

# Diffusion von CO auf Cu (111) in Abhängigkeit von der lokalen Bedeckung

Bachelorarbeit von

Kastur M. Meyer auf der Heide, Matrikelnummer: 2551350

Dezember 2009



## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	2
2	STM-Mikroskopie .....	3
2.1	Messprinzip .....	3
2.2	Beschreibung des benutzten STM.....	4
2.3	Experimentell ermittelte Parameter .....	5
2.4	Probenpräparation.....	10
3	Analysierte Systeme, Messergebnisse .....	12
3.1	Cu (111) .....	12
3.2	CO auf Cu (111) .....	13
3.3	D <sub>2</sub> O auf Cu (111).....	14
4	Diffusion .....	15
4.1	Theorie .....	15
4.2	Molekülfolgen .....	16
4.3	Berücksichtigung der Wechselwirkung mit nächsten Nachbarn .....	16
4.4	Temperaturabhängige Anregungsenergien .....	16
5	Dynamik von CO auf Cu (111).....	17
5.1	Beschreibung und Analyse der Daten .....	17
5.2	Aufbereitung der Daten .....	20
5.3	Verarbeitung .....	22
5.4	Auswertung .....	24
5.5	Ergebnisse .....	25
6	Beobachtungen von D <sub>2</sub> O auf Cu (111).....	28
7	Zusammenfassung und Ausblick .....	30
7.1	Ergebnisse .....	30
7.2	Beurteilung der Verfahren .....	30
8	Danksagung .....	31
9	Literatur .....	32
10	Selbstständigkeitserklärung.....	33

## 1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit untersucht Diffusion von CO-Molekülen und D<sub>2</sub>O-Molekülen auf einer CU(111)-Oberfläche. Diffusion beschreibt in diesem Kontext die „Beweglichkeit“ von Teilchen auf der Oberfläche.

Diffusionsexperimente erlauben Rückschlüsse auf die 2D-Oberflächenzustände. Insbesondere können Aktivierungsenergien bestimmt werden, die dazu führen, dass sich Moleküle auf der Oberfläche bewegen.

Ziel dieser Arbeit ist die Beurteilung von Diffusion unter Berücksichtigung verschiedener Probertemperaturen zwischen 42 K und 46 K und insbesondere unter Berücksichtigung des Abstands eines beobachteten Moleküls zu seinem nächsten Nachbarn.

Während des Experiments wurden Filme mit den sich auf der Oberfläche bewegendenden Molekülen aufgenommen. Erwartet wird eine Bestätigung des visuellen Eindrucks, dass sich Moleküle, deren Abstand zum nächsten Nachbarn gering ist, schneller bewegen, als Moleküle, deren Abstand zum nächsten Nachbarn groß ist.

Als Mittel zur Beobachtung der Moleküle wird ein STM (scanning tunneling microscope) eingesetzt. STM erlauben die Messung von Molekülen mit subatomarer Längenskala. Das eingesetzte STM erlaubt zusätzlich die Einstellung verschiedener Probertemperaturen.

Die Arbeit ist in fünf wesentliche Bereiche aufgeteilt. Beschrieben werden zunächst technische Aspekte des STM gefolgt von einer Beschreibung der Eigenschaften der Materialien Cu sowie CO und D<sub>2</sub>O. Es folgt eine Darstellung der theoretischen Grundlagen von Diffusion, an die sich die Auswertung von CO auf Cu anschließt. Anschließend werden qualitativ Messergebnisse von D<sub>2</sub>O auf Cu vorgestellt.

## 2 STM-Mikroskopie

### 2.1 Messprinzip

STM-Mikroskope nutzen den quantenmechanischen Effekt des Tunnelns von Elektronen zwischen zwei dicht beieinander liegenden Elektroden. Zwischen der Messspitze und der Probe wird eine Vorspannung  $U_T$  im Bereich von einigen Millivolt bis Volt angelegt (s. Abbildung 2-2). Dadurch wird die Fermienergie  $E_{F1}$  der Spitze leicht um die Energie  $eU_T$  gegen die Fermienergie der Probe  $E_{F2}$  verschoben (s. Abbildung 2-1).

Die Tunnelspitze wird auf einige Zehntel Nanometer an die Probe herangeführt; die Wellenfunktionen der Elektronen von Spitze und Probe beginnen zu überlappen. Im Ergebnis führt der Überlapp zu einer endlichen Tunnelwahrscheinlichkeit von Elektronen zwischen Spitze und Probe. Die Stärke dieses Stroms liegt im Bereich von Pico- bis Nanoampere und ist exponentiell vom Abstand abhängig. Durch Umpolen der angelegten Spannung  $U_T$  kann auch ein Tunnelstrom von der Probe zur Messspitze fließen.

Tersoff und Hamann geben für den Tunnelstrom unter Annahme einer Tunnelspitze mit kugelförmigem Ende und dem Grenzfall kleiner Tunnelspannungen  $U_T \rightarrow 0$ , sowie niedriger Temperaturen  $T \rightarrow 0$  folgenden Ausdruck an:

$$I_T(\vec{r}_0, U_T) = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F + eU_T} dE \rho_S(E - eU_T) T(\vec{r}_0, E, eU_T) \rho_P(\vec{r}_0, E) \quad (2-1)$$

Die lokale elektronische Zustandsdichte von Spitze und Probe wird hier mit  $\rho_S$  und  $\rho_P$  bezeichnet.  $T$  ist der Transmissionskoeffizient für den Tunnelkontakt. Es folgt die Beziehung:

$$I_T \propto U_T \cdot D_S(E_F) \cdot \rho_P(\vec{r}_0, E_F) \quad (2-2)$$

$D_S$  bezeichnet die elektronische Zustandsdichte der Tunnelspitze pro Volumeneinheit. Bei konstanter Zustandsdichte der Spitze und konstanter angelegter Tunnelspannung  $U_T$  entspricht der Tunnelstrom  $I_T$  also der lokalen Zustandsdichte der Probe  $\rho_P$  am Krümmungsmittelpunkt der Messspitze und an der Fermienergie  $E_F$ . Folglich bildet das Tunnelmikroskop die Kontur der lokalen elektronischen Zustandsdichte der Probe in der Nähe der Fermienergie ab.

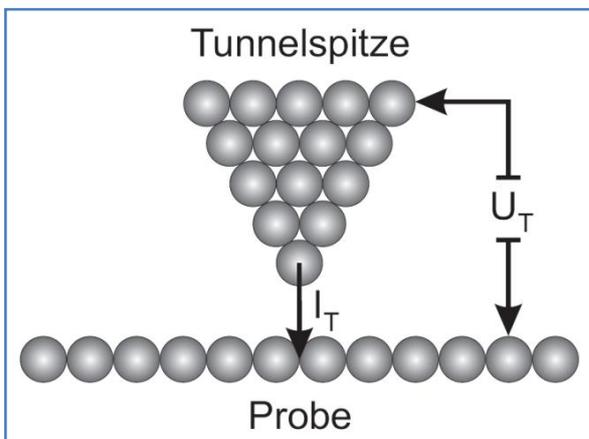


Abbildung 2-2: Vorspannung und Tunnelstrom

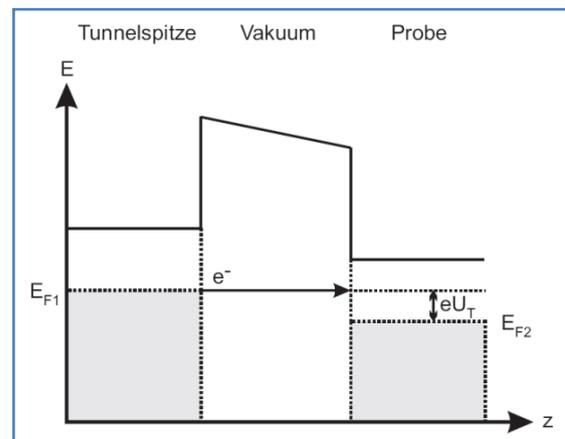


Abbildung 2-1: Potentialbarriere

## 2. STM-Mikroskopie, Beschreibung des benutzten STM

Für ortsauflösende Messungen mit dem STM wird die Spitze parallel zur Probe über die Probe bewegt. Es kann in zwei Modi gemessen werden:

- „constant-height“ : die Spitze wird in konstanter Höhe über die Probe geführt und die verschiedenen Tunnelströme zur Position werden ausgewertet.
- „constant-current“: beim Überfahren der Probe wird die Höhe der Spitze so nachgeregelt, dass ein konstanter Tunnelstrom fließt. Die zur Regelung der Höhe der Spitze benötigten Spannungen zur Position werden ausgewertet.

Im Experiment wird im „constant-current“-Modus gearbeitet.

### 2.2 Beschreibung des benutzten STM

Bei dem verwendeten STM (s. Abbildung 2-3) handelt es sich um ein hochstabiles Ultrahochvakuum-Tieftemperatur-STM, das mit einem Basisdruck  $< 5 \cdot 10^{-10}$  mbar und in Temperaturbereichen ab 5 K arbeitet.

Die Temperatur wird über zwei ineinander liegenden Badkryostaten stabilisiert. Der äußere Kryostat ist mit flüssigem Stickstoff, der innere mit flüssigem Helium gefüllt.

Die Hauptkammer des STM ist in eine STM-Kammer mit dem Badkryostaten sowie dem STM und eine, durch ein Ventil getrennten, Präparationskammer aufgeteilt. STM-Kammer und Präparationskammer können jeweils getrennt gepumpt werden. An die Präparationskammer sind noch Ladekammer und Moleküleinlass angeschlossen. Die Präparationskammer kann als Schleuse für Proben (Ladekammer) und Moleküle (Moleküleinlass) dienen.

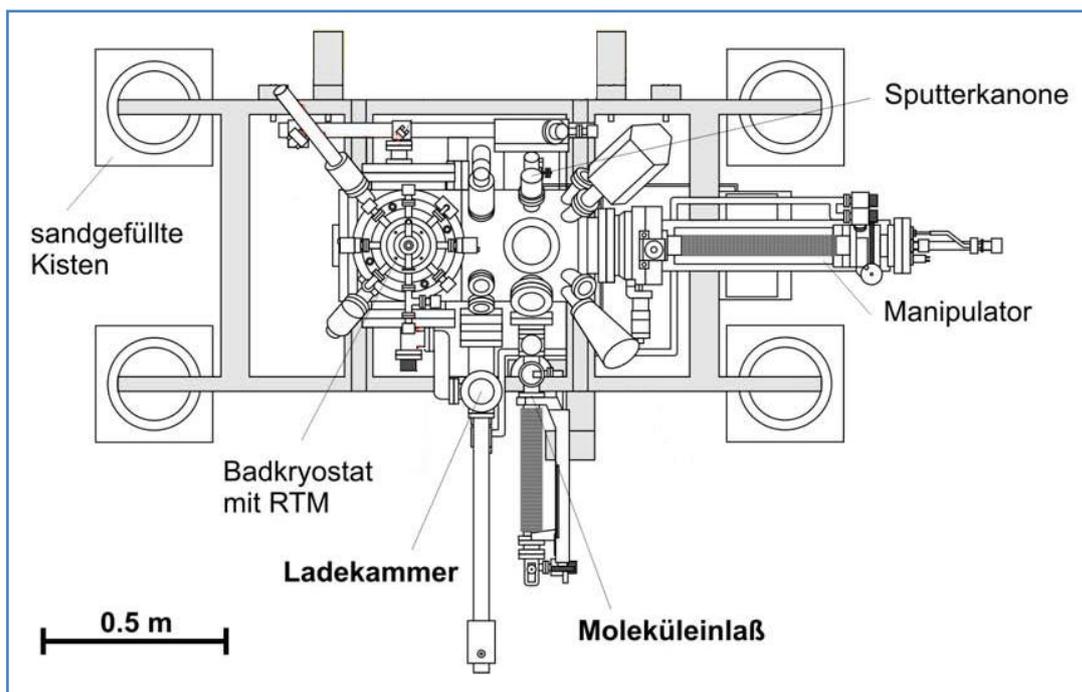


Abbildung 2-3: schematischer Aufbau des STM [MEH2005]

Das STM kann mit einem Femtosekunden-Lasersystem kombiniert werden. Die Möglichkeit zur Einkopplung von fs-Laserpulsen wird für das durchgeführte Experiment nicht genutzt. Eine detaillierte Beschreibung des STM findet sich in [MEH2005].

Die Steuerung des STM erfolgt mit dem Programm STMAFM.

## 2. STM-Mikroskopie, Experimentell ermittelte Parameter

### 2.3 Experimentell ermittelte Parameter

#### 2.3.1 Temperatursteuerung

Für die von uns vorgenommenen Diffusionsmessungen ist das Einstellen und Messen von Proben Temperaturen zwischen 40 K und 48 K notwendig.

Die Temperatursteuerung des STM wird mit Hilfe von vier Zener-Dioden (BZT 03-C120 ) realisiert, die symmetrisch angeordnet und paarweise in Reihe geschaltet sind. Zener-Dioden werden in Sperrrichtung betrieben und verhalten sich bei niedrigen Spannungen wie normale Dioden: sie sperren den Strom in eine Richtung. Bei Anlegen einer Spannung größer als die Sperrspannung nimmt der Widerstand der Dioden exponentiell ab. Die Dioden werden niederohmig und erwärmen sich abhängig von Spannung und Strom. Außerdem haben Zener-Dioden einen positiven Temperaturkoeffizienten, der Widerstand nimmt mit zunehmender Temperatur ab.

Da das STM in seinem Grunddesign nicht für variable Temperaturen optimiert wurde, sorgen vor allem die unterschiedlichen Materialien für starke Temperaturdrift. Das für die Messungen notwendige thermische Gleichgewicht wird in unseren Versuchen bei Temperaturen  $> 40$  K erst nach mehreren Stunden erreicht.

