementare Reaktionsschritte auch unter technisch relevanten Bedingungen qualitativ und auch quantitativ aufzuklären.

Die Anforderungen an eine Modellierung, die Lücken der heterogenen Katalyse zu schließen, ergeben sich unmittelbar aus den Bedingungen, unter denen die technische Katalyse stattfindet. Es sollten alle Prozesse erfasst werden, welche bei hohem Druck relevant sind, wozu eine detailliertes Modell der Gasphase erforderlich ist. Ebenso ist es notwendig, ein detailliertes Modell von der Oberfläche zu entwerfen, um deren strukturelle Komplexität richtig wiedergeben zu können. Hierzu werden in dieser Arbeit Implementierungen geeigneter Methoden entwickelt, insbesondere das Verfahren der dynamischen Monte-Carlo-Simulationen (DMC), welches in Abschnitt 3.2 beschrieben wird.

In dieser Arbeit wird die Oxidation von Kohlenmonoxid auf Platinoberflächen untersucht. Dieses System zeichnet sich durch eine Fülle an unterschiedlichen Phänomenen aus, ist aufgrund seiner Einfachheit als ein Modellsystem der heterogenen Katalyse zu betrachten und durch die Oberflächenphysik bereits sehr gut untersucht. Dies alles trägt dazu bei, dass sich das System hervorragend eignet, um in unerforschtere Bereiche vorzudringen.

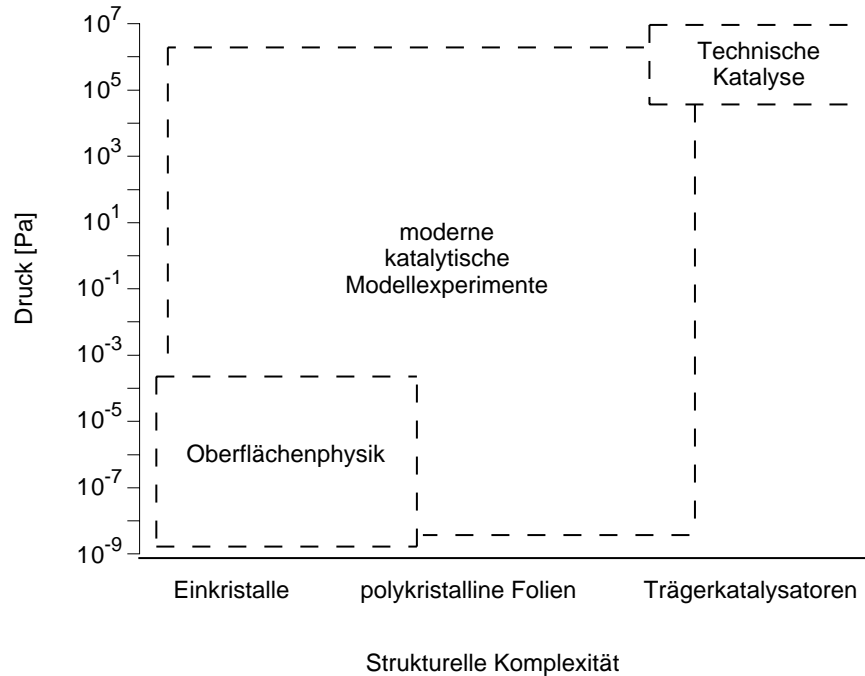


Abbildung 1.2: Druck und Materialbereiche heterogener Prozesse (nach [3]).

Nach den Theorie- und Methodenkapiteln 2 und 3 wird in Kapitel 4 ein eingehender Vergleich zwischen „Mean-Field“- (MF) und DMC-Methode vorgenommen. In den weiteren Kapiteln erfolgt eine Bewegung durch das Diagramm 1.2 von dem Bereich der Oberflächenphysik aus in die Richtungen hoher Druck und hohe strukturelle Komplexität. Kapitel 5 beschäftigt sich mit dem Verhalten verschiedener niederindizierter Einkristalloberflächen. Hier können die entwickelten Methoden im Vergleich der Ergebnisse mit umfangreichen experimentellen Daten getestet werden. Darüberhinaus wird die Rolle von Oberflächendefekten in diesem Kapitel untersucht. Ausgehend von den für UHV-Bedingungen entwickelten Modellen werden schließlich Extrapolationen über die Drucklücke vorgenommen.

In Kapitel 6 werden strukturell komplexere Oberflächen untersucht. Abschnitt 6.1 beschäftigt sich mit einer Pt-Folie unter – bezüglich der Abgaskatalyse eines Verbrennungsmotors – realitätsnahen Bedingungen. Eine bimetallische Oberfläche ist das Thema von Abschnitt 6.2. In Abschnitt 6.3 werden Nanopartikel auf Trägern untersucht. Die in diesem Kapitel behandelten Fragestellungen betreffen die Charakterisierung der Oberflächen, die Analyse elementarer Reaktionsschritte auf den verschiedenen Strukturelementen und Komponenten der Oberflächen sowie die Konsequenzen aus der Oberflächenstruktur auf das katalytische Verhalten der Systeme. Insbesondere widmet sich dieses Kapitel auch der Frage, inwieweit Erkenntnisse aus dem Bereich der Oberflächenphysik auf die technische Katalyse übertragen werden kann.

2 Grundlagen

2.1 Modellierung der Gasphase

2.1.1 Bilanzgleichungen in der Gasphase

Eine reaktive Strömung ist durch die Angabe von Druck $p(\vec{r}, t)$, Dichte $\rho(\vec{r}, t)$, Temperatur $T(\vec{r}, t)$, Geschwindigkeit $\vec{v}(\vec{r}, t)$ und des Massenbruches $Y_i(\vec{r}, t)$ jeder einzelnen Spezies vollständig charakterisiert [1]. Die zeitliche Entwicklung dieser Variablen wird durch Bilanzgleichungen extensiver Grössen erfasst. Je nachdem, welche physikalischen Prozesse die betrachtete extensive Grösse ändern können, treten in den Bilanzgleichungen Konvektions-, Diffusions- und Quellterme auf.

Kontinuitätsgleichung Da die Gesamtmasse eine Erhaltungsgröße ist, existiert kein Quellterm in deren Bilanzgleichung. Die Massenstromdichte $\vec{\Phi}_m = \rho\vec{v}$ ist das Produkt aus Massendichte ρ und lokaler Strömungsgeschwindigkeit \vec{v} . Damit ergibt sich

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\vec{v}) = 0. \quad (2.1)$$

Bilanzgleichung der Teilchenmassen Die Teilchenmassendichte der Spezies i ist $\rho_i = \rho Y_i$ mit Y_i als Massenbruch der Spezies i . Der Massenfluss $\vec{\Phi}_{m_i} = \rho Y_i(\vec{v} + \vec{V}_i)$ der Spezies i beinhaltet den Massentransport durch die mittlere Strömungsgeschwindigkeit \vec{v} und die Diffusionsgeschwindigkeit \vec{V}_i . Man nennt $\vec{j}_i = \rho_i \vec{V}_i$ die Diffusionsstromdichte. Da sich die Teilchenmassen durch chemische Reaktionen ändern können, muss ein Quellterm $q_{m_i} = \dot{\omega}_i M_i$ berücksichtigt werden. Er ist das Produkt aus der molaren Bildungsgeschwindigkeit $\dot{\omega}_i$ und der molaren Masse M_i der Teilchensorte i . Die zeitliche Änderung der Speziesmassendichten ist somit

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_i \vec{v}) + \operatorname{div} \vec{j}_i = \dot{\omega}_i M_i. \quad (2.2)$$

Impulsbilanz Betrachtet man den Impuls $m\vec{v}$ mit der zugehörigen Dichte $\rho\vec{v}$, so kann man für jede seiner Komponenten eine Bilanzgleichung aufstellen. Die Flussvektoren der drei Impulskomponenten bilden zusammen eine tensorielle Größe. Ein Impulsfluss $\vec{\Phi}_{m\vec{v}}$ kann durch strömende Masse oder durch Druck- und Reibungskräfte verursacht werden [4],

$$\vec{\Phi}_{m\vec{v}} = \rho\vec{v} \otimes \vec{v} + \overline{\overline{p}}. \quad (2.3)$$

Dabei ist $\vec{v} \otimes \vec{v}$ das dyadische Produkt zweier Vektoren. Der Drucktensor $\overline{\overline{p}}$ lässt sich in zwei Anteile zerlegen, einen für den hydrostatischen Druck p und einen viskosen Anteil $\overline{\overline{\Pi}}$, der den Impulsfluss von einem Ort höherer zu einem Ort niedrigerer Geschwindigkeit aufgrund der Zähigkeit des Fluids beschreibt [4],

$$\overline{\overline{p}} = p\overline{\overline{E}} + \overline{\overline{\Pi}} \quad (2.4)$$

mit $\overline{\overline{E}}$ als Einheitstensor. Weiter ist ein durch die Gravitation verursachter Fernwirkungsterm $s_{m\vec{v}} = \rho\vec{g}$ zu berücksichtigen. Hierin ist \vec{g} die Erdbeschleunigung. Für den Impuls ergibt sich

insgesamt

$$\frac{\partial(\rho\vec{v})}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\vec{v} \otimes \vec{v}) + \operatorname{div}\bar{\vec{p}} = \rho\vec{g}. \quad (2.5)$$

Energiebilanz Die spezifische Gesamtenergie e setzt sich aus innerer, kinetischer und potentieller Energie zusammen. Die Energiedichte ist somit

$$\rho e = \rho u + \frac{1}{2}\rho|\vec{v}|^2 + \rho G. \quad (2.6)$$

Hierin ist u die spezifische innere Energie und G das Gravitationspotential. Die Energiestromdichte $\vec{\Phi}_e$ wird durch Konvektion $\rho e\vec{v}$, Druck und Reibungskräfte $\bar{\vec{p}}\vec{v}$ sowie die Wärmestromdichte \vec{j}_q bestimmt [5],

$$\vec{\Phi}_e = \rho e\vec{v} + \bar{\vec{p}}\vec{v} + \vec{j}_q. \quad (2.7)$$

Da die Energie eine Erhaltungsgröße ist, treten keine Produktionsterme auf. Die Gesamtenergie in einem Volumen kann sich jedoch durch Strahlung q_r ändern. Es folgt die Erhaltungsgleichung für die innere Energie

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho u\vec{v} + \vec{j}_q) + \bar{\vec{p}} : \operatorname{grad}\vec{v} = q_r, \quad (2.8)$$

wobei das Symbol „:“ für die doppelte Verjüngung zweier Tensoren steht. Mit der Beziehung $\rho h = \rho u + p$ kann Gleichung (2.8) in eine Gleichung für die spezifische Enthalpie h umgeformt werden,

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\vec{v}h + \vec{j}_q) + \bar{\vec{p}} : \operatorname{grad}\vec{v} - \operatorname{div}(\bar{\vec{p}}\vec{v}) = q_r. \quad (2.9)$$

Zustandsgleichung Als weitere Bestimmungsgleichung benötigt man eine Beziehung zwischen den Zustandsgrößen Druck p , Dichte ρ und Temperatur T . In guter Näherung ist das ideale Gasgesetz gültig,

$$p = \rho \frac{R}{\bar{M}} T. \quad (2.10)$$

Dabei ist R die universelle Gaskonstante und \bar{M} die mittlere molare Masse der Mischung

$$\bar{M} = \frac{1}{\sum_i \frac{Y_i}{M_i}}. \quad (2.11)$$

2.1.2 Transportprozesse

Zur Schließung der Bilanzgleichungen müssen die Größen \vec{j}_i , $\bar{\vec{\Pi}}$ und \vec{j}_q als Funktionen der abhängigen Variablen bestimmt werden. Hierzu dienen folgende empirische Gesetze: Ficksches Diffusionsgesetz, Newtonsches Schubspannungsgesetz und Fouriersches Wärmeleitungsgesetz. Die darin auftretenden Transportkoeffizienten werden mit Hilfe der kinetischen Gastheorie aus molekularen Daten abgeleitet [5].

Diffusion Diffusion erfolgt aufgrund von Gradienten physikalischer Größen (Konzentration, Temperatur, Druck, äußere Kräfte). Für die hier behandelten Systeme ist nur der Massentransport infolge von Konzentrationsgradienten (Ficksche Diffusion) und Temperaturgradienten (Thermodiffusion) von Bedeutung,

$$\vec{j}_i = \vec{j}_i^{\text{d}} + \vec{j}_i^{\text{T}}. \quad (2.12)$$

Aus der kinetischen Gastheorie folgt für Mehrkomponentenmischungen [5]

$$\vec{j}_i^{\text{d}} = \frac{\rho M_i}{M^2} \sum_{j \neq i} D_{ij}^{\text{P}} M_j \text{grad } X_j, \quad (2.13)$$

$$\vec{j}_i^{\text{T}} = -\frac{D_i^{\text{T}}}{T} \text{grad } T. \quad (2.14)$$

Hierin sind $X_j = \bar{M}/M_j Y_j$ der Molenbruch von Spezies j und D_i^{T} der Thermodiffusionskoeffizient von Spezies i . Die polynären Diffusionskoeffizienten D_{ij}^{P} können aus den binären Diffusionskoeffizienten \mathcal{D}_{ij} berechnet werden. Da dies jedoch numerisch aufwendig ist, wird eine Näherungsformel zur Berechnung von \vec{j}_i^{d} verwendet [1],

$$\vec{j}_i^{\text{d}} = \rho \frac{Y_i}{X_i} D_i^{\text{M}} \text{grad } X_i. \quad (2.15)$$

Die effektiven Diffusionskoeffizienten D_i^{M} von Spezies i in der Gasmischung berechnen sich aus

$$D_i^{\text{M}} = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j \neq i} X_j / \mathcal{D}_{ij}}. \quad (2.16)$$

Bei dieser Näherung muss man beachten, dass sich die Diffusionsströme nicht mehr notwendigerweise zu Null addieren. Dies wird durch einen Korrekturterm $\vec{j}_{\text{corr}} = -\sum_i \vec{j}_i$ kompensiert, der, mit den Massenbrüchen Y_i gewichtet, auf die Diffusionsstromdichten der einzelnen Spezies verteilt wird:

$$\vec{j}_{i,\text{corr}} = \vec{j}_i + Y_i \vec{j}_{\text{corr}}. \quad (2.17)$$

Viskosität Spaltet man von der Impulsstromdichte den konvektiven Teil ab, verbleibt der Drucktensor $\bar{\bar{p}}$. Die in einem realen Fluid auftretenden Reibungskräfte beinhaltet der viskose Anteil $\bar{\bar{\Pi}}$. Reibungskräfte treten nach dem Newtonschen Schubspannungsgesetz aufgrund von Geschwindigkeitsgradienten auf [4],

$$\bar{\bar{\Pi}} = -\mu \left[(\text{grad } \vec{v}) + (\text{grad } \vec{v})^{\text{T}} - \frac{2}{3} (\text{div } \vec{v}) \bar{\bar{E}} \right]. \quad (2.18)$$

Hierin ist $(\text{grad } \vec{v})^{\text{T}}$ die zu $(\text{grad } \vec{v})$ transponierte Matrix. Die mittlere dynamische Viskosität der Mischung μ wird durch die empirische Näherung [1]

$$\mu = \frac{1}{2} \left[\sum_i X_i \mu_i + \left(\sum_i \frac{X_i}{\mu_i} \right)^{-1} \right]. \quad (2.19)$$

berechnet.

Energietransport Energietransport kann die Folge eines Temperaturgradienten (Fouriersche Wärmeleitung) oder eines Konzentrationsgradienten (Dufour-Effekt) sein. Zudem kann die Energie, die an die Teilchen des Fluids gekoppelt ist, durch Massentransport getragen werden. Vernachlässigt man den Dufour-Effekt, ergibt sich die Wärmestromdichte zu

$$\vec{j}_q = -\lambda \operatorname{grad} T + \sum_i h_i \vec{j}_i. \quad (2.20)$$

Die Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemisches λ wird aus den Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten λ_i der einzelnen Spezies mittels der empirischen Formel [1]

$$\lambda = \frac{1}{2} \left[\sum_i X_i \lambda_i + \left(\sum_i \frac{X_i}{\lambda_i} \right)^{-1} \right] \quad (2.21)$$

berechnet.

2.1.3 Thermodynamische Größen

Die spezifische Enthalpie h und die spezifische Entropie s einer Gasmischung sind durch

$$h = \sum_i h_i Y_i \quad \text{und} \quad s = \sum_i s_i Y_i \quad (2.22)$$

gegeben. Die Änderung der thermodynamischen Größen für die Spezies i wird durch totale Differentiale wiedergegeben,

$$dh_i = \left(\frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h_i}{\partial p} \right)_T dp, \quad (2.23)$$

$$ds_i = \left(\frac{\partial s_i}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s_i}{\partial p} \right)_T dp. \quad (2.24)$$

Für ideale Gase ist die spezifische Enthalpie unabhängig vom Druck, und es gilt

$$\left(\frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_p = c_{p,i}, \quad \left(\frac{\partial h_i}{\partial p} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial s_i}{\partial T} \right)_p = \frac{c_{p,i}}{T}, \quad \left(\frac{\partial s_i}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho_i T}. \quad (2.25)$$

Sind die Werte der spezifischen Enthalpie und Entropie bei den Standardbedingungen ($T^0 = 298,15 \text{ K}$, $p^0 = 10^5 \text{ Pa}$) bekannt, lassen sich Absolutwerte dieser Größen berechnen:

$$h_i(T) = h_{i,T^0}^0 + \int_{T^0}^T c_{p,i}(T') dT', \quad (2.26)$$

$$s_i(T, p_i) = s_{i,T^0}^0 + \int_{T^0}^T \frac{c_{p,i}(T')}{T'} dT' - \int_{p^0}^{p_i} \frac{R}{p M_i} dp. \quad (2.27)$$

Zur numerischen Berechnung der thermodynamischen Größen werden die in den JANAF-Tabellen [8] angegebenen Werte durch Polynomansätze genähert:

$$C_{p,i}(T) = R \left(a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^4 + a_5 T^5 \right), \quad (2.28)$$

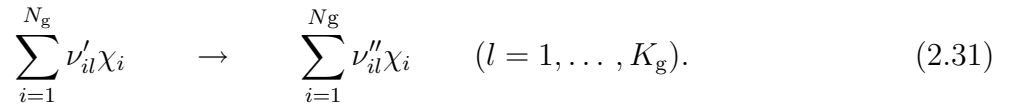
$$H_i(T) = RT \left(a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T} \right), \quad (2.29)$$

$$S_i^0(T) = R \left(a_1 \ln(T) + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7 \right). \quad (2.30)$$

Um eine höhere Genauigkeit zu erzielen, werden für die Anpassung größere Temperaturbereiche in zwei Temperaturintervalle unterteilt, so dass man 14 thermodynamische Koeffizienten pro Spezies benötigt.

2.1.4 Reaktionskinetik

Die Mechanismen der chemischen Prozesse in der Gasphase werden aus Elementarreaktionen aufgebaut. Unter einer Elementarreaktion versteht man eine Reaktion, die auf molekularer Ebene genauso abläuft, wie es die Reaktionsgleichung beschreibt [1]. Der Vorteil dieses Konzepts ist, dass die Reaktionsordnung von Elementarreaktionen im Gegensatz zu Globalreaktionen unabhängig von den Versuchsbedingungen ist und sich die Zeitgesetze leicht ableiten lassen. Allgemein lässt sich der Reaktionsmechanismus in folgender Form angeben



Es sind ν'_{il} und ν''_{il} die stöchiometrischen Koeffizienten des Stoffes i in der Reaktion l , χ_i die Teilchensymbole und K_g die Gesamtzahl der Elementarreaktionen. Die Bildungsgeschwindigkeit $\dot{\omega}_i$ der Spezies i ergibt sich dann zu

$$\dot{\omega}_i = \sum_{l=1}^{K_g} \nu_{il} k_{fl} \prod_{i=1}^{N_g} [\chi_i]^{\nu_{il}}, \quad (2.32)$$

mit $\nu_{il} = \nu''_{il} - \nu'_{il}$ und $[\chi_i]$ als Konzentration der Spezies i . Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_{fl} sind temperaturabhängig und können durch ein modifiziertes Arrheniusgesetz beschrieben werden [1],

$$k_{fl} = A_l T^{\beta_l} \exp \left[-\frac{E_{al}}{RT} \right]. \quad (2.33)$$

Hierin ist A_l der präexponentielle Faktor, β_l der Temperaturexponent und E_{al} die Aktivierungsenergie der Reaktion l .

Aufgrund der mikroskopischen Reversibilität existiert zu jeder Elementarreaktion eine Rückreaktion, deren Geschwindigkeitskoeffizient k_{rl} sich aus dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_{fl} der Hinreaktion und aus der Gleichgewichtskonstanten K_{cl} berechnen lässt,

$$k_{rl}(T) = \frac{k_{fl}}{K_{cl}}. \quad (2.34)$$

Die Gleichgewichtskonstante K_{cl} leitet sich aus der molaren freien Reaktionenthalpie $\Delta_R G_l^0$ bei einem Normaldruck von $p^0 = 1$ bar ab,

$$K_{cl} = K_{pl}(T) \left(\frac{p^0}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^{N_g} \nu_{il}}, \quad K_{pl}(T) = \exp \left[-\frac{\Delta_R G_l^0}{RT} \right]. \quad (2.35)$$

Für die Änderung der molaren freien Reaktionenthalpie gilt der Zusammenhang mit der molaren Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_l^0$ und -entropie $\Delta_R S_l^0$

$$\Delta_R G_l^0 = \Delta_R H_l^0 - T \Delta_R S_l^0. \quad (2.36)$$

2.2 Kopplung von Gasphase und Oberfläche

2.2.1 Bilanzgleichungen an der Phasengrenze

Zur Simulation der heterogenen Katalyse ist die Kopplung der Gasphase mit der reaktiven Oberfläche von besonderer Bedeutung. Hierzu werden Bilanzgleichungen analog zu denen aus Kapitel 2.1.1 aufgestellt [6]. Das betrachtete Volumenelement $\partial\Omega$ umschließt die Phasengrenze

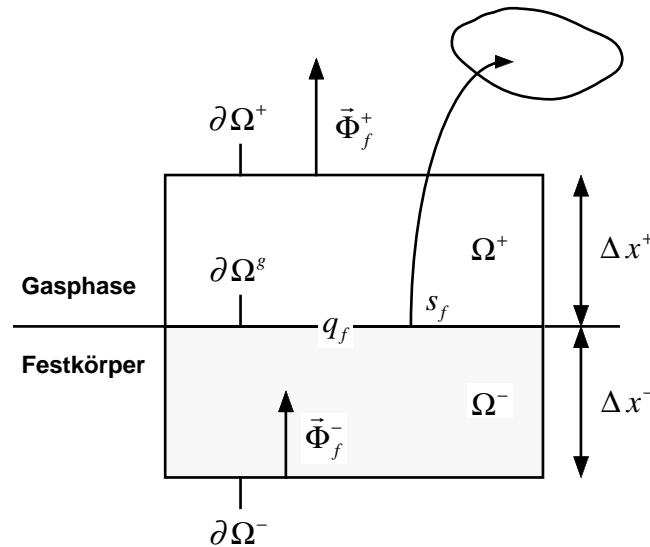


Abbildung 2.1: Änderung der extensiven Größe F an der Phasengrenze.

$\partial\Omega^g$. $\vec{\Phi}_f^+$ bezeichnet den Fluss durch die Oberfläche $\partial\Omega^+$ und $\vec{\Phi}_f^-$ den Fluss durch die Fläche $\partial\Omega^-$. Die allgemeine Bilanzgleichung für die Phasengrenze lautet damit

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \int_{\Omega} \frac{\partial f}{\partial t} dV = - \int_{\partial\Omega^+} \vec{\Phi}_f^+ \cdot \vec{n} dA + \int_{\partial\Omega^-} \vec{\Phi}_f^- \cdot \vec{n} dA + \int_{\Omega} q_f dV - \int_{\Omega} s_f dV. \quad (2.37)$$

Massenströme an der Phasengrenze Um die Bilanz der Teilchenmasse einer Spezies i in dem Volumenelement Ω^+ aufzustellen, müssen die Diffusions- und Konvektionsströme in die Gasphase, $\vec{j}_i + \rho Y_i \vec{u}$, der Teilchenfluss an der Phasengrenze verursacht durch Adsorption und Desorption, $\dot{s}_i M_i \vec{n}$, und der chemische Quellterm aufgrund von Gasphasenreaktionen, $\dot{\omega}_i M_i$, berücksichtigt werden:

$$\int_{\Omega^+} \rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} dV = - \int_{\partial\Omega^+} (\vec{j}_i + \rho \vec{u} Y_i) \vec{n} dA + \int_{\partial\Omega^g} \dot{s}_i M_i dA + \int_{\Omega^+} \dot{\omega}_i M_i dV. \quad (2.38)$$

Die differentielle Form der Bilanzgleichung der Teilchenmassen an der Phasengrenze erhält man im Grenzübergang $\Delta x^+ \rightarrow 0$,

$$\vec{n}(\vec{j}_i + \rho \vec{u} Y_i) = \dot{s}_i M_i. \quad (2.39)$$

Aufgrund von Adsorptions- und Desorptionsprozessen kann eine Strömungsgeschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche auftreten. Diese nennt man Stefan-Geschwindigkeit \vec{u} . Sie ergibt sich aus der Summation der Gleichung (2.39) über alle N_g Gasphasenspezies,

$$\vec{n} \vec{u} = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^{N_g} \dot{s}_i M_i. \quad (2.40)$$

Temperatur an der Phasengrenze Die in dieser Arbeit betrachteten Experimente werden stets bei konstanter Temperatur durchgeführt. Die Temperatur an der Phasengrenze geht als Randbedingung für das zu lösende partielle Differentialgleichungssystem ein, wobei Gas und Festkörper im thermischen Gleichgewicht stehen. Die Temperatur an der Phasengrenze lässt sich jedoch auch aus einer Bilanzgleichung der Energie, welche zwischen Gas und Festkörper ausgetauscht werden kann ermitteln; siehe hierzu [6].

2.3 Modellierung der Oberfläche

2.3.1 Gittergasmodell

Adsorbate auf einer Festkörperoberfläche bilden ein komplexes dynamisches System. Bei makroskopischer Größe (10^{23} Teilchen) ist die Zahl der Freiheitsgrade so groß, daß ein derartiges System prinzipiell nicht mehr exakt behandelt werden kann. Daher muß man in irgend einer Weise auf eine statistische Beschreibung ausweichen. Hierzu wird ein zweidimensionales Gittergasmodell verwendet, dessen zeitliche Entwicklung durch eine Master-Gleichung beschrieben wird.

In Anlehnung an die mikroskopische Erscheinung einer Festkörperoberfläche wird ein endliches zweidimensionales Gitter betrachtet, dessen Zellen Oberflächenatome des Substrates repräsentieren. Die so spezifizierten Plätze können von Adsorbaten eingenommen werden. Somit ist der Ort eines Adsorbates stets mit einem Oberflächenplatz korreliert. Von einer derart kommensurablen Adsorbatschicht auszugehen ist dann sinnvoll, wenn die Aktivierungsenergie für die Diffusion auf der Oberfläche größer ist als die laterale Wechselwirkungsenergie zwischen den Adsorbaten. Dies ist bei chemisorbierten Molekülen meist der Fall. Im Gegensatz dazu kann die

Anordnung leicht gebundener physisorbierter Teilchen inkommensurabel zu den Oberflächenplätzen sein. Der Einfachheit halber wird in dieser Arbeit ein quadratisches Gitter angenommen. Diese Vereinfachung ist ein kritischer Punkt, weil die Wechselwirkungsmöglichkeiten der Oberflächenspezies unmittelbar von der Anordnung der Nachbarplätze abhängig sind. Dies sollte bei der Interpretation der Ergebnisse stets berücksichtigt werden (vergleiche Abschnitt 5.2).

Jeder Platz ist durch einen Index i gekennzeichnet. Der Bedeckungszustand der Oberfläche ist durch einen Vektor \mathbf{n} charakterisiert, dessen i -te Komponente die Belegung des i -ten Platzes angibt. Durch periodische Randbedingungen kann unter Erhaltung der Translationssymmetrie von dem endlichen auf ein unendliches System extrapoliert werden.

Durch die verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den Oberflächenspezies entwickelt sich eine Dynamik des Gittergases. In dessen stochastischer Beschreibung bilden die Vektoren \mathbf{n} die Wertemenge einer N_p -dimensionalen Zufallsvariable \mathbf{N} , wobei N_p die Zahl der betrachteten Oberflächenplätze ist. Die zeitliche Entwicklung der Zufallsvariable $\mathbf{N}(t)$ heißt stochastischer Prozess, eine Realisierung $\mathbf{n}(t)$ Trajektorie. Die Wahrscheinlichkeit zur Zeit t den Zustand \mathbf{n} vorzufinden, wird durch $p_{\mathbf{n}}(t)$ beschrieben.

Die auf einer katalytischen Oberfläche auftretenden chemischen Reaktionen und Diffusionsvorgänge, welche im folgenden Abschnitt näher beschrieben werden, haben die Eigenschaft, dass die Wahrscheinlichkeiten einer Zustandsänderung bei gegebenen makroskopischen Bedingungen nur von der momentanen Oberflächenkonfiguration abhängig sind und nicht von zu früheren Zeitpunkten angenommenen Zuständen. Stochastische Prozesse mit dieser Eigenschaft nennt man Markov-Prozesse.

2.3.2 Reaktionsmechanismen an Oberflächen

Die elementaren Prozesse auf einer Oberfläche kann man in folgende Kategorien einordnen: Adsorption, Desorption, Reaktionen mit Adsorbaten und Oberflächendiffusion. Hinzu können auf strukturell instabilen Oberflächen komplexere Rekonstruktionsvorgänge auftreten. Diese werden ausführlich in Abschnitt 5.2 behandelt.

In einem Gas mit dem Druck p und der Temperatur T beträgt die Anzahl der Moleküle, welche pro Zeit- und Flächeneinheit auf die Oberfläche treffen

$$Z = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}. \quad (2.41)$$

m ist hierbei die molekulare Masse der Teilchen und k die Boltzmannkonstante. Mit einer bestimmten Haftwahrscheinlichkeit S kann ein solches Molekül auf der Oberfläche adsorbieren. S ist abhängig von der Verfügbarkeit freier Adsorptionsplätze. Für dissoziative Adsorptionsvorgänge, bei welchen Bindungen aufgebrochen werden (z. B. O_2 auf Platin), sind die freien Adsorptionsplätze in einer bestimmten Anordnung, oft unmittelbar benachbart, erforderlich.

Bei den Reaktionen mit Adsorbaten unterscheidet man zwischen Langmuir-Hinshelwood- und Eley-Rideal-Mechanismen. Bei dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus reagieren zwei auf der Oberfläche adsorbierte, benachbarte Teilchen miteinander. Wenn hingegen ein Teilchen aus der Gasphase mit einem auf der Oberfläche adsorbierten Teilchen reagiert, nennt man dies Eley-Rideal-Mechanismus. Das Produkt verlässt dabei häufig die Oberfläche unmittelbar wieder. Die Geschwindigkeit für diese molekularen Prozesse wird durch den kinetischen Parameter k der Reaktion beschrieben, welcher, bezogen auf eine bestimmte Fläche oder einen Oberflächenplatz,

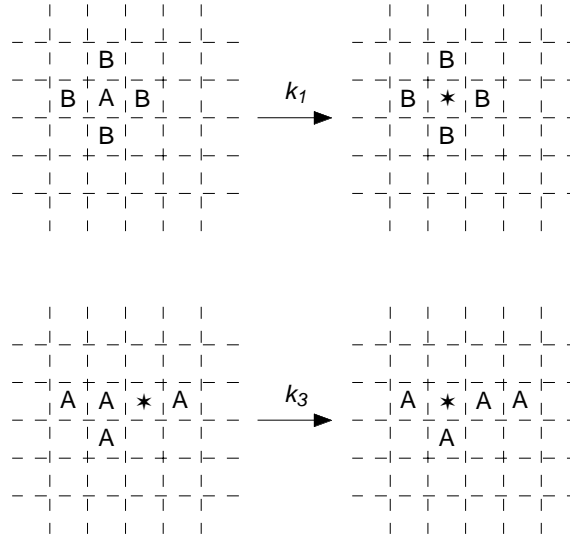


Abbildung 2.2: Beispiele für bedeckungsabhängige Reaktionen. Oben: Die Desorptionswahrscheinlichkeit k_1 der Spezies A ist abhängig von der Anzahl Moleküle der Spezies B in der nächsten Nachbarschaft. Unten: Die Diffusionswahrscheinlichkeit k_3 der Spezies A ist abhängig von der Anzahl der Moleküle in der nächsten und übernächsten Nachbarschaft. Ein Stern markiert hier jeweils einen freien Oberflächenplatz.

einer Wahrscheinlichkeit pro Zeit entspricht. Dieser wird analog zu einer Elementarreaktion in der Gasphase durch einen Arrheniusansatz (2.33) beschrieben. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktionen werden entsprechend den Gleichungen (2.34–2.35) bestimmt. Es muss jedoch eine mögliche Änderung der Anzahl der Oberflächenspezies in der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten berücksichtigt werden [7]:

$$K_{cl} = \exp \left[-\frac{\Delta_R G_l^0}{RT} \right] \left(\frac{p^0}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^{N_g} \nu_{il}} \Gamma^{\sum_{i=N_g+1}^{N_g+N_s} \nu_{il}} \prod_{i=N_g+1}^{N_g+N_s} \frac{(\sigma_i)^{\nu'_{il}}}{(\sigma_i)^{\nu''_{il}}}. \quad (2.42)$$

Γ ist hierbei die Oberflächenplatzdichte und σ_i die Anzahl der Oberflächenplätze, die die Spezies i belegt. Die thermodynamischen Größen der Oberflächenspezies können aus Messungen der Adsorptionswärme und spektroskopischen Untersuchungen gewonnen werden [9, 39].