Durch die zunächst hohe Wärmeaufnahme des umgebenden Materials wird die an der Diode entstehende Wärme zunächst nahezu vollständig an das Material abgegeben. Gleichzeitig sinkt die Sperrspannung, und der Strom durch die Diode nimmt zu. Der Strom muss nachgeregelt werden. Mit zunehmender Erwärmung des Umgebungsmaterials nimmt die Wärmeabgabe ab, und die notwendige Regelung des Stroms kann in längeren Zeitintervallen erfolgen. Durch diesen Vorgang nähert sich die Temperatur im Material bei konstant gehaltenem Strom exponentiell einer Endtemperatur an (Messung in Abbildung 2-5).

Die von uns verwendeten Dioden haben eine Sperrspannung von ca. 100 V. Die zum Heizen notwendige Spannung beträgt an den in Reihe geschalteten Dioden 200 V. Die verbauten Dioden erlauben Heizleistungen von mehreren Watt, was Temperaturen bis zu 200 K ermöglicht.

Die Temperaturmessung erfolgt im STM ebenfalls mit einer Siliziumdiode. Der Spannungsabfall an der Diode ist temperaturabhängig, und die gemessene Spannung wird vom STM-Programm gespeichert.

Eine Tabelle für Umsetzung diskreter Volt- in Temperaturwerte ist vorhanden. In der Auswertung wurde für die Umrechnung der Volt-Werte der Verlauf zwischen den in der Tabelle genannten Werten als linear angenommen. Abbildung 2-4 zeigt die Abhängigkeit zwischen Volt-Angabe des STM und Temperatur in Kelvin.

## 2. STM-Mikroskopie, Experimentell ermittelte Parameter

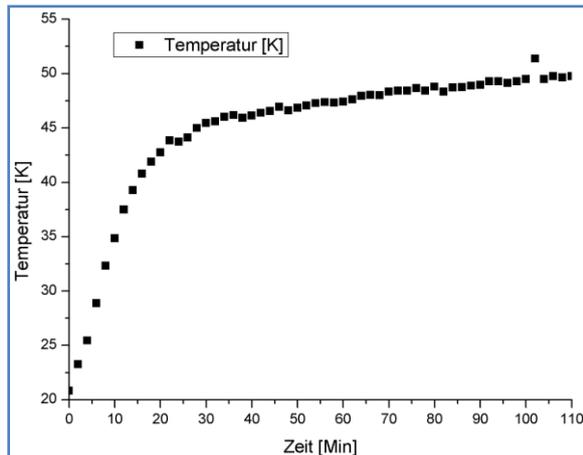


Abbildung 2-5: Messung Temperaturverlauf beim Heizen

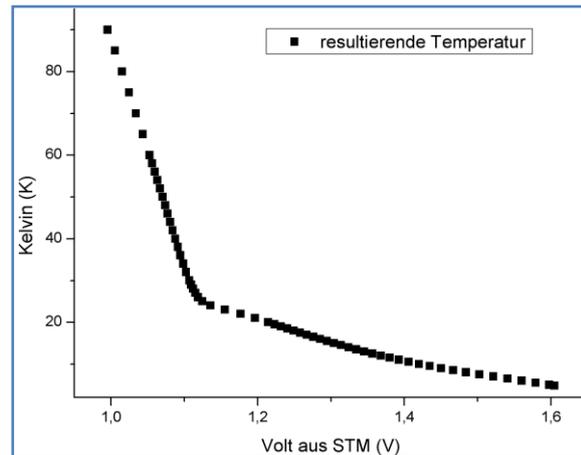


Abbildung 2-4: Temperatur und STM-Spannungswerte

Der maximal zulässige Strom für die verwendeten Zener-Dioden liegt bei ca. 20 mA. Eine Begrenzung des Stroms ist also erforderlich. Desweiteren muss zum Heizen eine genaue Stromregelung im  $\mu\text{A}$ -Bereich erfolgen.

Die Ansteuerung der Dioden erfolgt über ein Netzteil mit Stromregelung, das bei Spannungen bis 250 V eine Regelung des Stroms erlaubt. Da das im Netzteil eingebaute Potentiometer zur Regelung der Stromstärke nicht ausreichend genau arbeitet, wurde folgende Schaltung zwischen Netzteil und STM realisiert:

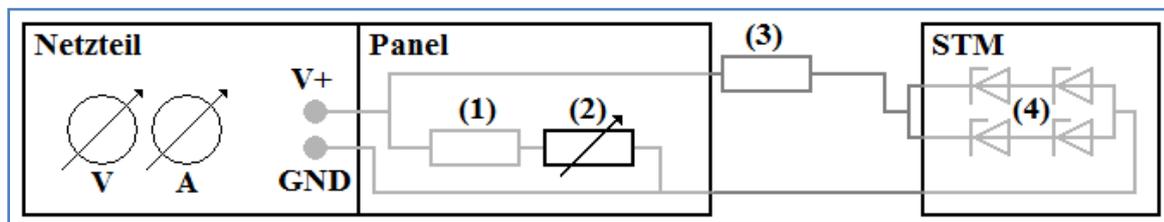


Abbildung 2-6: Schaltplan zur Stromsteuerung

Abbildung 2-6 zeigt die verbauten Komponenten im Einzelnen:

- (1) 50 k $\Omega$ -Widerstand in Reihe mit (2). Begrenzt den Strom durch (2).
- (2) Regelbarer 20 k $\Omega$ -Widerstand zum Einstellen und Nachregeln des Heizstroms in  $\mu\text{A}$ .
- (3) 10 k $\Omega$ -Sicherheitswiderstand. Verhindert, dass ein Strom größer 20 mA fließt.
- (4) Zener-Dioden im STM

Hierbei sind die grau eingezeichneten Komponenten nicht zugänglich eingebaut.

Für weitere Messungen sollte der Einsatz von oder der Umbau der vorhandenen Komponenten zu einer Konstantstromquelle erfolgen, die ungeachtet des temperaturabhängigen Widerstands der Zener-Dioden einen konstanten Strom liefert. Mit einem solchen Umbau ließe sich erreichen, dass das beschriebene Nachregeln des Stroms während der Aufheizphase entfällt. Desweiteren könnte eine eingestellte Temperatur über Nacht beibehalten werden. Der tägliche Zeitaufwand für das jeweilig neue Heizen ab 5 K zu Beginn einer Messung würde entfallen, und Temperaturänderungen müssten nur noch in kleinen Schritten vorgenommen werden. Es könnten nach Stabilisierung der Temperatur über Nacht längere Filme aufgenommen werden. Ein Nachteil des durchgängigen Heizens wird ein Anstieg des Heliumverbrauchs sein.

## 2. STM-Mikroskopie, Experimentell ermittelte Parameter

### 2.3.2 Piezo-Konstanten

Das STM-Programm erzeugt Bilder in Pixeln, deren reale Höhe und Breite zusätzlich in Å angegeben werden. Da sich bei höheren Temperaturen die Piezos zur Steuerung der Spitze ausdehnen, müssen Längenangaben des Programms für unterschiedliche Temperaturen skaliert werden. Die Ausdehnung des Kupfers kann bei dieser Umrechnung vernachlässigt werden.

Im Folgenden wird der Kalibrierungsprozess für Längenangaben bei 5 K und die Bestimmung der temperaturabhängigen Skalierungsfaktoren beschrieben.

#### 2.3.2.1 Atomare Auflösung bei 5 Kelvin

Die Gitterkonstante von Kupfer bei Raumtemperatur beträgt  $a = 0,361 \text{ nm}$ . Für die 111-Ebene des Kupfergitters ergibt sich (s. Kapitel 3.1, Cu (111)) die Gitterkonstante von Cu (111) zu  $\frac{1}{\sqrt{2}} a = a_{111} = 0,255 \text{ nm} = 2,55 \text{ Å}$ .

Dieser Wert muss mit den Längenangaben des STM-Programms übereinstimmen.

Die Längenangaben des STM werden im STM-Programm über die Angabe von „Piezo-Konstanten“ gesteuert. Zur Einstellung der Piezo-Konstanten wird die Cu (111) Oberfläche bei ca. 5 K aufgenommen.

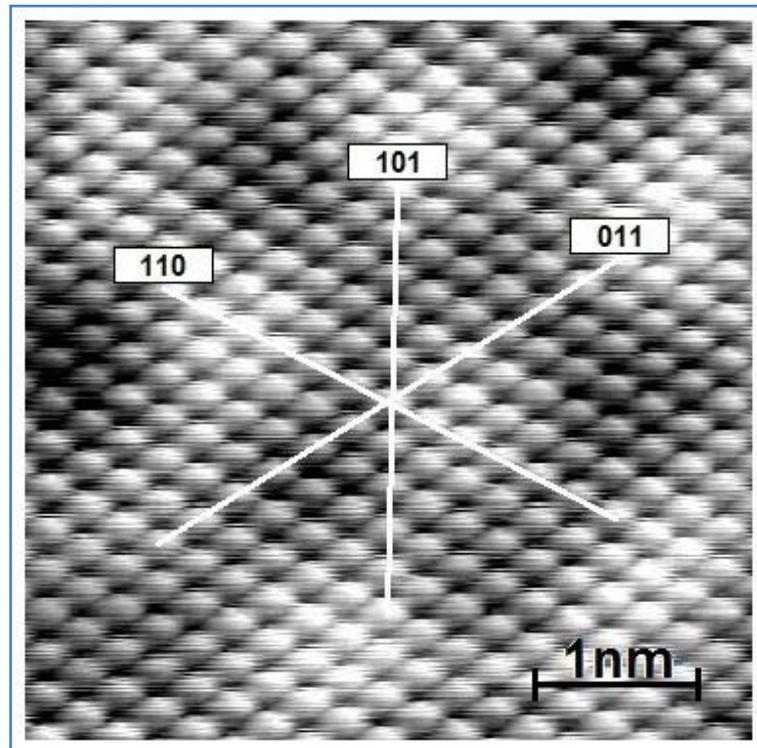


Abbildung 2-7: atomare Auflösung bei 5 K,  $I_t = 1,3 \text{ nA}$ ,  $U_t = 8 \text{ mV}$

Wie in Abbildung 2-7 gezeigt, werden mehrfach, in [110]-, [101]- und [011]-Richtung der hexagonalen Oberflächenstruktur, Längenmessungen durchgeführt und der Abstand zwischen den Atomen in den drei Richtungen bestimmt. Der Mittelwert über diese Messungen ergibt einen Atomabstand. Dieser ist auf Cu (111)  $2,55 \text{ Å}$  gross.

## 2. STM-Mikroskopie, Experimentell ermittelte Parameter

### 2.3.2.2 Atomare Auflösung bei höheren Temperaturen

Um die zusätzlichen temperaturabhängigen Skalierungsfaktoren zu bestimmen, werden weitere vier Bilder (s. Abbildung 2-8 bis Abbildung 2-11) mit atomarer Auflösung bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen.

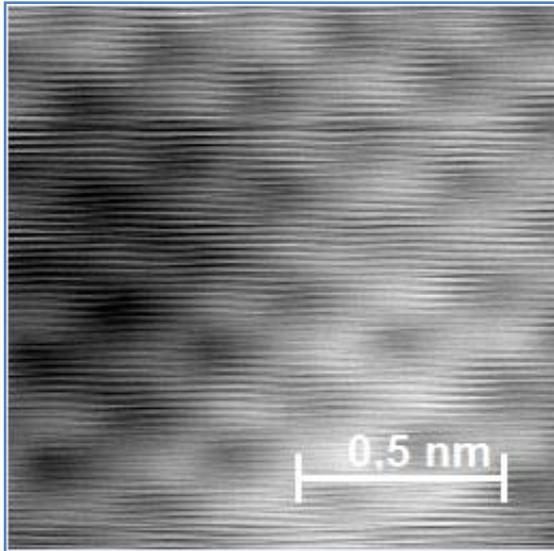


Abbildung 2-9: 35 K,  $U_t = 9$  mV,  $I_t = 1,3$  nA

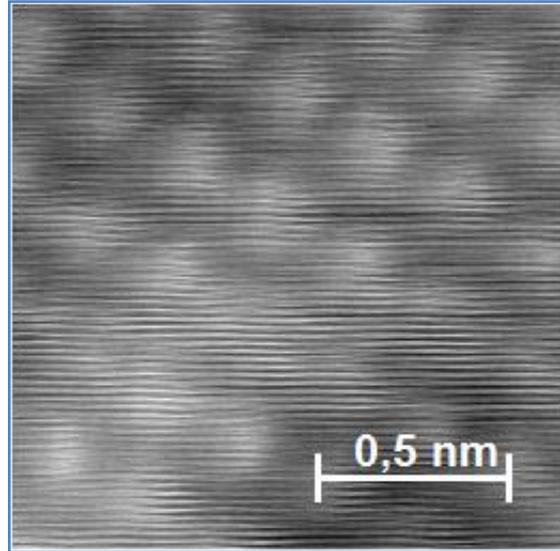


Abbildung 2-8: 39,3 K,  $U_t = 9$  mV,  $I_t = 1,3$  nA

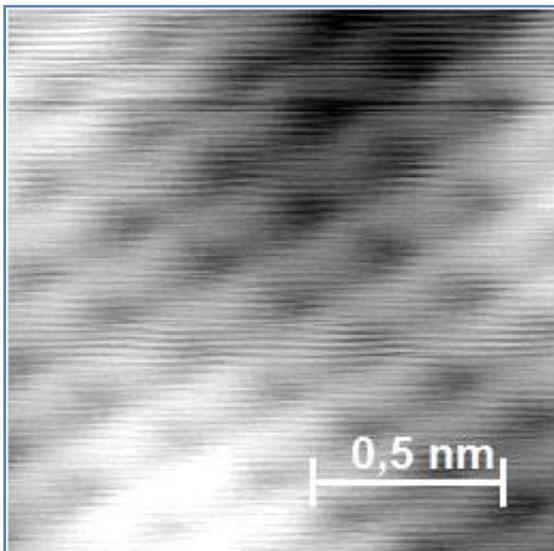


Abbildung 2-11: 42,7 K,  $U_t = 9$  mV,  $I_t = 1,3$  nA

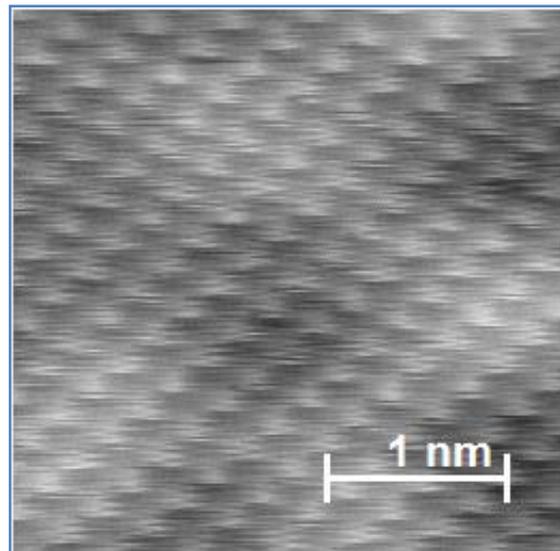


Abbildung 2-10: 46,4 K,  $U_t = 11$  mV,  $I_t = 1,3$  nA

Je vier Messungen pro Bild und [011]-, [110]- und [101]-Richtung gemittelt ergeben die Abstände zwischen den Atomen für die jeweilige Temperatur. Hierbei wird angenommen, dass sich die Längenänderungen in x- und y-Richtung gleich auswirken.

## 2. STM-Mikroskopie, Experimentell ermittelte Parameter

Zusammengefasst mit dem Gitterabstand bei 5K ergibt sich folgender Plot:

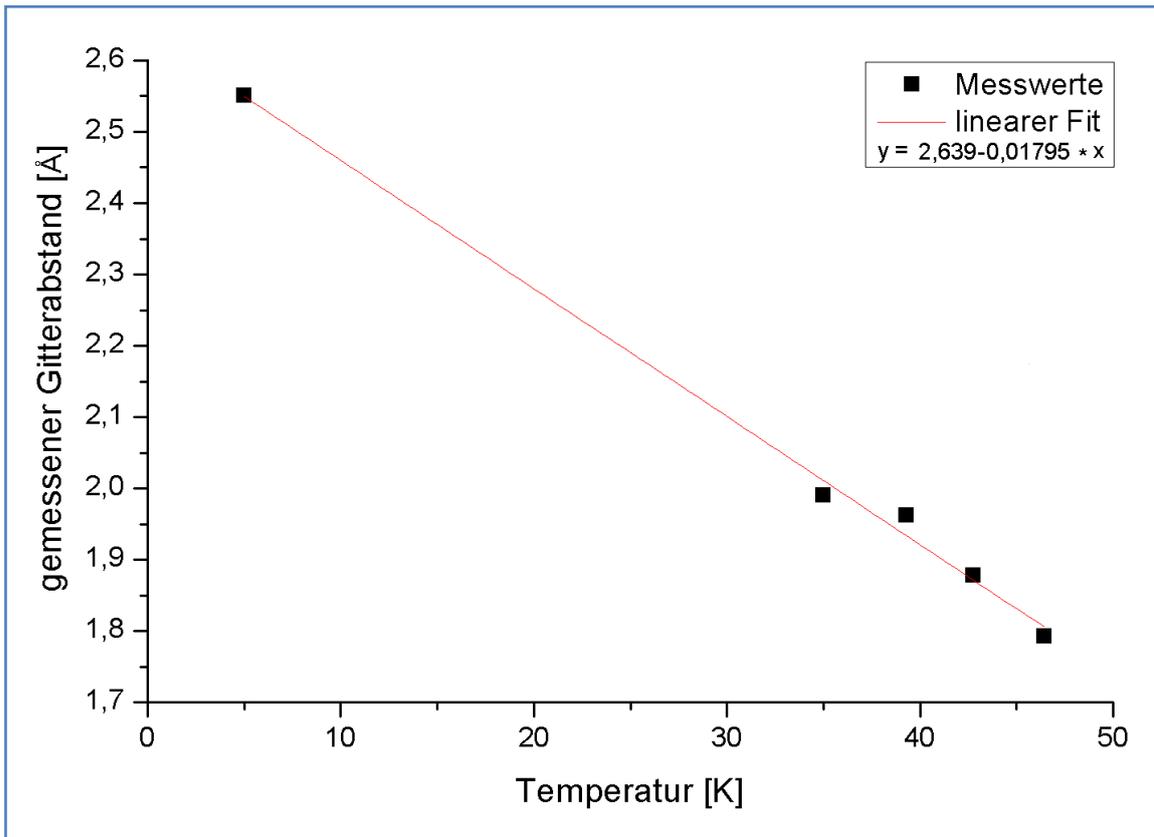


Abbildung 2-12: atomare Abstände abhängig von der Temperatur

Abbildung 2-12 zeigt im Rahmen der Messungenauigkeiten einen linearen Zusammenhang zwischen der Piezo-Ausdehnung und der Temperatur  $T$ . Es ergeben sich im für unsere Messungen relevanten Temperaturbereich die Skalierungsfaktoren:

Temp. [K]	5	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Skalierung (T)	1	1.32	1.33	1.35	1.36	1.37	1.39	1.40	1.42	1.43

(2-3)

Längenangaben des Programms müssen abhängig von dem beim Bild gespeicherten Temperaturwert mit diesem Faktor multipliziert werden, um die korrekte Länge zu erhalten.

Aus der Skalierung ergeben sich auch die Umrechnungsfaktoren von Pixelabständen zu Abständen in Å. Die Umrechnung erfolgt über die Seitenlängen des Bildes in Pixel und die vom STM angegebenen Seitenlängen in nm. Alle von uns aufgenommenen Bilder sind quadratisch. Der Abstand zwischen zwei Pixeln errechnet sich wie folgt:

$$P(T) = \frac{\text{Seitenlänge Bild STM} [\text{Å}] * \text{Skalierung} (T)}{\text{Seitenlänge Bild} [\text{Pixeln}]} \quad (2-4)$$

Bezogen auf den Gitterabstand in Pixeln bei verschiedenen Temperaturen ergibt sich:

$$\text{Gitterabstand}_{\text{pixel}} = a_{p_{111}} (T) = \frac{a_{111}}{P(T)} \quad (2-5)$$

## 2. STM-Mikroskopie, Probenpräparation

### 2.4 Probenpräparation

Gegenstand des Experiments ist Diffusion von Molekülen auf einer Cu (111)-Oberfläche. Im ersten Versuch wird die Diffusion von CO-Molekülen, im zweiten die Diffusion von D<sub>2</sub>O-Molekülen untersucht. Die spezifischen Eigenschaften von Probe und Adsorbaten werden in Kapitel 3 beschrieben.

#### 2.4.1 Probenpräparation

Die Kupferprobe ist auf einem Probenhalter befestigt, der in der Präparationskammer des STM über den Manipulator in drei Raum- und einer Rotationsrichtung bewegt werden kann (Abbildung 2-3: schematischer Aufbau des STM [MEH2005]).

Die Vorbereitung der Kupferprobe erfolgt in folgenden, zweimal ausgeführten Schritten:

1.) Ionenstrahlätzen

Das STM ist mit einer Ionenstrahlquelle (Sputterkanone) ausgerüstet. Die Ionenstrahlquelle benutzt Hochspannung, um Neon-Atome zu ionisieren und zu beschleunigen. Die Probe wird senkrecht zum Ionenstrahl positioniert und mit den Neon-Atomen beschossen. Adsorbate und die obersten Schichten von Metallatomen werden entfernt.

2.) Heizen

Die Probe wird auf ca. 600 °C aufgeheizt. Durch das Ionenätzen entstandene Vertiefungen in der Oberfläche können sich glätten.

Die Cu-Oberfläche wurde unter folgenden Bedingungen vorbereitet:

- für CO-Moleküle
  - Ionenätzen bei 1,3 keV, 1,7  $\mu$ A,  $4 \cdot 10^{-5}$  mbar Ne für 45 min
  - Heizen bei 600 °C,  $4 \cdot 10^{-9}$  mbar für 8 min
  - Ionenätzen bei 1,3 keV, 1,8  $\mu$ A,  $4 \cdot 10^{-5}$  mbar Ne für 45 min
  - Heizen bei 600 °C,  $1,5 \cdot 10^{-9}$  mbar für 8 min
  
- für D<sub>2</sub>O-Moleküle
  - Ionenätzen bei 1,3 keV, 2,0  $\mu$ A,  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar Ne für 40 min
  - Heizen bei 600 °C,  $4 \cdot 10^{-9}$  mbar für 8 min
  - Ionenätzen bei 1,3 keV, 1,8  $\mu$ A,  $4 \cdot 10^{-5}$  mbar Ne für 40 min
  - Heizen bei 600 °C,  $3 \cdot 10^{-9}$  mbar für 8 min

## 2. STM-Mikroskopie, Probenpräparation

Die zu untersuchenden Moleküle liegen für CO gasförmig vor und werden über ein Dosierventil in den Moleküleinlass eingebracht. D<sub>2</sub>O liegt in flüssiger Form vor. Der Behälter wird am Moleküleinlass befestigt. Durch den geringen Druck im Moleküleinlass bildet sich eine gasförmige Phase aus.

Zum Aufbringen der zu untersuchenden Moleküle wird die Probe senkrecht zur Austrittsfläche des Moleküleinlasses der Präparationskammer positioniert. Hinter dem Moleküleinlass befinden sich die aufzubringenden Moleküle. Zum Aufbringen der Moleküle auf die Probe wird der Moleküleinlass geöffnet, die Probe wird in den Molekülstrahl gedreht. Nach kurzer Wartezeit wird die Probe wieder senkrecht zum Moleküleinlass positioniert und der Moleküleinlass geschlossen. Abbildung 2-13 zeigt schematisch den Vorgang.

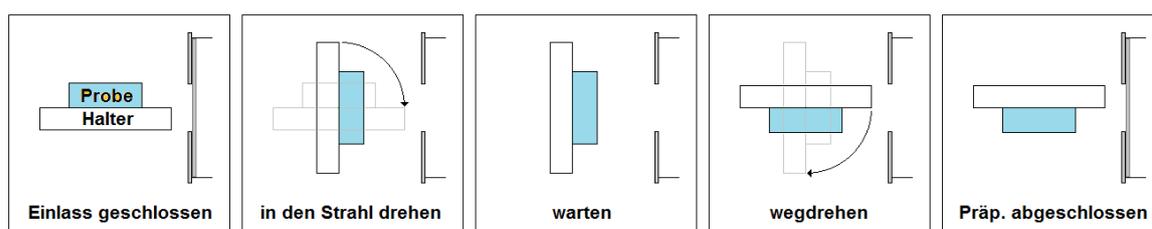


Abbildung 2-13: Vorgehensweise Präparation mit Molekülen

Präparationsparameter für die beiden Molekülsorten:

### - CO-Moleküle

Temperatur der Probe: 22 K  
Druck Präparationskammer:  $6,5 \cdot 10^{-10}$  mbar  
Druck Moleküleinlass:  $5,5 \cdot 10^{-7}$  mbar  
Drehen vor den Moleküleinlass: 5 s, warten: 15 s, wegdrehen: 5 s

Die Präparation führte zu 0,01 Monolagen CO

### - D<sub>2</sub>O-Moleküle

Temperatur der Probe: 22 K  
Druck Präparationskammer:  $7 \cdot 10^{-10}$  mbar  
Druck Moleküleinlass:  $1,5 \cdot 10^{-7}$  mbar  
Drehen vor den Moleküleinlass: 5 s, keine Wartezeit, wegdrehen: 5 s

Die Präparation führte zu 0,01 Monolagen D<sub>2</sub>O

### 3 Analyierte Systeme, Messergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden STM-Aufnahmen von CO auf Cu (111) und von D<sub>2</sub>O auf Cu (111) gemacht. Analysiert wurde das Diffusionsverhalten dieser Adatome unter thermischer Anregung bei verschiedenen Temperaturen.

Die resultierenden Diffusionskonstanten sollen mit zukünftig zu ermittelnden Diffusionskonstanten der gleichen Adatome unter Anregung durch fs-Laser-Pulse verglichen werden.

Um Diffusion bestimmen zu können, werden Aufnahmen benötigt, die die Beobachtung der Bewegung von einzelnen Molekülen auf der Oberfläche über einen möglichst langen Zeitraum bei konstanter Temperatur ermöglichen. Ziel ist also die Herstellung möglichst langer Filme.

Dabei sind zu berücksichtigen:

- Die Dauer einzelner Aufnahmen: mit zunehmender Aufnahmedauer erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, Bewegungen nicht zu sehen bzw. nicht einem bestimmten Molekül zuordnen zu können,
- Die Vergrößerung: mit zunehmender Vergrößerung sinkt die Anzahl beobachteter Moleküle, ist die Vergrößerung zu gering, können die Molekülpositionen nicht mehr genau bestimmt werden.

#### 3.1 Cu (111)

Atomares Kupfer hat eine fcc-Kristallstruktur mit einer Gitterkonstanten  $a = 0,361$  nm.

Die hier verwendete Kupferprobe ist entlang der 111-Ebene geschnitten.

Die Gitterkonstante in der (111)-Oberfläche beträgt  $\frac{1}{\sqrt{2}} a = a_{111} = 0.255$  nm = 2,55 Å.

Die (111)-Oberfläche bildet eine hexagonale Struktur (s. Abbildung 3-2).