Vor einer Reaktion mit einer anderen Oberflächenspezies oder der Desorption kann eine Spezies je nach deren Mobilität mit einer bestimmten Geschwindigkeit auf der Oberfläche diffundieren. Dabei vollzieht das Molekül einen Platzwechsel auf einen benachbarten freien Adsorptionsplatz. Die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten einer Oberflächenspezies sind durch den Reaktionsmechanismus und die lokale Umgebung der Spezies festgelegt. Je nach Reichweite der betrachteten Wechselwirkung sind hierbei die nächsten und die übernächsten Nachbarn auf dem Gitter zu berücksichtigen. Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen können zudem die Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen Elementarreaktionen beeinflussen. So kann beispielsweise die Aktivierungsenergie E einer Reaktion von der Anzahl der Moleküle einer bestimmten Oberflächenspezies $\mathcal{N}(i[, j])$ auf dem Platz i bzw. dem Platzpaar (i, j) abhängig sein (siehe Abb.2.2):

$$E_1(i[, j]) = E_0 - \mathcal{N}(i[, j])E_W \quad (2.43)$$

$$E_2(i[, j]) = E_0 - \Theta(\mathcal{N}(i[, j]), \delta)E_W \quad (2.44)$$

$$E_3(i, j) = E_0 - \Delta E_1(i, j)/2 + (\Delta E_1(i, j))^2/16E_0. \quad (2.45)$$

Hierbei ist $\Delta E_1(i, j) = E_1(j) - E_1(i)$ und E_0 die Aktivierungsenergie in Abwesenheit der betreffenden interagierenden Oberflächenspezies. E_W ist die Wechselwirkungsenergie. Die Abhängigkeiten (2.43) und (2.44) sind unmittelbar auf Haftkoeffizienten und präexponentielle Faktoren übertragbar. Gleichung (2.43) stellt einen linearen Anstieg oder Abfall der Aktivierungsenergie dar, wie es typischerweise bei Desorptionsreaktionen auftreten kann (siehe Abb. 2.2 oben). Es kann jedoch auch der Fall auftreten, dass die Anzahl der Koadsorbate einen bestimmten Schwellwert δ über- ($\Theta(\mathcal{N}(i[, j]), \delta) = 1$ für $\mathcal{N}(i[, j]) \geq \delta$, sonst Null) bzw. unterschreiten muss ($\Theta(\mathcal{N}(i[, j]), \delta) = 1$ für $\mathcal{N}(i[, j]) < \delta$, sonst Null), ehe eine Reaktion stattfindet. Diese Abhängigkeit wird in Abschnitt 5.2.1 bei Rekonstruktionsprozessen oder in deren MF-Näherung (2.55) in den Abschnitten 5.2.2 und 6.1 zur Beschränkung von Haftkoeffizienten herangezogen. Gleichung (2.45) beschreibt die Wahrscheinlichkeit für Oberflächendiffusion unter Berücksichtigung von attraktiven oder repulsiven Wechselwirkungen. Dabei bestimmt nicht die Summe der Moleküle in der Nachbarschaft der Plätze i und j , sondern die Differenz die Diffusionswahrscheinlichkeit. Der exakte Ausdruck wird abgeleitet von der Differenz zwischen dem Schnittpunkt zweier benachbarter harmonischer Potentiale und dem Energieminimum [10].

2.3.3 Mastergleichung

Die Mastergleichung ist eine Differentialgleichung zur Bestimmung der zeitlichen Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsfunktion. Sie findet bei Markov-Prozessen Anwendung, bei denen eine Realisierung der Zufallsvariable $\mathbf{N}(t)$ nach einem noch so kleinem Zeitintervall τ mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit im gleichen Zustand verweilt oder mit der komplementären Wahrscheinlichkeit einen anderen Zustand annimmt. Mit dieser zusätzlichen Anforderung an das Kurzzeitverhalten der Übergangswahrscheinlichkeiten läßt sich die Mastergleichung

$$\frac{d}{dt}p_{\mathbf{n}}(t) = \sum_{\mathbf{n}' \neq \mathbf{n}} [w_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}p_{\mathbf{n}'}(t) - w_{\mathbf{n}'\mathbf{n}}p_{\mathbf{n}}(t)] \quad (2.46)$$

aus der Markov-Bedingung herleiten. Hier wird die Wahrscheinlichkeit zur Zeit t den Zustand \mathbf{n} vorzufinden mit $p_{\mathbf{n}}(t)$ bezeichnet. $w_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}$ ist die Wahrscheinlichkeit pro Zeit für einen Übergang von \mathbf{n}' nach \mathbf{n} . Diese entspricht der Geschwindigkeit für einen molekularen Reaktionsschritt. Die Mastergleichung läßt sich folgendermaßen interpretieren: Die Änderung der Wahrscheinlichkeit, zur Zeit t den Zustand \mathbf{n} vorzufinden, setzt sich zusammen aus einem Gewinnterm (Sprünge von \mathbf{n}' nach \mathbf{n}) und einem Verlustterm (Sprünge von \mathbf{n} nach \mathbf{n}'). Über welche Zustände \mathbf{n}' summiert werden muss, wird durch die im Reaktionsmechanismus festgelegten Reaktionsmöglichkeiten bestimmt.

2.3.4 „Mean-Field“-Näherung

Eine Vereinfachung der Modellierung der Oberfläche ist die „Mean-Field“ (MF)-Näherung. Hierbei werden anstelle der mikroskopischen Oberflächenkonfiguration \mathbf{n} nur die gemittelten

Bedeckungsgrade Θ_i der Oberflächenspezies i betrachtet. Θ_i ist definiert als der Bruchteil der Oberflächenplätze, der mit der Oberflächenspezies i bedeckt ist. Es gilt

$$\sum_{i=1}^{N_s} \Theta_i = 1. \quad (2.47)$$

N_s ist die Anzahl der Oberflächenspezies.

Die zeitliche Änderung des i -ten Bedeckungsgrads ist bestimmt durch

$$\frac{\partial \Theta_i}{\partial t} = \frac{\dot{s}_i \sigma_i}{\Gamma}. \quad (2.48)$$

Hierbei ist \dot{s}_i die molare Bildungsgeschwindigkeit der Oberflächenspezies i , σ_i die Anzahl der Oberflächenplätze, die die Spezies i belegt und Γ die Oberflächenplatzdichte.

Die MF-Näherung besteht nun darin, dass man die Wechselwirkungen zwischen den Oberflächenspezies unter der Annahme, dass die Oberflächenspezies zufällig auf der gesamten Oberfläche verteilt sind, mittelt. Die Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion, beispielsweise zwischen den Spezies CO(s) und O(s), ist dann proportional zum Produkt der Bedeckungsgrade beider Spezies. Dieses entspricht der Wahrscheinlichkeit, bei zufälliger Verteilung der Adsorbate zwei benachbarte Plätze zu finden, auf denen sich die beiden Spezies befinden. Die Reaktionskinetik auf der Oberfläche wird somit analog zur Gasphase durch Elementarreaktionen beschrieben. Die chemischen Symbole χ_i in Gleichung (2.31) stehen hier für Gasphasenspezies (z.B. O₂), Adsorbate (z.B. O(s)) und freie Oberflächenplätze (z.B. Pt(s)). Treten keine Änderungen der Oberflächenplatzdichte auf, muss bei jeder heterogenen Reaktion die Anzahl der Oberflächenplätze konstant bleiben:

$$\sum_{i=N_g+1}^{N_g+N_s} \nu_{il} \sigma_i = 0. \quad (2.49)$$

Die Bildungsgeschwindigkeit \dot{s}_i durch Oberflächenreaktionen ist analog zu Gleichung (2.32) gegeben durch

$$\dot{s}_i = \sum_{l=1}^{K_s} \nu_{il} k_{fl} \prod_{i=1}^{N_g+N_s} [\chi_i]^{\nu'_{il}}. \quad (2.50)$$

N_g und N_s sind die Anzahl der Gas- und Oberflächenspezies, K_s ist die Gesamtzahl der Oberflächenreaktionen. Die Konzentrationen der Gasphasenspezies sind z. B. in [mol · m⁻³] gegeben, die der Oberflächenspezies in [mol · m⁻²].

Bei strukturierten Oberflächen mit unterschiedlichen Oberflächenplätzen kann es sinnvoller sein, davon auszugehen, dass die verschiedenen Oberflächenplätze nicht zufällig verteilt sind, sondern zusammenhängende Teilflächen bilden (siehe Abschnitte 6.2 und 6.3). Nimmt man eine zufällige Verteilung der Adsorbate auf diesen Teilflächen an, tritt an Stelle der Gleichungen (2.50) :

$$\dot{s}_i = \sum_{l=1}^{K_s} \nu_{il} k_{fl} \Theta_{P(l)} \prod_{j=1}^{N_g} [\chi_j]^{\nu'_{jl}} \prod_{k=N_g+1}^{N_s} \left[\frac{\vartheta_k \Gamma}{\sigma_k} \right]^{\nu'_{kl}}. \quad (2.51)$$

Hierbei ist ϑ_k der auf eine betreffende Teilfläche bezogene Bedeckungsgrad der Spezies k und $\Theta_{P(l)}$ der Anteil der Teilfläche auf dem Reaktion l stattfindet.

Bei bedeckungsabhängigen Reaktionen tritt an Stelle der Anzahl der Moleküle eines wechselwirkenden Koadsorbats in der lokalen Umgebung $\mathcal{N}(i[, j])$ aus Gleichung (2.43) deren Erwartungswert $\langle \mathcal{N}(i[, j]) \rangle$. Bei zufälliger Verteilung der Adsorbate und einem Bedeckungsgrad Θ des betreffenden Koadsorbats ist die Wahrscheinlichkeit $P(k, C, \Theta)$, dass genau k von C Nachbarplätzen belegt sind,

$$P(k, C, \Theta) = \binom{C}{k} \Theta^k (1 - \Theta)^{C-k}. \quad (2.52)$$

Da $\mathcal{N}(i[, j])$ die Werte $k = 1, \dots, C$ annehmen kann, ist der Erwartungswert $\langle \mathcal{N}(i[, j]) \rangle$ gegeben durch:

$$\langle \mathcal{N}(i[, j]) \rangle = \sum_{k=0}^C k P(k, C, \Theta) = C\Theta, \quad (2.53)$$

Das Ergebnis ist eine lineare Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von dem Bedeckungsgrad des wechselwirkenden Koadsorbats,

$$\langle E_1 \rangle = E_0 - \Theta C E_W. \quad (2.54)$$

Entsprechend wird in Gleichung (2.44) $\Theta(\mathcal{N}(i[, j]), \delta)$ durch dessen Mittelwert ersetzt. Im Falle $\Theta(\mathcal{N}(i[, j]), \delta) = 1$ für $\mathcal{N}(i[, j]) \geq \delta$ folgt:

$$\langle \Theta(\mathcal{N}(i[, j]), \delta) \rangle = \sum_{k=\delta}^C P(k, C, \Theta). \quad (2.55)$$

Daraus ergibt sich der Mittelwert im Fall $\Theta(\mathcal{N}(i[, j]), \delta) = 1$ für $\mathcal{N}(i[, j]) < \delta$ zu:

$$\langle \Theta(\mathcal{N}(i[, j]), \delta) \rangle = 1 - \sum_{k=\delta}^C P(k, C, \Theta). \quad (2.56)$$

3 Methoden

3.1 Numerische Simulation des MF-Modells

3.1.1 Staupunktströmung

Grundlage der numerischen Simulation in dieser Arbeit bildet die Staupunktströmung auf eine chemisch reaktive Platte (Abb. 3.1). Das dazugehörige Programmpaket wurde ursprünglich von Behrendt [11] zur Simulation laminarer Gegenstromdiffusionsflammen entwickelt und von Behrendt und Deutschmann [6] für die obige Konfiguration erweitert.

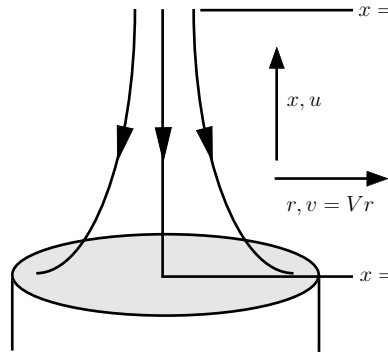


Abbildung 3.1: Geometrie der Staupunktströmung.

Falls der Durchmesser der Platte und des Gaseinlasses groß (Faktor 4–6 [13]) gegenüber dem Abstand L zwischen Platte und Gaseinlass sind, so kann man das zweidimensionale Problem auf ein eindimensionales zurückführen [14]. Die Gleichungen (3.1)–(3.4) sind die entsprechenden Bilanzgleichungen für Masse:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} - 2\rho V, \quad (3.1)$$

radialen Impuls:

$$\rho \frac{\partial V}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial V}{\partial x} \right) - \rho u \frac{\partial V}{\partial x} - \rho V^2 - \Lambda, \quad (3.2)$$

Spezies:

$$\rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} = -\frac{\partial j_i}{\partial x} - \rho u \frac{\partial Y_i}{\partial x} + M_i \dot{\omega}_i \quad (i = 1, \dots, N_g) \quad (3.3)$$

und Energie:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \rho u c_p \frac{\partial T}{\partial x} - \sum_{i=1}^{N_g} c_{pi} j_i \frac{\partial T}{\partial x} - \sum_{i=1}^{N_g} \dot{\omega}_i M_i h_i. \quad (3.4)$$

Das partielle Differentialgleichungssystem wird durch die Gleichungen für den diffusiven Massenfluss

$$j_i = -\rho D_i^M \frac{Y_i}{X_i} \frac{\partial X_i}{\partial x} - \frac{D_i^T}{T} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (3.5)$$

für den radialen Druckgradienten

$$\Lambda = \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial r} \quad \frac{\partial \Lambda}{\partial x} = 0 \quad (3.6)$$

und die ideale Gasgleichung

$$p = \frac{\rho}{M} RT \quad (3.7)$$

geschlossen. Die zeitliche Entwicklung der Oberflächenbedeckungen ist durch

$$\frac{\partial \Theta_i}{\partial t} = \frac{\dot{s}_i \sigma_i}{\Gamma} \quad (i = N_g + 1, \dots, N_g + N_s) \quad (3.8)$$

gegeben. Der Abstand zur Platte x und die Zeit t bilden die unabhängigen Variablen im obigen Gleichungssystem. Die abhängigen Variablen sind die axiale Massenstromdichte ρu , die skalierte radiale Geschwindigkeit $V = v/r$, die Temperatur T , die Massenbrüche Y_i , der radiale Druckgradient Λ und die Oberflächenbedeckungen Θ_i . Der thermodynamische Druck p wird räumlich konstant angenommen, allerdings erfordert die Impulserhaltungsgleichung einen kleinen radialen Druckgradienten Λ . Die Annahme eines annähernd konstanten thermodynamischen Druckes p gilt also für $\frac{1}{2}r^2\Lambda \ll p$.

Randbedingungen Die Gleichungen (3.2)–(3.4) sind zweiter Ordnung. Für diese Gleichungen müssen somit $2N_g + 4$ Randbedingungen spezifiziert werden. Die Gleichungen (3.1) und (3.6) sind erster Ordnung, was zu zwei zusätzlichen Randbedingungen führt. Mit diesen zwei Randbedingungen wird der axiale Massenfluss am Einströmrand und an der reaktiven Oberfläche festgelegt. Für den radialen Druckgradienten muss keine zusätzliche Randbedingung mehr angesetzt werden. Insgesamt sind damit $2N_g + 6$ Randbedingungen für das obige System zu spezifizieren: $N_g + 3$ am Einströmrand und $N_g + 3$ an der reaktiven Oberfläche. Für die Variablen am Einströmrand werden nach den dort herrschenden Bedingungen folgende Randbedingungen gewählt:

$$Y_i|_{x=L} = Y_{i,L} \quad (3.9)$$

$$(\rho u)|_{x=L} = (\rho u)_L \quad (3.10)$$

$$V|_{x=L} = 0 \quad (3.11)$$

$$T|_{x=L} = T_L. \quad (3.12)$$

Für die Massenbrüche Y_i an der Phasengrenze werden gemäß Gleichung (2.39) und Abbildung 2.1 N_g gewöhnliche Differentialgleichungen gelöst [6]:

$$\left(\rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} \right) \Big|_{x=0} \Delta x^+ = -j_i|_{x=0} - (\rho u Y_i)|_{x=0} + \dot{s}_i M_i + \dot{\omega}_i M_i \Delta x^+. \quad (3.13)$$

Der axiale Massenfluss an der reaktiven Platte ergibt sich aus der Stefan-Geschwindigkeit (3.14):

$$(\rho u)|_{x=0} = \sum_{i=1}^{N_g} \dot{s}_i M_i. \quad (3.14)$$

Die radiale Geschwindigkeit verschwindet an der Festkörperoberfläche:

$$V|_{x=0} = 0. \quad (3.15)$$

Die Temperatur an der Phasengrenze wird in der vorliegenden Arbeit fest vorgegeben:

$$T|_{x=0} = T_0. \quad (3.16)$$

Ortsdiskretisierung Die Ortsdiskretisierung erfolgt mit der Methode der finiten Differenzen. In das Integrationsintervall $[0, L]$ werden eine Anzahl von n_g Stützstellen gelegt. Die Lösung des partiellen Differentialgleichungssystems wird durch die Lösung des diskreten Problems genähert. Die in den Gleichungen enthaltenen Ortsableitungen werden durch eine Differenzenapproximation ersetzt. Dabei wird ein parabolischer Ansatz verwendet, d. h., bei der Berechnung der Differenzenquotienten für die Approximation an der Stützstelle l gehen nur die Werte am Punkt l selbst und an den unmittelbar benachbarten Punkten $(l - 1)$ und $(l + 1)$ ein. Nach der Diskretisierung ergibt sich ein System aus $n_g(N_g + 4) + N_s$ gewöhnlichen Differentialgleichungen und algebraischen Gleichungen.

In dem verwendeten Programmpaket ist eine nicht-äquidistante, statische Gitteranpassung implementiert [11]. Bei Bedarf, d. h. bei großen bzw. kleinen Gradienten und Krümmungen der abhängigen Variablen, wird das alte Gitter durch Hinzufügen bzw. Entfernen von Gitterpunkten modifiziert. Die Lösung des letzten Zeitschrittes wird auf das modifizierte Gitter interpoliert und die Integration neu gestartet.

Lösungsverfahren Die numerische Lösung des nach der Diskretisierung erhaltenen Systems aus gewöhnlichen Differentialgleichungen und algebraischen Gleichungen erfolgt mit einem *semi-impliziten Extrapolationsverfahren*, das von Deuffhardt, Hairer, Nowak und Zugk entwickelt und im Programmpaket LIMEX realisiert wurde [15, 16]. Sei das differentiell-algebraische Gleichungssystem gegeben durch

$$\mathbf{B} \frac{\partial \vec{y}}{\partial t} = \vec{F}(\vec{y}). \quad (3.17)$$

In der vorliegenden Arbeit ist \mathbf{B} eine Diagonalmatrix mit den Einträgen 1 für eine gewöhnlich Differentialgleichung bzw. 0 für eine algebraische Gleichung. Die Komponenten von \vec{y} bilden die abhängigen Variablen. $\vec{F}(\vec{y})$ ist die zugehörige rechte Seite des Systems. Zur Lösung von (3.17) wird eine semi-implizite Euler-Diskretisierung verwendet:

$$\begin{aligned} \mathbf{B} \left(\frac{\vec{y}(t_0 + h) - \vec{y}(t_0)}{h} \right) &= \vec{F}(\vec{y}(t_0 + h)) \\ &= \vec{F}(\vec{y}(t_0)) + \mathbf{F}_y(\vec{y}(t_0)) (\vec{y}(t_0 + h) - \vec{y}(t_0)) \\ \vec{y}(t_0 + h) &= \vec{y}(t_0) + h [\mathbf{B} - h \mathbf{F}_y(\vec{y}(t_0))]^{-1} \vec{F}(\vec{y}(t_0)). \end{aligned} \quad (3.18)$$

Hierbei ist \mathbf{F}_y die *Jacobi-Matrix*:

$$\mathbf{F}_y = \begin{pmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial y_1} & \frac{\partial F_1}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial y_n} \\ \frac{\partial F_2}{\partial y_1} & \frac{\partial F_2}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial F_2}{\partial y_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_n}{\partial y_1} & \frac{\partial F_n}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial F_n}{\partial y_n} \end{pmatrix}. \quad (3.19)$$

Im Programmpaket LIMEX wird die Gleichung (3.18) gelöst. Zur Erhöhung der Genauigkeit wird dabei die Extrapolationsmethode angewandt. Dazu wird das Zeitintervall h in n Teilintervalle $h_n = h/n$ unterteilt. Eine Näherungslösung für $\vec{y}(t_0 + h)$ erhält man durch die sukzessive Berechnung von $\vec{y}(t_0 + h_n)$, $\vec{y}(t_0 + 2h_n)$, \dots , $\vec{y}(t_0 + nh_n)$ mit Gleichung (3.18). Für $1, 2, \dots, n$ Teilintervalle ergibt sich eine Folge von Näherungslösungen, die gegen die exakte Lösung für $n \rightarrow \infty$ konvergiert. Man bricht die Berechnung bei einem vorgegebenen Maximalwert ab und extrapoliert mit $\frac{1}{n} \rightarrow 0$, was i. a. eine gute Näherungslösung für $\vec{y}(t_0 + h)$ ergibt.

Sensitivitätsanalyse Die Sensitivitätsanalyse stellt ein wichtiges Hilfsmittel bei der Simulation chemischer Reaktionssysteme dar [1]. Dabei wird untersucht, welchen Einfluss Parameter des betrachteten Systems auf die Lösung des Differentialgleichungssystems haben. Dies ist insbesondere dann von Interesse, wenn die Parameter nicht exakt bekannt sind. Das differentiell-algebraische Gleichungssystem ist

$$\mathbf{B} \frac{\partial \vec{y}}{\partial t} = \vec{F}(\vec{y}; \vec{p}). \quad (3.20)$$

Der Vektor \vec{y} stellt die n abhängigen Variablen und \vec{p} die m Systemparameter dar. Die Sensitivitätskoeffizienten s_{ij} sind definiert durch

$$s_{ij} = \frac{\partial y_i}{\partial p_j} \quad (3.21)$$

und bilden die Sensitivitätsmatrix

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & \cdots & s_{1m} \\ s_{21} & s_{22} & \cdots & s_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n1} & s_{n2} & \cdots & s_{nm} \end{pmatrix}. \quad (3.22)$$

Durch partielle Ableitung von Gleichung (3.20) nach den Systemparametern \vec{p} gelangt man zu einem Gleichungssystem für die Sensitivitätskoeffizienten [1],

$$\mathbf{B} \frac{\partial \mathbf{S}(t)}{\partial t} = \mathbf{F}_y \mathbf{S}(t) + \mathbf{F}_p, \quad (3.23)$$

mit \mathbf{F}_y als Jacobi-Matrix und der Matrix \mathbf{F}_p als Ableitung der Funktion \vec{F} nach den Systemparametern.

In der vorliegenden Arbeit wird die Sensitivität der abhängigen Variablen von den Geschwindigkeitskoeffizienten k_j der Oberflächenreaktionen analysiert. Es werden dabei relative Sensitivitäten angegeben. Sie sind definiert durch

$$s_{ij}^{\text{rel}} = \frac{p_j}{y_i} \frac{\partial y_i}{\partial p_j}. \quad (3.24)$$

Das heisst anschaulich: Ändert sich der Parameter p_j um 1 %, so ist die Änderung der Variablen y_i gerade s_{ij}^{rel} %.

3.2 Monte-Carlo Methode

3.2.1 DMC-Algorithmus

Die Mastergleichung (2.46) kann durch die Simulation von Trajektorien des stochastischen Prozesses gelöst werden. Hier wird die zeitliche Entwicklung des Bedeckungszustandes der Oberfläche von Zustand zu Zustand mit gegebenen Übergangswahrscheinlichkeiten mittels einer dynamischen Monte-Carlo (DMC)-Methode simuliert¹. Die interessierenden statistischen Größen wie Bedeckungsgrade und Produktionsgeschwindigkeiten verschiedener Spezies werden dann durch Mittelung über die Zahl der Oberflächenplätze gewonnen.

Zur Initialisierung der Oberflächenkonfiguration wird ein Bitmap verwendet. In dem Bitmap sind die verschiedenen Oberflächenspezies auf den einzelnen Plätzen durch ganze Zahlen kodiert. Das Bitmap kann dabei entweder aus einer vorhergehenden Rechnung stammen oder in einem Zeichenprogramm erstellt worden sein. Dadurch eröffnet sich, insbesondere für strukturierte Oberflächen, eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten.

Der Algorithmus wird manchmal als „variable step size method“ (VSSM) bezeichnet, kann wie folgt beschrieben werden [26–28]: Angenommen, das System befinde sich zur Zeit t im Zustand \mathbf{n} . Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Übergang zu irgendeinem anderen Zustand nach dem Zeitintervall τ erfolgt, ist [25, 26]

$$p = u_0(\mathbf{n})e^{-u_0(\mathbf{n})\tau} dt = f(\tau) dt, \quad \text{wobei} \quad u_0(\mathbf{n}) = \sum_{\mathbf{n}' \neq \mathbf{n}} w_{\mathbf{n}'\mathbf{n}} \quad (3.25)$$

die totale Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit im Zustand \mathbf{n} ist. Ein stochastischer Zeitschritt τ gemäß der Wahrscheinlichkeitsdichte $f(t)$ erhält man durch Erzeugen einer im Intervall $[0,1]$ gleichverteilten Zufallszahl χ_1 und Lösen von

$$\tau = -\frac{1}{u_0(\mathbf{n})} \ln(\xi_1). \quad (3.26)$$

Dann setzt man die Zeit $t \rightarrow t + \tau$.

Als nächstes wird die stattfindende Reaktion ermittelt. Wenn es N_r verschiedene Reaktionen gibt, kann man die Übergänge nach dem Reaktionstyp ordnen, $w_{\mathbf{m}\mathbf{n}}^{(i)}$, $i = 1, \dots, N_r$, wobei $w_{\mathbf{m}\mathbf{n}}^{(i)} \equiv k^{(i)}$ die Übergangswahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit für die Reaktionen des Typs i sind. Setzt man

$$u_i(\mathbf{n}) = \sum_{\mathbf{m} \text{ Typ } i} w_{\mathbf{m}\mathbf{n}}^{(i)} = N_{\mathbf{n}}^{(i)} k^{(i)}, \quad (3.27)$$

dann ist $N_{\mathbf{n}}^{(i)}$ die Zahl der im Zustand \mathbf{n} möglichen Reaktionen des Typs i und $u_i(\mathbf{n})$ entspricht der makroskopischen Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion i . Die totale Reaktionsgeschwindigkeit ist

$$u_0(\mathbf{n}) = \sum_{i=1}^{N_r} u_i(\mathbf{n}). \quad (3.28)$$

¹Bemerkung: Die Bezeichnung „MC“ wird in dieser Arbeit äquivalent zu „DMC“ verwendet.

Nun wird eine Unterteilung des Intervalls $[0,1]$ in der Form

$$[0, y_1, \dots, y_j, \dots, 1] \quad (3.29)$$

mit

$$y_j = \frac{1}{u_0(\mathbf{n})} \sum_{i=1}^j u_i(\mathbf{n}) \quad (3.30)$$

vorgenommen, wobei i und j die Reaktionen indizieren. Es wird nun eine weitere Zufallszahl χ_2 erzeugt und diejenige Reaktion j ausgewählt, welche folgende Bedingung erfüllt:

$$y_{j-1} \leq \chi_2 < y_j. \quad (3.31)$$

Als nächstes wird ein Zustand \mathbf{m} , welcher durch gewählte Reaktion j aus dem Zustand \mathbf{n} hervorgehen kann, bestimmt. Hierzu wird eine geeignete lokale Konfiguration auf dem Gitter gesucht, wo die gewählte Reaktion stattfinden kann. Dieser Reaktionsort ist charakterisiert durch die Edukte und, falls Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen berücksichtigt werden, dessen lokale Umgebung, welche durch die Gleichungen (2.43), (2.44) oder (2.45) spezifiziert ist.

Für die Suche des Reaktionsortes werden zwei Strategien verwendet. Wenn die Anzahl der Reaktionsmöglichkeiten der ausgewählten Reaktion groß ist, wird der Ort auf dem gesamten Gitter durch zufällige Stichproben gesucht. Diese Methode soll hier mit RAM („random access method“) bezeichnet werden. Weil der Aufwand der RAM mit einer verschwindenden Anzahl von Reaktionsmöglichkeiten deutlich ansteigt, wird ein anderes Verfahren für kleine RAM-Trefferwahrscheinlichkeiten herangezogen. Dabei werden diejenigen Plätze, auf denen die betreffende seltene Reaktion stattfinden kann, in einer zusätzlichen Datenstruktur abgespeichert. Ein Reaktionsort kann somit direkt von dieser Struktur zufällig ausgewählt werden. Die hier mit SRM („stored reaction method“) bezeichnete Methode ist mit einem gegenüber der RAM erhöhten Aufwand für die Verwaltung der zusätzlichen Datenstruktur verbunden. Besonders effizient ist es dabei, die durch eine Reaktion in lokalen Umgebung verschwundenen Reaktionsmöglichkeiten vorerst nicht aus der Datenstruktur zu entfernen [28] (für ein unmittelbares Entfernen wäre eine relativ aufwendige Suche notwendig). Die Konsequenz davon ist, dass auf manchen der gespeicherten Reaktionsorte die betreffende Reaktion nicht mehr möglich ist. Um zu erkennen, ob dies der Fall ist, genügt es, zusätzlich den Zeitpunkt abzuspeichern, zu dem die Reaktionsmöglichkeit entstanden ist, und denjenigen für die letzte Änderung eines jeden Oberflächenplatzes. Wenn die letzte Änderung des Oberflächenplatzes nach dem Entstehen der Reaktionsmöglichkeit erfolgte, so ist die Reaktionsmöglichkeit ungültig und sie wird aus der Datenstruktur gelöscht. In Abschnitt 3.2.3 werden die beiden Methoden bezüglich ihrer Effizienz verglichen.

Im letzten Schritt wird die Reaktion auf dem ausgewählten Ort ausgeführt. Dabei werden die Edukte durch die Produkte auf dem Gitter ausgetauscht und die Reaktionsmöglichkeiten $N_{\mathbf{n}}^{(i)}$ entsprechend abgeändert. Für die Änderung der Reaktionsmöglichkeiten muss geprüft werden, ob lokale Konfigurationen entstehen bzw. vergehen, welche all diejenigen Reaktionen charakterisieren, welche die an den veränderten Oberflächenplätzen befindlichen Spezies enthalten. Abschliessend werden die beteiligten Gasphasenspezies bilanziert.

3.2.2 Erzeugung von Zufallszahlen

Monte-Carlo-Methoden operieren mit Zufallszahlen und erhielten daher in Anlehnung an das Spielkasino ihren Namen. Natürlich kann ein Computer, eine streng deterministische Maschine, keine echten Zufallszahlen, sondern nur Pseudozufallszahlen erzeugen. Diese sind „nahezu“ unabhängig voneinander und „hinreichend“ gleichverteilt. Die Güte eines Zufallszahlengenerators hängt davon ab, in welchem Maß diese Eigenschaften erfüllt sind. Ein oft verwendeter Algorithmus basiert auf der sogenannten linearen Kongruenzmethode in der Form

$$r_{i+1} = (ar_i + b) \pmod{m}. \quad (3.32)$$

Hierbei sind a, b, m geeignet gewählte ganzzahlige Parameter. Ausgehend von einem Anfangswert, der sogenannten Saatzahl r_0 , liefert die Rekursionsformel (3.32) eine Folge ganzer Zahlen im Intervall $[0, m]$. Nach Division durch m erhält man gleichverteilte Zufallszahlen χ_i im Intervall $[0, 1]$.

Folgen, die mit der gleichen Saatzahl r_0 beginnen, sind stets identisch. Wählt man diese jedoch bei jedem Start beispielsweise nach der Uhrzeit, erhält man immer neue Zahlenfolgen.

Der in dieser Arbeit verwendete Zufallszahlengenerator [21] arbeitet in zwei Schritten. Zunächst werden etwa 600 Zufallszahlen mit der linearen Kongruenzmethode erzeugt. Diese dienen als Saatzahlen für den im zweiten Schritt zur Anwendung kommenden Fibonacci-Folgen-Generator:

$$\begin{aligned} r &= \chi_{i-11} + \chi_{i-12}, \\ \chi_i &= r - \text{real}(\text{int}(r)). \end{aligned} \quad (3.33)$$

Auf diese Weise können auf einer O₂-Workstation von SiliconGraphics pro Sekunde über eine Million Zufallszahlen erzeugt werden.

3.2.3 Optimierung des DMC-Algorithmus

Da MC-Simulationen sehr aufwendig bezüglich der Rechenzeit sind, ist eine effiziente Implementierung notwendig, um den Aufwand möglichst gering zu halten. Bei der Beschreibung des DMC-Algorithmus in Kapitel 3.2.1 werden zwei Strategien zur Suche eines Reaktionsortes auf dem Gitter vorgestellt, welche hier mit RAM und SRM bezeichnet werden. Die Effizienz dieser beiden Verfahren hängt von dem Reaktionsmechanismus und den physikalischen Bedingungen ab, beziehungsweise von der Wahrscheinlichkeitsverteilung und der Kopplung der Elementarreaktionen. Diese Zusammenhänge sollen hier näher beleuchtet werden und daraus Maßnahmen für eine Optimierung der Simulationsgeschwindigkeit und des Speicherbedarfs abgeleitet werden.

Bei der Suche eines Reaktionsortes der Reaktion i mit der RAM müssen pro Versuch entsprechend der Anzahl der beteiligten Oberflächenspezies μ_i benachbarte Plätze aus dem Gitter ausgewählt werden. Anschließend werden μ_i Vergleiche der auf diesen Plätzen befindlichen Spezies mit den erforderlichen Reaktanten gezogen. Die Zahl der Vergleiche verdoppelt sich bei bedeckungsabhängigen Reaktionen ($\zeta_i = 2$, sonst $\zeta_i = 1$), da zudem die Koordinationszahlen der ausgewählten Plätze bezüglich bestimmter Koadsorbate verglichen werden müssen. Die mittlere Zahl der für eine erfolgreiche Platzsuche aufgewendeten Versuche bestimmt sich aus der Trefferwahrscheinlichkeit $p_i^{\text{RAM}} = N_{\mathbf{n}}^{(i)} / \gamma N_{\text{p}}$, wobei $N_{\mathbf{n}}^{(i)}$ die Zahl der Reaktionsmöglichkeiten der Reaktion i in der Konfiguration \mathbf{n} ist, N_{p} die Zahl der Gitterplätze und $\gamma = 1$ für

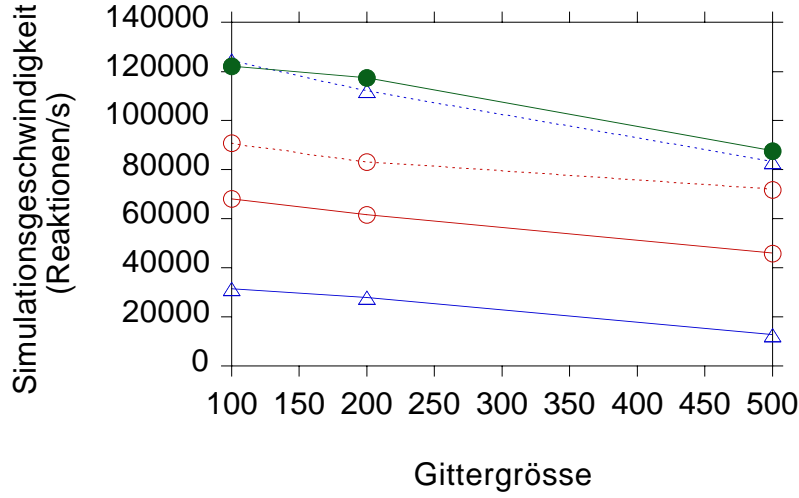


Abbildung 3.2: Simulationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Gittergröße. Die Farben kennzeichnen die verwendete Suchmethode: rot: SRM, blau: RAM, grün: SRM + RAM. Die Linienart kennzeichnet die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Elementarreaktionen: punktiert: u_i^{m1} , durchgezogen: u_i^{m2}

monomolekulare und $\gamma = 4$ für bimolekulare Reaktionen gilt. Der mittlere Zeitbedarf für eine erfolgreiche Suche eines Reaktionsortes der Reaktion i mit der RAM ist demnach

$$T_i^{\text{RAM}} = \frac{1}{p_i^{\text{RAM}}} (\mu_i \tau_r + \mu_i \zeta_i \tau_c). \quad (3.34)$$

Die τ bezeichnen mittlere Zeiten für folgende Rechenoperationen: τ_r : Erzeugen einer Zufallszahl, τ_c : Vergleich zweier ganzer Zahlen.

Die Suche eines Reaktionsortes mit der SRM umfasst folgende Schritte: Zunächst wird ein Element der Datenstruktur, in welcher die Reaktionsorte gespeichert sind, zufällig ausgewählt. Anschließend zeigt der Vergleich der $\mu_i \zeta_i$ Änderungszeitpunkte des Gitters mit der Zeit, zu der die gespeicherte Reaktionsmöglichkeit entstanden ist, ob der gewählte Reaktionsort noch gültig ist. Die mittlere Häufigkeit, mit der diese Schritte durchgeführt werden müssen, richtet sich nach der Trefferwahrscheinlichkeit $p_i^{\text{SRM}} = N_{\mathbf{n}}^{(i)} / M^{(i)}$, wobei $M^{(i)}$ die Anzahl der gespeicherten Reaktionsorte der Reaktion i ist. Hinzu kommt ein zusätzlicher Aufwand für das Abspeichern der in Folge einer Reaktion n_i^e neu hinzukommenden Reaktionsmöglichkeiten. Insgesamt beträgt der mittlere Zeitbedarf pro simulierter Reaktion mit der SRM also

$$T_i^{\text{SRM}} = \frac{1}{p_i^{\text{SRM}}} (\tau_r + \mu_i \zeta_i \tau_c + \tau_d) + n_i^e \tau_s. \quad (3.35)$$

mit mittleren Zeiten für folgende Rechenoperationen: τ_d : Löschen eines Reaktionsortes, τ_s : Speichern eines Reaktionsortes.

Da in dem implementierten VSSM-Algorithmus für die DMC-Simulation zu jedem Zeitpunkt für jede Reaktion i die Zahl der Reaktionsmöglichkeiten $N_{\mathbf{n}}^{(i)}$ und somit auch p_i^{RAM} bekannt ist, herrscht völlige Transparenz bezüglich der Effizienz des RAM. Der mittlere Zeitbedarf T_i^{SRM} des SRM beinhaltet jedoch Größen, welche unmittelbar erst zugänglich sind, wenn dieses Verfahren angewendet wird. Die Trefferwahrscheinlichkeit p_i^{SRM} für eine Reaktion i wird bestimmt

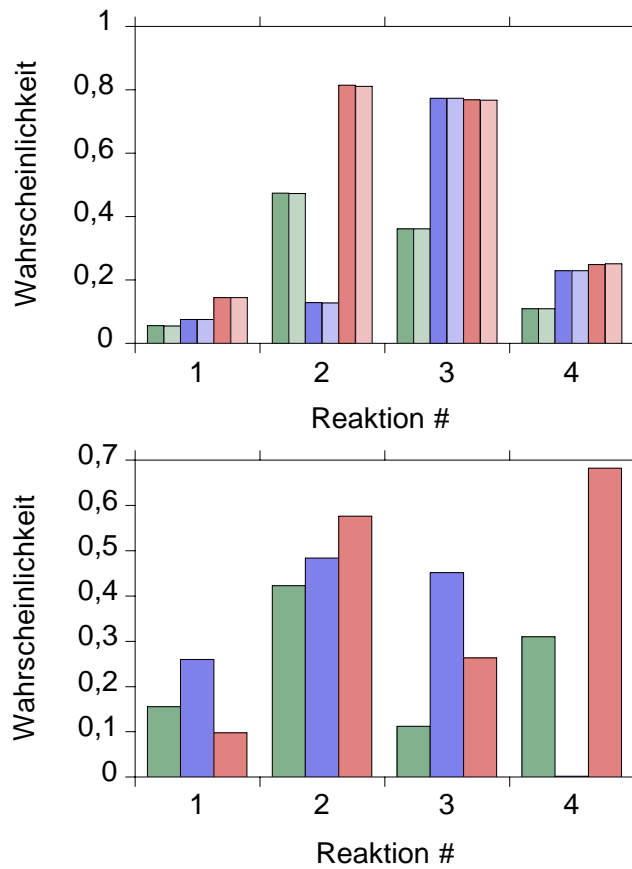


Abbildung 3.3: Wahrscheinlichkeitsverteilungen m1 (oben) und m2 (unten). Grün: u_i^{m1} , blau: p_i^{RAM} , rot: p_i^{SRM} . Die Intensität kennzeichnet Anzahl der Gitterplätze: dunkel: 100×100 , hell: 200×200 .

durch die Anzahl der in Folge von Reaktionen hinzukommenden sowie verschwindenden Reaktionsmöglichkeiten und der Häufigkeit, mit der die Reaktion i ausgewählt wird. Ebenso hängen die n_i^e von der Wahrscheinlichkeitsverteilung sowie der Kopplung der Elementarreaktionen ab. Entsprechend diesem Kenntnisstand über die Effizienz der einzelnen Methoden wird hier ausschließlich T_i^{RAM} als Kriterium für die Auswahl des Suchverfahrens herangezogen, was jedoch möglicherweise verbessert werden kann.

Abbildung 3.2 zeigt die auf einer SiliconGraphics Origin 200-Workstation mit R10000 180 MHz-Prozessoren erzielten Geschwindigkeiten bei der Simulation eines LH-Reaktionsschemas im stationären Zustand in Abhängigkeit der Gittergröße. Variiert wird zudem die Suchmethode und die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Elementarreaktionen. Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Simulationsgeschwindigkeit von der Suchmethode. Betrachtet man die Ergebnisse für die Wahrscheinlichkeitsverteilung u_i^{m1} (punktierter Linien), so werden mit der RAM (blau) mehr Reaktionen pro Sekunde simuliert als mit dem SRM (rot). Umgekehrt schneidet bei der Wahrscheinlichkeitsverteilung u_i^{m2} (durchgezogene Linien) SRM besser als RAM ab. Deutlich beschleunigen lässt sich die Simulation in diesem Fall mit einem kombinierten SRM + RAM Verfahren (grün), während bei u_i^{m1} die RAM bereits optimal ist. Zusammenfassend kann man festhalten, dass mit einer Kombination beider Suchalgorithmen nahezu unabhängig von der Wahrscheinlichkeitsverteilung sehr gute Simulationsgeschwindig-

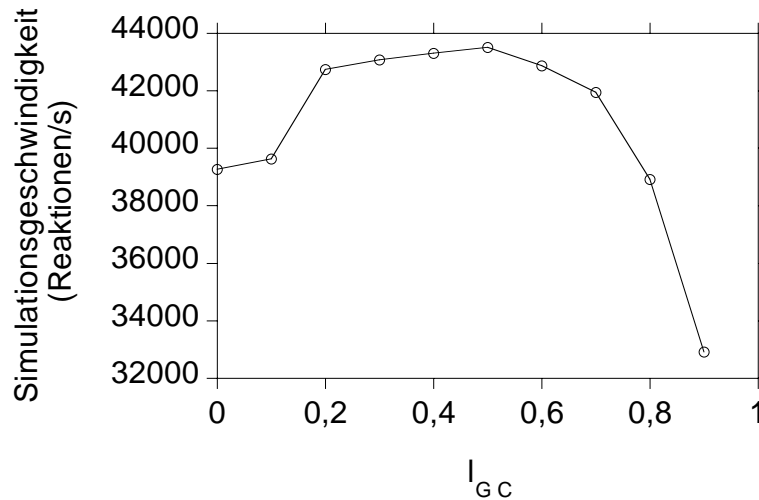


Abbildung 3.4: Simulationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der minimal zugelassenen SRM-Trefferwahrscheinlichkeit l_{GC} (Wahrscheinlichkeitsverteilung m2, 100×100 Gitterplätze).

keiten erzielt werden können.

Der Grund für die unterschiedliche Leistungsfähigkeit der einzelnen Methoden ist an den Wahrscheinlichkeitsverteilungen p_i^{RAM} (blau), p_i^{SRM} (rot) und u_i^{m1} (grün) erkennbar. Während bei u_i^{m1} (Abb. 3.3 oben) die RAM-Trefferwahrscheinlichkeit p_i^{RAM} (blau) für alle i ($i=1$: dissoziative Adsorption, $i=2$: monomolekulare Adsorption, $i=3$: einfache Desorption, $i=4$: LH-Reaktion) relativ große Werte annimmt, ist p_4^{RAM} bei u_i^{m2} (Abb. 3.3 unten) verschwindend gering. Weil zudem u_4^{m2} aufgrund eines großen kinetischen Parameters sehr hoch ist, ist nach Gleichung (3.34) der mittlere Zeitbedarf für eine erfolgreiche Suche eines Reaktionsortes relativ hoch. Im Gegensatz hierzu stehen die Trefferchancen p_4^{SRM} des SRM sehr günstig. Da die Wahrscheinlichkeit p_2^{RAM} etwa gleich p_2^{SRM} ist und sogar $p_1^{RAM} > p_1^{SRM}$ und $p_3^{RAM} > p_3^{SRM}$ sind, ist durch eine Kombination beider Suchmethoden, wobei für die Reaktionen 1 – 3 RAM und für die Reaktion 4 SRM verwendet wird, die Zahl der simulierten Reaktionen pro Sekunde noch zu steigern.

Die Abnahme der Simulationsgeschwindigkeit mit zunehmender Gittergröße (siehe Abb. 3.2) ist nur durch eine indirekte Abhängigkeit der Rechengeschwindigkeit von der Problemgröße zu erklären. Die Suchmethoden weisen nach den Gleichungen (3.34) und (3.35) keine direkte Abhängigkeit von der Zahl der Gitterplätze auf, was durch die Übereinstimmung der Wahrscheinlichkeitsverteilungen für 100×100 (dunkel) und 200×200 Gitterplätze (hell) in Abbildung 3.3 bestätigt wird. Da auch die anderen Schritte des DMC-Algorithmus nicht direkt von der Gittergröße abhängen, wird der Einfluss der Platzzahl auf die Simulationsgeschwindigkeit der mit zunehmender Problemgröße verbundenen Änderung des Speicherzugriffverhaltens der Maschine zugeschrieben.

Die SRM bietet einen weiteren Kontrollparameter die Leistungsfähigkeit des Algorithmus zu optimieren. Durch eine systematische Eliminierung aller ungültigen Reaktionsorte aus der Datenstruktur (GC für „garbage collection“, siehe [28]) kann verhindert werden, dass die Trefferwahrscheinlichkeit p_i^{SRM} unter einen vorgegebenen Wert l_{GC} absinkt. Abbildung 3.4 zeigt ein Maximum der Simulationsgeschwindigkeit bei $l_{GC} = 0,5$ mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung m2 auf einem 100×100 Gitter (gerechnet auf einer SiliconGraphics O₂-Workstation mit einem

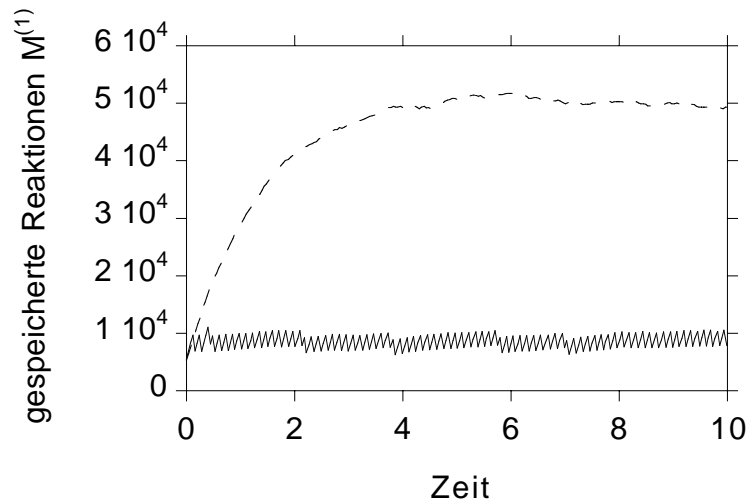


Abbildung 3.5: Anzahl der gespeicherten Reaktionsorte der Reaktion 1 (m2). Gestrichelt: $l_{GC} = 0$, durchgezogen: $l_{GC} = 0,5$.

R5000 180 MHz-Processor). Bei kleinen Werten von l_{GC} zeigen sich zunächst kaum Auswirkungen auf die Simulationsgeschwindigkeit. Dies liegt daran, dass sich im stationären Gleichgewicht die Zahl der gespeicherten Reaktionsorte für jede Reaktion gegen einen festen Wert konvergiert (siehe Abb. 3.5) und sich somit feste Trefferwahrscheinlichkeiten p_i^{SRM} einstellen. Änderungen der Simulationsgeschwindigkeit sind erst zu erwarten, wenn l_{GC} den Wert der geringsten Trefferwahrscheinlichkeit, im Falle der Verteilung m2, $p_1^{SRM} \approx 0,1$ (siehe Abb. 3.3 oben) übersteigt. Zu hohe Werte von l_{GC} verschlechtern erwartungsgemäß wiederum das Ergebnis.

Neben der geringen Verbesserung der Simulationsgeschwindigkeit lässt Abbildung 3.5 einen bedeutsameren Nutzen des GC erkennen. Der Speicherbedarf der SRM lässt sich dadurch mitunter deutlich reduzieren. Verglichen mit der RAM erfordert die SRM durch die zusätzlichen Datenstrukturen, in welchen der Reaktionsort und die Zeit, zu der die gespeicherte Reaktionsmöglichkeit entstanden ist, einen höheren Speicherbedarf.

Eine kritische Bemerkung zur Optimierung des Algorithmus sei an dieser Stelle noch angebracht. Selbstverständlich darf sich durch ein effizienteres Verfahren das Ergebnis nicht ändern. Beispielsweise kann man die Suche eines Reaktionsortes einer bimolekularen Reaktion im RAM-Verfahren folgendermaßen beschleunigen: Hat man einen Platz gefunden, an dem sich eines der Edukte der Reaktion befindet, wählt man zufällig einen Platz aus allen c_N mit dem entsprechenden Reaktionspartner besetzten Nachbarplätzen aus (falls $c_N \geq 1$). Da bei diesem Vorgehen die beiden benachbarten Plätze nicht unabhängig voneinander gewählt werden, ist die Auswahlwahrscheinlichkeit eines Reaktionsortes abhängig von der Besetzung c_N der Nachbarplätze. Dies führt zu einer Verzerrung der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Elementarreaktionen und somit zu falschen Ergebnissen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass durch geeignete Kombination der beiden Suchalgorithmen über die Einstellung von Kontrollparametern, sowohl die Simulationsgeschwindigkeit als auch der Speicherbedarf des DMC-Algorithmus optimiert werden kann.

3.2.4 Kopplung von DMC- und Strömungscode

Zur Kopplung von DMC-Algorithmus und Strömungscode werden für die in den Randbedingungen (3.13) und (3.14) auftretenden Bildungsgeschwindigkeiten \dot{s}_i über die gesamte Oberfläche gemittelte Größen verwendet. Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten werden die Massenbrüche, Druck und Temperatur an das DMC-Programm übergeben. Gasphase und Oberfläche werden sequenziell in kleinen Zeitschritten von den verschiedenen Lösungsverfahren behandelt. Nach jedem Zeitschritt werden die obigen Variablen ausgetauscht. Eine geeignete Zeitschrittsteuerung muss dabei gewährleisten, dass die Änderung dieser Variablen innerhalb vorgegebener Toleranzgrenzen beschränkt wird. Da sich die Bildungsgeschwindigkeiten \dot{s}_i nach (3.13) auf die Massenbrüche auswirken, genügt es für diese Toleranzgrenzen anzugeben. Als

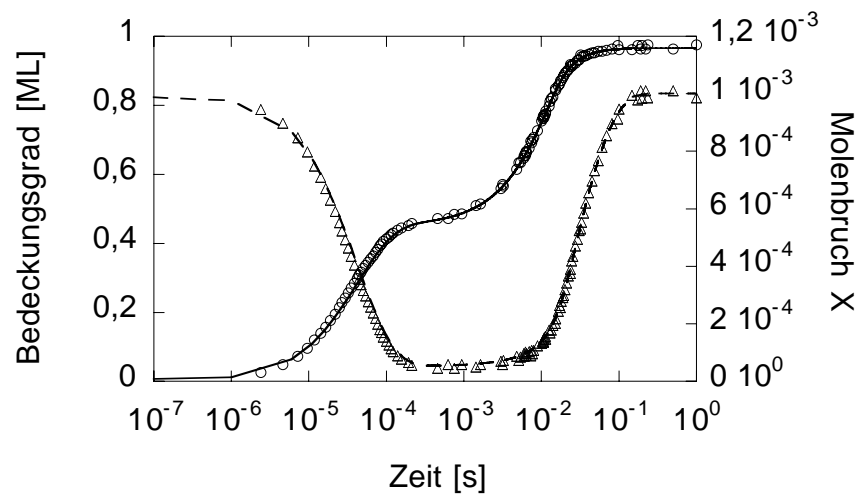


Abbildung 3.6: Testbeispiel für die Kopplung von DMC-Algorithmus und Strömungscode. Zeitlicher Verlauf der Bedeckung (durchgezogene Linie, Kreise) und des Gasphasen-Massenbruchs (gestrichelte Linie, Dreiecke) berechnet mit dem Hybridalgorithmus (Symbole) und dem MF-Programm (Linien).

Testbeispiel wird ein Prozess herangezogen, welcher im Rahmen der MF-Näherung exakt behandelt werden kann. Für einen Adsorptions-Desorptions-Vorgang einer Spezies, welche nur einen Oberflächenplatz benötigt und keinerlei Wechselwirkungen aufweist, ist dies der Fall. Um Transporteffekte zu beobachten, wird die Gasphase mit einem inerten Gas stark verdünnt. Abbildung 3.6 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der Lösung des Hybrid-Algorithmus (Symbole, 100×100 Gitterplätze) und des MF-Programms (Linien). Die Toleranzgrenzen sind $\Delta Y = 10^{-5}$ für die absolute Änderung des Massenbruchs und $\Delta Y/Y = 5 \cdot 10^{-2}$ für die relative. Die deutliche Reduktion des Massenbruchs ist dabei auf die Transportlimitierung zurückzuführen.

4 MF- versus MC-Modell

Zum Vergleich von MF- und MC-Methode wird in diesem Abschnitt das Verhalten der CO-Oxidation auf einer idealen Pt(111)-Oberfläche untersucht. Unterschiede zwischen den Lösungen beider Verfahren sind also ausschließlich auf eine Strukturbildung in der Adsorbatschicht zurückzuführen. Bei strukturierten Substraten wie beispielsweise Trägerkatalysatoren (siehe Abschnitt 6.3) oder strukturell instabilen Oberflächen (siehe 5.2) kommt es zu einer zusätzlichen Limitierung der MF-Annahme durch die räumliche Verteilung der unterschiedlichen Adsorptionsplätze.

4.1 Einfluss der Oberflächendiffusion

Die MF-Näherung ist natürlich um so besser, je treffender ihre Annahme erfüllt ist, dass die Oberflächenspezies zufällig auf der gesamten Oberfläche verteilt sind. Chemische Reaktionen, sowie attraktive oder repulsive Wechselwirkungen wirken einer zufälligen Verteilung entgegen. Oberflächendiffusion ohne Wechselwirkungen hingegen erhöht die Durchmischung der Adsorbate. Bei einem primitiven LH-Mechanismus ohne bedeckungsabhängige Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet man im wesentlichen drei Effekte. Da in Folge der LH-Reaktion stets zwei benachbarte Plätze frei werden, erhöht sich die Adsorptionswahrscheinlichkeit von Sauerstoff. Grenzflächen zwischen Sauerstoff- und CO-belegten Bereichen werden durch die LH-Reaktion minimiert und dadurch Inselbildung gefördert. Durch den Adsorptionsprozess von Sauerstoff bedingt, ist die Wahrscheinlichkeit, zwei benachbarte Sauerstoffatome zu finden, und damit die Sauerstoffdesorption erhöht.

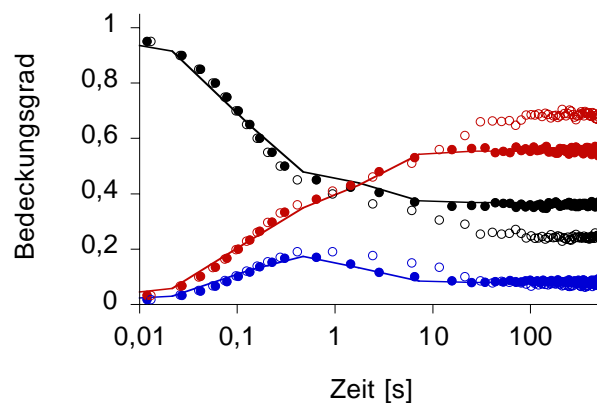


Abbildung 4.1: Vergleich von MF- (Linien) und MC-Rechnungen ohne (offene Kreise) und mit (gefüllte Kreise) schneller Diffusion ohne Wechselwirkungen. Schwarz: Pt(s), rot: O(s), blau: CO(s)

Abbildung 4.1 zeigt zum Vergleich mit einer MF-Rechnung (Linien) eine MC-Rechnung (100×100 Gitterplätze) ohne (offene Kreise) und mit (gefüllte Kreise) schneller Oberflächendiffusion beider Adsorbate. Dargestellt ist die zeitliche Entwicklung der mittleren Bedeckungsgrade der Oberflächenspezies. Während mit Oberflächendiffusion die MC-Rechnung das MF-Limit erreicht, verursacht Inselbildung in diesem Beispiel bei fehlender Diffusion eine vorübergehende Abschirmung der CO-Moleküle vor dem Reaktionspartner und somit eine erhöhte CO-Belegung (blau) zwischen ca. 1 s und 10 s. Die Erhöhung der Sauerstoffhaftung ist schließlich der Grund für eine größere Sauerstoffbedeckung im Gleichgewicht.

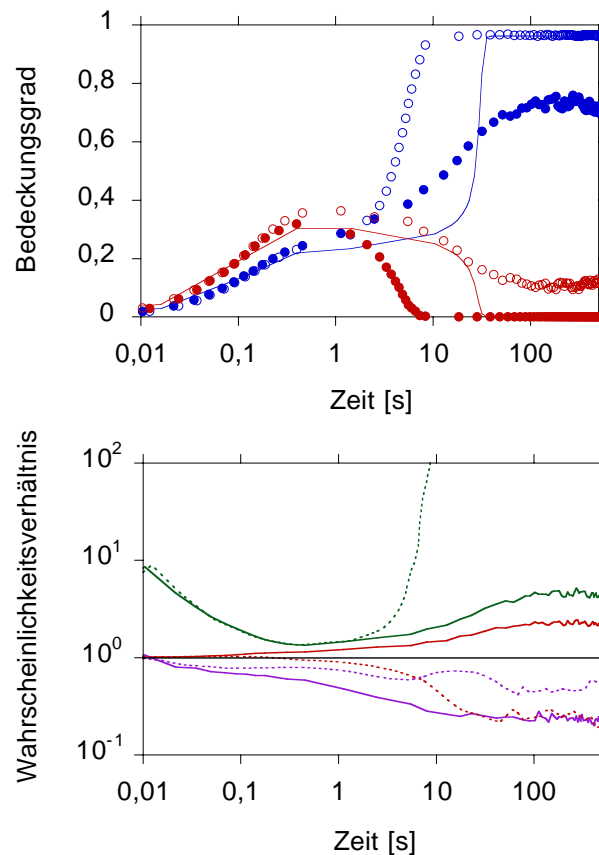


Abbildung 4.2: Oben: MC-Rechnungen mit schneller CO-Diffusion unter Berücksichtigung von attraktiven (gefüllte Kreise) und repulsiven (offene Kreise) Wechselwirkungen und MF-Rechnung (Linien). Rot: O(s), blau: CO(s). Unten: Verhältnis der MC-Reaktionswahrscheinlichkeiten zu denen des MF-Limits. Violett: LH-Reaktion, rot: Adsorption von Sauerstoff, grün: Desorption von Sauerstoff. Durchgezogene Linien: attraktive WW, gepunktet: repulsive WW.

Schnelle Oberflächendiffusion führt jedoch nicht notwendig zum MF-Limit. Abbildung 4.2 oben zeigt die Auswirkungen einer schnellen CO-Diffusion unter Berücksichtigung von zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Sowohl bei repulsiven (offene Kreise) als auch bei attraktiven (gefüllte Kreise) Wechselwirkungen weichen die MC-Rechnungen stark von den MF-Rechnungen (Linien) ab. Zum besseren Verständnis sind in Abbildung 4.2 unten die Abweichungen der Reaktionswahrscheinlichkeiten in den MC-Rechnungen (durchgezogen: attraktive WW, gepunktet: repulsive WW) vom MF-Limit (vergl. Glg. 2.50) dargestellt. Attraktive Wechselwirkungen verstärken die Inselbildung, die LH-Reaktionswahrscheinlichkeit (violett) wird stark unter das MF-Limit abgesenkt, was in diesem Beispiel zu einer höheren Sauerstoffbelegung führt. Entsprechend ist die Desorptionswahrscheinlichkeit von Sauerstoff (grün) deutlich erhöht, was aufgrund der geringen Desorptionsgeschwindigkeit jedoch keine weiteren Konsequenzen hat. Ein je nach Art der Wechselwirkung gegenläufiger Effekt zeigt sich bei der Adsorptionswahrscheinlichkeit von Sauerstoff (rot). Während diese bei attraktiven CO-Wechselwirkungen gegenüber dem MF-Limit erhöht ist, wie ohne Diffusion, ist sie bei repulsiven Wechselwirkungen stark abgesenkt, weil in diesem Fall die CO-Moleküle bestrebt sind, eine $c(2 \times 2)$ Struktur zu bilden, in der es keine für die Sauerstoffadsorption notwendigen benachbarten Plätze gibt.

4.2 Einfluss von Wechselwirkungen

Der Einfluss von repulsiven Wechselwirkungen soll im folgenden mit realistischen kinetischen Parametern (siehe Tabelle A.2) und unter Bedingungen, welchen denen in einem Abgaskatalysator eines Automobils ähnlich sind, näher untersucht werden (vergl. [32]). Der Haftkoeffizient S^{CO} von CO wird durch das Kisliuk-Modell [40] beschrieben. Es geht von einem mobilen physisorbierten Zwischenzustand aus, welcher entweder direkt oder nach Diffusion über belegte Oberflächenplätze auf freien Oberflächenplätzen chemisorbieren kann:

$$S^{\text{CO}} = \frac{\alpha}{1 + (\nu_b/\nu_a) \exp(-(E_b - E_a)/kT)} \cdot \left[1 + \frac{1}{1 + (\nu'_c/\nu'_b) \exp(-(E'_c - E'_b)/kT)} \frac{1 - \Theta_{Pt(s)}}{\Theta_{Pt(s)}} \right]^{-1}, \quad (4.1)$$

wobei $\alpha = 0,9$, $\nu_b/\nu_a = 9340$, $E_b - E_a = 40,8$ kJ/mol, $\nu'_c/\nu'_b = 0,65$ und $E'_c - E'_b = 3,58$ kJ/mol ist [41,42]. $\Theta_{Pt(s)}$ ist hierbei der Anteil nicht bedeckter Oberflächenplätze. Die Desorptionswahrscheinlichkeit der CO-Moleküle ist nach Gleichung 2.43 von der Anzahl der CO-Moleküle in der nächsten Nachbarschaft abhängig.

Die folgenden Rechnungen zugrundeliegenden makroskopischen Bedingungen sind: Partialdrücke $p_{\text{CO}} = 1$ mbar, $p_{\text{O}_2} = 1$ mbar, $p_{\text{N}_2} = 998$ mbar, Einströmgeschwindigkeit $u = 1$ m/s, Reaktorlänge $L = 4$ cm. Die MC-Simulationen werden mit dem in Abschnitt 3.2.4 beschriebenen Hybridalgorithmus auf einem quadratischen Gitter mit 100×100 Gitterplätzen durchgeführt.

In Abb. 4.3 werden die Ergebnisse des MF- (Linien) und des MC-Modells (Symbole) bezüglich der zeitlichen Entwicklung der mittleren Bedeckungsgrade (oben) sowie der Molenbrüche (unten) gegenübergestellt. Die Temperatur der anfänglich unbedeckten Platinoberfläche beträgt 510 K. In der ersten Millisekunde steigen infolge der Adsorption die Bedeckungsgrade von CO und Sauerstoff an und die jeweiligen Gasphasenmolenbrüche nehmen ab. Daraufhin wird die LH-Reaktion wichtig, was zu einem Anstieg des CO₂-Molenbruchs in der Gasphase führt. Durch diese Reaktion werden Paare benachbarter Oberflächenplätze verfügbar, welche unter den gegebenen Bedingungen überwiegend von Sauerstoff belegt werden. Die Sauerstoffbelegung nimmt weiter zu, während die CO-Belegung abnimmt, bis ein stationärer Zustand erreicht wird. Hier lässt der verschwindende CO-Molenbruch die starke Transportlimitierung des Systems erkennen.

Im Vergleich von MC- und MF-Rechnung ist nach ca. 1 ms die Sauerstoffbedeckung im Falle der MC-Rechnung ein wenig niedriger bei gleichzeitig mehr verfügbaren freien Platinplätzen. Ausserdem ist im stationären Zustand die CO-Bedeckung in der MC-Lösung größer. Diese Abweichungen sind mit Hilfe der Abb. 4.4 erklärbar. Das obere Bild zeigt die zeitliche Entwicklung der normierten Reaktionsmöglichkeiten $N_{\mathbf{n}}^{(i)}$ (Symbole). Ihnen gegenübergestellt werden die zugehörigen Erwartungswerte im MF-Limit (Linien, vergl. Glg. (2.50) bzw. (2.52)). Das untere Bild zeigt einen entsprechenden Vergleich für die Bedeckung durch CO-Moleküle mit unterschiedlicher Anzahl nächst benachbarter CO-Moleküle.

Die geringere Bedeckung durch Sauerstoffatome nach ca. 1 ms im Falle der MC-Rechnung ergibt sich aus der um einen Faktor 3 kleineren Reaktionswahrscheinlichkeit für die Sauerstoffadsorption, welche korreliert ist mit der Abweichung der Anordnung der CO-Moleküle auf der Oberfläche von einer zufälligen Verteilung. Weil die Aktivierungsenergie für die Desorption der

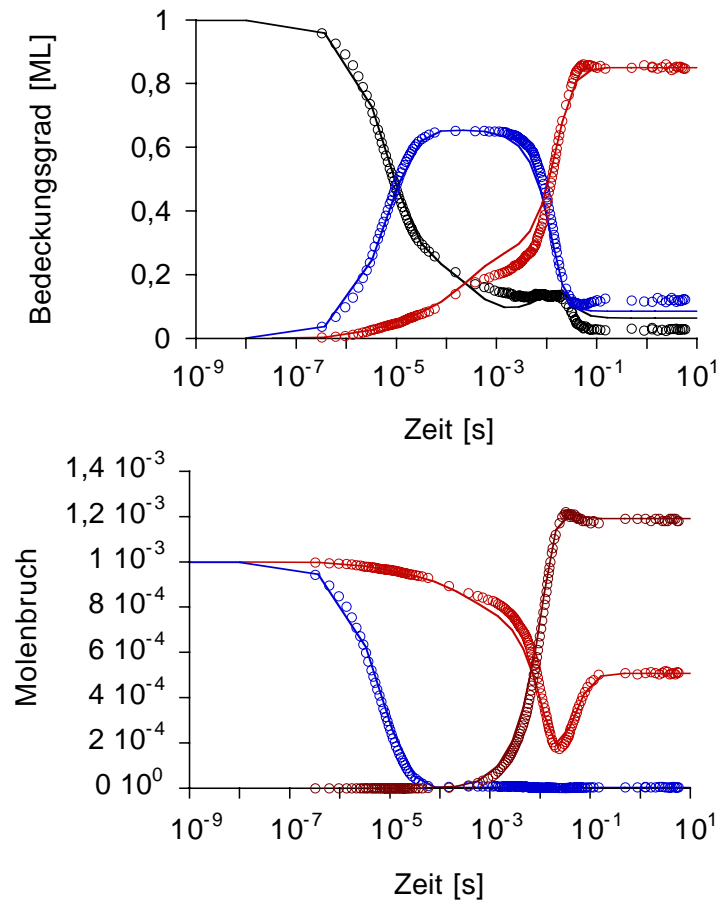


Abbildung 4.3: Vergleich von MF- (Linien) und MC-Rechnungen (Symbole). Oben: Zeitliche Entwicklung der Bedeckungsgrade bei 510 K. Schwarz: freie Pt-Plätze, blau: CO, rot: Sauerstoff. Unten: Zugehörige zeitliche Entwicklung der Gasphasenmolenbrüche an der Oberfläche. Blau: CO, rot: Sauerstoff, braun: CO₂.