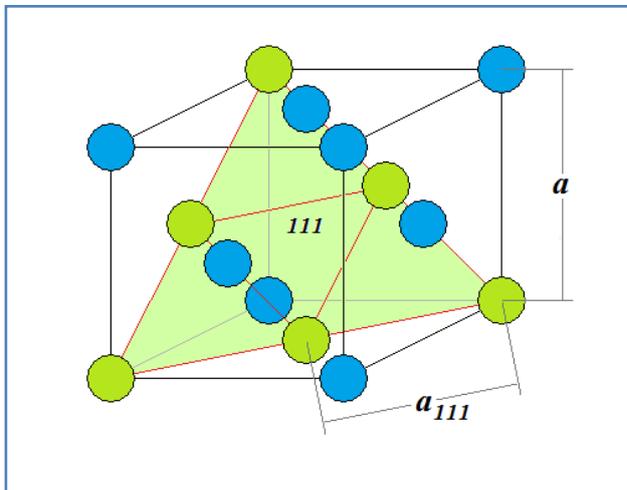


Abbildung 3-2: geometrische Zusammenhänge Cu (111).  
blau: fcc-Gitter, grün: gleichseitige Dreiecke der Cu (111)-Fläche

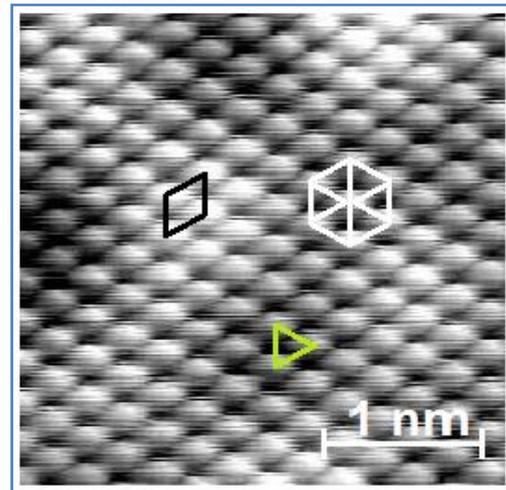


Abbildung 3-1: atomare Auflösung (111)-Ebene  
bei 5 K,  $I_t = 1,3$  nA,  $U_t = 8$  mV.

In Abbildung 3-1 ist eingezeichnet: eine Einheitszelle (schwarz), die charakteristischen gleichseitigen Dreiecke der Atomstruktur (grün), und ein Hexagon der (111)-Ebene (weiß).

### 3. Analyalisierte Systeme, Messergebnisse, CO auf Cu (111)

Zum 2D-Oberflächenzustand von Cu-111 gehört eine, in anderen Experimenten ermittelte, Reichweite von Wechselwirkung durch Adatome, die bei ca. 1,5 nm liegt. Dieser Wert wird in dieser Arbeit als „Wechselwirkungsradius“ der Fläche, innerhalb der Wechselwirkung wirksam ist, bezeichnet und wird in 5.3.2 „Bewertung von Molekülfolgen“ benutzt, um CO-Moleküle im Bereich nicht identifizierter Moleküle aus der Auswertung auszuschließen.

#### 3.2 CO auf Cu (111)

CO ist ein lineares Molekül. Die Moleküle haben eine größere Ladungsdichte auf der Seite des Kohlenstoffs. Durch diese Ladungsverschiebung haben CO-Moleküle ein Dipolmoment, so dass CO mit dem Kohlenstoff zum Metall hin senkrecht zur Oberfläche auf den Cu-Atomen (on-top) absorbiert. Direkt benachbarte on-top-Adsorptionsplätze werden wegen der repulsiven Wechselwirkung bei der Adsorption > 15 K nicht eingenommen [MEH2005].

Aufgrund der lokalen elektronischen Zustandsdichte der adsorbierten CO-Moleküle erscheinen die CO-Moleküle auf den Aufnahmen als Löcher.

##### 3.2.1 Messergebnisse

Gemessen wurde an 15 Tagen. In dieser Zeit wurden ca. 1.700 Aufnahmen gemacht, aus denen sich ca. 1200 Bilder verwerten lassen. Die Bilder wurden zu 10 auswertbaren Filme mit zwischen 60 und 250 Aufnahmen zusammengefasst. Typische Aufnahmen:

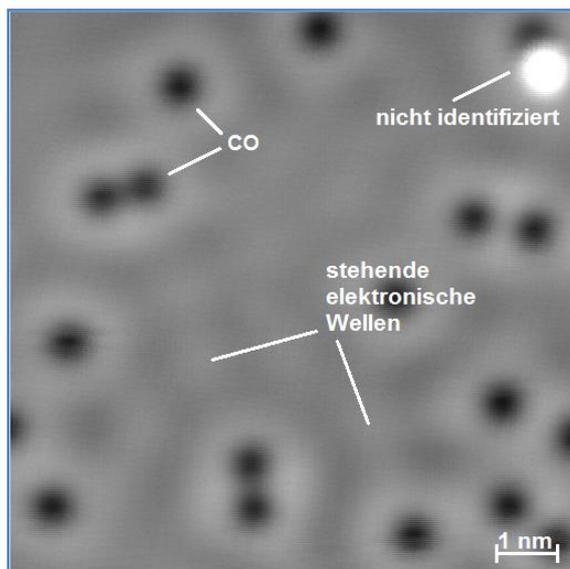


Abbildung 3-4: 42 K,  $I_t = 51$  pA,  $U_t = 228$  mV

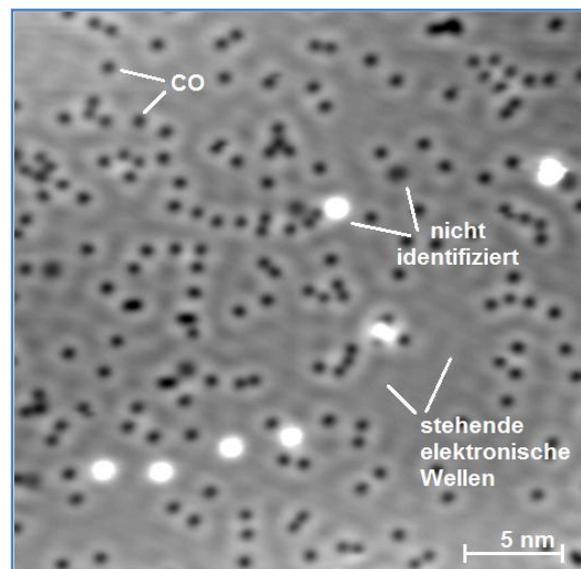


Abbildung 3-3: 47 K,  $I_t = 51$  pA,  $U_t = 228$  mV

Aufnahmen mit Vergrößerung wie in Abbildung 3-4 werden in der Auswertung nicht berücksichtigt, da die Anzahl beobachtbaren Moleküle zu gering ist. Abbildung 3-3 zeigt die typische Auflösung der ausgewerteten Bilder.

### 3. Analyalisierte Systeme, Messergebnisse, D2O auf Cu (111)

#### 3.3 D<sub>2</sub>O auf Cu (111)

Das Wassermolekül besitzt eine gewinkelte Geometrie mit einem Bindungswinkel H-O-H von 104.5° und einem O-H-Bindungsabstand von 96pm. Die hohe Elektronenaffinität des Sauerstoffes führt allerdings dazu, dass dort fast die gesamte Ladungsdichte lokalisiert ist und die Protonen des Wasserstoffs nur zu einer leichten Verzerrung dieser Ladungsverschiebung führen [MEH2005].

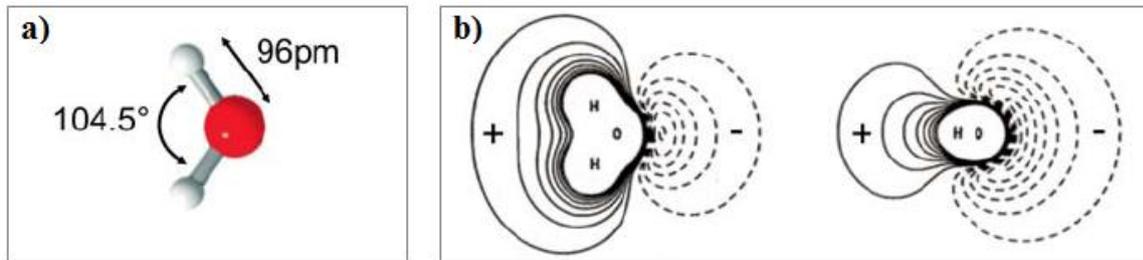


Abbildung 3-5: a) Geometrie und b) Dipolfeld von D<sub>2</sub>O

#### 3.3.1 Messergebnisse

Gemessen wurde an 15 Tagen. In dieser Zeit wurden ca. 1.500 Aufnahmen gemacht. Eine quantitative Analyse der Bilder ist nicht erfolgt. Eine typische Aufnahme direkt nach der Präparation sieht aus wie folgt:

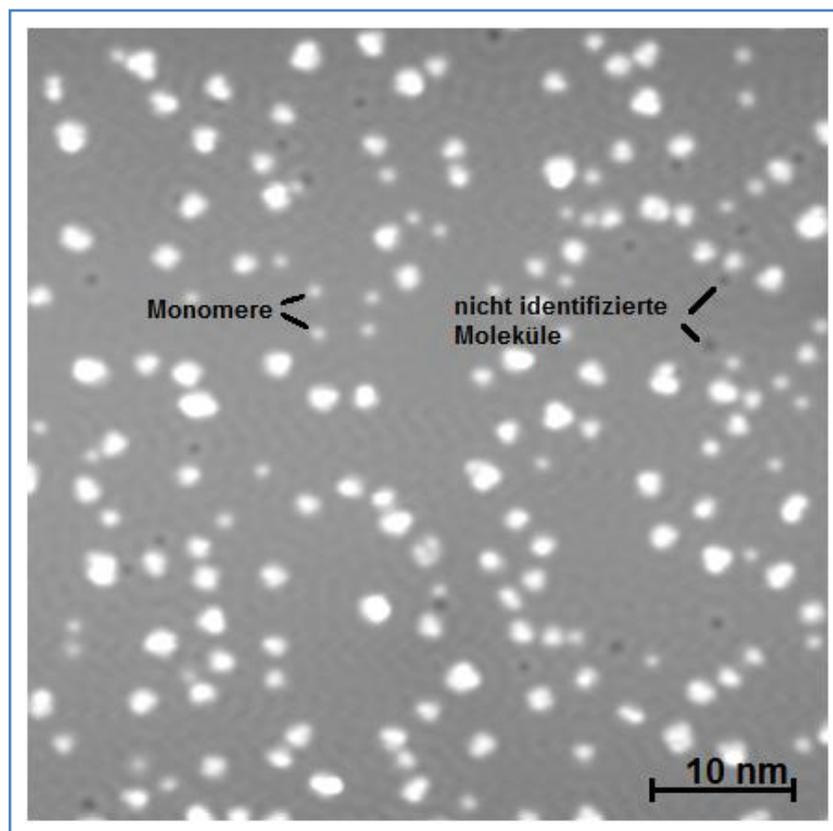


Abbildung 3-6: Übersicht bei 5 K,  $I_t = 24 \text{ nA}$ , 65 mV

Eine qualitative Beschreibung der Messungen befindet sich in Kapitel 6 „Beobachtungen von D<sub>2</sub>O auf Cu (111)“.

## 4 Diffusion

In diesem Kapitel wird die Theorie zur Diffusion von Molekülen auf Oberflächen vorgestellt. Es folgen Überlegungen zur Diffusion unter Berücksichtigung von Wechselwirkung zwischen den Molekülen und die Darstellung der Energieabhängigkeit von Diffusion.

### 4.1 Theorie

Annahme: CO-Moleküle bewegen sich in einer zufälligen Bewegung über die Kupferoberfläche. Diese *Brownsche Bewegung* wird durch die Diffusionskonstante  $D$  charakterisiert. Dabei ist im 1D-Fall für ein Teilchen

$$W_{1D,1T}(\Delta x, \Delta t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D \Delta t}} e^{-\frac{(\Delta x)^2}{4D\Delta t}} \quad (4-1)$$

mit  $\Delta x = x - x_0, \Delta t = t - t_0$

die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Teilchen, das sich zum Zeitpunkt  $t_0$  am Ort  $x_0$  befindet, zum Zeitpunkt  $t > t_0$  an der Position  $x$  zu finden ist (siehe [Ein1905] und [Smo1906]). Die Gleichung ist gültig für zufällige eindimensionale Bewegungen. Die Struktur der Gleichung zeigt, dass es sich bei der Wahrscheinlichkeitsverteilung um eine Gaußverteilung handelt, deren Breite proportional zur Diffusionskonstanten  $D$  und zum Zeitintervall  $\Delta t$  ist.

Die *Einstein-Relation* vereinfacht diesen Zusammenhang zu:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta x) (\Delta x)^2 W_{1D}(\Delta x, \Delta t) = 2 D_x \Delta t \Leftrightarrow D_x = \frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle}{2 \Delta t} \quad (4-2)$$

Da für zufällige Bewegungen die Wahrscheinlichkeiten sind in x- und y-Richtung gleich sind, können sie für den 2D-Fall multipliziert werden:

$$W_{2D,1T}(\Delta \vec{r}, \Delta t) = W_{1D,1T}(\Delta x, \Delta t) W_{1D,1T}(\Delta y, \Delta t) \quad (4-3)$$

mit  $\Delta \vec{r} = (x, y) - (x_0, y_0)$

Die relative, unabhängige und zufällige Bewegung zweier Teilchen auf einer Oberfläche lässt sich schreiben als:

$$W_{2D,2T}(\Delta \vec{R}, \Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta \vec{r}_1) W_{2D,1T}(\Delta \vec{r}_1, \Delta t) W_{2D,1T}(\Delta \vec{r}_2, \Delta t) \quad (4-4)$$

mit  $\Delta \vec{R} = \Delta \vec{r}_1 - \Delta \vec{r}_2$

Nach Integration und Mittelwertbildung lautet die Einstein-Relation aus Gl. (4-2) für die relative Bewegung zweier Teilchen dann:

$$\langle \Delta r^2 \rangle = 2 (D_1 + D_2) \Delta t \Leftrightarrow D = D_1 + D_2 = \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{2 \Delta t} \quad (4-5)$$

## 4. Diffusion, Molekülfolgen

### 4.2 Molekülfolgen

Um die in den Gleichungen genannten Abstände zu ermitteln, müssen die Moleküle identifiziert werden, zwischen denen die Abstände ausgerechnet werden sollen. Zu diesem Zweck wird die Position jedes Moleküls von Bild zu Bild (s. 5.3.1 „Tracking“) ermittelt. Eine solche zeitliche Abfolge der Positionen eines Moleküls wird im Folgenden als Molekülfolge bezeichnet.