CO-Moleküle mit steigender Anzahl benachbarter CO-Moleküle sinkt, ist der Bedeckungsgrad von CO-Molekülen mit vielen CO-Nachbarn geringer und gleichzeitig der Anteil derjenigen mit wenigen CO-Nachbarn höher als im MF-Limit, was sich reduzierend auf die Zahl benachbarter freier Adsorptionsplätze auswirkt.

Die höhere CO-Belegung im stationären Zustand ist konsistent mit einer geringeren LH-Reaktionswahrscheinlichkeit. Diese beruht auf der Bildung von kleinen CO-Inseln auf der Oberfläche. Die Inselbildung ist in Abb. 4.4 unten an der größeren Zahl von CO-Molekülen mit einem oder zwei Nachbarn und deutlich weniger isolierten CO-Molekülen, verglichen mit einem zufällig verteilten Adsorbat, erkennbar.

Abbildung 4.5 zeigt die stationäre CO-Belegung als Funktion der Temperatur. Es zeigt sich in einem bestimmten Temperaturintervall eine für das betrachtete System typische Bistabilität: Es existieren dort zwei stabile Zustände, ein CO-belegter, vergifteter und ein Sauerstoff-belegter reaktiver Bedeckungszustand. Welcher von beiden sich im stationären Gleichgewicht einstellt, hängt von den Anfangsbedingungen ab. Ausgehend von einer anfänglich CO-belegten Oberfläche, verharrt das System solange bei Erhöhung der Temperatur in dem vergifteten Zustand,

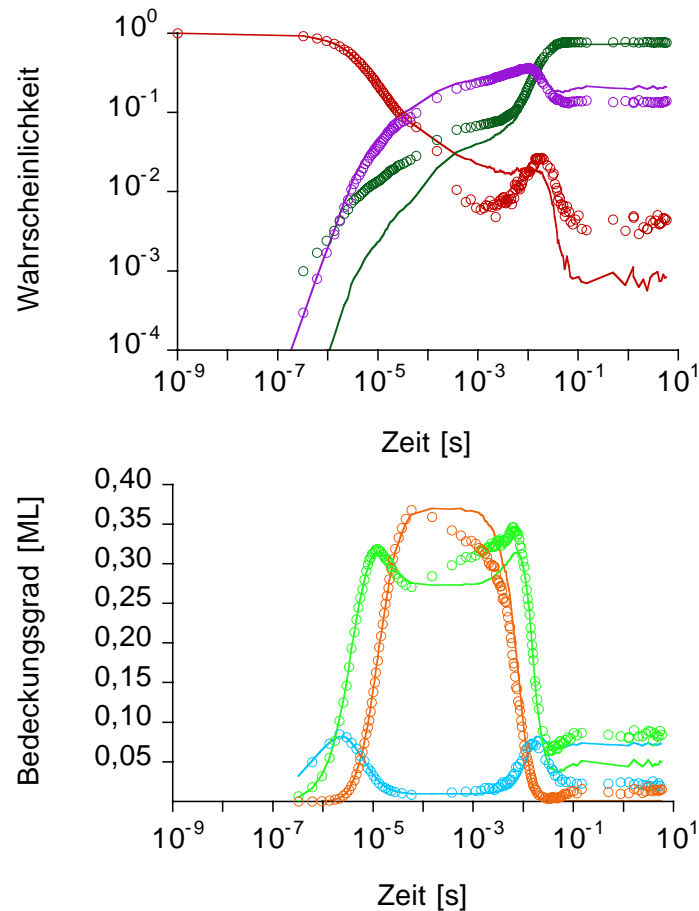


Abbildung 4.4: Vergleich von MF-Limit (Linien) und MC-Rechnungen (Symbole). Oben: Normierte Reaktionsmöglichkeiten bei 510 K. Rot: Sauerstoff-Adsorption, grün: Sauerstoff-Desorption, violett: LH-Reaktion. Unten: Zugehörige zeitliche Entwicklung der Bedeckungsgrade der CO-Moleküle mit 0 (blau), 1,2 (grün), 3,4 (orange) nächst-benachbarten CO-Molekülen

bis ein Wert erreicht wird, welcher das obere Ende des bistabilen Regimes bestimmt. Eine weitere Temperaturerhöhung bedingt einen kinetischen Phasenübergang, welcher durch den Wechsel von dem CO- in den Sauerstoff-belegten Zustand charakterisiert ist. Wird anschließend die Temperatur wieder gesenkt, so bleibt die Oberfläche Sauerstoff-belegt bis zur unteren Temperaturgrenze der Bistabilität, an welcher der Übergang zurück zur CO-Bedeckung erfolgt. Der Temperaturbereich, in dem bistabiles Verhalten beobachtet werden kann, ist für die MC-Simulation gegenüber den MF-Rechnungen deutlich größer. Während bei letzterem der CO-bedeckte Zustand nur für Temperaturen bis 532 K beobachtet wird, erstreckt er sich im Falle der MC-Simulation bis hin zu 554 K. Diesen Unterschied kann man wiederum zurückführen auf eine Überschätzung der Wahrscheinlichkeit für die Adsorption von Sauerstoff in der MF-Näherung. Die abstossenden Wechselwirkungen zwischen den CO-Molekülen bewirken die teilweise Ausbildung einer 2×2 Überstruktur (siehe Abb. 4.6b). Diese vermindert bei 554 K die Wahrscheinlichkeit, zwei für die Adsorption von Sauerstoff notwendige benachbarte, unbedeckte Platinplätze zu finden, um eine Größenordnung verglichen mit der Wahrscheinlichkeit für ein statistisch verteiltes Adsorbat (siehe Abb. 4.6 unten). Am unteren Ende des Temperatur-

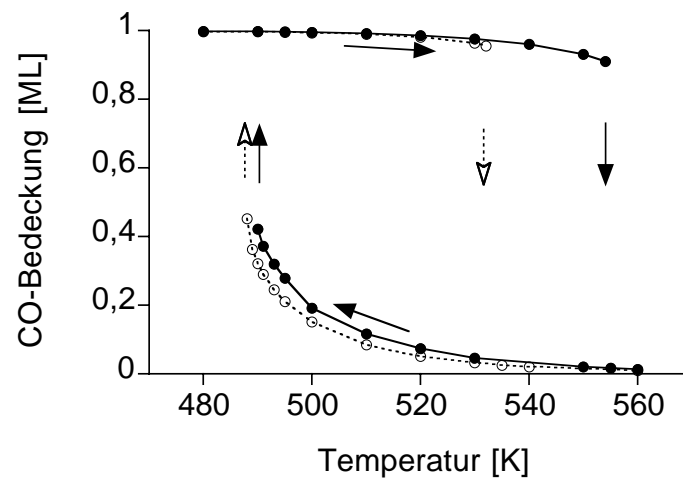


Abbildung 4.5: Die CO-Bedeckung im stationären Zustand als Funktion der Temperatur zeigt ein bistabiles Verhalten. Pfeile markieren die Hysterese. Gefüllte Symbole: MC-Rechnung, offene Symbole: MF-Rechnung.

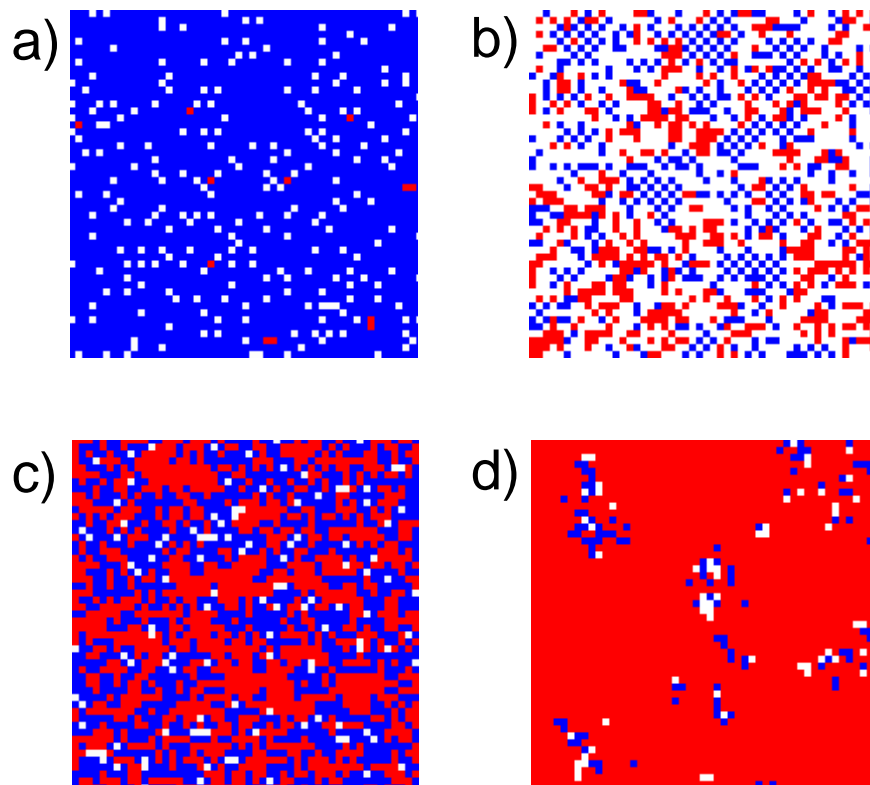


Abbildung 4.6: Adsorbatverteilung zu verschiedenen Zeiten während eines Zyklus durch die Hysterese 4.5. a) CO-vergifteter Zustand bei 554 K, b) Übergang von dem CO- in den Sauerstoff-belegten Zustand, c) Übergang von dem Sauerstoff- in den CO-belegten Zustand, d) Sauerstoff-belegter, reaktiver Zustand bei 510 K.

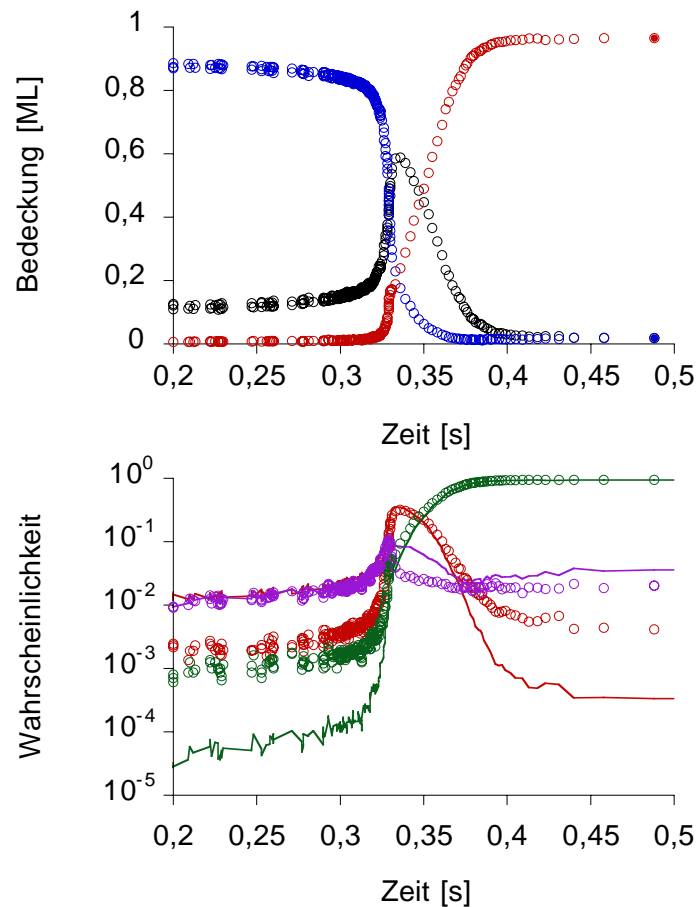


Abbildung 4.7: Zeitliche Entwicklung der Bedeckungen (oben) und normierten Reaktionsmöglichkeiten (unten) während des Überganges von dem CO-vergifteten Zustand bei 554 K in den reaktiven Zustand bei 555 K. Für Farben, Linien und Symbole siehe 4.3 bzw 4.4.

intervalls, in dem Bistabilität beobachtet werden kann, ist keine ausgeprägte Strukturbildung erkennbar (siehe Abb. 4.6 c); die Temperaturen für den Übergang zwischen reaktivem und vergiftetem Zustand unterscheiden sich für beide Modellansätze nur um 2 K.

Die Erhöhung der Temperatur von 554 auf 555 K bewirkt den Übergang vom vergifteten, CO-bedeckten in den reaktiven, Sauerstoff-bedeckten Zustand. Das obere Bild von Abb. 4.7 zeigt den zeitlichen Verlauf der Oberflächenbedeckung. Der kinetische Phasenübergang beginnt damit, dass infolge Desorption die CO-Bedeckung abnimmt, bis hinreichend viele benachbarte freie Oberflächenplätze für die Adsorption des Sauerstoff zur Verfügung stehen. Die bei dieser Temperatur sofort ablaufende Reaktion mit anschließender umgehender Desorption des Produktes CO_2 bewirkt einen drastischen Anstieg der freien Plätze, die jetzt überwiegend mit Sauerstoff belegt werden, so dass eine Sauerstoff-belegte Oberfläche entsteht.

Während dieses Überganges in den reaktiven Zustand entstehen die bereits angesprochenen CO-Inseln mit einer 2×2 -Überstruktur, an deren Rändern Bereiche mit infolge der LH-Reaktion freigewordenen Platinplätzen existieren (Abb. 4.6 b). Die Existenz der 2×2 -Überstruktur führt zu einer Absenkung der Reaktionswahrscheinlichkeit für die Adsorption von Sauerstoff um etwa eine Größenordnung verglichen mit einem zufällig verteilten Adsorbat (unteres Bild in

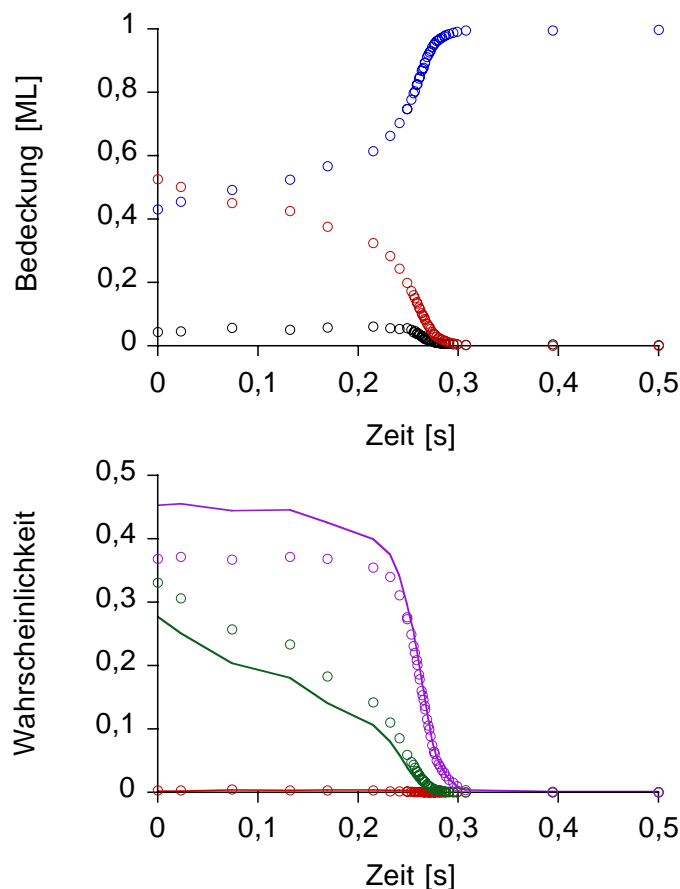


Abbildung 4.8: Zeitliche Entwicklung der Bedeckungen (oben) und normierten Reaktionsmöglichkeiten (unten) während des Überganges vom reaktiven Zustand bei 490 K in den vergifteten Zustand bei 489 K. Für Farben, Linien und Symbole siehe Abb. 4.3 bzw 4.4.

Abb. 4.7). Aufgrund der Korrelation der O-Atome nach dem molekularen Adsorptionsvorgang wird die Wahrscheinlichkeit für die Sauerstoff-Desorption im MF-Limit unterschätzt. Inselbildung der Adsorbate während des Überganges führen zu einer um einen Faktor 3 kleineren LH-Reaktionsgeschwindigkeit in der MC-Lösung. Weil die LH-Reaktion zwei stets benachbarte freie Plätze erzeugt, ist die Haftwahrscheinlichkeit von Sauerstoff im reaktiven Zustand etwa 10 mal größer in der MC-Rechnung.

Eine Absenkung der Temperatur von 490 auf 489 K bewirkt den Übergang vom reaktiven Zustand in den vergifteten. Die zeitliche Entwicklung der Bedeckungen und der Reaktionswahrscheinlichkeiten zeigt Abb. 4.8. In diesem Fall ist eine nur schwach ausgeprägte Inselbildung zu erkennen (siehe Abb. 4.6 c). Daher sind die Reaktionswahrscheinlichkeiten, welche von dem MC-Programm berechnet werden, auch nahezu identisch mit denen im MF-Limit.

Wird die Oberflächentemperatur nicht wie hier konstant gehalten, sondern aus einer Bilanzierung der Energie über die Phasengrenze berechnet, so kann man Zünd- und Verlöschungsvorgänge beobachten. Diese sind bei der CO-Oxidation auf Platin stets von den beschriebenen kinetischen Phasenübergängen begleitet, so dass die obigen Folgerungen unmittelbar auf Zündung und Verlöschung übertragen werden können.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Strukturbildungen der Adsorbate mitunter deutli-

che Auswirkungen auf das Verhalten des katalytischen Systems haben. Wechselwirkungen zwischen den Oberflächenspezies bedingen Korrelationen in der Anordnung der Adsorbate. Schnelle Reaktionen, welche eine bestimmte Anordnung von mindestens zwei Molekülen auf der Oberfläche verlangen – z. B. LH-Reaktionen – führen zu ausgeprägten Adsorbatmustern. Schnell ist hierbei im Vergleich zur Oberflächendiffusionsgeschwindigkeit zu sehen. Falls die Diffusionswahrscheinlichkeiten selbst jedoch von Wechselwirkungen mit Adsorbaten beeinflusst sind, können sich die Strukturen sogar noch verstärken. Bei immobilen Adsorbaten können Adsorbatmuster ausschließlich durch Reaktionen homogenisiert werden, in welchen nur ein Oberflächenmolekül beteiligt ist.

Strukturbildungen, wie z. B. Adsorbatinseln, sind mit den heutigen experimentellen Methoden wie Scanning Tunneling Microscopy (STM) [35] und Photo Emission Electron Microscopy (PEEM) [33] bei niederen Drücken unmittelbar zu beobachten. Um eine erhöhte Aussagekraft der Ergebnisse zu gewährleisten, ist das MC- dem MF-Modell vorzuziehen bzw. die limitierte Genauigkeit des MF-Modells bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen.

5 Einkristalloberflächen

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, ist es die Zielsetzung dieser Arbeit, einen Beitrag dazu zu leisten, die sogenannte Druck- und Strukturlücke („pressure gap“ und „structure gap“ bzw. „materials gap“) in der heterogenen Katalyse zu überwinden. Um diesen Weg zu beschreiten, beginnen die Untersuchungen im Bereich der Oberflächenphysik (siehe Abb. 1.2). In diesem durch extrem niedere Drücke und möglichst ideale Einkristalle charakterisierten Bereich liegen die meisten fundamentalen Erkenntnisse über die heterogene Katalyse vor. Daher bietet sich hier insbesondere die Möglichkeit, die entwickelten Methoden zu testen. Darüber hinaus stellen die in den folgenden Ergebnissen einbezogenen Einflüsse von Oberflächendefekten, welche auf jeder realen Einkristallfläche existieren, eine Fortentwicklung bestehender Modelle dar. Letztlich erhofft man sich, dass die an Einkristallen gewonnen, reichhaltigen Erkenntnisse auch auf realitätsnahe Oberflächen übertragen werden können. Analog verhält es sich mit der Drucklücke. Daher werden neben den Simulationen der Niederdruckstudien, welche auf der Annahme einer konstanten Gasphasenzusammensetzung berechnet sind, in diesem Kapitel auch Extrapolationen auf Normaldruck vorgenommen. Inwiefern Extrapolationen über die Druck- und die Strukturlücke möglich sind, muss jedoch genauer untersucht werden (vergl. Kap. 6).

5.1 Pt(111)

Das Verhalten der CO-Oxidation auf einer idealen Pt(111)-Oberfläche ist bereits in Kapitel 4 und z. B. [39] diskutiert worden. Zahlreiche Veröffentlichungen befassen sich bis heute mit unterschiedlichen Aspekten dieses Systems (siehe z.B. [18, 33–38, 46]). Der Langmuir-Hinshelwood (LH)-Mechanismus ist verantwortlich für die in diesem System beobachtete Bistabilität und die kinetischen Phasenübergänge. Die hier gezeigte Untersuchung beschäftigt sich mit der Frage, welchen Einfluss Oberflächendefekte auf das Verhalten des Systems haben können. Berdau et al. [33] sind dieser Fragestellung mittels Photo-Emissions-Elektronen-Mikroskopie (PEEM) auf den Grund gegangen. In deren Experiment wird der CO-Partialdruck bei sonst konstanten Bedingungen variiert und insbesondere die Strukturbildung bei den kinetischen Phasenübergängen untersucht. In den PEEM-Bildern sind verschiedene Inhomogenitäten auf der Oberfläche zu erkennen, welche wahrscheinlich kristallographische Defekte (Punkt- oder Schraubenversetzungen, Stufen, Fehlstellen, etc.) sind. Aufgrund der limitierten Auflösung der PEEM-Bilder kann die Morphologie jedoch nicht näher bestimmt werden. Klar erkennbar ist jedoch, dass an einigen der Defekte eine Inselbildung von CO oder Sauerstoff stattfindet. Entsprechend werden diese aktiven Defekte von den Autoren auch mit CO-Defekten, falls sich CO-Inseln daran bilden, und mit Sauerstoff-Defekten, falls sich Sauerstoff-Inseln bilden, bezeichnet.

Auf der Modelloberfläche (siehe Abb. 5.1) für die MC-Simulationen werden ebenfalls zwei unterschiedliche Defekttypen berücksichtigt. Die roten Linien (1,3 % der Oberfläche) können hierbei Stufenplätze, die blauen Punkte (0,3 % der Oberfläche) beispielsweise Fehlstellen oder Versetzungen repräsentieren. Terrassenplätze sind weiss dargestellt. Die Annahme über die elementaren Reaktionsschritte auf diesen Defekten besteht nun darin, dass auf den linienartigen Defekten ausschliesslich Sauerstoff adsorbieren kann, während auf den punktförmigen Defekten nur CO adsorbieren kann. Die Adsorbate können daraufhin von den Defekten aus auf Terrassenplätze diffundieren oder direkt von den Defekten aus mit dem jeweiligen Reaktionspartner auf den Terrassen reagieren. Auf den Terrassenplätzen wird ein gewöhnliches LH-Reaktionsschema

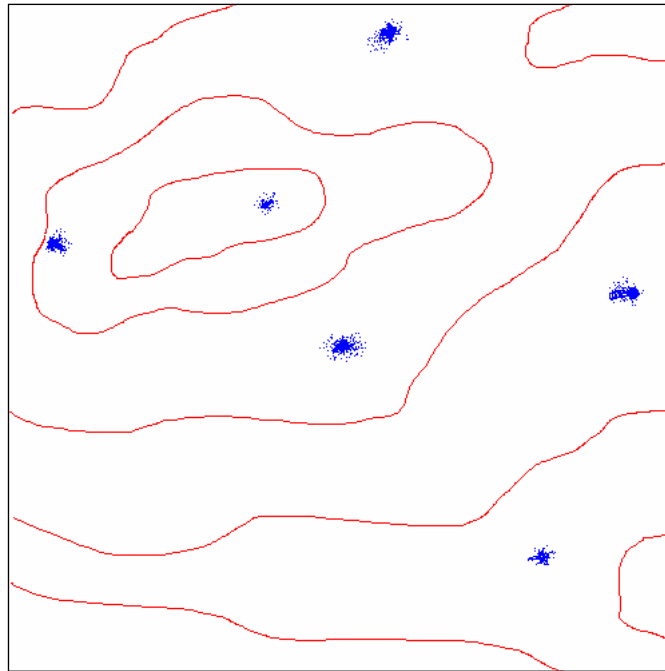


Abbildung 5.1: Modell einer Pt(111) Oberfläche mit unterschiedlichen Defektarten. Rot: Stufen, blau: Fehlstellen oder Versetzungen, weiss: Terrassenplätze

verwendet. Zusätzlich gehen die Simulationen von mobilen CO-Molekülen und repulsiven CO-CO- sowie O-O-Wechselwirkungen aus, welche sich nach den Gleichungen (2.43) und (2.45) auf die Wahrscheinlichkeiten der Desorption und der Oberflächendiffusion auswirken. Die einzelnen Elementarreaktionen und die zugehörigen kinetischen Parameter sind nochmals in Tabelle A.3 zusammengefasst.

Wie im Experiment [33] wird in den Simulationen die Temperatur auf 413 K und der Sauerstoffpartialdruck auf $5,33 \cdot 10^{-7}$ bar festgehalten, während der CO-Partialdruck variiert wird. Abbildung 5.2a zeigt den Oberflächenzustand bei $p_{\text{CO}} = 11 \cdot 10^{-9}$ bar. CO-Defekte aber auch Terrassenplätze sind primär mit CO belegt (blau dargestellt). Obwohl die CO-Bedeckung auf den Terrassen nur 58 % beträgt und somit genügend freie Plätze vorhanden sind, ist Sauerstoff (orange dargestellt) fast ausschliesslich an den Stufen zu finden. Dies liegt daran, dass die CO-Moleküle aufgrund der repulsiven Wechselwirkungen untereinander eine $c(2 \times 2)$ Struktur bilden (siehe Abb. 5.3) und somit die Adsorptionswahrscheinlichkeit von Sauerstoff – die Wahrscheinlichkeit zwei benachbarte freie Plätze zu finden – nur 0,5 % beträgt. Im Gegensatz dazu ergibt sich bei gleicher Bedeckung für ein zufällig verteiltes Adsorbat ein entsprechender Wert von 17 %. Daher findet CO_2 -Produktion und das Entstehen freier Plätze in diesem vergifteten Zustand auch nur an den Stufenplätzen statt. Konsequenterweise breiten sich dann auch während des kinetischen Phasenüberganges nach einer Absenkung des CO-Partialdruckes von $9 \cdot 10^{-9}$ auf $8 \cdot 10^{-9}$ bar Reaktionsfronten von den Stufenplätzen aus (siehe Abb. 5.2 b). Im Sauerstoff-belegten Zustand (siehe Abb. 5.2 d) verbleiben nurmehr auf den punktförmigen Defekten grössere CO-Mengen. Obwohl in diesem Zustand genügend freie Plätze auf den Terrassen existieren, auf denen CO adsorbieren und anschliessend mit Sauerstoff zu CO_2 reagieren kann, bieten auch hier wiederum die Ränder der CO-belegten Defekte die grössten zusammenhängen-

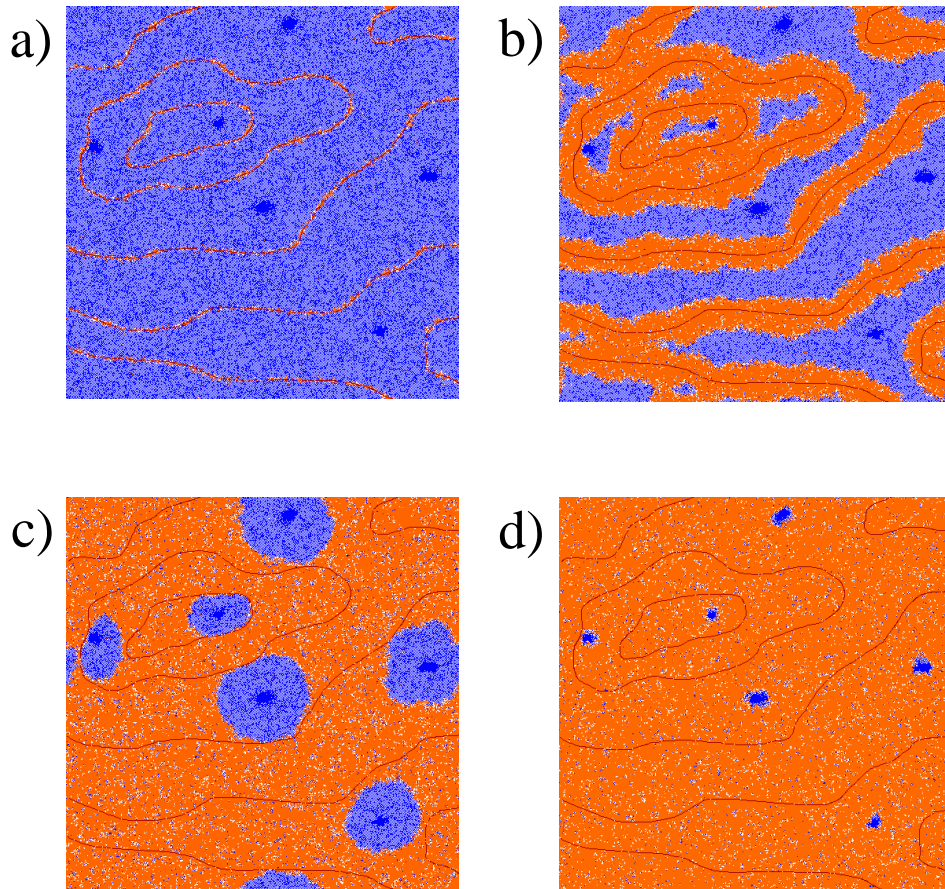


Abbildung 5.2: Einfluss der Defekte auf kinetische Phasenübergänge. Bei den Übergängen zwischen dem CO-vergifteten (a) und dem Sauerstoff-belegten (d) Zustand breiten sich von den verschiedenen Defekten Sauerstoff- (b) bzw. CO-belegte Bereiche (c) aus.

den Bereiche, an denen CO_2 -Produktion stattfinden kann. Analog zu dem Verhalten an den Stufenplätzen ist an den Punktdefekten während des kinetischen Phasenüberganges nach einer Erhöhung des CO-Partialdruckes von $9 \cdot 10^{-9}$ auf $11 \cdot 10^{-9}$ bar eine CO-Inselbildung zu beobachten (siehe Abb. 5.2 c).

Mit den einfachen Annahmen über die elementaren Reaktionsschritte an den Defekten lassen sich die im Experiment beobachteten Inselbildungen an den CO- und Sauerstoff-Defekten reproduzieren. Die Defekte bestimmen dabei die Lage der Reaktionsfronten und sind daher Keimzentren für die kinetischen Phasenübergänge. Alternativ ist auch eine spontane Inselbildung auf den Terrassen möglich, so wie dies beispielsweise auf der idealen Pt(111)-Oberfläche beobachtet wird (vergl. Kapitel 4). Unter den hier betrachteten Bedingungen ist diese jedoch wesentlich unwahrscheinlicher. Dies liegt für den Übergang von CO nach Sauerstoff insbesondere daran, dass im CO-vergifteten Zustand, verursacht durch die repulsiven CO-CO-Wechselwirkungen, die Haftwahrscheinlichkeit von Sauerstoff auf den Terrassen vernachlässigbar ist. Im Sauerstoff-belegten Zustand hingegen verhindert die rasche CO-Oberflächendiffusion die Bildung grösserer CO-Inseln auf den Terrassen.