### 4.3 Berücksichtigung der Wechselwirkung mit nächsten Nachbarn

Um Diffusion abhängig von Wechselwirkung zu bewerten, werden die Diffusionskonstanten einer Molekülfolge mit den nächsten Nachbarn (NN) des Moleküls innerhalb der Molekülfolge in Beziehung gesetzt. Da der Abstand von Bild zu Bild variieren kann, muss der Abstand für jedes Bild der Folge berücksichtigt werden.

In dieser Arbeit werden Längenintervalle (Abstandsklassen) gebildet, denen eine Diffusionskonstante zugeordnet wird, wenn alle NN des beobachteten Moleküls im Beobachtungszeitraum innerhalb einer Abstandsklasse liegen. Überschreitet ein Abstand eine Intervallgrenze, wird die zur Molekülfolge gehörende Diffusionskonstante in der Auswertung nicht berücksichtigt. Damit kann eine Diffusionskonstante abhängig vom Abstand zum nächsten Nachbarn charakterisiert werden.

Desweiteren werden unterschiedliche Temperaturbereiche betrachtet. Die zu bewertenden Diffusionskonstanten lassen sich dann indizieren mit:

$$D = D_{T,Abstandsklasse} \quad (4-6)$$

### 4.4 Temperaturabhängige Anregungsenergien

Für Diffusion, die der *Brownschen Bewegung* folgt, gilt folgende Temperaturabhängigkeit:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (4-7)$$

mit  $E_A$  als Aktivierungsenergie der Diffusion.

Dieser Zusammenhang lässt sich mit einem Arrheniusgraphen überprüfen, der die Diffusionskonstante logarithmisch gegen den Kehrwert der Temperatur aufträgt.

$$E_A \propto -k_B T \ln(D), \quad \ln(D) \propto -m \cdot \frac{1}{T} \quad (4-8)$$

Die Aktivierungsenergie folgt, logarithmisch aufgetragen, einer Geraden mit Steigung  $-m$ .

Für die Diffusionskonstanten, die bei verschiedenen Temperaturen einer Abstandsklasse zugeordnet werden, muss diese Gesetzmäßigkeit ebenfalls gelten.

## 5 Dynamik von CO auf Cu (111)

Nach der Beschreibung des System CO auf Cu (111) in Kapitel 3, beginnt dieses Kapitel mit der Beschreibung und Analyse der auszuwertenden Bilddaten. Im Anschluss wird die Verarbeitung der Daten vorgestellt. Danach wird die Auswertung der Daten beschrieben. Zum Abschluss folgt eine Darstellung der Ergebnisse.

### 5.1 Beschreibung und Analyse der Daten

Ein typischer Ausschnitt aus einem Film sieht wie folgt aus:

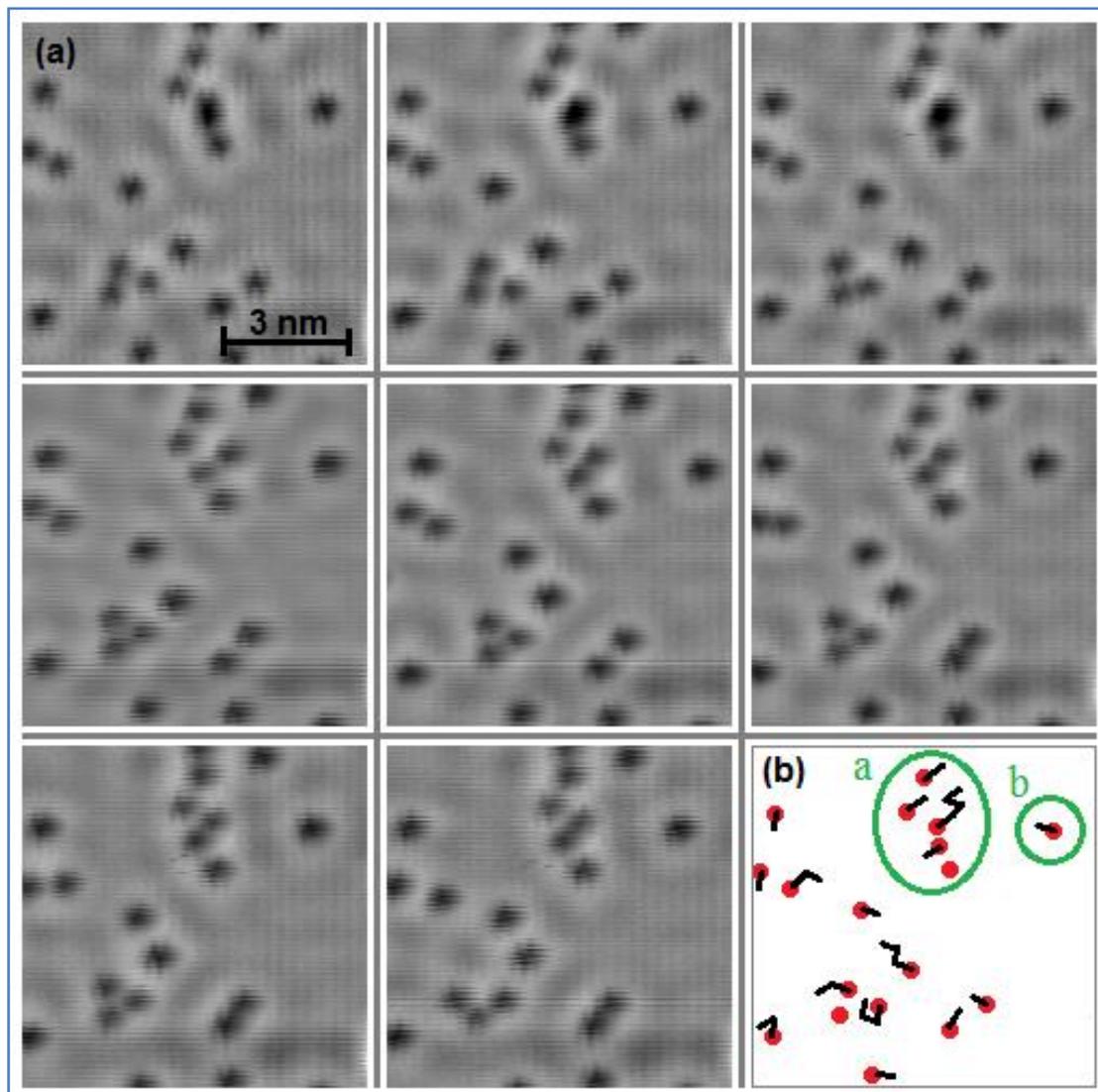


Abbildung 5-1: Filmausschnitt bei:  $U_t = 228 \text{ mV}$ ,  $I_t = 51 \text{ pA}$ ,  $\Delta t = 140 \text{ s}$ , (a) zeigt 8 aufeinanderfolgende Bilder eines Films in Folge. (b) zeigt größtenteils die Bewegungen der Moleküle über alle gezeigten Bilder.

In Abbildung 5-1 (b): in Bereich a) sind die Abstände zwischen den Molekülen gering, Bewegung ist häufig. Das Molekül in Bereich b) hat einen großen Abstand zu den anderen Molekülen. Es findet nur geringe Bewegung statt.

## 5. Dynamik von CO auf Cu (111), Beschreibung und Analyse der Daten

### 5.1.1 Selektion von Bildern und Filmen

Die Menge der tatsächlich ausgewerteten Daten hängt naturgemäß mit der Bildqualität zusammen. Im Folgenden sind typische Effekte aufgezeigt, die eine Auswertung von (Teil-)Filmen verhindern.

#### 5.1.1.1 Kontrast

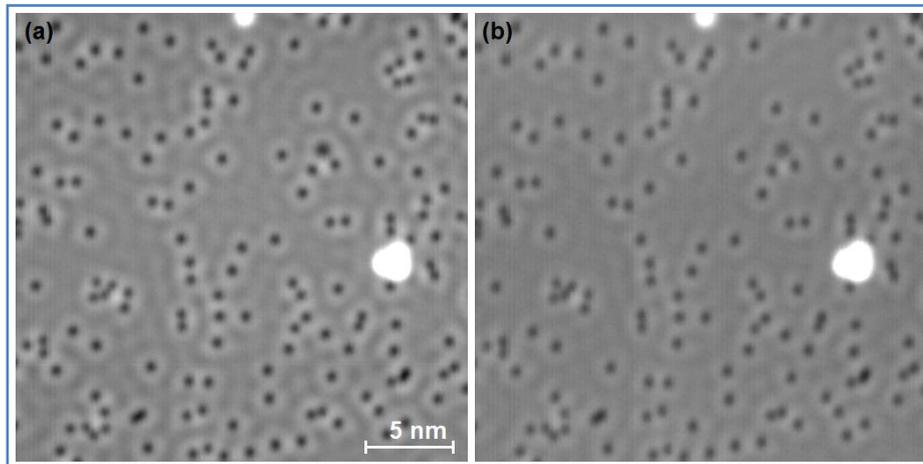


Abbildung 5-2: Kontrastfehler,  $I_t = 51 \text{ pA}$ ,  $U_t = 228 \text{ mV}$ ,  $\Delta t = 140 \text{ s}$

In Abbildung 5-2 ändert sich zwischen zwei den aufeinanderfolgenden Aufnahmen (a) und (b) die Qualität der STM-Spitze. Die Aufnahmen werden so schlecht, dass die Molekülpositionen mit der Analysesoftware (siehe 5.2.1 „Schritt 1: Umsetzung der Bilder in xy-Positionen“) nicht mehr ausgewertet werden können.

#### 5.1.1.2 Geschwindigkeit der Molekülbewegungen

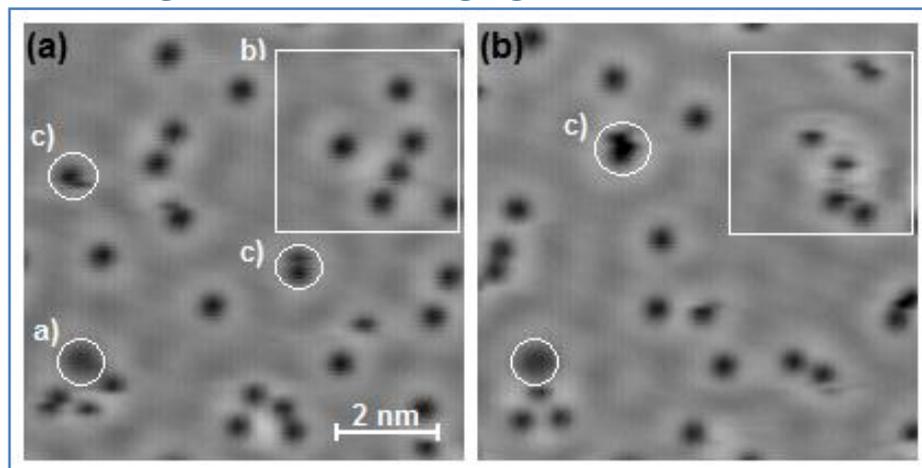


Abbildung 5-3: 48 K,  $I_t = 51 \text{ pA}$ ,  $U_t = 228 \text{ mV}$ ,  $\Delta t = 200 \text{ s}$ . In (a) und (b) ist die Position von a) unverändert. Dieses Molekül kann als Referenzpunkt auf beiden Bildern dienen.

Abbildung 5-3 zeigt zwei aufeinanderfolgende Aufnahmen (a) und (b) bei 48 K. Für Bereich b) ist die automatische Zuordnung der Moleküle von Bild zu Bild nicht mehr möglich. c) zeigt Moleküle, die während der Aufnahme (a) die Position wechseln. Aufgrund solcher Effekte sind Filme  $> 46 \text{ K}$  in der Auswertung nicht berücksichtigt worden.

Insgesamt sind nach Auswahl der Filme bei den Temperaturen 42 K und 44 K bis 46 K ca. 20.000 Molekülpositionen in die Auswertung eingeflossen.

## 5. Dynamik von CO auf Cu (111), Beschreibung und Analyse der Daten

### 5.1.2 Aufteilung in Temperaturbereiche

Diffusion von Molekülen auf Oberflächen ist temperaturabhängig. Entsprechend muss die Auswertung berücksichtigen, dass die einzelnen Aufnahmen bei unterschiedlichen Temperaturen entstanden sind.

Als auszuwertende Temperaturintervalle wurden ganze Kelvin-Werte  $\pm 0.5$  K im Temperaturbereich zwischen 42 K und 46 K gewählt. Die Bilder eines Films wurden in der Regel über einen Temperaturbereich aufgenommen, der größer ist als die zur Auswertung gewählten Temperaturintervalle. Abbildung 5-4 zeigt die Verteilung der Bilder eines Films über mehrere Temperaturintervalle.

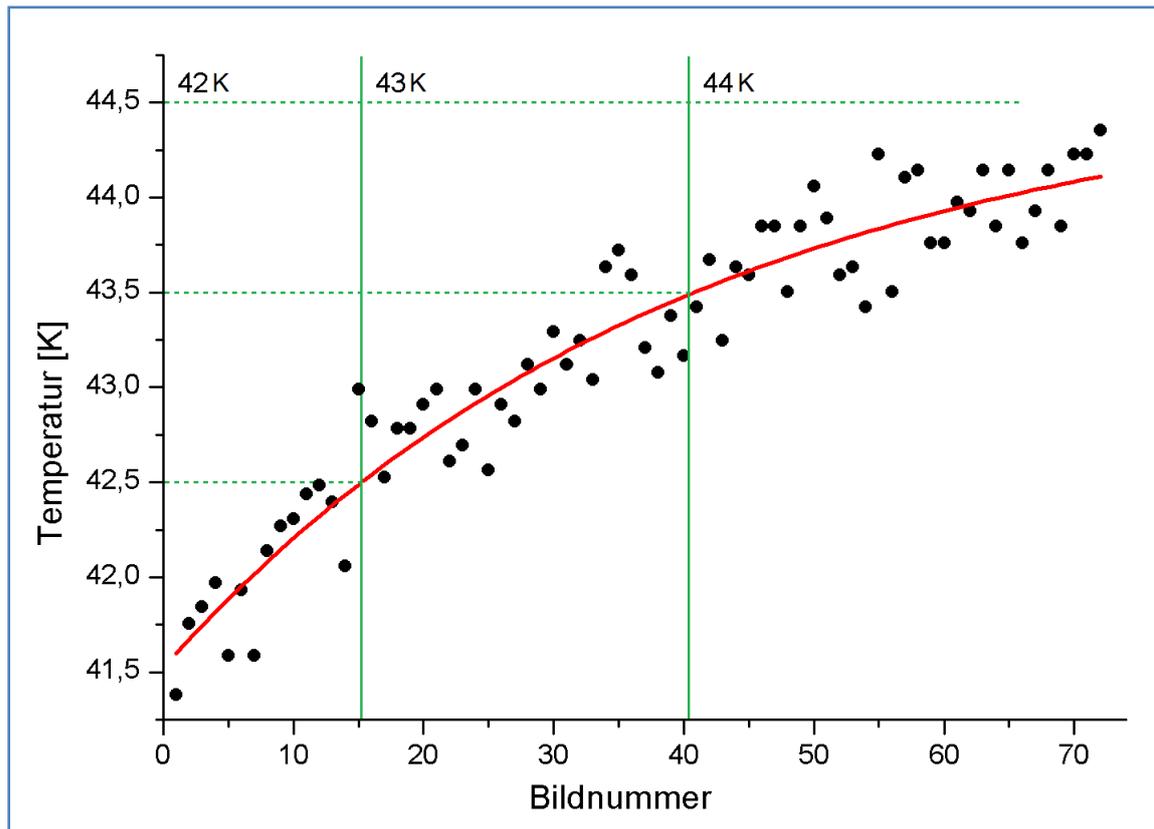


Abbildung 5-4: Temperaturverlauf eines Films, die durchgezogene Linie ist exponentieller Fit mit  $A_0 = 44,63 \pm 0,23$ ;  $\kappa = -3,10 \pm 0,19$ ;  $\tau = 40,38 \pm 6,80$

Filme wie in Abbildung 5-4 werden nach folgenden Kriterien in Temperaturintervalle zerlegt:

- Plotten der Temperaturwerte des Films über Bildnummern
- Erstellen eines exponentiellen Fits und der zugehörigen Funktion mit dem Programm OriginPro, OriginLab Corp.
- Berechnung der Bildnummer, zu dem die Temperatur die Grenze eines Temperaturintervalles überschreitet

Im Beispiel gehören Bilder bis einschließlich Bildnummer 15 in den Temperaturbereich 42 K, Bilder ab einschließlich Bildnummer 15 in den Bereich 43 K. Entsprechend wird mit der 43 K-Grenze verfahren. Das Beispiel wird also in 3 einzelne Filme zerlegt, die dann separat ausgewertet werden. Die Schwankungen der Temperatur um den exponentiellen Fit gehen auf Ungenauigkeiten beim Messen der Temperatur zurück.

## 5. Dynamik von CO auf Cu (111), Aufbereitung der Daten

### 5.2 Aufbereitung der Daten

Die Aufbereitung der Daten umfasst im Wesentlichen die Generierung von  $xy$ -Positionen aus den verfügbaren Bildern sowie die Zuordnung von Merkmalen, die die Art des Bildelements an der jeweiligen Position kennzeichnen.

#### 5.2.1 Schritt 1: Umsetzung der Bilder in $xy$ -Positionen

Zur Verarbeitung der aufgenommenen Bilder ist es notwendig, die Positionen der auf den Bildern erkennbaren Molekülpositionen in Koordinaten umzusetzen. Zu diesem Zweck wurde mit dem Programmiersystem MatLab von The MathWorks Inc. ein einfaches Programm geschrieben, das die Bilder analysiert und für jedes Bild eine Liste von  $xy$ -Positionen generiert. Das Programm durchsucht mit einer Bibliotheksfunktion die Bilder nach „ausreichend runden“ Graubereichen und ermittelt den Mittelpunkt gefundener Bereiche. Der gefundene Mittelpunkt wird in ganzzahligen Pixeln angegeben. Abbildung 5-5 zeigt links das Originalbild und rechts den begonnenen Analyseprozess.

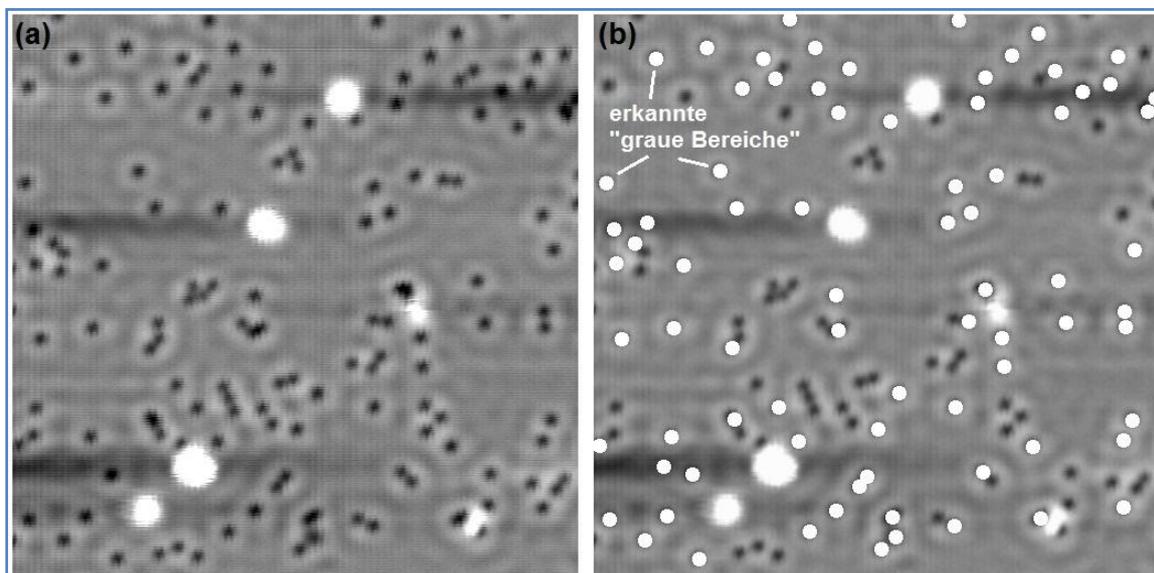


Abbildung 5-5: Umsetzung von Bildern in Pixelpositionen, 44 K,  $I_t = 51$  pA,  $U_t = 228$  mV, (a) zeigt das Original STM-Bild, (b) den begonnenen Analyseprozess.

#### Fehlerabschätzung:

Das Programm bildet die Molekülpositionen nur auf ganzzahlige Pixelwerte ab. In der Regel werden sich die tatsächlichen Molekülpositionen zwischen ganzzahligen Pixelpositionen befinden. Die Positionsbestimmung des Programms ist daher aufgrund der gewählten Skala mit einem Fehler von im Mittel 0,5 Pixeln behaftet.

Zur Bestimmung der „ausreichend runden“ Bereiche wird eine Bibliotheksfunktion des Programmiersystems benutzt. Die exakte Funktion dieser Routine ist nicht bekannt. Falls Fehler durch diese Positionsbestimmung auftreten, handelt es sich bei den erkannten Positionen allerdings typischerweise nicht um Molekülpositionen, sondern um z. Bsp. dunkle Bereiche der stehenden elektronischen Wellen. Solche Fehler werden bei der manuellen Nachbearbeitung der Bilder erkannt und korrigiert.

## 5. Dynamik von CO auf Cu (111), Aufbereitung der Daten

### 5.2.2 Schritt 2: Manuelle Bearbeitung

Die aus der Bildanalyse erzeugte Liste von Positionen wird anschließend mit Hilfe des Programms ImageJ.exe, freeware, National Institutes of Health, USA manuell nachbearbeitet. Die Nachbearbeitung erfolgt für jedes Bild und ordnet jeder korrekt erkannten Position einen Typ zu. Die Positionen, die nicht korrekt erkannt wurden, werden manuell nachgearbeitet.

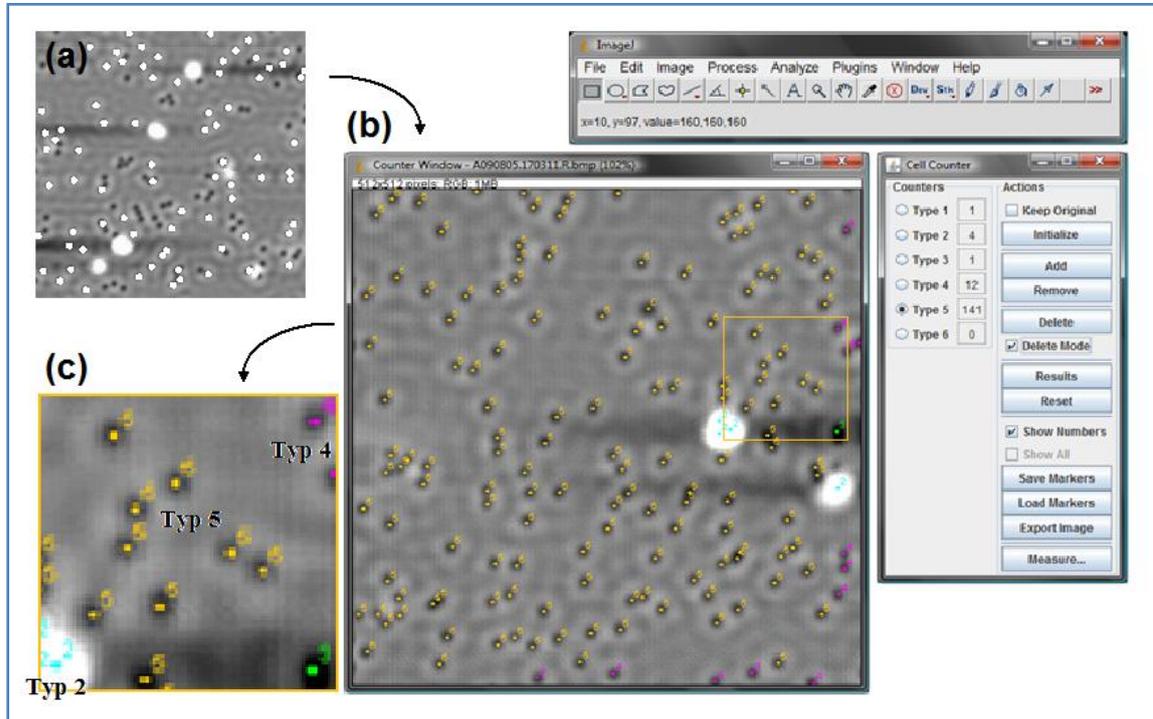


Abbildung 5-6: Manuelle Bearbeitung mit ImageJ.exe. (a) zeigt den Analyse-Prozess aus Abbildung 5-5, (b) zeigt die Benutzeroberfläche von ImageJ, (c) ist eine Vergrößerung mit unterschiedlichen Molekültypen.

Abbildung 5-6 zeigt den Bearbeitungsprozess und die resultierende Aufteilung von Bildpositionen zu verschiedenen Typen.

Zugeordnete Typen:

- Typ 1. jeweils ein Molekül pro Bild. Dieser Typ dient in weiteren Schritten zur Driftkorrektur, indem alle Positionen relativ zu diesem Punkt neu berechnet werden.
- Typ 2. große nicht identifizierte Moleküle mit Radius 0,5 nm
- Typ 3. kleine nicht identifizierte Moleküle mit Radius 0,25 nm
- Typ 4. CO-Moleküle, deren Position nicht zu Folgen von Molekülen zugeordnet werden soll. Die geschieht in der Hauptsache für Randmoleküle, die in der zeitlichen Reihenfolge nicht über längere Zeit zu sehen sind.
- Typ 5. CO-Moleküle, die in die Auswertung einfließen sollen. Diese Moleküle sind die Grundlage zur Bestimmung vollständiger Molekülfolgen.

Fehlerabschätzung:

Wie bei der automatischen Erkennung werden Molekülpositionen nur auf ganzzahlige Pixelwerte abgebildet. Die Genauigkeit der manuellen Positionierung ist eine weitere Fehlerquelle und wird mit maximal zwei Pixeln, im Mittel mit einem Pixel Fehler angenommen.

### 5.3 Verarbeitung

Nach den Aufbereitungsschritten 1 und 2 existiert eine Liste von xy-Positionen, denen verschiedene Typen zugeordnet sind. Die Verarbeitung muss folgendes leisten:

- globale Driftkorrektur: die Positionen auf den Einzelbildern werden auf den durch Typ 1 gekennzeichneten Driftpunkt bezogen.
- Tracking
- Berechnung von Abständen: zum nächsten Nachbarn, zum Rand und zu den nicht identifizierten Molekülen
- Berechnung von Diffusionskonstanten

Die Verarbeitung geschieht mit einem dafür angefertigten Matlab Programm.