Im Experiment liegt der bistabile Bereich zwischen CO-Partialdrücken von ca. $3 \cdot 10^{-9}$ auf $8 \cdot 10^{-9}$ bar vor und tritt somit im Vergleich zu den Simulationen ($8 \cdot 10^{-9} - 11 \cdot 10^{-9}$ bar) bei

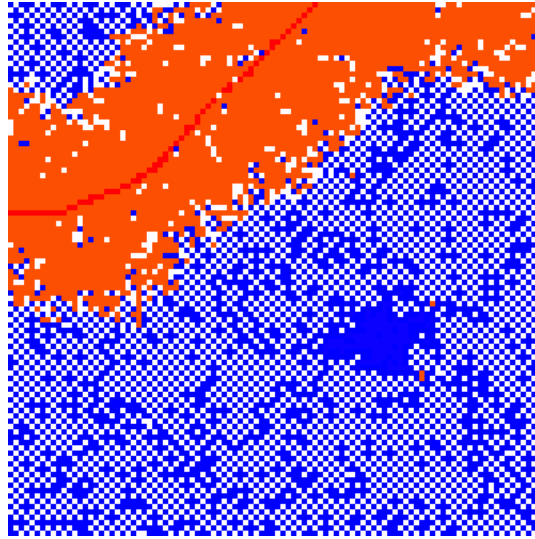


Abbildung 5.3: Diese Detailansicht aus Abb. 5.2b zeigt die Stufe (rot) von der aus sich die Sauerstofffront ausbreitet. Auf den Terrassenplätzen bilden die CO-Moleküle (blau) ein Schachbrettmuster, während der CO-Defekt vollständig mit CO belegt ist.

etwas niederen Drücken auf. Diese Abweichungen könnten durch Anpassung der kinetischen Parameter, welche im wesentlichen unverändert aus der Literatur übernommen worden sind, korrigiert werden. Ebenso verhält es sich mit dem transienten Verhalten während der kinetischen Phasenübergänge, die sich im Experiment innerhalb von ca. 10 s vollziehen, in den Simulationen jedoch über eine Minute dauern. Hierbei spielen auch die Annahmen über die Reaktionsmöglichkeiten an den Defekten eine Rolle. Insbesondere bremsen die linienartigen Defekte den Übergang in den CO-belegten Zustand, weil sie in dem oben aufgestellten Mechanismus die verschiedenen Oberflächenbereiche ideal trennen. Dies ist in Abbildung 5.2c) an verschiedenen CO-Inseln zu erkennen, deren Ausbreitung durch die Stufenplätze begrenzt wird. Realistischer wäre hierbei von endlichen Wahrscheinlichkeiten sowohl für die Haftung von CO-Molekülen an den Stufenplätzen als auch die Oberflächendiffusion über die Stufenplätze hinweg auszugehen. Entsprechendes gilt auch für die Reaktionsmöglichkeiten von Sauerstoff auf den Punktdefekten.

5.2 Pt(100) und Pt(110)

Auf den Pt(100)- und Pt(110)-Oberflächen lassen sich unter bestimmten Bedingungen im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche qualitativ andere Phänomene beobachten: Raum-zeitliche Musterbildung und Oszillationen. In der heterogenen Katalyse sind Oszillationen der Reaktionsgeschwindigkeit erstmals 1970 von Wicke et al. [58, 59] bei der Oxidation von CO auf Platin-Trägerkatalysatoren entdeckt worden. Die Vielzahl verschiedener Modelle [67], welche die Ursache der kinetischen Instabilitäten erklären sollen, konnte im Zuge neuer *in situ*-Untersuchungsmethoden wie der Photo-Emissions-Elektronenmikroskopie (PEEM) auf zwei realistische Ansätze reduziert werden: Das Oxid-Modell, eingeführt von Sales, Turner und Maple [60], und das Rekonstruktionsmodell, welches in der Gruppe von Ertl entwickelt wurde [61, 64–66]. Das Oxid-Modell geht davon aus, dass ein Teil der mit Sauerstoff bedeckten aktiven Oberfläche

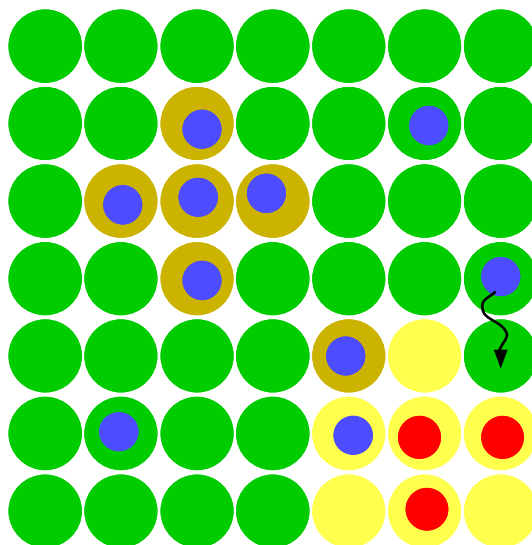


Abbildung 5.4: Elementare Schritte des Rekonstruktionsmodells. Grün: rekonstruierte Platinplätze, gelb: unrekonstruierte Platinplätze, ocker: Aufheben der Rekonstruktion, blau: CO-Moleküle, rot: Sauerstoff-Moleküle.

durch Oxid- oder Suboxidbildung in einen inaktiven Zustand überführt wird. Eine langsame Reduktion des Oxids durch chemisorbiertes CO führt daraufhin wieder zurück in den anfänglichen aktiven Zustand einer metallischen Oberfläche. Oxidbildung wird an verschiedenen Metallen insbesondere bei höheren Drücken ($p_{\text{O}_2} \geq 1$ mbar) und kleinen Metallclustern beobachtet [67]. Das Rekonstruktionsmodell, welches hier näher untersucht werden soll, gilt auf Einkristalloberflächen. Von den drei niederindizierten Ebenen ist nur die Pt(111)-Ebene stabil, während die (100)- und (110)-Ebenen in eine quasi-hexagonale („hex“- [69–72] und eine 1×2 „missing row“-Geometrie [73–77] rekonstruieren. Die Rekonstruktion von beiden, Pt(100) und Pt(110), kann reversibel durch bestimmte Adsorbate wie CO, NO, etc. behoben werden [71, 73, 78–83, 85–87, 97]. Die treibende Kraft dieser Adsorbat-induzierten Phasenübergänge lässt sich anhand einfacher thermodynamischer Überlegungen erklären [86]. Zunächst erfolgt die Rekonstruktion der freien Oberfläche aufgrund der geringeren freien Oberflächenenergie der rekonstruierten Phase. Diese relative Stabilität der beiden Phasen kann jedoch kippen, wenn Adsorbate auf der unrekonstruierten Fläche stärker gebunden sind als auf der rekonstruierten. Sobald der Gewinn an Adsorptionsenergie den Verlust an Rekonstruktionsenergie überkompensiert, wird die Rekonstruktion durch das Adsorbat aufgehoben. Zu Oszillationen während der CO-Oxidation kommt es nun, wenn die Sauerstoff-Adsorption geschwindigkeitsbestimmend ist. Da der Sauerstoff-Haftkoeffizient S_{O_2} struktursensitiv ist, kann der Phasenübergang zu einem periodischen Wechsel zwischen zwei Zuständen unterschiedlicher katalytischer Aktivität führen. Auf Pt(100) unterscheidet sich S_{O_2} drastisch zwischen der 1×1 - und der hex-Phase, mit $S_{\text{O}_2}^{1 \times 1} \approx 0,1 - 0,3$ und $S_{\text{O}_2}^{\text{hex}} \approx 10^{-4} - 10^{-3}$ [89], während der entsprechende Unterschied auf Pt(110) mit $S_{\text{O}_2}^{1 \times 2} \approx 0,3 - 0,4$ und $S_{\text{O}_2}^{1 \times 1} \approx 0,6$ [90] wesentlich geringer ausfällt.

Der grundlegende Mechanismus auf beiden Oberflächen ist zwar gleich, Pt(100) und Pt(110) unterscheiden sich jedoch deutlich im Oszillationsverhalten. Auf Pt(100) findet man typischerweise unregelmäßige Oszillationen, während man auf Pt(110) sehr regelmäßige Oszillationen beobachtet. Diese Unterschiede reflektieren verschiedene Grade von raum-zeitlicher Selbstorga-

nisation der oszillierenden Oberfläche, welche wiederum eine Folge unterschiedlich weiter Existenzbereiche für Oszillationen im Parameterraum sind. Im $p_{\text{O}_2} - p_{\text{CO}}$ -Parameterraum existieren auf Pt(110) nur in einem extrem schmalen Bereich Oszillationen; auf Pt(100) finden sich hingegen Oszillationen über einen wesentlich grösseren Bereich [68, 99], was auf das unterschiedlich grosse Verhältnis von S_{O_2} auf der unrekonstruierten und der rekonstruierten Fläche zurückzuführen ist [68]. Dieser weite Existenzbereich auf Pt(100) macht diese Oberfläche weniger sensitiv bezüglich Partialdruckschwankungen in der Gasphase. Da jedoch Gasphasen-Kopplung für die langreichweitige Synchronisation der oszillierenden Oberflächen verantwortlich ist [67], finden sich im allgemeinen auf Pt(100) im Gegensatz zu Pt(110) keine regelmässigen Strukturen. Abbildung 5.4 zeigt die elementaren Schritte des Rekonstruktionsmodells. An Orten der rekonstruierten Oberfläche (grün), an denen die CO-Konzentration (blau) erhöht ist, kann es zur sogenannten Keimbildung kommen, bei der die Rekonstruktion lokal aufgehoben wird (ocker). Neben der Keimbildung führt auch das sogenannte „Trapping“ zur Aufhebung der Rekonstruktion. Dabei gelangen CO-Moleküle durch Oberflächendiffusion (Pfeil) oder unmittelbare Adsorption an den Rand eines unrekonstruierten Oberflächenbereichs (gelb). Dieser Mechanismus sorgt für ein Wachstum der unrekonstruierten Bereiche. Unbedeckte (gelb) oder mit Sauerstoff (rot) bedeckte unrekonstruierten Oberflächenplätze können schliesslich in den rekonstruierten Zustand zurückkehren. Unterschiedliche Geometrien und Platzdichten der verschiedenen Phasen werden in den folgenden Simulationen nicht berücksichtigt.

5.2.1 MC-Simulationen

Die verwendeten kinetischen Parameter entsprechen den Verhältnissen auf Pt(100) und sind in Tabelle A.4 zusammengestellt. Die Temperatur beträgt 490 K, der Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ bar. Abbildung 5.5 zeigt die Ausbildung eines Zielscheibenmusters („target pattern“) bei einem CO-Partialdruck $p_{\text{CO}} = 0,15 \cdot 10^{-7}$ bar. Auf der anfänglich CO-belegten unrekonstruierten Fläche (hellblau) können sich kreisförmige Sauerstoff-Fronten (orange) von freien unrekonstruierten Plätze (gelb) aus ausbreiten. Die für die Sauerstoff-Adsorption notwendigen freien Platzpaare können entweder durch CO-Desorption entstehen oder infolge der LH-Reaktion beispielsweise an Sauerstoff-Defekten (vergl. Abschnitt 5.1). In der Modelloberfläche von Abbildung 5.5 sind drei solcher Defekte berücksichtigt worden, welche dadurch zu erkennen sind, dass die Sauerstoff-Fronten dort mit einer höheren Frequenz emittiert werden. Die Defekte wirken also als Schrittmacher und fixieren die Muster, sind jedoch für die Entstehung von Zielscheibenmustern nicht notwendig. So ist im letzten Bild rechts unten bzw. oben (periodische Randbedingungen) ebenfalls ein Zielscheibenmuster entstanden, in dessen Zentrum sich kein Defekt befindet. Konzentrationsgradienten der Oberflächenspezies sorgen in diesem Falle für eine Zentrierung der Sauerstoff-Fronten. Da in Abwesenheit von CO die Rekonstruktion der Oberfläche einsetzt, werden die Sauerstoff-Fronten von freien rekonstruierten Platinplätzen (grün) verfolgt, auf welchen im Falle von Pt(100) (fast) ausschliesslich CO adsorbieren kann (dunkelblau). Keimbildung und insbesondere „Trapping“ führt dann wieder zu einer unrekonstruierten CO-belegten Oberfläche zurück. Treffen zwei Sauerstoff-Fronten zusammen, annihilieren sie einander und es entstehen konsequenterweise sogenannte Kuspens. Sehr ähnliche Strukturen hat man auf Pt(110) beobachtet [91, 92], jedoch auf einer Längenskala von

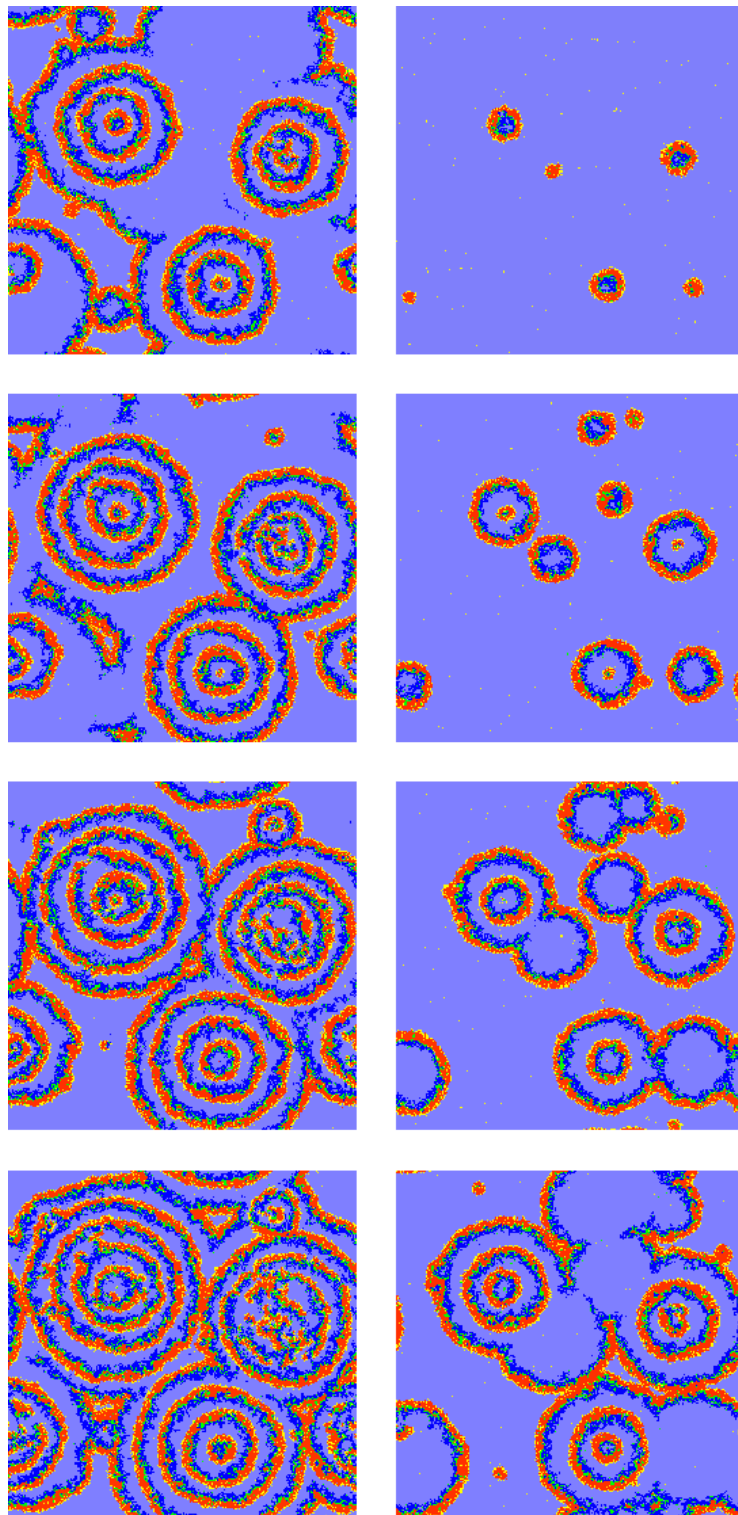


Abbildung 5.5: Entstehung eines Zielscheibenmusters (vertikal, v. l. n. r. jeweils 10 s Zeitdifferenz). Hellblau: CO auf unkonstruierter Phase, dunkelblau: CO auf rekonstruierter Phase, orange: Sauerstoff auf unkonstruierter Phase, gelb: freie unkonstruierte Plätze, grün: freie rekonstruierte Plätze. 1000×1000 Gitterplätze ($250 \times 250 \text{ nm}^2$).

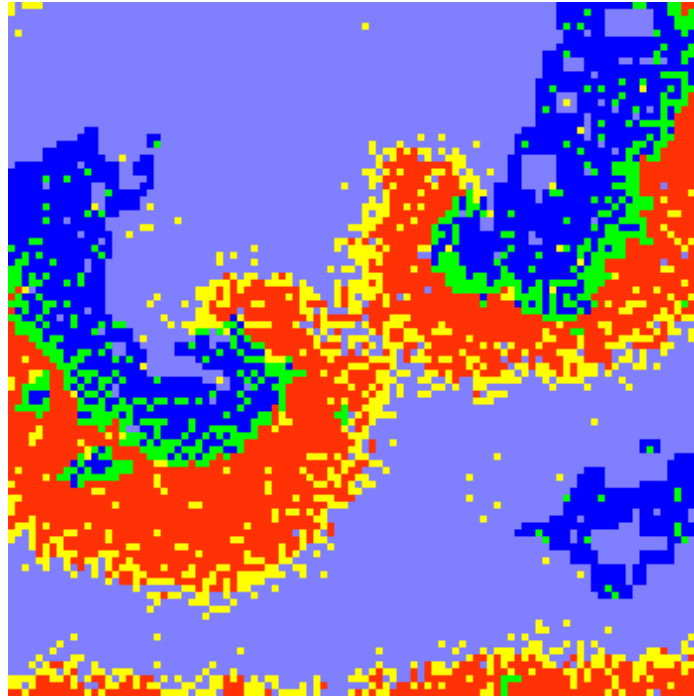


Abbildung 5.6: Diese Detailansicht (100×100 Gitterplätze) zeigt die Bildung einer Doppelspirale. Farbgebung wie in Abbildung 5.5.

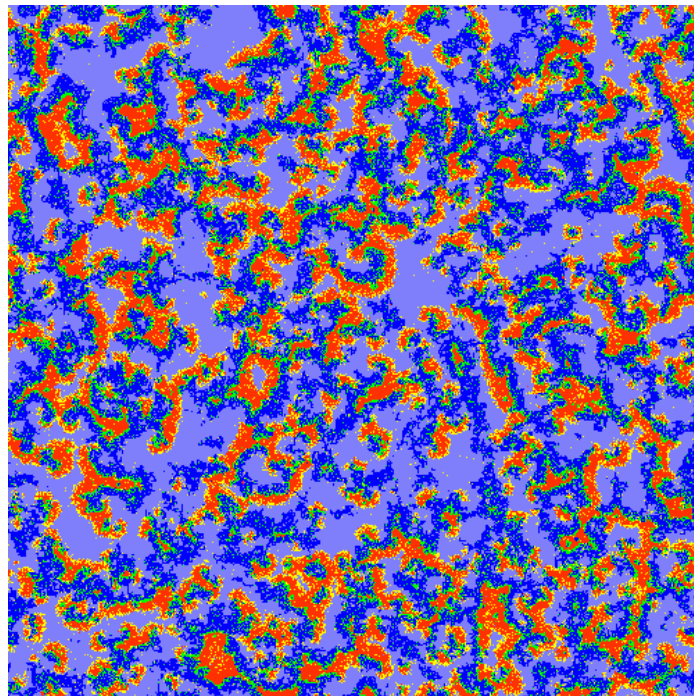


Abbildung 5.7: Unregelmäßige Struktur. Farbgebung wie in Abbildung 5.5. 1000×1000 Gitterplätze ($250 \times 250 \text{ nm}^2$).

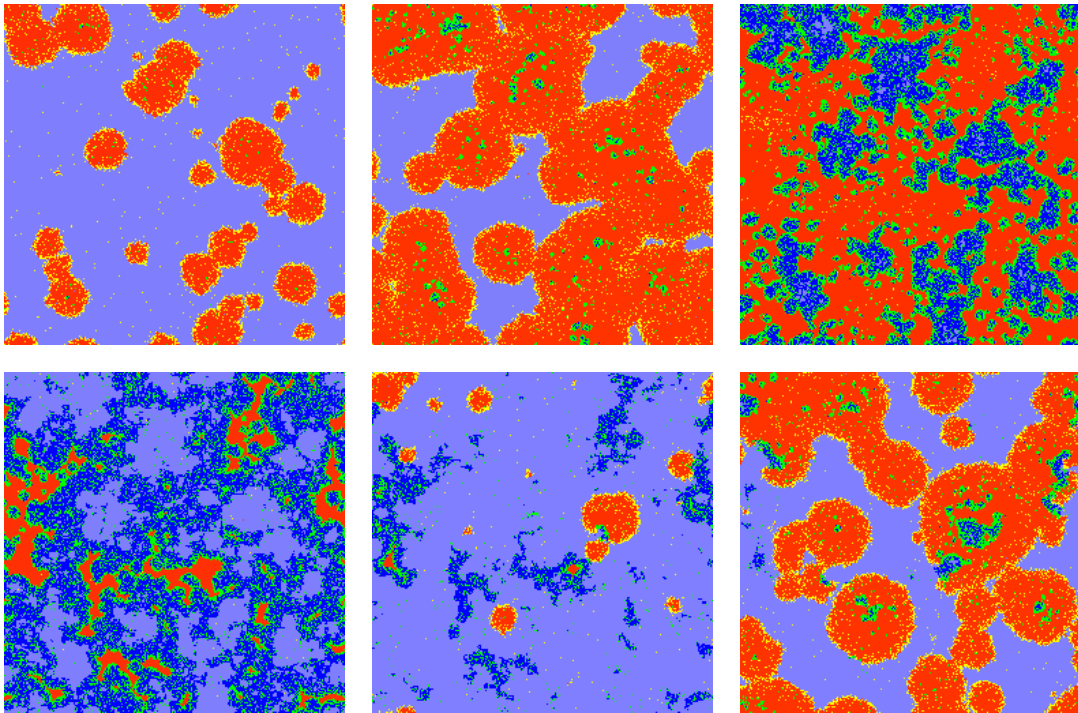


Abbildung 5.8: Zelluläre Strukturen (horizontal, v. l. n. r.: 0 s, 4 s, 12 s, 19 s, 26 s, 32 s). Farbgebung wie in Abbildung 5.5. 500×500 Gitterplätze ($125 \times 125 \text{ nm}^2$).

μm statt nm wie in den Simulationen. Die Längenskala in den Rechnungen kann vergrößert werden, indem man die Geschwindigkeit der Oberflächendiffusion erhöht.

In den letzten Bildern von Abb. 5.5 ist bereits der Übergang zu einer anderen Musterart zu erkennen. Insbesondere an dem oberen Defekt sind Sauerstoff-Fronten aufgebrochen und es entstehen dort unregelmäßige Strukturen. Aufgebrochene Sauerstoffarme haben die Tendenz spiralartige Strukturen zu bilden. Dieser sogenannte „spiral breakup“ [93] ist in Abbildung 5.6 deutlich zu erkennen. Fortwährender Aufbruch der Fronten und weitere Verzweigungen führen zur Entwicklung von Turbulenz und letztlich zu sehr unregelmäßigen Mustern wie in Abbildung 5.7. Derartige Strukturen sind typisch für Pt(100) [92] und sind nicht mit makroskopischen Oszillationen verbunden, da sie sich nicht in Phase entwickeln.

Eine andere Art von Musterbildung ist in Abbildung 5.8 zu sehen. Diese Simulationen sind bei einem CO-Partialdruck $p_{\text{CO}} = 0,05 \cdot 10^{-7}$ bar durchgeführt worden. Sauerstoff-„Blasen“ wachsen von unrekonstruierten freien Plätzen aus. Sie verschmelzen miteinander, bis nahezu die gesamte Oberfläche mit Sauerstoff belegt ist. Oberflächenrekonstruktion setzt ein und von unrekonstruierten freien Plätzen aus können sich nun analog CO-„Blasen“ ausbreiten und der Zyklus kann erneut beginnen. Ähnliche Strukturen sind auf Pt(110) [94] und Pt(100) [92] beobachtet worden. In Abwesenheit eines globalen Kopplungsmechanismus erfolgt jedoch eine zunehmende Desynchronisation, welche wiederum zur Ausbildung von unregelmäßigen Strukturen (vergl. Abb. 5.7) führt. Während Oberflächendiffusion primär für kurzreichweitige Kopplung von Oberflächenbereichen verantwortlich ist, vollzieht sich die langreichweitige Kopplung über Partialdruckschwankungen in der Gasphase [67]. Die zunehmende Desynchronisation der Oberfläche ist an den zur Serie 5.8 gehörigen, in Abbildung 5.9 dargestellten gemittelten Bedeckungsgrade

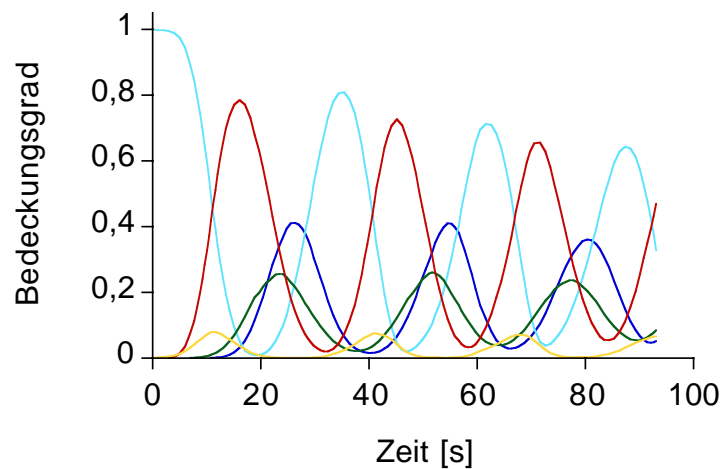


Abbildung 5.9: Gemittelte Bedeckungsgrade zur Bildserie 5.8. Farbgebung wie in Abbildung 5.5: Hellblau: CO auf unrekonstruierter Phase, dunkelblau: CO auf rekonstruierter Phase, rot: Sauerstoff auf unrekonstruierter Phase, gelb: freie unrekonstruierte Plätze, grün: freie rekonstruierte Plätze.

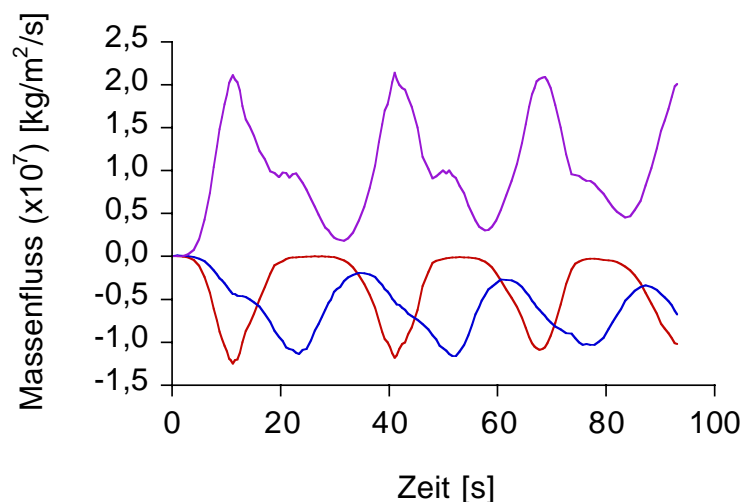


Abbildung 5.10: Zu den Abbildungen 5.8 und 5.9 gehörigen gemittelten Massenflüsse an der Oberfläche infolge der Oberflächenreaktionen. Blau: CO, rot: Sauerstoff, violett: CO₂.

abzulesen: In unmittelbarer Folge der Desynchronisation nehmen die Amplituden kontinuierlich ab.

In dieser Darstellung makroskopischer Größen lässt sich noch einmal die Funktionsweise des Rekonstruktionsmodells ablesen. Auf der unrekonstruierten Oberfläche vollzieht sich der Bedeckungswechsel von dem CO-belegten (hellblau) in den Sauerstoff-belegten (rot) Zustand, begleitet von einem Maximum an unbelegten unrekonstruierten Plätzen (gelb). Infolge der Abwesenheit von CO setzt die Rekonstruktion ein und das Sauerstoff-Maximum wird von einem Maximum unbelegter rekonstruierter Platinplätze (grün) gefolgt. Diese werden von CO belegt (dunkelblau), welches die Rekonstruktion wieder aufhebt (hellblau).

Abbildung 5.10 zeigt die gemittelten Massenflüsse an der Oberfläche infolge der Oberflächenreaktionen. Die CO₂-Produktion ist ein Doppelpeak, dessen Hauptmaximum mit dem Maxi-

mum an unbedeckten, unrekonstruierten Plätzen korreliert ist, also durch die LH-Reaktion zwischen CO und Sauerstoff auf der unrekonstruierten Phase zustande kommt. Das darauffolgende schwächere Nebenmaximum ist koinzident mit dem Maximum an unbedeckten rekonstruierten Platinplätzen und stammt somit von der LH-Reaktion zwischen Sauerstoff auf der unrekonstruierten Phase mit CO auf der rekonstruierten Oberfläche. Entsprechend den Adsorptionszyklen spiegelt sich ebenfalls der Verbrauch der Edukte (blau: CO, rot: Sauerstoff) in den Massenflüssen wider. Die Konsequenz dieser Flüsse sind die bereits erwähnten Partialdruckschwankungen in der Gasphase, welche zu einer Synchronisation der Oberfläche führen können. Die gezeigten Simulation gehen jedoch von einer konstanten Gasphasenzusammensetzung aus, da die Erfassung der Partialdruckschwankungen ein unter den obigen Bedingungen (10^{-7} bar) gültiges Transportmodell voraussetzt.

Ein kritischer Punkt in den MC-Simulationen ist die zugrunde liegende Gittergeometrie. Die Anordnung der Adsorbate auf molekularer Ebene bestimmt die Reaktionsmöglichkeiten und damit auch die makroskopischen Reaktionswahrscheinlichkeiten. Wie bereits erwähnt, gehen alle hier gezeigten MC-Simulationen von einem quadratischen Gitter aus und vernachlässigen somit insbesondere auch den Wechsel der Oberflächengeometrie während der Rekonstruktionsvorgänge. Da jedoch die Ergebnisse in guter Übereinstimmung sind sowohl mit experimentellen Beobachtungen als auch mit MC-Simulationen von Gelten et al. [95], welche unterschiedliche Oberflächengeometrien berücksichtigen, kann man schliessen, dass hier die Gittergeometrie eine untergeordnete Bedeutung hat.

5.2.2 MF-Simulationen

Makroskopische Oszillationen der gemittelten Bedeckungsgrade lassen sich auch alternativ zum MC-Modell in einem MF-Ansatz erfassen. Entsprechend muss bei einem solchen Ansatz der Adsorbat-induzierte Phasenübergang zwischen dem rekonstruierten und dem unrekonstruierten Oberflächenzustand modelliert werden. Zu diesem Zweck haben Andrade et al. [96] ein Gittergasmodell betrachtet, welches die Wechselwirkungen der Pt-Oberflächenatome mit den Atomen der Bulkphase, den Adsorbaten und nächst-benachbarten Oberflächenplätzen berücksichtigt. Mittels Methoden der statistischen Physik wird ein MF-Ausdruck der freien Energie dieses Modells abgeleitet. Die freie Energie kann durch ein Polynom im Ordnungsparameter $\Theta_{1 \times 1}$ (Anteil der Oberfläche in der unrekonstruierten 1×1 Phase) angenähert werden. Bricht man die Entwicklung nach der 4. Potenz ab, erhält man ein sogenanntes Ginzburg-Landau-Potential, mit welchem man Phasenübergänge 1. Ordnung darstellen kann [98]:

$$g(\Theta_{1 \times 1}) = \epsilon_1(\Theta_{\text{CO}}^{1 \times 1} + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}\Theta_{\text{O}}^{1 \times 1})\Theta_{1 \times 1} + \eta_2\Theta_{1 \times 1}^2 + \eta_3\Theta_{1 \times 1}^3 + \eta_4\Theta_{1 \times 1}^4 \quad (5.1)$$

mit den gemittelten Bedeckungsgraden $\Theta_{\text{CO}}^{1 \times 1}$, $\Theta_{\text{O}}^{1 \times 1}$ von CO und Sauerstoff, den Energiegewinnen ϵ_1 , ϵ_2 , die mit der Adsorption von CO und Sauerstoff auf der 1×1 -Phase – verglichen mit der hex-Phase – verbunden sind, und den Polynomkoeffizienten $\eta_2 = 2$, $\eta_3 = -10/3$, $\eta_4 = 7/4$ [96]. Für ϵ_1/ϵ_2 wird ein Wert von 0,6 verwendet.

Die Bewegungsgleichung für $\Theta_{1 \times 1}$ ergibt sich daraus zu

$$\frac{d\Theta_{1 \times 1}}{dt} = -k_T \frac{1}{\epsilon_1} \frac{dg}{d\Theta_{1 \times 1}}. \quad (5.2)$$

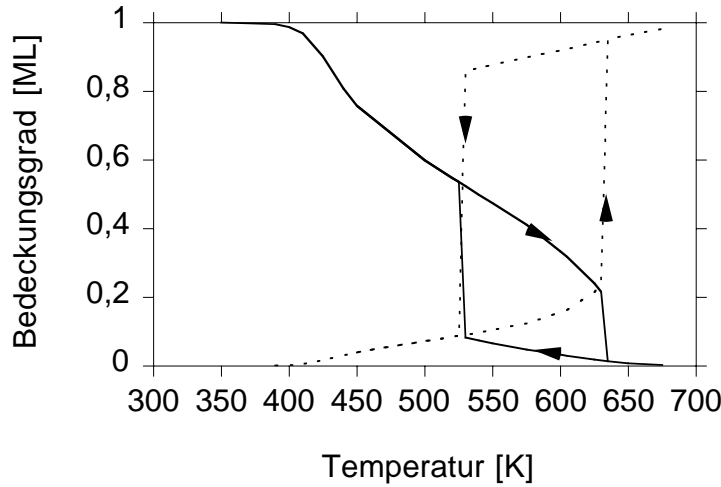


Abbildung 5.11: CO-Hysterese: Während eine Pt(100)-Oberfläche einem konstanten CO-Partialdruck ($1,733 \cdot 10^{-4}$ mbar) ausgesetzt ist, wird die Temperatur variiert. Durchgezogene Linie: CO auf 1×1 -Phase, gestrichelte Linie: hex-Anteil der Oberfläche.

Hier ist k_T der Geschwindigkeitsparameter für die Phasentransformation. Dieses Modell der Rekonstruktionsvorgänge erfordert es, in den Gleichungen 2.51 für die zeitliche Entwicklung der mittleren Adsorbatbedeckung zusätzliche Terme zu berücksichtigen, um die Massenbilanz zu gewährleisten. Diese Terme haben die Form

$$f_i = \frac{d\Theta_{1 \times 1}}{dt} \vartheta_i, \quad (5.3)$$

mit den lokalen auf eine Phase bezogenen Bedeckungsgraden der Adsorbate i , $\vartheta_i = \Theta_i / \Theta_{1 \times 1}$ bzw. $\vartheta_i = \Theta_i / \Theta_{\text{hex}}$. In dem Modell von Andrade et al. [96] und dem ursprünglichen von Imbihl et al. [61] werden die f_i nicht berücksichtigt, während man sie beispielsweise bei Gruyters et al. [97] finden kann.

Abbildung 5.11 zeigt den berechneten Hystereseeffekt der Oberflächenstruktur, wie man ihn bei Adsorptions-Desorptions-Vorgängen auf Pt(100) beobachten kann [61, 63]. Wenn Pt(100) einem konstanten CO-Partialdruck (hier $1,733 \cdot 10^{-4}$ mbar) ausgesetzt ist, so ist bei niedrigen Temperaturen die Gleichgewichtsbelegung hinreichend groß, um die Oberflächenrekonstruktion vollständig aufzuheben. Erhöht man die Temperatur, sinkt die CO-Belegung (durchgezogene Linie) solange, bis die Oberfläche in den rekonstruierten Zustand zurückfällt (gestrichelte Linie). Wenn die Temperatur wieder abgesenkt wird, findet die Transformation von der hex- in die 1×1 -Phase bei deutlich kleineren Temperaturen statt. Dieser Hysterese-Effekt ist insbesondere die Folge der höheren Adsorptionsenergie von CO auf der 1×1 -Phase verglichen mit dem Wert auf der hex-Phase. Die in den Simulationen verwendeten Parameter sind in Tabelle A.5 zusammengestellt.

Mit dem MF-Modell lassen sich ebenfalls zeitliche Oszillationen auf Pt(100) reproduzieren. Abbildung 5.12 zeigt ein Phasendiagramm für eine konstante Temperatur $T = 480$ K und variable Partialdrücke von CO und Sauerstoff (durchgezogen: Simulation, gestrichelt: Experiment [99]). Es lassen sich drei Bereiche identifizieren: Wenn das Verhältnis $p_{\text{CO}}/p_{\text{O}_2}$ gross ist, befindet sich die Oberfläche in einem stabilen CO-belegten Zustand. Die Haftwahrscheinlichkeit von Sauerstoff ist zu gering, so dass sich ein stationärer Zustand einstellt. Wenn das

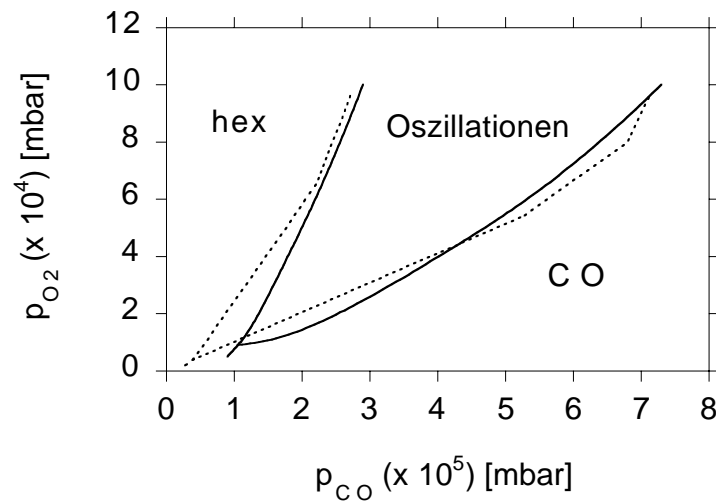


Abbildung 5.12: Berechnetes (durchgezogene Linien) und gemessenes (gestrichelte Linien siehe [99]) $p_{\text{CO}}-p_{\text{O}_2}$ -Diagramm bei 480 K.

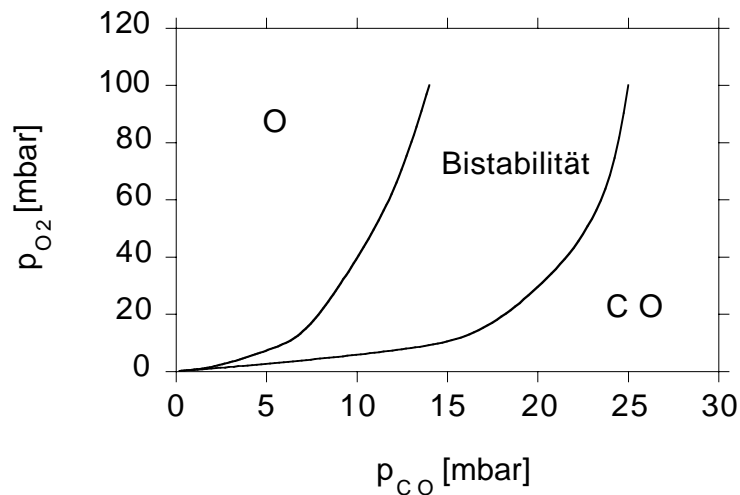


Abbildung 5.13: Berechnetes $p_{\text{CO}}-p_{\text{O}_2}$ -Diagramm bei 480 K und 1 bar Gesamtdruck (N_2 -Verdünnung).

Verhältnis $p_{\text{CO}}/p_{\text{O}_2}$ klein ist findet man ebenfalls einen stationären Zustand, in dem teilweise freie rekonstruierte Platinplätze und teilweise Sauerstoff-belegte unrekonstruierte Plätze vorliegen. Die CO-Adsorption ist in diesem Bereich zu langsam um die Rekonstruktion vollständig aufzuheben. Zwischen diesen beiden Bereichen oszilliert das System auf die oben beschriebene Weise. Kritische Parameter, welche den Oszillationsbereich beeinflussen, sind der Sauerstoffhaftkoeffizient, welcher insbesondere die Grenze bei höheren CO-Partialdrücken festlegt, und die Parameter für die Phasenumwandlung sowie das „Trapping“. Gehen letztere gegen Null verschwinden die Oszillationen.

Betrachtet man in Abbildung 5.12 den nach oben hin offenen Oszillationsbereich, so stellt sich unmittelbar die Frage, ob das Rekonstruktionsmodell auch bei atmosphärischen Drücken noch Oszillationen erwarten lässt. Hierzu zeigt Abbildung 5.13 das Zustandsdiagramm, welches sich mit dem unveränderten Rekonstruktionsmodell bei einer Extrapolation auf Normaldruck (1

bar, verdünnt mit Stickstoff) ergibt. Es zeigen sich wiederum in Abhängigkeit des Verhältnisses $p_{\text{CO}}/p_{\text{O}_2}$ drei Bereiche. Im Gegensatz zu dem Niederdruckfall in Abbildung 5.12 stellt sich bei Normaldruck stets ein stationärer Zustand ein, und anstelle des Oszillationsbereiches findet sich lediglich eine Bistabilität. Das heisst, in dem mittleren Bereich stellt sich, je nachdem, ob man von der Sauerstoff- oder CO-reichen Seite kommt, ein Sauerstoff- oder CO-belegter Zustand ein. Die Oberfläche befindet sich vorwiegend im unrekonstruierten Zustand, da hier angenommen wird, dass auch der Sauerstoff zur Stabilisierung der unrekonstruierten Oberfläche beiträgt. Die charakteristische Form des bistabilen Bereiches in Abbildung 5.13 wird insbesondere auch durch Transporteffekte geprägt. Das mit steigender Verdünnung zunehmende $p_{\text{CO}}/p_{\text{O}_2}$ -Verhältnis an den Bereichsgrenzen ist unmittelbarer Ausdruck transportlimitierter CO-Adsorption. Offenbar sind die mit dem Druckanstieg verbundenen Änderungen der Adsorptionszeitskalen dafür verantwortlich, dass keine Oszillationen mehr beobachtet werden können. Dieses Ergebnis ist somit konsistent mit dem Verschwinden der Oszillationen im Niederdruckbereich, falls die Phasentransformationsgeschwindigkeit gegen Null geht.

Dennoch werden experimentell auch bei höheren Drücken (100 – 300 mbar) raumzeitliche Musterbildungen auf Pt(110) und Pt(100) beobachtet [92]. Die dabei auftretenden unregelmässig „flatternden“, grossflächigen (Grössenordnung: mm^2) Wellenfronten sind mit Temperaturinhomogenitäten verbunden. Die Erforschung dieser Musterbildung bei Normaldruck und des hier hinzukommenden Kopplungsmechanismus über Wärmetransport stellt noch eine grosse Herausforderung dar.

6 Strukturierte Oberflächen

Während sich Kapitel 5 mit dem Verhalten von Einkristalloberflächen beschäftigt, also den klassischen Objekten der Oberflächenphysik (vergl. Abb. 1.2), sind Gegenstände dieses Kapitels strukturell komplexere Oberflächen. Die dabei behandelten Fragestellungen betreffen die Charakterisierung der Oberflächen, die Analyse elementarer Reaktionsschritte auf den verschiedenen Strukturelementen und Komponenten der Oberflächen, und die Konsequenzen der Oberflächenstruktur für das katalytische Verhalten der Systeme. In diesem Zusammenhang wird in Abschnitt 6.1 eine Pt-Folie unter – bezüglich der Abgaskatalyse eines Verbrennungsmotors – realitätsnahen Bedingungen untersucht. Abschnitt 6.2 beschäftigt sich mit einer bimetallischen Oberfläche und schließlich werden in Abschnitt 6.3 Nanopartikel auf Trägern untersucht. Insbesondere widmet sich dieses Kapitel auch der Frage, inwieweit Erkenntnisse aus dem Bereich der Oberflächenphysik auf die technische Katalyse übertragen werden können.

6.1 Pt-Folie

In diesem Abschnitt wird die Oxidation von CO auf einer Pt-Folie untersucht (siehe auch [104]). Der CO-Partialdruck entspricht dabei mit wenigen mbar den Bedingungen in einem Auto-Abgaskatalysator. Um diesen Schritt über die Struktur- und Drucklücke der heterogenen Katalyse untersuchen zu können, sind in gleichem Maße sowohl geeignete experimentelle Methoden als auch mathematische Modelle unerlässlich.

Da die herkömmlichen Methoden der Oberflächenanalytik nicht unter den technisch relevanten Druckbedingungen eingesetzt werden können, wird am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg die Methode der Summenfrequenzerzeugung (SFG) eingesetzt. SFG ist ein nichtlinear-optischer Prozess zweiter Ordnung, in welchem ein durchstimmbarer infraroter Laserstrahl mit einem sichtbaren Laserstrahl überlagert wird. Ausschließlich in Medien ohne Zentralsymmetrie entsteht dabei ein Summenfrequenzsignal. Daher stammt das Signal in einem heterogenen System aus Gasphase und Feststoffkatalysator von der Oberfläche, an der die Inversionssymmetrie notwendigerweise gebrochen ist. Wird das SFG-Spektrum beispielsweise an thermischen Desorptionsspektren (TPD) kalibriert, eignet sich das SFG-Signal zur quantitativen Bestimmung von Bedeckungsgraden. Darüberhinaus bietet die aus dem SFG-Spektrum gewonnene Resonanzfrequenz eine Information über den Bindungszustand der Adsorbate. Für Details über die SFG-Methode sei auf [100–103] verwiesen.

Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 3.1 skizziert und entspricht somit einem laminaren Staupunkt-Strömungs-Reaktors, welcher wie im Abschnitt 3.1 modelliert wird. Die Pt-Folie wird vor den Experimenten in mehreren Zyklen durch Sputtern mit hochenergetischen Ar^+ -Ionen und anschließender Oxidation bei 1000 K gereinigt. Nach dem letzten Sputtern wird die Probe nochmals auf 750 K geheizt, abgekühlt und eingesetzt. Alle gezeigten Simulation beruhen auf einem MF-Modell.

6.1.1 CO-Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht

Abbildung 6.1 zeigt die stationäre CO-Bedeckung bei einem CO-Druck von 1 mbar in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur. Der Verlauf lässt die Anwesenheit von zwei verschiedenen Adsorptions/Desorptions-Regimen erkennen. Eines im Temperaturbereich $300 \text{ K} < T < 580$

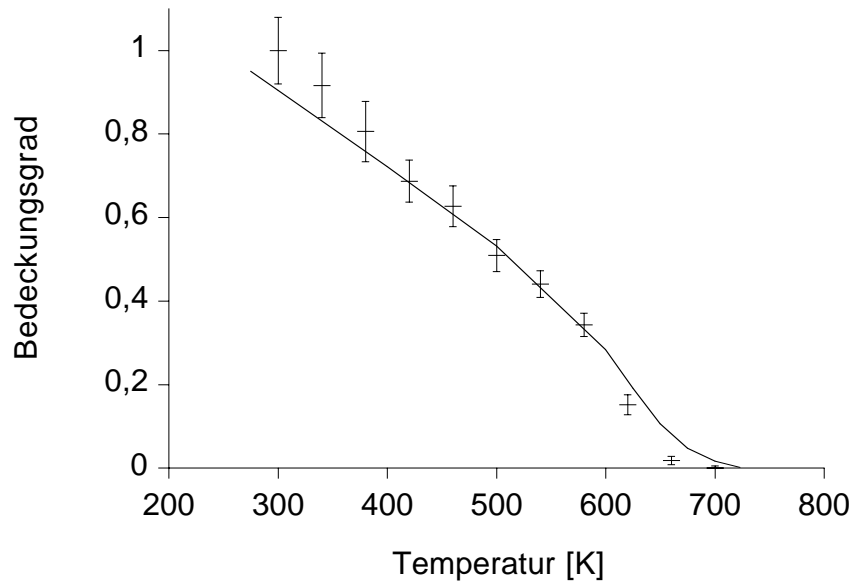


Abbildung 6.1: CO-Bedeckung im stationären Gleichgewicht als Funktion der Oberflächentemperatur bei 1 mbar CO in der Gasphase. Symbole: experimentelle Ergebnisse mit Fehlerbalken, Linie: Modellrechnung.

K, in welchem die Bedeckung nahezu linear mit steigender Oberflächentemperatur abfällt, und ein zweites für $T > 600$ K, in welchem die Bedeckung schneller mit zunehmender Temperatur fällt. Dieses Verhalten deutet auf die Existenz von zumindest zwei verschiedenen CO-Adsorptionsplätzen mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien für die Desorption auf der Pt-Folie hin. Detaillierteren Aufschluss über die Natur dieser Adsorptionsplätze in dem betrachteten System gibt die Analyse der Temperatur- und Bedeckungsabhängigkeit der gemessenen CO-Vibrationsfrequenz und der Vergleich der SFG-Signale mit Infrarot-Reflexions-Adsorptions-Spektroskopie- (IRAS) Experimenten an verschiedenen Pt-Einkristallobereflächen [105–107]. SFG-Studien an Pt(111) ergaben bei einer Sättigungsbelegung bei 300 K einen Wert für die CO-Resonanzfrequenz von $\omega_{\text{CO}} = (2093, 3 \pm 1, 6) \text{ cm}^{-1}$. In Ref. [106] wird von einem vergleichbaren Wert von $\omega_{\text{CO}} = 2097 \text{ cm}^{-1}$ für den Fall hoher Bedeckungen auf Pt[4(111) \times (100)] berichtet. In beiden Fällen wird die Frequenz terminal auf (111)-Terrassenplätzen gebundenem CO zugeordnet. Der auf der hier betrachteten Folie gemessene Wert von $\omega_{\text{CO}} = (2096 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$ ist im Rahmen der Fehlergrenzen in guter Übereinstimmung mit obigen Daten und somit ein Hinweis auf die Präsenz von (111)-Terrassen auf der Pt-Folie. Im Regime niedriger Bedeckungen (unter 40% der Sättigungsbedeckung) wurden Resonanzfrequenzen im Bereich $\omega_{\text{CO}} = 2065 - 2078 \text{ cm}^{-1}$ in IRAS-Studien auf Pt[4(111) \times (100)] ermittelt, welche terminal gebundenen CO-Molekülen auf Stufenplätzen zugeordnet wurden [106]. Diese Frequenzen, sowie deren Abhängigkeit von der CO-Bedeckung sind in guter Übereinstimmung mit den hier gefundenen Ergebnissen, so dass eine Ähnlichkeit in der Topologie von Pt[4(111) \times (100)] und der untersuchten Pt-Folie angenommen werden kann. Diese Interpretation wird weiter unterstützt durch TPD-Studien, welche ebenfalls eine nahe Verwandtschaft der (111)-Terrassen/Stufenplätze-Struktur von Pt[4(111) \times (100)] und polykristallinen Pt-Oberflächen bezeugen [106, 108]. Die Pt[4(111) \times (100)]-Oberfläche besteht aus (111)-Terrassen, welche vier Atome breit und durch monoatomare Stufen getrennt sind. Damit sind 25% der Oberflächenatome mit sieben nächsten

Nachbarn koordiniert, während die restlichen 75% (111)-Terrassenplätze neunfach koordiniert sind.

Entsprechend der oben diskutierten Charakterisierung der Pt-Folie werden im Modell zwei verschiedene Adsorptionsplätze, *A* und *B*, im Verhältnis 80% *A*-Plätze zu 20% *B*-Plätze angenommen. Die durchgezogene Linie in Abbildung 6.1 ist das Ergebnis einer MF-Simulation, welche von 183 kJ/mol für die Aktivierungsenergie der CO-Desorption (präexponentieller Faktor: $3 \cdot 10^{19} \text{ s}^{-1}$) auf *A*-Plätzen und 220 kJ/mol (präexponentieller Faktor: $5 \cdot 10^{21} \text{ s}^{-1}$) auf *B*-Plätzen ausgeht. Die CO-Haftwahrscheinlichkeit wird mit dem Kisliuk-Modell (siehe Glg. (4.1)) mit einem Anfangshaftkoeffizienten von 0,7 bei 300 K beschrieben. Auf den *A*-Plätzen wird eine starke Bedeckungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie beobachtet, welche von 183 kJ/mol für ein isoliertes Molekül auf 71 kJ/mol bei der Anfangsbedeckung absinkt. Auf den *B*-Plätzen findet man ein moderateres Absinken um 14 kJ/mol. Somit ist der für die *A*-Plätze verwendete Wert in guter Übereinstimmung mit der anfänglichen Adsorptionswärme von $187 \pm 11 \text{ kJ/mol}$, welche in der Gruppe von D. A. King auf Pt(111) gemessen wurde [57]. In diesen Messungen wurde eine Bedeckungsabhängigkeit der Adsorptionswärme festgestellt, welche bis zu einer Bedeckung von 0,5 ML langsam, bei höheren Bedeckungen rasch auf ca. 60 kJ/mol abfällt. Die Aktivierungsenergie auf den *B*-Plätzen liegt nahe an der anfänglichen Adsorptionswärme von $210 \pm 7 \text{ kJ/mol}$, welche wiederum in der Gruppe von D. A. King an Pt(311) bestimmt wurde [109], auf welcher CO-Adsorption primär an 7-fach koordinierten Pt-Atomen stattfindet. Die Adsorptionswärme sinkt in [109] ebenfalls moderat im Bedeckungsbereich von 0,1 – 0,8 ML auf einen Wert von $190 \pm 6 \text{ kJ/mol}$.

6.1.2 CO-Oxidation

Abbildung 6.2 zeigt die stationäre CO-Bedeckung als Funktion der Temperatur bei 2 mbar CO, 4 mbar O₂, 14 mbar Ar und einem Gesamtmassenfluss von 150 sccm. Verglichen mit der CO-Bedeckung während der CO-Adsorptions-Desorptionsprozesse (siehe Abb. 6.1) ist die CO-Bedeckung in Anwesenheit von Sauerstoff bei 300 K deutlich reduziert. Doch trotz dieser Reduktion der CO-Gesamtbelegung um ca. 30% bleibt die CO-Schwingungsfrequenz mit $(2095 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$ bei einem Wert, der typisch ist für terminal gebundenes CO auf Pt(111)-Terrassenplätzen (*A*-Plätze) [105]. Außerdem werden im Gegensatz zur CO-Adsorptions-Studie während der CO-Oxidation über den gesamten Temperaturbereich, in dem CO detektiert werden kann, CO-Schwingungsfrequenzen zwischen 2095–2078 cm^{-1} gemessen. Der bemerkenswerte Unterschied zwischen den Daten der Adsorptions-Desorptions-Studie und der Oxidation ist demnach die Abwesenheit des niederfrequenten Schwingungsbeitrages von an Stufen gebundenem CO (*B*-Plätze) in Gegenwart von Sauerstoff. Dies kann durch eine höhere Haftwahrscheinlichkeit von Sauerstoff, welcher effektiv die CO-Adsorption an Stufenplätzen verhindert, erklärt werden. Derart erhöhte Sauerstoff-Affinitäten an Stufenplätzen sind in ESDIAD-Studien (Electron Stimulated Desorption Ion Angular Distribution) an Pt[3(111) × (100)] [110] und während IRAS-Experimenten (Infrared Reflection Adsorption Spectroscopy) von CO-Oxidation auf Pt[4(111) × (100)] [111] beobachtet worden.

Die Simulation (Linie in Abb. 6.2) basiert auf dem LH-Reaktionsmechanismus der CO-Oxidation [18] und berücksichtigt die oben beschriebenen experimentellen Befunde bezüglich der erhöhten Sauerstoff-Affinität an den Stufenplätzen. Der Mechanismus ist in Tabelle A.6 zusammengefasst. Obwohl der Bedeckungsverlauf in Abbildung 6.2 mit zwei Regimen unter-

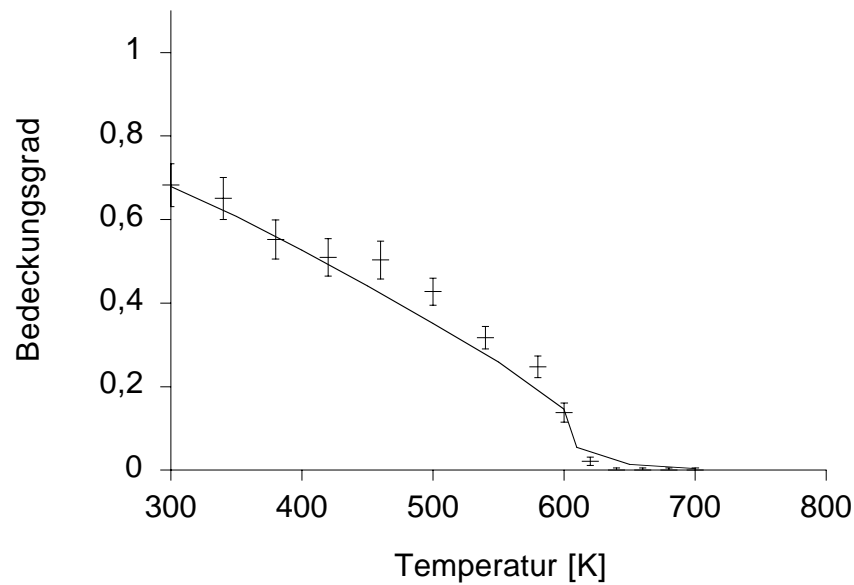


Abbildung 6.2: CO-Bedeckung im stationären Gleichgewicht als Funktion der Oberflächentemperatur während der Oxidation bei einem Gesamtdruck von 20 mbar. Symbole: experimentelle Ergebnisse mit Fehlerbalken, Linie: Modellrechnung.

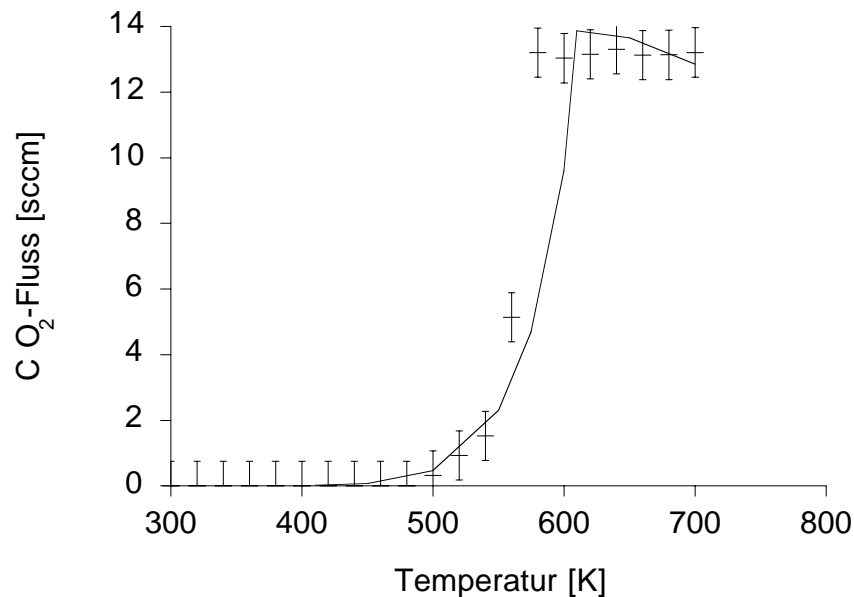


Abbildung 6.3: Zu Abbildung 6.2 gehörige CO₂-Produktion in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur.

schiedlicher Steigung ähnlich zu dem in Abbildung 6.1 verläuft, sind die Ursachen der Kurvenform sehr verschieden. Während der CO-Oxidation resultiert die plötzliche Abnahme der Bedeckung bei höheren Temperaturen nicht von den Unterschieden in der Desorptionskinetik auf den *A*- und *B*-Plätzen, da in dem hier vorgestellten Modell die *B*-Plätze durch Sauerstoff blockiert sind. Vielmehr ist das rasche Verschwinden der CO-Bedeckung auf den *A*-Plätzen bei $T > 600$ K durch den Übergang von dem primär CO-belegten in den Sauerstoff-belegten reakti-

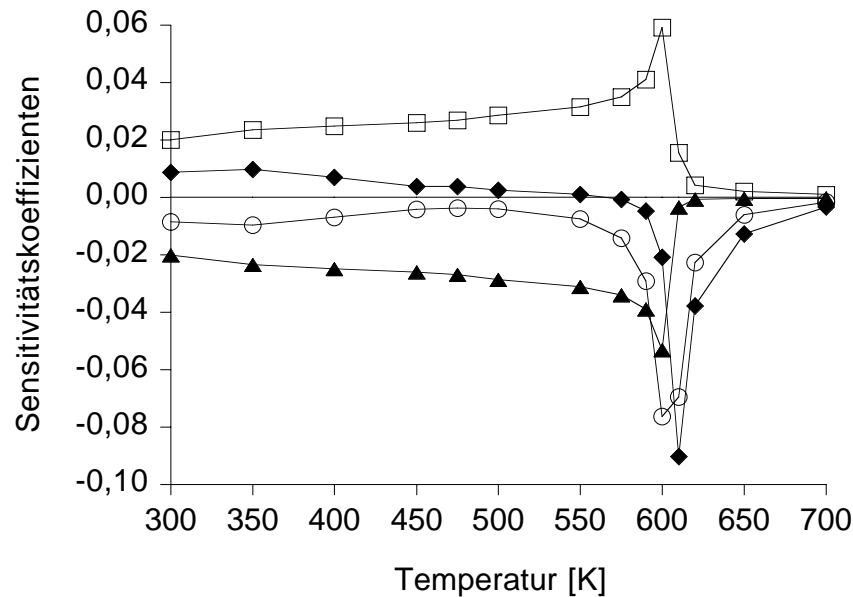


Abbildung 6.4: Sensitivitätsanalyse der CO-Bedeckung auf den A-Plätzen bezüglich der kinetischen Parameter mit dem größten Einfluss. Offene Kreise: Sauerstoff-Adsorption, offene Quadrate: CO-Adsorption, gefüllte Dreiecke: CO-Desorption, gefüllte Rauten: LH-Reaktion. Alle elementaren Schritte beziehen sich auf Reaktionen auf A-Plätzen. Reaktionen auf B-Plätzen und (A,B)-Platzkombinationen sind von untergeordneter Bedeutung.

ven Zustand verursacht. Dieser ist eine Folge der erhöhten Sauerstoff-Adsorption bei geringeren CO-Bedeckungen und einem Anstieg der LH-Reaktionsgeschwindigkeit. Dieser Übergang von der vergifteten Oberfläche in den reaktiven Zustand ist auch in Abbildung 6.3 abzulesen, in der die CO_2 -Produktion als Funktion der Oberflächentemperatur aufgetragen ist.

Abbildung 6.4 zeigt eine Sensitivitätsanalyse (vergl. Abschnitt 3.1.1) der CO-Bedeckung auf den A-Plätzen. Natürlich haben die Parameter für die CO-Adsorption (offene Quadrate) und -Desorption (gefüllte Dreiecke), welche bereits an die Adsorptions-Desorptions-Messung angepasst sind, einen starken Einfluss auf die CO-Bedeckung auf den A-Plätzen. Außerdem würde ein Anstieg der Sauerstoff-Haftwahrscheinlichkeit auf den A-Plätzen (offene Kreise) zu einer Abnahme der CO-Bedeckung führen. In diesem Modell wird angenommen, dass der Sauerstoff-Haftkoeffizient von der CO-Bedeckung abhängig ist und dabei schnell von dem ursprünglichen Wert von 0,05 auf ca. 2% dieses Wertes bei einer CO-Bedeckung von 0,5 abfällt. Diese Annahme wird unterstützt durch experimentelle Befunde [18] und kann durch eine verringerte Verfügbarkeit von für die Sauerstoff-Adsorption notwendigen benachbarten freien Plätzen infolge repulsiver Wechselwirkungen zwischen den CO-Molekülen in MC-Rechnungen motiviert werden.

Mit zunehmender Temperatur steigen die Absolutwerte der Sensitivitätskoeffizienten bis zu einer Temperatur von 600 K. Die maximale Sensitivität kennzeichnet den kinetischen Phasenübergang bei dieser Temperatur. Ein weiterer Anstieg der Temperatur hat einen raschen Rückgang der Sensitivitäten zur Folge. Dieses Verhalten ist typisch für ein System, welches von einem nicht-reaktiven Zustand, welcher primär durch Oberflächenreaktionen bestimmt wird, in einen reaktiven Zustand übergeht, in dem das System weitgehend transportlimitiert ist.

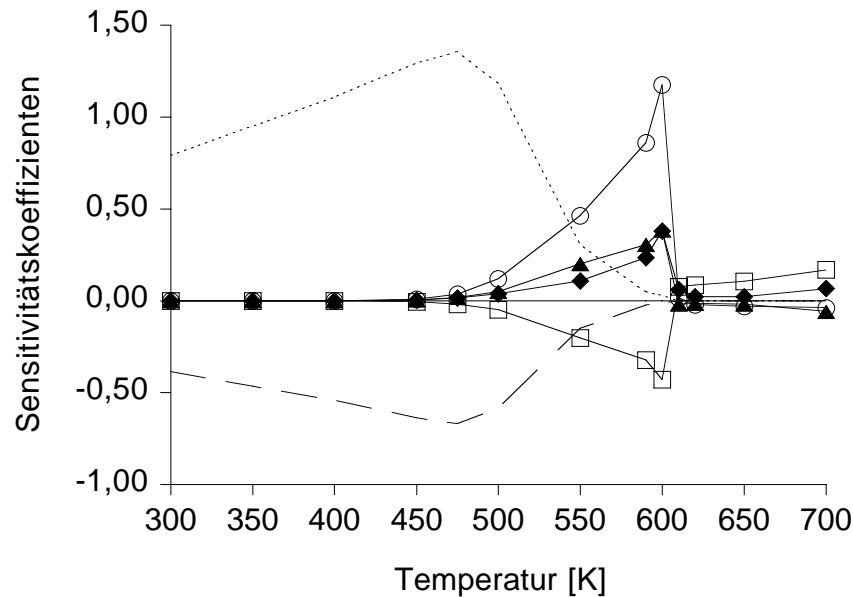


Abbildung 6.5: Sensitivitätsanalyse der CO_2 -Produktion. Bezüglich Reaktionen auf *A*-Plätzen: Offene Kreise: Sauerstoff-Adsorption, offene Quadrate: CO-Adsorption, gefüllte Dreiecke: CO-Desorption, gefüllte Rauten: LH-Reaktion. Bezüglich der Reaktionen auf *B*-Plätzen: Gepunktete Linie: CO-Adsorption, gestrichelte Linie: Sauerstoff-Adsorption.

Entsprechend findet man in den Simulationen auch steile Gradienten in den Profilen der Gasphasenspezies.

Wenn man für die *B*-Plätze ebenfalls ein LH-Schema annimmt, kann der mit Sauerstoff belegte Zustand bis zu einer Temperatur von 300 K nur dann stabilisiert werden, wenn die Aktivierungsenergie der LH-Reaktion im Vergleich zu der auf den *A*-Plätzen halbiert wird. Jedoch würde dies konsequenterweise zu einer hohen CO_2 -Produktion auch bei niedrigen Temperaturen führen. Wie man deutlich anhand der Sensitivitätsanalyse (Abb. 6.5) sehen kann, ist der CO-Haftkoeffizient auf den *B*-Plätzen (gepunktete Linie) in diesem Fall bezüglich der CO_2 -Produktion geschwindigkeitslimitierend. Sauerstoff-Adsorption auf *B*-Plätzen (gestrichelte Linie) beeinflusst ebenfalls die CO_2 -Produktion bei tiefen Temperaturen. Ein Anstieg des Sauerstoff-Haftkoeffizienten auf den *B*-Plätzen würde die CO_2 -Produktion senken, was wiederum die Tatsache widerspiegelt, dass CO-Adsorption, welche mit der von Sauerstoff konkurriert, geschwindigkeitsbestimmend ist. Da unterhalb von 500 K experimentell nur eine geringe CO_2 -Produktion (siehe Abb. 6.3) gemessen wird, kann man schließen, dass Sauerstoff effektiv die CO-Adsorption auf den *B*-Plätzen blockiert, und daher die *B*-Plätze nicht die aktiven Plätze für die CO_2 -Produktion sind. Andererseits wird durch die Präsenz der *B*-Plätze der CO-vergiftete Zustand auf den *A*-Plätzen destabilisiert, da der Sauerstoff auf den *B*-Plätzen mit CO auf *A*-Plätzen reagieren kann. Die LH-Reaktionsgeschwindigkeit auf (*A,B*)-Platzpaaren beeinflusst daher die Temperatur, bei der der Übergang in den Sauerstoff-belegten Zustand auf den *A*-Plätzen stattfindet. *B*-Plätze könnten somit, wie die Sauerstoff-Defekte in Abschnitt 5.1, Keimzentren für den kinetischen Phasenübergang in den Sauerstoff-belegten Zustand sein und dadurch die katalytische Aktivität der Oberfläche insgesamt erhöhen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass in Kombination von SFG-Experimenten und de-

taillierten Simulationsrechnungen erfolgreich die Struktur- und Drucklücke in der heterogenen Katalyse geschlossen werden kann. Ausgehend von einer Charakterisierung der Pt-Folie können sukzessive, in Anpassung der Simulationsergebnisse an geeignete experimentelle Daten, die elementaren Reaktionsschritte an den verschiedenen Strukturelementen aufgeklärt werden. Die Übereinstimmung der gewonnenen kinetischen Parameter mit denen in UHV-Experimenten bestimmten Werten lässt den Schluss zu, dass ein Oberflächenmodell, welches allen relevanten Elementarreaktionen und Wechselwirkungen berücksichtigt, das Verhalten eines katalytischen Systems sowohl unter UHV-Bedingungen als auch bei Normaldruck – unter zusätzlicher Berücksichtigung der Transportprozesse in der Gasphase – richtig wiedergeben kann.