#### 5.3.1 Tracking

Eine Molekülfolge enthält die Positionen eines Moleküls von Bild zu Bild. Der vorgestellte Tracking-Mechanismus stellt sicher, dass einem Molekül auf Bild n dasselbe Molekül auf Bild n+1 als Nachfolger zugeordnet wird.

Zu diesem Zweck wird driftkorrigierte Position eines Moleküls auf Bild n mit allen anderen Molekülpositionen auf Bild n+1 verglichen. Zum Nachfolger auf Bild n+1 wird das Molekül bestimmt, dessen Position auf Bild n+1 am nächsten zur Position des aktuell betrachteten Moleküls liegt.

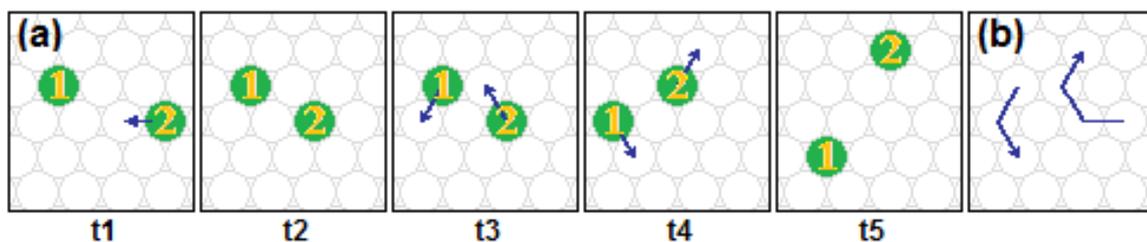


Abbildung 5-7: Tracking. (a) schematische Darstellung von Molekülbewegungen auf der Oberfläche. Die Pfeile symbolisieren den folgenden Positionswechsel zum nächsten Bild. (b) zusammengefasste Molekülbewegung. Die Positionen der Bewegung bilden eine Molekülfolge.

Abbildung 5-7 (b) zeigt die Molekülfolgen der Moleküle 1 und 2. Abbildung 5-8 demonstriert, wie der Tracking-Algorithmus für das Beispiel in Abbildung 5-7 zu fehlerhaften Ergebnissen kommt:

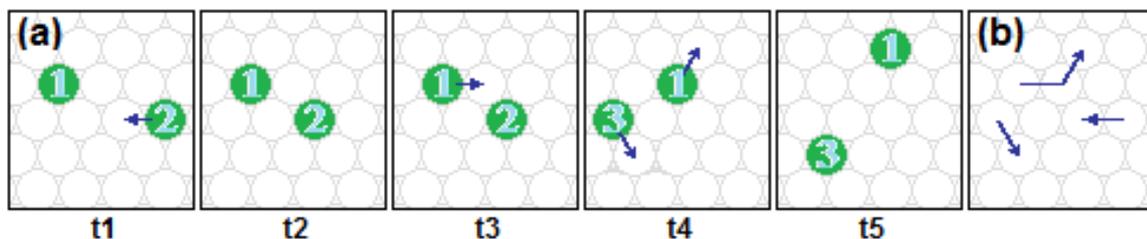


Abbildung 5-8: (a) die Pfeile symbolisieren die vom Tracking-Algorithmus erkannten Bewegungen. Zeitpunkt t3: im Gegensatz zur realen Molekülbewegung in Abbildung 5-7 wird Molekül 2 als Nachfolger von Molekül 1 erkannt. Für Molekül 2 wird kein Nachfolger gefunden. Zeitpunkt t4: Molekül 3 hat keinen Vorgänger und beginnt eine neue Molekülfolge.

## 5. Dynamik von CO auf Cu (111), Verarbeitung

Dieser Fehler ist unproblematisch, da keine falschen Daten in die Auswertung eingehen. Die Bewertung führt allerdings zu kürzeren Molekülfolgen und dazu, dass einige Sprünge nicht ausgewertet werden. Die Kontrolle der Filme auf Molekülkonstellationen, die zu diesem Fehler führen, hat ergeben, dass dieser Verlust bei den ausgewerteten Temperaturen gering ist.

### 5.3.2 Bewertung von Molekülfolgen

Die Bestimmung der Abstände dient nach der Zusammenfassung der Molekülpositionen zu Molekülfolgen durch Tracking zum einem zum Ausschluss einzelner Moleküle aus der Bewertung, zum anderen zur Bestimmung der Diffusionskonstanten.

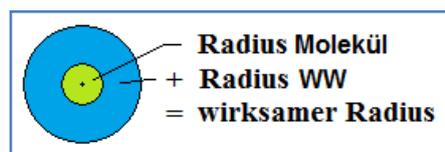
Zu jedem Element der gefundenen Molekülfolgen werden folgende Informationen benötigt:

- xy-Position des Moleküls
- xy-Position des nächsten Nachbarn
- xy-Position der nächsten nicht identifizierten Moleküle
- Abstand des Moleküls zum Rand

Mit diesen Abständen innerhalb eines Bildes wird entschieden, ob ein Molekül in die Auswertung einbezogen wird.

Insbesondere für die nicht identifizierten Moleküle spielt die für die Wechselwirkung wirksame Fläche um die nicht identifizierten Moleküle eine Rolle. Der Radius dieser Fläche setzt sich zusammen aus dem Radius des Moleküls addiert mit dem Wechselwirkungsradius von 1,5 nm.

Typ	WW-Radius	Radius nicht ident. Molekül	wirksamer Radius nicht ident. Moleküle
2	1,5 nm	0,5 nm	2 nm
3	1,5 nm	0,25 nm	1,75 nm



CO-Moleküle innerhalb der durch den Gesamtwechselwirkungsradius bestimmten Fläche um nicht identifizierte Moleküle werden nicht in die Auswertung mit einbezogen.

Ein Ausschluss aus der Auswertung erfolgt auch dann, wenn der Abstand des beobachteten Moleküls zum Gesamtwechselwirkungsradius geringer ist als der Abstand zum nächsten Nachbarn, oder geringer ist als der Abstand zum Rand.

Nicht berücksichtigt wird die Möglichkeit „versteckter“, nicht identifizierter Moleküle direkt außerhalb des aufgenommenen Bereichs. Alle Moleküle mit einem Abstand von 1,5 nm vom Rand würden von der Auswertung ausgenommen. Der Informationsverlust wäre sehr groß.

Einzelne Bilder einer Molekülfolge, die durch diese Bedingungen ausgeschlossen werden, werden für diese Molekülfolge als fehlerhaft markiert. In der Auswertung werden nur solche Abschnitte von Molekülfolgen berücksichtigt, die über mindestens 20 Bilder fehlerfrei sind.

## 5. Dynamik von CO auf Cu (111), Auswertung

### 5.4 Auswertung

Die Anwendung der Einstein-Relation muss nun auf die experimentell ermittelten Bewegungen erfolgen. Die durch die in 5.3.2 „Bewertung von Molekülfolgen“ beschriebenen Auswahlkriterien ausgewählten Molekülfolgen können nun durch die Berechnung der mittleren quadratischen Abweichungen der Molekülpositionen von Bild zu Bild angegeben werden. Die geschieht mit den Formeln:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\Delta x_i)^2 \quad \text{und} \quad \langle (\Delta y)^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\Delta y_i)^2 \quad (5-1)$$

Der zugehörige Fehler ist

$$\Delta (\langle (\Delta x)^2 \rangle) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n ((\Delta x_i)^2 - \langle (\Delta x)^2 \rangle)^2} \quad (5-2)$$

$\Delta (\langle (\Delta y)^2 \rangle)$  analog

#### 5.4.1 Leermessung

Mit diesen Formeln wird zunächst eine „Basisdiffusion“ errechnet, indem die durch die Digitalisierung hervorgerufenen „künstlichen“ Positionsveränderungen zweier real ruhender „Referenzmoleküle“ betrachtet werden. Dabei ist

$$\Delta x_i = (x_{Ref1,n} - x_{Ref2,n}) - (x_{Ref1,n+1} - x_{Ref2,n+1}) \quad (5-3)$$

(analog:  $\Delta y_i$ )

die Positionsänderung eines Moleküls zwischen Bild n und Bild n+1.  $x_{Ref1,n}$  und  $x_{Ref1,n+1}$  sind die x-Positionen des ersten Referenzmoleküls auf Bild n bzw. Bild n+1.  $x_{Ref2,n}, x_{Ref2,n+1}$  analog die Positionen für Referenzmolekül 2. Da hier die Bewegungen beider Moleküle betrachtet werden, muss diese Diffusionskonstante noch durch 2 dividiert werden.

Einsetzen der  $\Delta x_i$  in Formel (5-1) liefert die mittleren Abstandsquadrate. Analog werden die mittleren Abstandsquadrate für die Positionsänderungen in y-Richtung berechnet. Die Basisdiffusion  $2 \cdot D_{Basis}$  ergibt sich dann aus Formel (4-5). Dabei ist  $\Delta t$  der Zeitraum, der zwischen zwei Bildern liegt.

#### 5.4.2 Diffusionskonstanten

Die Diffusion für einzelne Moleküle wird ebenfalls über Referenzmoleküle berechnet. Die Berechnung erfolgt mit:

$$\Delta x_i = (x_n - x_{Ref,n}) - (x_{n+1} - x_{Ref,n+1}) \quad (5-4)$$

Analog wird mit den Änderungen der y-Positionen verfahren. Durch Berechnung der mittleren Abstandsquadrate und Einsetzen in Formel (4-5) ergibt sich dann die Diffusionskonstante  $D_{Molekül}$  für dieses Molekül, von der dann die Referenzdiffusion subtrahiert wird.

$$D = D_{Molekül} - D_{Ref} \quad (5-5)$$

## 5. Dynamik von CO auf Cu (111), Ergebnisse

### 5.5 Ergebnisse

#### 5.5.1 Diffusionskonstanten

Die in Kapitel 4.3 „Berücksichtigung der Wechselwirkung mit nächsten Nachbarn“ beschriebene Zuordnung der Diffusionskonstanten erfolgt zu zwei Abstandsklassen mit Intervallen 0 – 16 Å und 16 – 32 Å.

Da der Fehler durch die Digitalisierung größer ist als die Fehler bei der Ermittlung der mittleren Abstandsklasse (s. Formel (5-2) ), wird  $D_{Basis}$  als Fehler für die Diffusionskonstanten angenommen. Der Fehler, über alle beobachteten Temperaturbereiche gemittelt, beträgt:  $5,627 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Die Diffusionskonstanten liegen in der Größenordnung  $10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Abbildung 5-9 zeigt die Diffusionskonstanten für die vier ausgewerteten Temperaturbereiche.

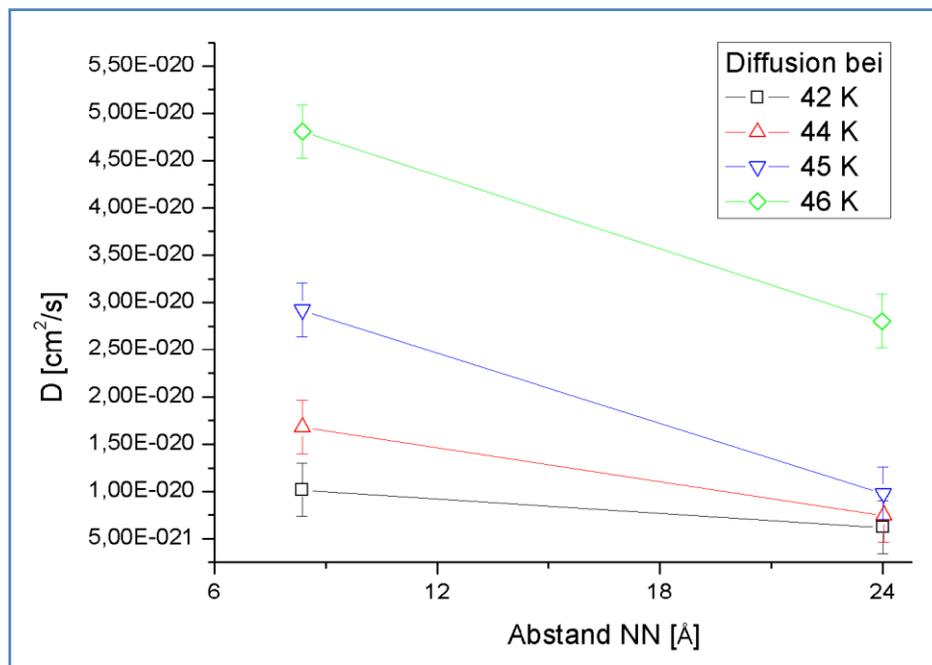


Abbildung 5-9: Diffusionskonstanten abhängig von den Abstandsklassen

In den Temperaturbereichen 44 K – 46 K ist die Abhängigkeit der Diffusion von den Abstandsklassen deutlich erkennbar. Die Diffusivität nimmt mit sinkendem Abstand zu den nächsten Nachbarn in allen Temperaturbereichen zu.

Desweiteren kann man sehen, dass die Diffusivität innerhalb der Abstandsklassen mit der Temperatur ansteigt. Die Diffusion nimmt mit steigender Temperatur zu:

$$D_{T,Abstandsklasse} = D_{T,Abstandsklasse} \left( T, \frac{1}{Abstand_{NN}} \right) \quad (5-6)$$

Die Werte für 42 K erlauben im Rahmen der Fehlerbalken ein Absinken der Diffusivität. Da bei dieser Temperatur fast alle Moleküle ruhen, ist dies physikalisch nicht sinnvoll. Die Werte für 42 K widerlegen nicht den beschriebenen Effekt, sind aber nicht genau genug für eine Bestätigung. Für die weitere Auswertung finden daher die Werte bei Temperatur 42 K keine Berücksichtigung.