6.2 Bimetall

Oft sind Katalysatoren aus mehreren aktiven Komponenten zusammengesetzt. In diesem Kapitel wird das Verhalten auf einer bimetallic Oberfläche untersucht. Der betrachtete Reaktionsmechanismus ist zwar fiktiv, aber dennoch veranschaulicht das gewählte Beispiel sehr deutlich den Einfluss von strukturellen Inhomogenitäten der Oberfläche auf das katalytische Verhalten des Systems.

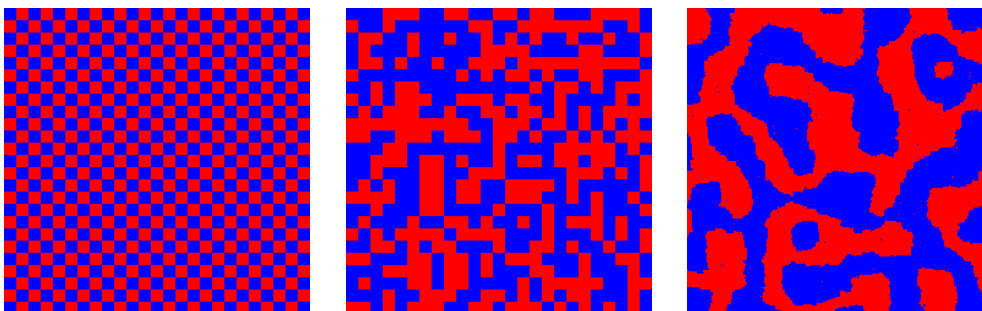


Abbildung 6.6: Schachbrett-, Zufalls- und Inselverteilung zweier Komponenten, r und b , einer bimetallic Oberfläche. Die gezeigten Ausschnitte aus dem 500×500 -Gitter sind je 25×25 Plätze bei den ersten beiden und 250×250 Plätze bei der Inselverteilung.

Bei einer bimetallic Oberfläche sind prinzipiell, je nachdem welche zwischenmolekularen Wechselwirkungen herrschen, die drei unterschiedlichen in Abbildung 6.6 dargestellten Szenarien einer Anordnung der verschiedenen Oberflächenplätze (r und b) denkbar. Existieren zwischen den unterschiedlichen Komponenten attraktive Wechselwirkungen, könnte sich ein Schachbrettmuster einstellen (links). Im Falle von repulsiven Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Komponenten wird sich jedoch eher eine Art Inselverteilung bilden (rechts) und wenn schließlich die Wechselwirkungen zwischen allen Atomen bzw. Molekülen gleich sind, könnte eine zufällige Verteilung vorherrschen (Mitte). Der Anteil der einzelnen Komponenten ist in allen drei Fällen gleich 0,5.

Der angenommene Reaktionsmechanismus entspricht einem LH-Schema mit einem struktursensitiven Sauerstoff-Haftkoeffizienten. Dieser sei 0,01 auf Komponente b , 0,2 auf Komponente r und 0,1 auf Platzpaaren (r,b) . Alle anderen Schritte des LH-Reaktionsmechanismus seien unabhängig von der Platzart. Insbesondere seien die Reaktionswahrscheinlichkeiten auch unabhängig von der Nachbarschaft der Adsorptionsplätze, d. h. beispielsweise ein (r,b) -Platzpaar

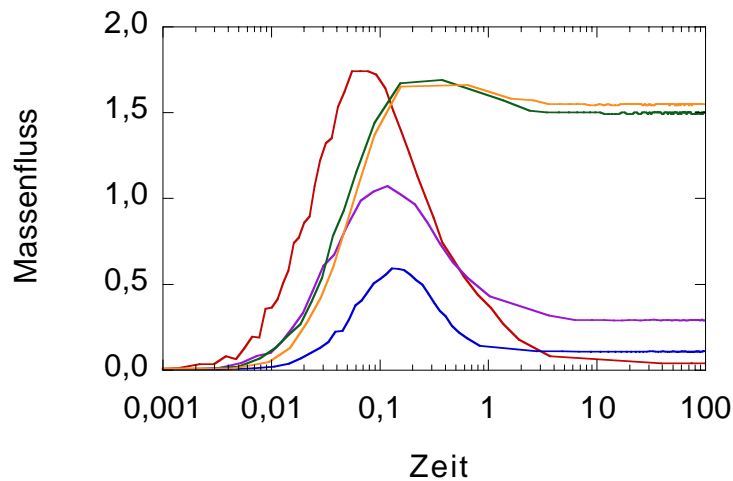


Abbildung 6.7: CO₂-Produktion auf den reinen Phasen (rot und blau), der Schachbrett- (gelb), Zufalls- (grün) und Inselverteilung (violett).

habe stets die gleichen Eigenschaften, unabhängig davon, ob es sich in einer Schachbrett- oder einer Inselverteilung befindet.

Betrachtet man nun die CO₂-Produktion auf den reinen Phasen und den unterschiedlich strukturierten bimetalischen Oberflächen (siehe Abb. 6.7), so kann man folgendes feststellen: Von der anfänglich unbelegten Oberfläche verläuft die CO₂-Produktion über ein Maximum in den Wert des stationären Zustandes. Gemäß einer Vulkan-Kurve [2] ist auf den reinen Phasen die Sauerstoff-Haftung entweder zu schwach (blau) oder zu stark (rot), so dass die Oberfläche im stationären Zustand mit CO bzw. Sauerstoff vergiftet und somit nur wenig CO₂ produziert werden kann. Bei einer mittleren Haftung hingegen, welche auf den (r,b) -Platzpaaren angenommen wird, ergibt sich die größte Produktausbeute. Daher ist die CO₂-Produktion auch umso höher, je mehr von diesen (unter den gegebenen Bedingungen) aktiven Platzpaaren auf der Oberfläche verfügbar sind, und das Optimum ist auf der Schachbrettoberfläche erreicht (gelb). Obwohl die Zufallsverteilung nur halb so viele (r,b) -Platzpaare wie die Schachbrettverteilung aufweist, ist der Umsatz darauf fast genauso hoch. Die LH-Reaktionsmöglichkeiten zwischen Adsorbaten auf verschiedenen Phasen sorgt hier dafür, dass auch größere Cluster einer Komponente nicht vergiftet werden. Auf der Inselverteilung hingegen sind die einzelnen Phasen weitgehend vergiftet und die CO₂-Produktion findet fast ausschließlich an den Inselrändern statt.

Man kann sich nun die Frage stellen, ob es möglich ist, das Verhalten auf den unterschiedlichen Verteilungen der Komponenten mit MF-Modellen zu approximieren. Tatsächlich lässt sich das obige System im Falle der Schachbrettverteilung auf eine Komponente mit einem mittleren Sauerstoff-Haftkoeffizient reduzieren. Es gibt auf dieser Oberfläche ja ausschließlich (r,b) -Paare unter nächst-benachbarten Plätzen. Die Zufallsverteilung ist natürlich ebenfalls mit einem MF-Modell zu erfassen, da die MF-Annahme gerade eine derartige Verteilung voraussetzt. Wie man in Abbildung 6.8 sieht, lassen sich mit der MF-Rechnung (grüne Linie) ähnliche CO₂-Produktionen erzielen wie in der MC-Simulation (grüne Punkte), welche zusätzlich zu dem oben beschriebenen Mechanismus die Oberflächendiffusion (ohne Wechselwirkungen) aller Adsorbate vorsieht. Eine unmittelbare Konsequenz der Oberflächendiffusion ist der im Vergleich zu Abbildung 6.7 erhöhte Umsatz aufgrund der besseren Durchmischung. Auch die CO-

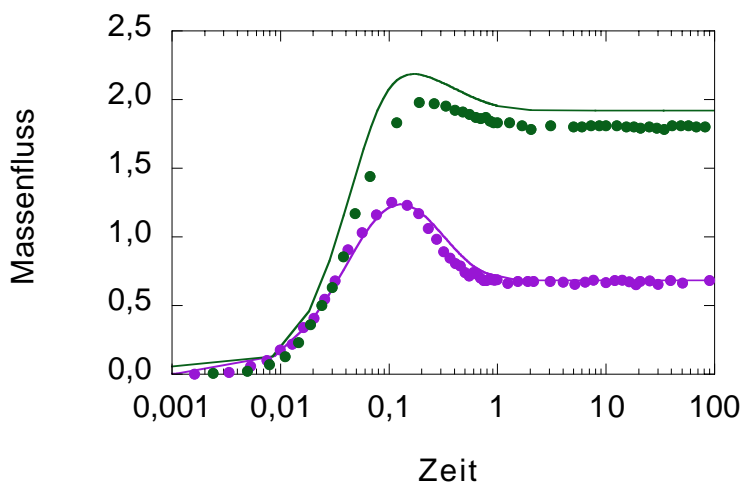


Abbildung 6.8: Approximation der CO_2 -Produktion durch geeignete MF-Modelle (Linien). Grün: Zufallsverteilung, violett: Inselverteilung.

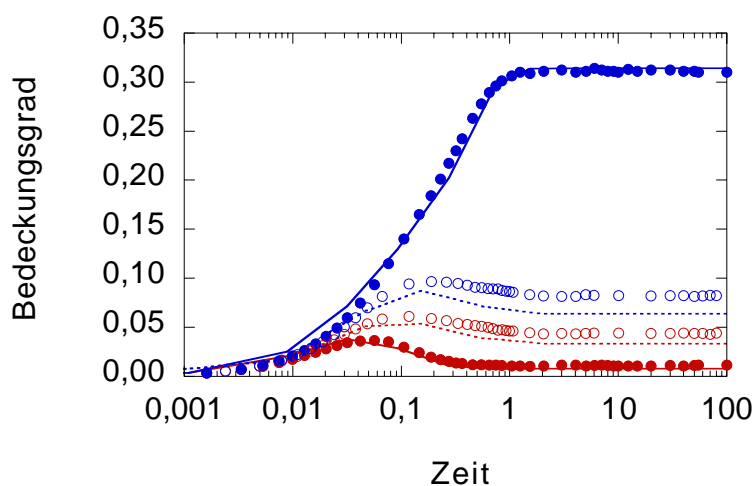


Abbildung 6.9: Approximation der zu Abb. 6.8 gehörigen Entwicklungen der CO-Bedeckung auf den Phasen r (rot) und b (blau) der Zufalls- (offene Kreise) und Inselverteilung (gefüllte Kreise) durch geeignete MF-Modelle (Linien).

Bedeckungsgrade (siehe Abb. 6.9) stimmen in MF- (gestrichelte Linien) und MC-Simulationen (offene Kreise) gut überein.

Für die Inselverteilung ist eine MF-Rechnung, welche auf der Annahme zufällig verteilter Oberflächenplätze beruht, jedoch unzureichend. Ein besseres Modell basiert hier auf der Annahme zusammenhängender Teilflächen. Sind die Oberflächenspezies sehr mobil (und die Wechselwirkungen vernachlässigbar), kann man im Rahmen der MF-Näherung für die Adsorbate die Reaktionsgeschwindigkeiten mit den auf die Teilflächen bezogenen Bedeckungsgraden (vergl. Gl. (2.51)) berechnen. Berücksichtigt man dann noch einen Randanteil für die Reaktionen auf den (r,b) -Platzpaaren, welcher zusätzlich einen Faktor für endliche Oberflächendiffusion beinhalten kann, lassen sich die Ergebnisse der MC-Simulation reproduzieren (vergl. Abbn. 6.8 und 6.9).

Die obigen Beispiele einer Oberfläche mit zwei unterschiedlichen chemischen Komponenten verdeutlichen die Auswirkungen verschiedener Oberflächenstrukturen auf das katalytische Verhalten der Oberfläche. Für den Fall, dass die chemischen Eigenschaften einer Oberflächenkomponente unabhängig von deren Nachbarschaft sind, ergeben sich allein aus der unterschiedlichen Anordnung der verschiedenen Oberflächenplätze unterschiedliche Ergebnisse. Durch geeignete MF-Modelle lassen sich die Ergebnisse auf den unterschiedlichen Strukturen approximieren. Die herangezogenen MF-Modelle gehen entweder von einer zufälligen Anordnung der Oberflächenplätze oder einer Verteilung in zusammenhängende Teilflächen aus. Letzteres verlangt zusätzlich eine Schätzung des Randanteils, um die Reaktionsgeschwindigkeiten an den Phasengrenzen zu berechnen.

6.3 Trägerkatalysatoren

Reale Katalysatoren, welche in der technischen Katalyse angewendet werden, bestehen meist aus kleinen Partikeln (1–100 nm) einer oder mehrerer aktiver Komponenten, welche auf einem porösen Träger mit großer Oberfläche fein verteilt sind [2]. Es ist daher wichtig, Modelle für derartige Katalysatoren zu entwickeln. Betrachtet man einen gealterten Trägerkatalysator unter dem Elektronenmikroskop (siehe z.B. [112]), so erkennt man deutlich Kristallite unterschiedlicher Form und Größe. Derartige Einkristalle können dabei aus einer anfänglich amorphen oder polykristallinen Struktur nach einem nur wenige Minuten dauernden Gebrauch des Katalysators entstehen [112]. Die Gleichgewichtsform der Partikel ist im allgemeinen abhängig von den Wechselwirkungen mit dem Träger, der Masse der Partikel, der Temperatur und der Bedeckungsgrade der Adsorbate. Eine optimale Partikelgestalt erhält man in der sogenannten Wulff-Konstruktion [98] durch Minimieren der freien Oberflächenenergie. Sie besteht aus einem Satz unterschiedlicher Facetten mit einem maximalen Anteil an dichtgepackten Facetten.

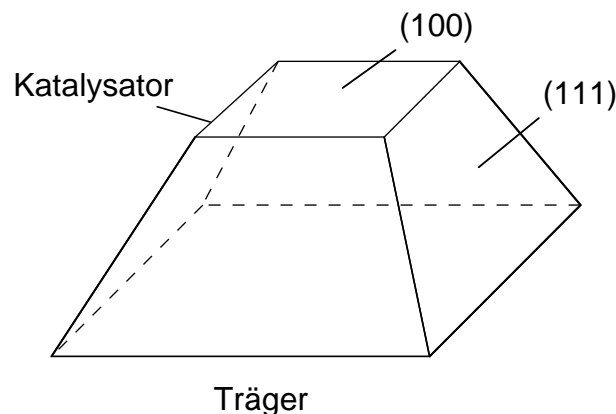


Abbildung 6.10: Typische Gestalt eines trügergestützten Metallpartikels.

In der einfachsten Form, welche hier behandelt werden soll, weist der trügergestützte Partikel zwei Typen von Facetten auf: (111) und (100) (siehe Abb. 6.10). Diese Zusammensetzung der Oberfläche gibt Anlass zur Hoffnung, dass man bei der Reaktionskinetik auf den reichhaltigen Erfahrungsschatz der Einkristallstudien zurückgreifen kann. Ob dies aber möglich ist, muss im einzelnen durch den Vergleich mit geeigneten experimentellen Studien überprüft werden.

Darüber hinaus stellt sich die Frage, welche elementaren Reaktionsschritte an den zusätzlich auftretenden Strukturelementen, wie beispielsweise den Kanten, ablaufen.

Hier sollen wiederum, ähnlich wie im letzten Abschnitt, prinzipielle Konsequenzen der gegebenen Oberflächenstruktur auf das katalytische Verhalten des betrachteten Systems untersucht werden. Als Ausgangspunkt für die kinetischen Modelle werden die entsprechenden Mechanismen auf den involvierten Einkristallflächen herangezogen. Zhdanov und Kasemo konnten unter diesen Voraussetzungen zeigen, dass eine durch Oberflächendiffusion vermittelte Kommunikation der individuellen Facetten, sowie sogenannte „spill-over“-Effekte das Verhalten des Systems deutlich mitbestimmen [113,114]. Beim „spill-over“-Effekt eröffnen sich neue Reaktionsmöglichkeiten durch den Austausch von Adsorbaten zwischen Katalysator und Träger.

6.3.1 MC-Simulationen

Für die MC-Rechnungen werden zwei Metallpartikel der in Abbildung 6.10 dargestellten Form unterschiedlicher Größe auf einem Träger berücksichtigt (siehe auch [115]). Auf insgesamt 200×200 Gitterplätzen befinden sich je ein Kristallit mit 100×100 und 50×50 Plätzen (siehe Abb. 6.11 a). Dies entspricht bei Platinkristallen einer Größe von ca. 25×25 bzw. $12,5 \times 12,5$ nm² und damit für Nanopartikel typischen Abmessungen. Die inneren (100)-Facetten nehmen je ein viertel der Partikeloberfläche ein.

Der Reaktionsmechanismus auf den einzelnen Facetten beruht auf denen der jeweiligen Einkristallobereflächen (siehe Tabellen A.3 und A.4). Das Rekonstruktionsmodell für die (100)-Ebenen, sowie Bedeckungsabhängigkeiten werden in den MC-Simulationen ausgeklammert. Auf dem Träger werden zusätzliche Adsorptions-, Desorptions- und Diffusionsschritte für CO-Moleküle angenommen.

Für die Eigenschaften der in Abbildung 6.11a rot gezeichneten Facettenkanten sind prinzipiell drei unterschiedliche Szenarien denkbar: 1. Die einzelnen Facetten werden ideal voneinander getrennt. 2. Die mobilen Oberflächenspezies können über die Kanten hinwegdiffundieren. 3. Die Kanten weisen zusätzlich zu 2. eine erhöhte Affinität gegenüber einer Oberflächenspezies auf. Die 1. Möglichkeit ist nicht sehr realistisch, kann aber als Näherung betrachtet werden, wenn die Oberflächenspezies immobil und/oder die Kristallite sehr groß und die Grenzflächen somit vernachlässigbar sind. Möglichkeit 2 ist demgegenüber von größerer Allgemeinheit. In den Rechnungen wird angenommen, dass CO-Moleküle über die Kanten mit gleicher Wahrscheinlichkeit wie über Terrassenplätze diffundieren können. Möglichkeit 3 ist aufgrund der besonderen Beschaffenheit der Kanten ebenfalls realistisch. Hier wird angenommen, dass auf den Kantenplätzen ein hoher Sauerstoff-Haftkoeffizient von 0,8 besteht.

Variiert man bei sonst konstanten Bedingungen den CO-Partialdruck für die verschiedenen oben beschriebenen Szenarien, so zeigen sich unterschiedliche Verhaltensweisen. Bei den in 1. spezifizierten Eigenschaften zeigt sich auf den verschiedenen Facetten das individuelle Verhalten der unterschiedlichen Oberflächen. Aufgrund des höheren Sauerstoff-Haftkoeffizienten auf der (100)-Ebene vergiftet diese im Vergleich mit der (111)-Ebene erst bei höheren CO-Partialdrücken. Oberflächendiffusion über die Facettengrenzen führt hingegen zu einer Kommunikation der verschiedenen Ebenen. Die (100)-Flächen vergiften bei einem geringeren, die (111)-Flächen bei einem höheren CO-Partialdruck als bei idealer Trennung. Die zusätzliche Quelle für CO-Molekülen im einen und die Senke für CO-Molekülen im anderen Fall ist der Grund dafür. Bei hinreichend schneller Oberflächendiffusion ist das individuelle Verhalten der einzelnen Facet-

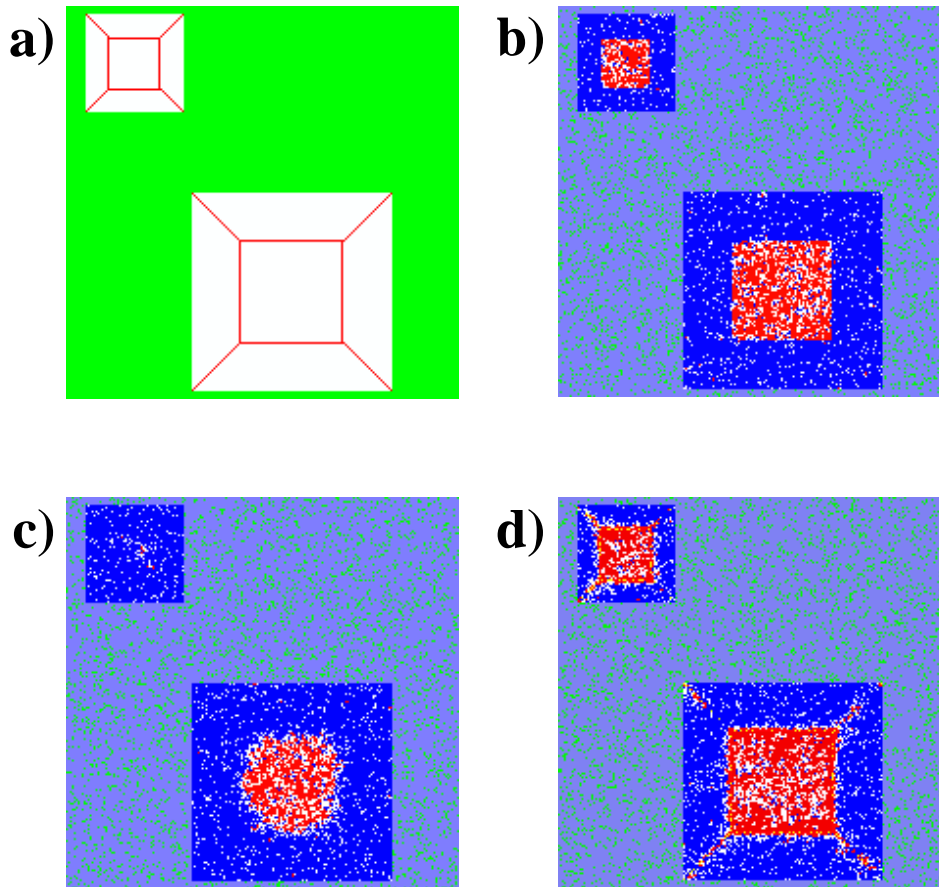


Abbildung 6.11: Nanopartikel auf einem Träger (grün) mit (100)- (innen) und (111)-Facetten (außen) der Größen 25×25 nm und $12,5 \times 12,5$ nm. Bei sonst gleichen Bedingungen führen verschiedene Szenarien der Reaktionsmöglichkeiten an den Kantenplätzen (rot) zu unterschiedlichen Ergebnissen (Einzelheiten siehe Text). Blau: CO, rot: Sauerstoff, weiß: freie Pt-Plätze.

ten vollständig aufgehoben und die Vergiftung tritt auf den verschiedenen Flächen gleichzeitig ein.

Abbildung 6.11 zeigt bei gleichen Bedingungen von $T = 490$ K, $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ bar und $p_{\text{CO}} = 0,42 \cdot 10^{-7}$ bar Oberflächenkonfigurationen für die verschiedenen Szenarien 1–3 in den Teilbildern b–d. In Abbildung 6.11b erkennt man das individuelle Verhalten der Oberflächen mit CO-vergifteten (111)-Flächen und Sauerstoff-belegten (100)-Flächen. Oberflächendiffusion über die Kanten hinweg führten dazu, dass bei den gleichen Bedingungen der kleine Kristallit bereits vollständig vergiftet ist, während auf dem größeren ein rundlicher Randflächen-minimierter Sauerstoff-belegter Bereich auf der inneren (100)-Fläche beobachtet werden kann. Der Grund für diesen Größeneffekt liegt darin, dass die Kopplung der Facetten durch Oberflächendiffusion umso besser ist, je größer das Verhältnis der charakteristischen Diffusionslänge zur Abmessung des Kristalliten ausfällt. Eine erhöhte Sauerstoffaffinität schränkt wiederum die Kopplung der einzelnen Facetten ein trotz der Mobilität der CO-Moleküle über die Facettengrenzen (siehe Abb. 6.11d). Darüber hinaus kann an derartigen Kantenplätzen analog zu dem Verhalten an den Sauerstoffdefekten in Abschnitt 5.1 der Übergang zu dem Sauerstoff-belegten Zustand initiiert werden.

6.3.2 MF-Simulationen

Im letzten Abschnitt ist insbesondere die Kopplung verschiedener Facetten durch Oberflächendiffusion untersucht worden. Neben diesem Prozess können bei höheren Drücken Partialdruckschwankungen in der Gasphase unterschiedliche Facetten miteinander koppeln. Dieser in Abschnitt 6.3.1 außer Acht gelassene Aspekt soll hier im Rahmen eines MF-Modelles untersucht werden. Das MF-Modell beruht dabei auf der Annahme, dass die verschiedenen Facetten zusammenhängende Teilflächen bilden. Dieser bereits in Abschnitt 6.2 angewendete Ansatz beruht auf der Lösung der Gleichungen (2.51) zur Bestimmung der Bedeckungsgrade. Die Randfläche zwischen den Facetten wird vernachlässigt, so dass sich die Kopplung ausschließlich über die Gasphase vollzieht. Mögliche Prozesse auf dem Support werden nicht berücksichtigt. Der Reaktionsmechanismus ist aus denen von Tabelle A.2 und A.5 zusammengesetzt.

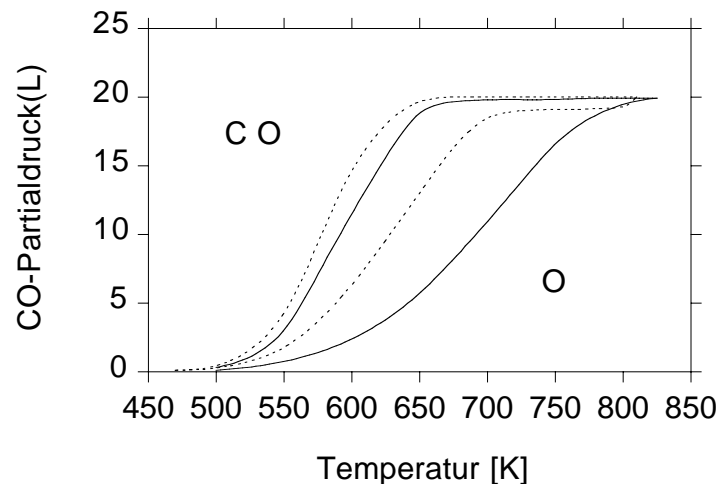


Abbildung 6.12: Stabilitätsdiagramm bezüglich CO-Partialdruck im Frischgas und Oberflächentemperatur für Pt(100) (gestrichelt) und Pt(111) (durchgezogen) bei einem Gesamtdruck von 1 bar. $p_{O_2} = 10$ mbar, Füllgas: N_2 .

Abbildung 6.12 zeigt zunächst ein Stabilitätsdiagramm bezüglich CO-Partialdruck im Frischgas und Oberflächentemperatur für die reinen Oberflächen Pt(100) (gestrichelt) und Pt(111) (durchgezogen). Der Gesamtdruck beträgt 1 bar, der Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2} = 10$ mbar und das Füllgas ist Stickstoff. Bei niedrigen Temperaturen und hohen CO-Partialdrücken findet man auf den Oberflächen einen stabilen Oberflächenzustand, welcher CO-vergiftet ist. Bei hohen Temperaturen und geringen CO-Partialdrücken hingegen ist die Oberfläche Sauerstoff-belegt. Innerhalb der doppelten S-Kurven sind die Systeme bistabil. Die Ausdehnung des Sauerstoff-belegten Zustandes auf Pt(100) gegenüber Pt(111) ist dem höheren Haftkoeffizienten von Sauerstoff auf dieser Ebene (in der unrekonstruierten Form) zuzuschreiben.

Nun stellt sich die Frage, wie sich eine Oberfläche verhält, welche Anteile von beiden Flächen enthält. Abbildung 6.13 zeigt das Stabilitätsdiagramm bezüglich Oberflächenzusammensetzung und dem CO-Partialdruck im Frischgas bei einer Temperatur von 600 K und sonst gleichen Bedingungen wie in Abbildung 6.12. Ein Spektrum in der Komposition der Oberfläche ist bei Trägerkatalysatoren denkbar durch unterschiedliche Ausprägungen verschiedener Kristallitformen, aber auch bei anderen polykristallinen Oberflächen wie Folien vorstellbar [116].

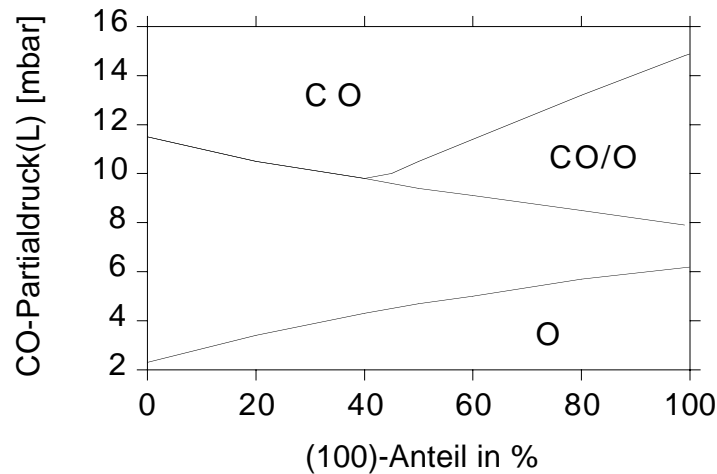


Abbildung 6.13: Stabilitätsdiagramm bezüglich CO-Partialdruck im Frischgas und der Oberflächenzusammensetzung bei $T = 600$ K und sonst gleichen Bedingungen wie in Abb. 6.13.

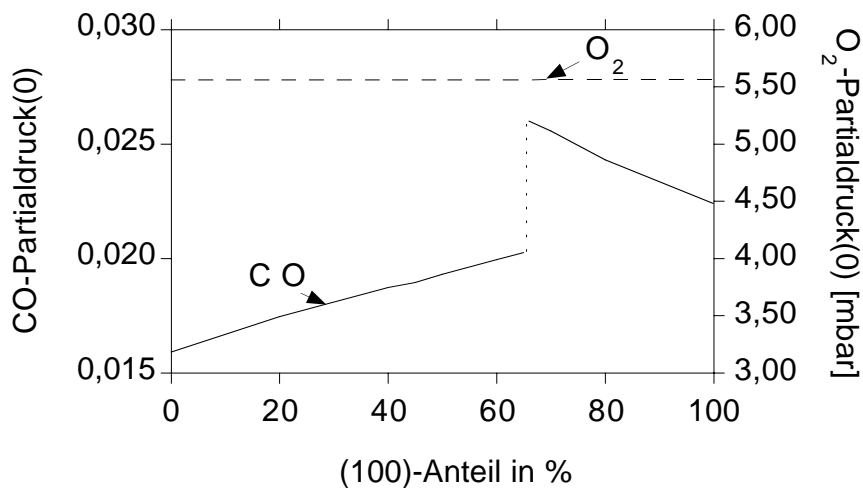


Abbildung 6.14: Partialdrücke von CO (durchgezogene Linie, linke Skala) und Sauerstoff (gestrichelt, rechte Skala) in Abhängigkeit der Oberflächenzusammensetzung im reaktiven Zustand bei $p_{\text{CO}} = 9$ mbar und sonst gleichen Bedingungen wie in Abb. 6.13.

In Abbildung 6.13 erkennt man ganz links, 0 % (100), die Bistabilität von reinem Pt(111) und ganz rechts, 100 % (100), diejenige von Pt(100). Erhöht man beginnend von reinem Pt(111) den (100)-Anteil der Oberfläche, so findet der kinetische Phasenübergang von dem CO-belegten in den Sauerstoff-belegten Zustand (untere Linie) bei zunehmend höheren CO-Partialdrücken statt und nähert sich monoton dem Wert auf reinem Pt(100). Das System ist im CO-vergifteten Zustand primär durch die Oberflächenchemie kontrolliert und der Anstieg ist somit auf den zunehmenden globalen Sauerstoff-Haftkoeffizienten zurückzuführen. Die mit dem Phasenübergang verbundenen Änderungen der Konzentrationen der Gasphasenspezies an der Oberfläche bewirken, dass stets die gesamte Oberfläche, (100)- und (111)-Anteil, den Bedeckungswechsel vollzieht.

Betrachtet man den Verlauf der oberen Linie in Abbildung 6.13, welche den Übergang von einer

Sauerstoff- in eine CO-belegte Oberfläche charakterisiert, so verläuft diese überraschenderweise nicht monoton. Bis zu einem Anteil von ca. 40 % (100)-Fläche sinkt der CO-Partialdruck, bei dem sich der Phasenübergang vollzieht, obwohl der globale Sauerstoff-Haftkoeffizient steigt. Bei noch größeren (100)-Anteilen verzweigt sich das Diagramm und es entsteht ein neuer Oberflächenzustand. Innerhalb des entstehenden Dreiecks ist der (111)-Anteil der Oberfläche teils CO-belegt und teils unbedeckt, während der (100)-Anteil noch primär Sauerstoff-belegt ist. Dieses scheinbar widersprüchliche Verhalten wird plausibel, wenn man Abbildung 6.14 betrachtet. Hier sind der CO- (durchgezogene Linie, linke Skala) und der Sauerstoff-Partialdruck an der Oberfläche (gestrichelte Linie, rechte Skala) in Abhängigkeit der Oberflächenzusammensetzung bei einem CO-Partialdruck im Frischgas von 9 mbar im primär Sauerstoff-belegten Zustand und sonst gleichen Bedingungen wie in Abbildung 6.13 dargestellt.

Im Gegensatz zur oben diskutierten Situation ist das System vor dem Übergang in den CO-belegten Zustand transportlimitiert, und die Konzentrationen der Gasphasenspezies an der Oberfläche spielen eine entscheidende Rolle. Wie man in Abbildung 6.14 erkennt, ist der Sauerstoff-Partialdruck unabhängig von der Oberflächenzusammensetzung. Der CO-Partialdruck hingegen ist durch die Transportlimitierung sehr gering und fällt unter den gegebenen Bedingungen an einer reinen (111)-Oberfläche geringer aus als an einer reinen (100)-Fläche. Mit wachsendem (100)-Anteil steigt also der CO-Partialdruck an der Oberfläche an. Dies bewirkt eine vorzeitige Vergiftung des (111)-Anteils. Ist der (100)-Anteil an der Gesamtfläche gering, verursacht der mit der Vergiftung der (111)-Fläche einhergehende Anstieg des CO-Partialdruckes an der Oberfläche einen simultanen Bedeckungswechsel auch auf dem (100)-Anteil. Bei wachsendem (100)-Anteil wird jedoch der Einfluss der (111)-Fläche auf den CO-Partialdruck zunehmend geringer, bis er schließlich, bei ca. 40 % (100), nicht mehr ausreichend ist den Phasenübergang auf der (100)-Fläche zu induzieren. Hier verzweigt sich das Diagramm, und der Bedeckungswechsel vollzieht sich ausschließlich auf Pt(111). Der Sprung im CO-Partialdruck bei ca. 60 % (100) entspricht in Abbildung 6.13 dem Unterschreiten von 9 mbar CO derjenigen Linie, welche den Übergang in den primär CO-belegten Zustand auf dem (111)-Anteil charakterisiert (mittlere Linie). Die durch die teilweise Vergiftung der (111)-Fläche hervorgerufene Überhöhung des CO-Partialdruckes sinkt mit verschwindendem (111)-Anteil. Schließlich bewirkt der wachsende Anteil an (100) den Übergang in den primär CO-belegten Zustand auf Pt(111) bei immer niedrigeren CO-Partialdrücken und umgekehrt der verschwindende (111)-Anteil die Annäherung des bistabilen Bereiches an denjenigen einer reinen Pt(100)-Fläche.

Zusammenfassend kann man festhalten, dass durch Partialdruckschwankungen in der Gasphase verschiedene Oberflächenbereiche effektiv miteinander gekoppelt werden. Die makroskopischen Eigenschaften eines Systems mit polykristalliner Zusammensetzung ist abhängig von den Anteilen der verschiedenen Komponenten. Dabei zeigt sich unter dem Einfluss der Gasphasenkoppelung ein Verhalten, welches sich nicht aus einer einfachen Mittelung der Parameter einzelner Oberflächenreaktionen verstehen lässt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die meisten Erkenntnisse in der heterogenen Katalyse beruhen auf Untersuchungen, welche unter Ultrahochvakuum (UHV, 10^{-12} – 10^{-7} mbar) und an wohldefinierten Schnitten durch Einkristalle durchgeführt werden. Im technischen Bereich finden katalytische Prozesse für gewöhnlich bei atmosphärischem oder höherem Druck an strukturell sehr komplexen Trägerkatalysatoren statt. Ziel dieser Arbeit ist es, Modelle zu entwickeln, die einen Beitrag dazu liefern, diese Lücken der heterogenen Katalyse („pressure gap“ und „materials gap“ bzw. „strukture gap“) zu schließen. Als Modellsystem der heterogenen Katalyse wird die Oxidation von Kohlenmonoxid auf Platinoberflächen betrachtet. Die Untersuchungen beginnen im UHV auf verschiedenen Einkristallobersflächen und ziehen sich fort über einen Bereich zunehmender struktureller Komplexität der Oberfläche und zunehmenden Druckes bis hin zu Simulationen von Trägerkatalysatoren bei atmosphärischem Druck.

Zur Beschreibung des Oberflächenzustandes wird ein Gittergasmodell verwendet, dessen zeitliche Entwicklung durch eine Master-Gleichung bestimmt wird. Die in dieser Arbeit entwickelte Implementierung zur dynamischen Monte-Carlo (DMC)-Simulation katalytischer Oberflächenreaktionen, ermöglicht die Lösung dieser Master-Gleichung. Neben der DMC-Methode, welche komplexe räumliche Strukturen sowie Wechselwirkungen zwischen Oberflächenspezies direkt erfassen kann, wird ein „Mean-Field“ (MF)-Ansatz verwendet und weiterentwickelt, welcher sich durch im Vergleich mit DMC-Simulationen kürzere Rechenzeiten auszeichnet. Während im UHV die Gasphasenzusammensetzung näherungsweise als konstant betrachtet werden kann, benötigt man bei höheren Drücken ein detailliertes Gasphasenmodell, um die dort relevanten Transportprozesse erfassen zu können. Das für Drücke > 1 mbar verwendete Rechenprogramm löst die zeitabhängigen Navier-Stokes-Gleichung für eine räumlich eindimensionale Staupunktströmung, welche auf eine reaktive Oberfläche gerichtet ist.

In Zusammenarbeit mit einer Arbeitsgruppe des Physikalisch-Chemischen-Instituts (PCI) der Universität Heidelberg wird eine Platinfolie unter – bezüglich der Abgaskatalyse eines Verbrennungsmotors – realitätsnahen Bedingungen erforscht. Die Anwendung der Summenfrequenzspektroskopie (SFG) ermöglicht den experimentellen Zugang zu diesem System. Ein Modell, welches auf der Annahme zweier unterschiedlicher Adsorptionsplätze – wahrscheinlich Pt(111)-Terrassen- und Stufenplätze – basiert, kann die SFG-Daten erfolgreich reproduzieren. Insbesondere zeigt sich, dass ein Oberflächenmodell, welches alle relevanten Elementarreaktionen und Wechselwirkungen berücksichtigt, das Verhalten eines Systems sowohl unter UHV-Bedingungen als auch bei Normaldruck – bei zusätzlicher Berücksichtigung der Transportprozesse in der Gasphase – richtig wiedergeben kann. Eine Drucklücke ist in diesem Sinne also nicht vorhanden.

Trägerkatalysatoren bestehen aus Metallpartikeln in der Größe von Nanometern, welche auf einem Träger platziert sind. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von in der Technik verwendeten Katalysatoren zeigen, dass die Metallpartikel Einkristalle bilden. Dieser Aufbau gibt Hoffnung, dass die reichhaltigen, an Einkristallen gewonnen Erkenntnisse der Oberflächenphysik auf die technische Katalyse übertragen werden können. Daher wird in dieser Arbeit das Verhalten von verschiedenen niederindizierten Einkristallobersflächen insbesondere unter Berücksichtigung von Oberflächendefekten untersucht. Experimentelle Befunde von Adsorbat-Inselbildungen an Defekten während kinetischer Phasenübergänge auf Pt(111), sowie die Rolle von Defekten als Schrittmacher bei der Entstehung von raum-zeitlichen Mustern auf Pt(100) und Pt(110) können mit den entwickelten Modellen gut reproduziert werden. Übernimmt man die für die verschie-

denen Einkristalloberflächen gültigen Mechanismen zur Simulation von Trägerkatalysatoren, folgt allein aus der Struktur der Oberfläche ein neuartiger Charakter. Oberflächendiffusion bewirkt eine Kopplung der einzelnen Flächen, welche durch starke Affinitäten der Kantenplätze bezüglich einzelner Adsorbate wiederum unterdrückt werden kann. Neben der Oberflächendiffusion können Partialdruckschwankungen in der Gasphase eine Kommunikation verschiedenartiger Flächen bewirken. Das Verhalten des Gesamtsystems lässt sich auch in diesem Fall nicht aus einer einfachen Mittelung der kinetischen Parameter verstehen.

Zur Überprüfung der Modelle für Trägerkatalysatoren sind geeignete vergleichende Experimente notwendig. Im Zusammenspiel von Computersimulationen und Experimenten sind hier die elementaren Reaktionsschritte an den verschiedenen Strukturelementen aufzuklären. Da diese Elementarreaktionen unabhängig von der Kombination der Strukturelemente gültig sein sollten, stünde damit ein prädiktives Modell zur Verfügung. Ein solches Modell könnte schließlich zur Optimierung beim Katalysatordesign herangezogen werden.

A Reaktionsmechanismen

Die nachfolgenden Tabellen enthalten die in der vorliegenden Arbeit benutzten detaillierten Reaktionsmechanismen. Die Arrheniuskoeffizienten verstehen sich mit den folgenden Einheiten: A [cm, mol, s]; E_a , E_W und E_1 [kJ mol⁻¹]. Die aufgelisteten kinetischen Daten sind in den Rechnungen der Kapitel 4, 5 und 6 verwendet worden. Die Parameter liegen innerhalb des Bereiches, welcher von den angegebene Literaturstellen vorgegeben ist, oder sind, falls keine Angabe gemacht wird, in dieser Arbeit gesetzt worden.

A.1 Gasphase

Der Mechanismus in der Gasphase ist unter den in dieser Arbeit betrachteten Bedingungen von geringer Bedeutung. Aufgrund der hohen Aktivierungsenergie derjenigen Reaktion, bei welcher die Sauerstoffbindung aufgebrochen wird, sind die chemischen Quellterme in der Gasphase vernachlässigbar.

Reaktion	A	E_a	Literatur
$\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{M}$	$7,1 \cdot 10^{13}$	-19,0	[6]
$\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{O}$	$2,5 \cdot 10^{12}$	200,0	[6]

Tabelle A.1: Kinetische Daten der Reaktionen in der Gasphase

A.2 Oberfläche

A.2.1 Pt(111)

Reaktion	A	E_a	E_W	S_0	Literatur
$\text{CO} + \text{Pt(s)} \rightarrow \text{CO(s)}$				0,90	[38, 41, 42, 46]
$\text{CO(s)} \rightarrow \text{CO} + \text{Pt(s)}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	135	10		[53, 54]
$\text{O}_2 + 2 \text{Pt(s)} \rightarrow 2 \text{O(s)}$				0,07	[43–49, 52]
$\text{O(s)} + \text{O(s)} \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{Pt(s)}$	$3,7 \cdot 10^{21}$	213			[44, 50–52]
$\text{CO(s)} + \text{O(s)} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{Pt(s)}$	$3,7 \cdot 10^{21}$	105			[55, 56]

Tabelle A.2: Kinetische Daten zu den in Abschnitt 4.2 gezeigten Rechnungen. Der Haftkoeffizient von Sauerstoff ist mit einer Temperaturabhängigkeit der Form $300 \text{ K}/T$ versehen.

A.2.2 Pt(111) mit Defekten

Reaktion	A	E_0	E_W	S_0	Literatur
Terrassen					
CO + Pt(s) → CO(s)				0,80	[46, 57]
CO(s) → CO + Pt(s)	$1,0 \cdot 10^{16}$	180	15		[57]
O ₂ + 2 Pt(s) → 2 O(s)				0,05	[43–49]
O(s) + O(s) → O ₂ + 2 Pt(s)	$3,7 \cdot 10^{21}$	210	15		[44, 50–52]
CO(s) + Pt(s) → Pt(s) + CO(s)	$1,2 \cdot 10^4$	42	15		
O(s) + Pt(s) → Pt(s) + O(s)	124	42			
CO(s) + O(s) → CO ₂ + 2 Pt(s)	$4,0 \cdot 10^{22}$	105			[55, 56]
Punktdefekte					
CO + Pt(d) → CO(d)				0,90	
Diffusion und CO ₂ -Produktion wie auf Terrassen					
Stufenplätze					
O ₂ + 2 Pt(1) → 2 O(1)				0,80	
Diffusion und CO ₂ -Produktion wie auf Terrassen					

Tabelle A.3: Kinetische Daten zu den in Abschnitt 5.1 gezeigten Rechnungen.

A.2.3 Pt(100), (MC)

Reaktion	A	E_0	E_W	S_0	δ	Literatur
CO + Pt(s) → CO(s)				0,90		[57, 82]
CO(h) → CO + Pt(h)	$1,0 \cdot 10^{15}$	150				[57, 82, 85]
CO(1) → CO + Pt(1)	$1,0 \cdot 10^{15}$	165				[57, 85]
O ₂ + 2 Pt(1) → 2 O(1)				0,10		[88, 89]
CO(s) + Pt(s) → Pt(s) + CO(s)	0–10 ⁷	42				
CO(s) + O(s) → CO ₂	$4,5 \cdot 10^{16}$	58				[61, 62] (111)
Pt(1) → Pt(h)	$1,0 \cdot 10^9$	105				[71, 84, 97]
CO(h) → CO(1)	0,03				4	[82, 97]
CO(h) → CO(1)	0,03				1	[82, 97]

Tabelle A.4: Kinetische Daten zu den in Abschnitt 5.2.1 gezeigten Rechnungen. Die Endungen (1) und (h) beziehen sich auf Oberflächenplätze in der unrekonstruierten und der rekonstruierten Phase. Mit (s) werden Oberflächenplätze unabhängig von dem Rekonstruktionszustand bezeichnet. Der Parameter δ (vergl. Gleichung (2.44)) in den letzten beiden Reaktionen („nucleation“ und „trapping“) bezieht sich auf die Anzahl der CO(1)-Moleküle in der nächsten Nachbarschaft.

A.2.4 Pt(100), (MF)

Reaktion	A	E_0	E_W	S_0	δ	Literatur
CO + Pt(s) → CO(s)				0,70		[57, 82]
CO(h) → CO + Pt(h)	$1,0 \cdot 10^{13}$	115				[85, 97]
CO(1) → CO + Pt(1)	$1,0 \cdot 10^{15}$	167	120		6	[57, 85]
O ₂ + 2 Pt(1) → 2 O(1)				0,30	4	[88, 89]
O(1) + O(1) → O ₂ + 2 Pt(1)	$3,7 \cdot 10^{21}$	210	60			[50] (111)
O ₂ + 2 Pt(h) → 2 O(h)				10^{-4}	4	[88, 89]
O(h) + O(h) → O ₂ + 2 Pt(h)	$3,7 \cdot 10^{21}$	210	60			[50] (111)
CO(s) + O(s) → CO ₂	$3,7 \cdot 10^{21}$	105				[55] (111)
CO(h) → CO(1)	50,0					
1 × 1 → hex	$1,5 \cdot 10^{-3}$					

Tabelle A.5: Kinetische Daten zu den in Abschnitt 5.2.2 gezeigten Rechnungen. Bei der Adsorption von Sauerstoff bezieht sich der Parameter δ auf die Summe der Bedeckungsgrade von CO(1) und O(1) und wird in Kombination mit $C = 9$ verwendet (vergl. Gleichungen (2.44) und (2.55)). Die Aktivierungsenergie der CO(1)-Desorption ist abhängig von der CO(1)-Bedeckung.

A.2.5 Pt-Folie

Reaktion	A	E_0	E_1	S_0	δ	Literatur
A-Plätze						
CO + Pt(a) → CO(a)				0,75		[57]
CO(a) → CO + Pt(a)	$3,0 \cdot 10^{19}$	183	71			
O ₂ + 2 Pt(a) → 2 O(a)				0,05	1	[43–49, 52]
O(a) + O(a) → O ₂ + 2 Pt(a)	$3,7 \cdot 10^{21}$	210				[44, 50–52]
CO(a) + O(a) → CO ₂ + 2 Pt(a)	$6,0 \cdot 10^{21}$	90				[62]
B-Plätze						
CO + Pt(b) → CO(b)	ohne Sauerstoff			0,75		
CO + Pt(b) → CO(b)	mit Sauerstoff			$\leq 0,10$		
CO(b) → CO + Pt(b)	$5,0 \cdot 10^{21}$	220	206			
O ₂ + 2 Pt(b) → 2 O(b)				$\simeq 1$		
(A,B)-Platzpaare						
CO ₂ -Produktion	$6,0 \cdot 10^{21}$	105				

Tabelle A.6: Kinetische Daten zu den in Abschnitt 6.1 gezeigten Rechnungen. Die Literaturstellen beziehen sich auf Messungen auf Pt(111). E_1 ist die Aktivierungsenergie jeweils bei voller CO-Belegung. Der Parameter δ wird in Kombination mit $C = 9$ verwendet (vergl. Gleichungen (2.44) und (2.55)) für die Adsorption von Sauerstoff auf A-Plätzen verwendet und bezieht sich auf den CO(a)-Bedeckungsgrad.

- [1] Warnatz, J., Maas, U., Dibble, R. W., *Verbrennung*, 2. Auflage, Springer Verlag Heidelberg, 1999.
- [2] Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J. (Hrsg.) *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VCH Weinheim, 1997.
- [3] Christmann, K, *Introduction to Surface Physical Chemistry*, Band 1 der Topics in Physical Chemistry (Baumgärtel, H, Franck, E. U., Grünbein, W., Hrsgb), Springer, New York, 1991.
- [4] Landau L. D., Lifschitz, E. M.. *Hydrodynamik*. Akademie-Verlag, Berlin, 1991.
- [5] Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F., Bird, R. B.. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley, New York, 1954.
- [6] Deutschmann, O.. *Modellierung von Reaktionen an Oberflächen und deren Kopplung mit chemisch reagierenden Strömungen*. Dissertation, Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1996.
- [7] Coltrin, M. E., Kee, R. J., Rupley, F. M.. *SURFACE CHEMKIN (Version 4.0): A Fortran Package for Analysing Heterogeneous Chemical Kinetics at a Solid-Surface-Gas-Phase Interface*. Sandia National Laboratories, Report SAND90-8003B, 1990.
- [8] Chase, M. W., Davis, C. A., Downey, J. R., Frurip, D. J., McDonald, R. A., Syverud, A. N.. *JANAF Thermochemical Tables Third Edition*. J. Phys. Chem. Ref. Data 14, 1994.
- [9] Atkins, P.W.. *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990.
- [10] Meng, B., Weinberg, W. H., Surf. Sci. 374:443-453 (1997).
- [11] Behrendt, F.. *Simulation laminarer Gegenstromdiffusionsflammen unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen*. Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1989.
- [12] Willms, L., *Untersuchung der katalytischen CO-Oxidation mit Hilfe der nichtlinearen Summenfrequenzspektroskopie*, Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1998.
- [13] Goodwin, D. G., Glumac, N. G., Shin, Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institut, Pittsburgh, 1817, 1996.
- [14] Kee, R. J., Miller, J. A., Evans, G. H., Dixon-Lewis, G., Twenty-Second Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institut, Pittsburgh, 1479, 1988.
- [15] Deuffhard, P., Nowak, U. *Extrapolation Integrators for Quasilinear Implicit ODEs*. In Deuffhard und B. Enquist (eds.), Progress in Scientific Computing. Birkenhäuser, Vol. 7, p. 37, 1987.

- [16] Deuffhard, P., Hairer, E., Zugck, J., *One-Step and Extrapolation Methods for Differential-Algebraic Systems*. Num. Math. 51, 501, 1987.
- [17] Warnatz, J., Allendorf, M. D., Kee, R. J., Coltrin, M. E., Combust. Flame 96:393 (1994).
- [18] Engel, T., Ertl, G., Advances in Catalysis 28:1 (1979).
- [19] Deutschmann, O., Behrendt, F., Warnatz, J., Catal. Today 21:461 (1994).
- [20] Behrendt, F., Deutschmann, O., Maas, U., Warnatz, J., JVST A 13:1373 (1995).
- [21] Petersen, W. P., *Lagged Fibonacci Series Random Number Generators for the NEC SX-3*, Int. J. of High Speed Computing 6:387 (1994).
- [22] Ruf, B., Behrendt, F., Deutschmann, O., Warnatz, J., Surf. Sci. 352:602 (1995).
- [23] Deutschmann, O., Schmidt, R., Behrendt, F., Warnatz, J., Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1996, pp 1747-1754.
- [24] Dixon-Lewis, G., Giovangili, V., Kee, R. J., Miller, J. A. Rogg, B., Smooke, M. D., Stahl, G., Warnatz, J., Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol.131, AIAA, Washington, D.C., 1991, pp 125-144
- [25] van Kampen, N. G., *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1984, p 102.
- [26] Honerkamp, J., *Stochastic Dynamical Systems: Concepts, Numerical Methods, Data Analysis*, VCH, New York, 1994, pp 73, 114.
- [27] Binder, K., Heermann, D. W. (ed.), *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Springer, Berlin, 1988.
- [28] Lukkien, J. J., Segers, J. P. L., Hilbers, P. A. J., Gelten, R. J., Jansen, A. P. J., Phys. Rev. E 58, 2:2589 (1998).
- [29] Behrendt, F., Warnatz, J., Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol.131, AIAA, Washington, D.C., 1991, pp 145-169.
- [30] Deuffhard, P., Hairer, E., Zugck, J., Num. Math. 51:501 (1987).
- [31] Deuffhard, P., Nowak, U., Progress in Scientific Computing, Birkhaeuser, 1987, p 37.
- [32] Kissel-Osterrieder, R., Behrendt, F., Warnatz, J., Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1998, pp 2267-2274.
- [33] Berdau, M., Yelenin, G. G., Karpowicz, A., Ehsasi, M., Christmann, K, Block, H, J. Chem. Phys. 110, 23:11551 (1999).
- [34] Alavi, A., Hu, P, Deutsch, T., Silvestrelli, P. L., Hutter, J., Phys. Rev. Lett. 80:3650 (1998).

- [35] Wintterlin, J., Völkening, S., Janssens, T. V. W., Zambelli, T., Ertl, G., Science 278:1931 (1997).
- [36] Xu, M., Liu, J., Zaera, F., J. Chem. Phys. 104:8825 (1996).
- [37] Su, X., Cremer, P. S., Shen, Y. R., Somorjai, G. A., Phys. Rev. Lett. 77:3858 (1996).
- [38] Liu, J., Xu, M., Zaera, F. Catal. Lett. 37:9 (1996).
- [39] Kissel-Osterrieder, R., *Numerische Simulation der Kohlenmonoxid-Oxidation auf Platin (111)-Oberflächen*, Diplomarbeit, Fakultät für Physik und Astronomie, Universität Heidelberg, 1997.
- [40] Kisliuk, P., J. Phys. Chem. Solids 3:95 (1954).
- [41] Jiang, L. Q., Koel B., Surf. Sci. 273:273 (1992).
- [42] Liu, J., Xu, M., Nordmeyer, T., Zaera, F., J. Phys. Chem. 99:6167 (1995).
- [43] Luntz, A. C., Williams, M. D., Bethune, D. S., J. Chem. Phys. 89(7):4318 (1988).
- [44] Campbell, C. T., Ertl, G., Kuipers, H., Senger, J., Surf. Sci. 107:220 (1981).
- [45] Bonzel, H. P., Ku, R., Surf. Sci. 40:85 (1973).
- [46] Yeo, Y. Y., Vattuone, L., King, D. A., J. Chem. Phys. 106:392 (1997).
- [47] Eisert, F, Elg, A. P., Rosen, A. Appl. Phys. A 60:209 (1995).
- [48] Wahnström, T., Fridell, E., Ljungström, S., Hellsing, B., Kasemo, B., Rosen, A., Surf. Sci. 223:905 (1989).
- [49] Monroe, D. R., Merrill, R. P., J. Catal. 65:461 (1980).
- [50] Parker, D. H., Bartram, M. E., Koel, B. E., Surf. Sci. 217:489 (1989).
- [51] Derry, G. N., Ross, P. N., Surf. Sci. 140:165 (1984).
- [52] Winkler, A., Guo, X., Siddiqui, H. R., Hagans, P. L., Yates, J.T. Jr., Surf. Sci. 201:419 (1988).
- [53] Ertl, G., Neumann, M., Streit, K.M., Surf. Sci. 64:393 (1977).
- [54] McCabe, R.W., Schmidt, L.D., Surf. Sci. 65:189 (1977).
- [55] Ertl, G. in Anderson, J.R., Boudart, M. (Hrsg.), Catalysis Science and Technol. 4:209-282. Springer, New York, 1983.
- [56] Deutschmann O., Behrendt F., Warnatz J., Catalysis Today 21:461 (1994).
- [57] Brown, W. A., Kose, R., King, D. A., Chem Rev. 98, 2:797-832 (1998).

- [58] Hugo, P., Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem 44:121 (1970).
- [59] Beusch, H., Fieguth, D., Wicke, E., E. Chem. Eng. Tech. 44:445 (1972).
- [60] Sales, B. C., Turner, J. E., Maple, M. B., Surf. Sci. 114:381 (1982).
- [61] Imbihl, R., Cox, M. P., Ertl, G., Müller, H., Brenig, W., J. Chem. Phys. 83:1578 (1985).
- [62] Campbell, C. T., Ertl, G., Kuipers, H., Seger, J., J. Chem. Phys. 73:5862 (1980).
- [63] Jackman, T. E., Griffiths, K., Davies, J. A., Norton, P. R., J. Chem. Phys. 79:3529 (1983).
- [64] Imbihl, R., Cox, M. P., Ertl, G., J. Chem. Phys. 84:3519 (1986).
- [65] Eiswirth, M., Ertl, G., Surf. Sci. 177:90 (1986).
- [66] Krischer, K., Eiswirth, M., Ertl, G., J. Chem. Phys. 96:9161 (1992).
- [67] Imbihl, R., Ertl, G., Chem. Rev. 95:697 (1995).
- [68] Eiswirth, M., Möller, P., Wetzel, K., Imbihl, R., Ertl, G., J. Chem. Phys. 90:510 (1989).
- [69] Heilmann, P., Heinz, K., Müller, K., Surf. Sci. 83:487 (1979).
- [70] Van Hove, M. A., Koestner, R. J., Stair, P. C., Biberian J. P., Kesmodel, L. L., Bartos, I., Somorjai, G. A., Surf. Sci. 103:189(I), 218(II) (1981).
- [71] Norton, P. A., Davies, J. A., Creber, D. K., Sitter, C. W., Jackmann, T. E., Surf. Sci. 108:205 (1981).
- [72] Behm, R. J., Hösler, W., Ritter, E., Binnig, G., Phys. Rev. Lett. 56:228 (1986).
- [73] Jackmann, T. E., Davies, J. A., Jackson, D. P., Unertl, W. N., Norton, P. R., Surf. Sci. 120:389 (1982).
- [74] Niehus, H., Surf. Sci. 145:497 (1984).
- [75] Kellog, G. L., Phys. Rev. Lett. 55:2168 (1988).
- [76] Fery, P., Moritz, W., Wolf, D., Phys. Rev. B 38:7275 (1988).
- [77] Fenter, P., Gustafsson, T., Phys. Rev. B 38:10197 (1988).
- [78] Yeo, Y. Y., Vattuone, L., King D. A., J. Chem. Phys. 104:3810 (1995).
- [79] Martin, R., Gardner, P., Bradshaw, A. M., Surf. Sci. 342:69 (1995).
- [80] Bradley, J. M., Guo, X.-C., Hopkinson, A., King, D. A., J. Chem. Phys. 104:4283 (1995).
- [81] Borg, A., Hilmen, A.-M., Bergene, E. Surf. Sci. 306:10 (1994).
- [82] Hopkinson, A., Guo, X.-C., Bradley, J. M., King, D. A., J. Chem. Phys. 99:8262 (1993).

- [83] Hopkinson, A., Guo, X.-C., Bradley, J. M., King, D. A., Phys. Rev. Lett. 71:1597 (1993).
- [84] Heinz, K., Lang, E., Strauss, K., Müller, K., Appl. Surf. Sci. 11/12:611 (1982).
- [85] Thiel, P. A., Behm, R. J., Norton, P. R., Ertl, G., J. Chem. Phys. 78:7448 (1983).
- [86] Behm, R. J., Thiel, P. A., Norton, P. R., Ertl, G., J. Chem. Phys. 78:7437 (1983).
- [87] Thiel, P. A., Behm, R. J., Norton, P. R., Ertl, G., Surf. Sci. 121:L553 (1982).
- [88] Bradley, J. M., Guo, X.-C., Hopkinson, A., King, D. A., J. Chem. Phys. 104:4283 (1996).
- [89] Norton, P. R., Griffiths, K., Binder, P. E., Surf. Sci. 138:125 (1984).
- [90] Freyer, N., Kiskinova, M., Pirug, G., Bonzel, H. P., Surf. Sci. 166:206 (1986).
- [91] Jakubith, S., Rotermund, H. H., Engel, W., von Oertzen, A., Ertl, G., Phys. Rev. Lett. 65:3013 (1990).
- [92] Rotermund, H. H., Surf. Sci. 386:10 (1997).
- [93] Bär, M., Eiswirth, M., Phys. Rev. E 48:R1635 (1993).
- [94] Rose, K. C., Battogtokh, D., Mikhailov, A., Imbihl, R., Engel, W., Bradshaw, A. M., Phys. Rev. Lett. 76:3582-3585 (1996).
- [95] Gelten, R. J., Jansen, A. P. J., van Santen, R. A., Lukkien, J. J., Segers, Hilbers, P. A. J., J. Chem. Phys. 108, 14:5921 (1998).
- [96] Andrade, R. F. S., Dewel, G., Borckmans, P., J. Chem. Phys. 91:2675 (1989).
- [97] Gruyters, M., Ali, T., King, D. A., J. Phys. Chem. 100:14417 (1996).
- [98] Landau, L. D., Lifshitz, E. M., *Statistical Physics, 3rd Edition, Part 1*, Pergamon Press, New York, 1994.
- [99] Eiswirth, M., Schwanker, R., Ertl, G., Z. Phys. Chem. NF 144:59 (1985).
- [100] Wolfrum, J., 27th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburg, 1998, p. 1. (Hottel plenary lecture).
- [101] Härle, H., Lehnert, A., Metka, U., Volpp, H.-R., Willms, L., and Wolfrum, J., Chem. Phys. Lett. 293:26 (1998).
- [102] Härle, H., Lehnert, A., Metka, U., Volpp, H.-R., Willms, L., and Wolfrum, J., Appl. Phys. B, 68/3:67 (1999).
- [103] Härle, H., Metka, U., Volpp, H.-R., Wolfrum, J., Phys. Chem. Chem. Phys. 1:50 (1999).
- [104] Kissel-Osterrieder, R., Behrendt, F., Warnatz, J., Metka, U., Volpp, H.-R., Wolfrum, J., Twenty-Eighth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 2000, zur Veröffentlichung angenommen.

- [105] Klünker, C., Balden, M., Lehwald, S., and Daum, W., Surf. Sci. 360:104 (1996).
- [106] Hayden, B.E., Kretzschmar, K, Bradshaw, A. M., and Greenler, R. G., Surf. Sci. 149:394 (1985).
- [107] Xu, J., Yates, J. T. Jr., Surf. Sci. 327:193 (1995).
- [108] Levoguer, C. L., Nix, R. M., Surf. Sci. 365:672 (1996).
- [109] Kose, R., King, D. A., Chem. Phys. Let. 313:1 (1999).
- [110] Szabo, A., Henderson, M. A., and Yates, J. T., Jr: J. Chem. Phys. 96, 6191 (1992).
- [111] Xu, J., and Yates, J. T. Jr: J. Chem. Phys. 99, 725 (1993).
- [112] Johansson, S., Wong, K., Zhdanov, V. P., Kasemo, B., J. Vac. Sci. Technol. A 17(1):297 (1999).
- [113] Zhdanov, V. P., Kasemo, B., Surf. Sci. 405:27 (1998).
- [114] Zhdanov, V. P., Kasemo, B., Phys. Rev. Lett. 81:2482 (1998).
- [115] Kissel-Osterrieder, R, Behrendt, F, Warnatz, J., Twenty-Eighth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 2000, zur Veröffentlichung angenommen.
- [116] Lauterbach, J., Haas, G., Rotermund, H. H., Ertl, G., Surf. Sci. 294:116 (1993).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Jürgen Warnatz für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Förderung meiner Arbeit,

Herrn Prof. Dr. Jürgen Wolfrum für die gute Zusammenarbeit im SFB 359 „Reaktive Strömungen, Diffusion und Transport“ und die freundliche Übernahme der Begutachtung dieser Arbeit,

Herrn Priv. Doz. Dr. Frank Behrendt für die Betreuung und ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft,

Herrn Dr. Olaf Deutschmann für zahlreiche interessante Diskussionen und Anregungen,

den Herrn Dipl. Phys. Uwe Metka, Dr. Hans-Robert Volpp, Dr. Lüko Willms und Dipl. Phys. Helmut Härle für die fruchtbringende Zusammenarbeit und die interessanten experimentellen Ergebnisse,

den Herren Dipl. Chem. Markus Wolf, Dr. Bernhard Ruf, Dipl. Phys. Daniel Chatterjee und Dr. Uwe Riedel, sowie Frau Dr. Lubow Maier für anregende Gespräche,

den Herren Dipl. Ing. Tillman Katzenmeier und Dipl. Chem. Stefan Kleditzsch und Dipl. Ing. Jürgen Moldenhauer, sowie Frau Dr. Maren Thiele für die Computerwelt betreffende Hilfestellung,

ausserdem Frau Ingrid Hellwig und allen Mitarbeitern der FG Reaktive Strömungen des IWR der Universität Heidelberg für das angenehme Arbeitsklima.

Ganz herzlich möchte ich meinen Eltern für das Ermöglichen des Physikstudiums danken.

Mein größter Dank gilt meiner Frau Jutta und meiner Tochter Dorothee für ihre liebevolle Unterstützung.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, diese Arbeit selbst verfasst zu haben und mich keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient zu haben.

Heidelberg, den 14.04.2000