## 5. Dynamik von CO auf Cu (111), Ergebnisse

### 5.5.2 Diffusionsenergien

Nach Formel (4-7) hängt die Diffusionsenergie linear mit dem Logarithmus der Diffusionskonstanten zusammen. Skalieren mit 1 in den Einheiten  $\frac{s}{cm^2}$  erlaubt die Umformung:

$$\ln(D_0) - \frac{E_{Diff}}{k_B} \frac{1}{T} = \ln(D) \quad (5-7)$$

Der Fehler  $Err(\ln(D))$  wird gebildet über die erste Ableitung:  $\frac{d}{dD} \ln(D) = \frac{1}{D}$ . Da D selbst mit dem Fehler  $D_{Basis}$  behaftet ist, ergibt sich mit Fehlerfortpflanzung durch Multiplikation der Einzelfehler:

$$Err_{ges}(D) = \frac{D_{Basis}}{D} \quad (5-8)$$

In der Abbildung sind die Diffusionskonstanten der beiden Abstandsklassen in einem Arrheniusplot dargestellt.

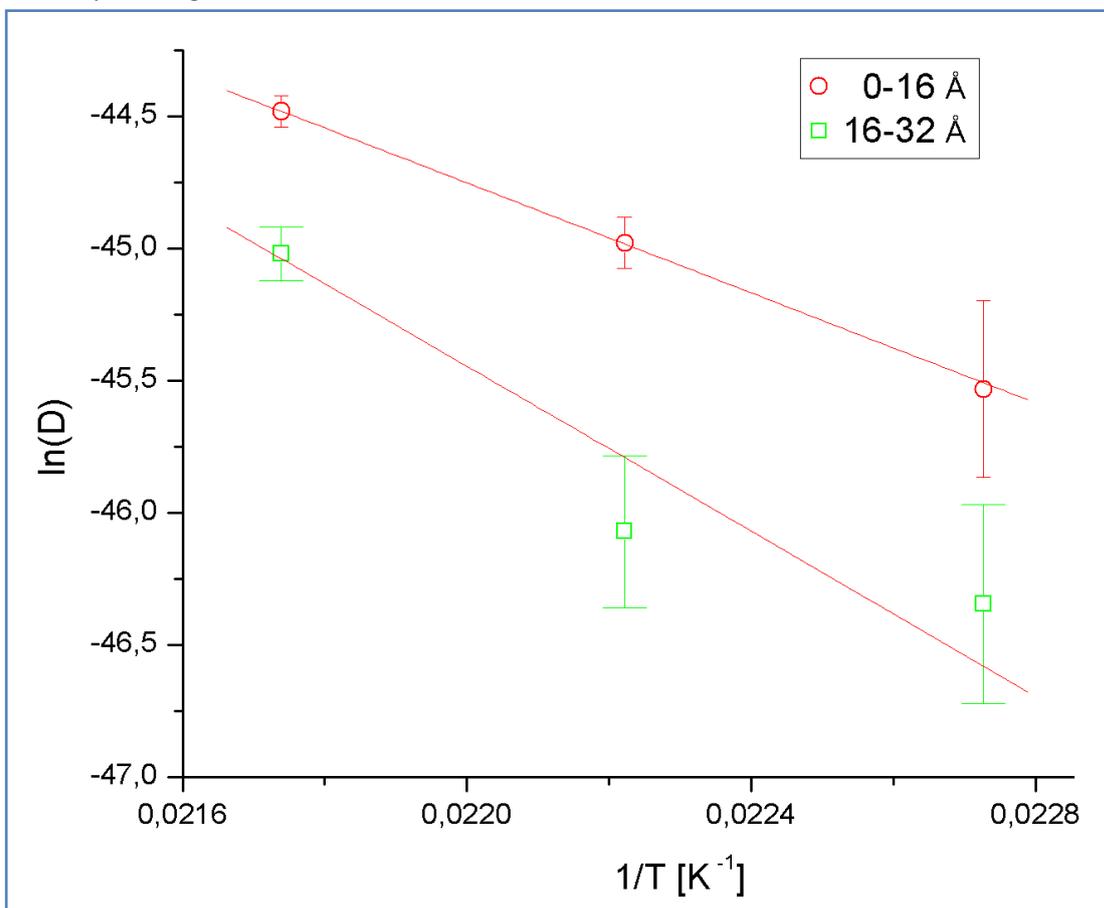


Abbildung 5-10: Formel (4-7) skaliert mit  $\frac{s}{cm^2}$  führt zum Arrheniusplot für Abstandsklassen.

Die durchgezogenen Linien entsprechen linearen Fits.

für Klasse 0-16 Å:  $\ln(D) = -21 - (1040 \pm 16) \frac{1}{T}$ , für Klasse 16-32 Å:  $\ln(D) = -11 - (1562 \pm 405) \frac{1}{T}$

Formel (4-7) fordert die Abhängigkeit der Diffusionsenergie von der Temperatur durch den linearen Zusammenhang im Arrhenius-Plot. Im Rahmen der Fehlerbalken ist die Temperaturabhängigkeit der Energie damit erwiesen.

## 5. Dynamik von CO auf Cu (111), Ergebnisse

Die Parameter der Fit-Funktion liefern über den linearen Zusammenhang in Gleichung (5-7)

- $A_0 = \ln(D_0)$  aus dem Offset  $\rightarrow D_0 = e^{A_0}$
- $m = -\frac{E_{Diff}}{k_B}$  aus der Steigung  $\rightarrow E_{Diff} = -k_b \cdot m$

Zusätzlich können die minimal und maximal möglichen Energie bestimmt werden. Dazu werden Hilfsgeraden mit maximaler bzw. minimaler Steigung im Rahmen der Fehlerbalken in Abbildung 5-10 eingezeichnet und aus den Steigungen die Energien  $E_{min}$  und  $E_{max}$  abgelesen.

Nach Reskalieren mit  $\frac{cm^2}{s}$  ergeben sich für  $D_0$  und die Diffusionsenergien aus den Hilfsgeraden zur Bestimmung von minimaler und maximaler Energie, sowie aus den Fit-Parametern die folgenden Werte:

Abstands-Klasse	$\ln(D_0)$	$D_0 \left[\frac{cm^2}{s}\right]$	$-\frac{E_{Diff}}{k_B}$	$E_{min}$ [meV]	$E_{Diff}$ [meV]	$E_{max}$ [meV]
0 – 16 Å	$-21,85 \pm 0,35$	$3,24 \cdot 10^{-10}$	$-1040,99 \pm 16,29$	26,16	89,70	113,36
16 – 32 Å	$-11,07 \pm 8,87$	$1,56 \cdot 10^{-5}$	$-1562,23 \pm 405,99$	124,9	134,61	160,53

Die Diffusionsenergien liegen im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte.

$D_0$  ist eine für das betrachtete System spezifische Konstante. Verschiedene Werte für  $D_0$ , wie sie sich aus den Fit-Parametern ergeben sind unsinnig. Zur korrekten Bestimmung von  $D_0$  kann (5-7) wie folgt geschrieben werden:

$$\ln(D_0) = \ln(D_1) + \frac{E_{Diff,1}}{k_B T_{D1}} = \ln(D_2) + \frac{E_{Diff,2}}{k_B T_{D2}} \quad (5-9)$$

Mit  $D_i$  als Diffusionskonstante aus Abstandsklasse  $i=1$ : 0 – 16 Å oder  $i=2$ : 16 – 32 Å.  $T_{D_i}$  ist die Temperatur zur Diffusionskonstanten  $D_i$ .  $E_{Diff,i}$  ist dann die Diffusionsenergie der Abstandsklasse  $i$ .

Durch Umformen und mit  $T_{D1} = T_{D2} = T_D$  erhält man die Energiedifferenz:

$$k_B T_D (\ln(D_1) - \ln(D_2)) = E_{Diff,2} - E_{Diff,1} \quad (5-10)$$

Mit konkreten Werten bei  $T = 46$  K und  $\ln(D_1) = -44,48$  sowie  $\ln(D_2) = -45,02$  erhält man eine Energiedifferenz von 2,14 meV. Die Energiedifferenz bei 45 K beträgt 4,26 meV, bei 44 K 3,14 meV. Die Energiedifferenzen zwischen der gefundenen maximalen Energie für Abstandsklasse 0 – 16 Å und minimaler Energie für Abstandsklasse 16 – 32 Å sind für alle Temperaturen größer. Ein  $D_0$  kann nicht gefunden werden.

Mögliche Ursache ist eine fehlerhafte Fehlerrechnung. Mit minimal anderen Fehlerbalken verändern sich die Energiegrenzen und ein  $D_0$  liegt in der Größenordnung  $10^{-10}$ .

Die maximale Diffusionsenergie in Abstandsklasse 0 – 16 Å ist kleiner als die minimale Diffusionsenergie in Abstandsklasse 16 – 32 Å. Damit sind keine gleichen Energien in den Abstandsklassen möglich; die Abhängigkeit der Energie von den Abstandsklassen ist bestätigt.

## 6 Beobachtungen von D<sub>2</sub>O auf Cu (111)

Wasser adsorbiert auf Cu (111) in unterschiedlichen Molekülkonfigurationen. In Abbildung 6-1 sind beispielhaft verschiedene Strukturen bezeichnet. Diese Strukturen bilden sich bei Präparation von D<sub>2</sub>O mit den in Kapitel 3.3 „D<sub>2</sub>O auf Cu (111)“ Parametern aus.

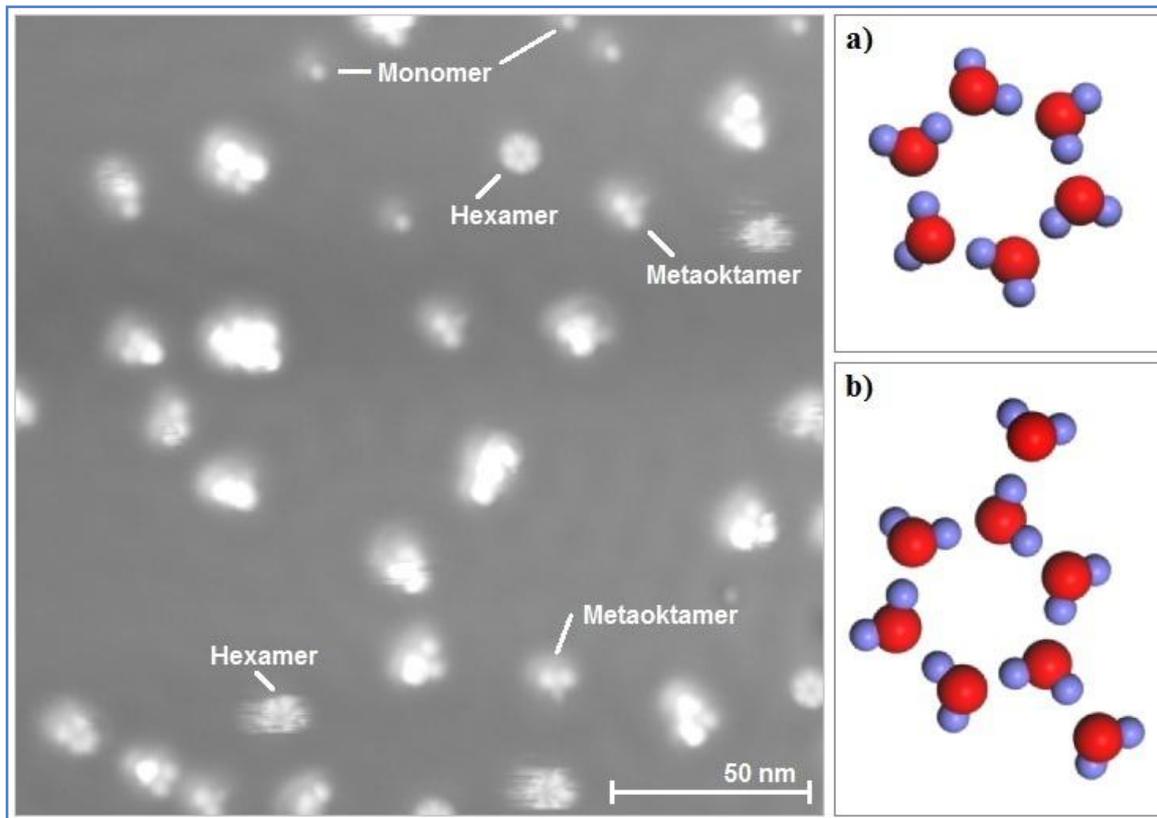


Abbildung 6-1: D<sub>2</sub>O bei 5,6 K,  $I_t = 24$  pA,  $U_t = 65$  mV, Monomere sind einzelne D<sub>2</sub>O-Moleküle (a) zeigt die molekulare Struktur eines Hexamers, (b) die Struktur eines Metaoktamers

Neben den in Abbildung 6-1 gezeigten molekularen Strukturen existieren weitere auf einem Hexamer basierende Cluster, die sich durch Lage der an das Hexamer angelagerten D<sub>2</sub>O-Moleküle unterscheiden.

Desweiteren lagern sich die Moleküle in den von uns beobachteten Temperaturbereichen in größeren Clustern zu amorphem Eis zusammen. Kristalline Strukturen entstehen typischerweise erst bei Temperaturen  $> 120$  K und wurden nicht beobachtet [MEH2005].

## 6. Beobachtungen von D2O auf Cu (111), Ergebnisse

Im Folgenden werden beobachtete Effekte wiedergegeben, die typisch für die von uns gemachten Aufnahmen sind und häufig beobachtet wurden.

Abbildung 6-2, Bereich (a) zeigt ein Molekül, das ortsfest und unter Bewahrung seiner Form rotiert. Bereich (b) zeigt zwei Moleküle, die ortsfest ihre Form verändern. Die Anzahl der beteiligten Moleküle bleibt unter der Formveränderung gleich.

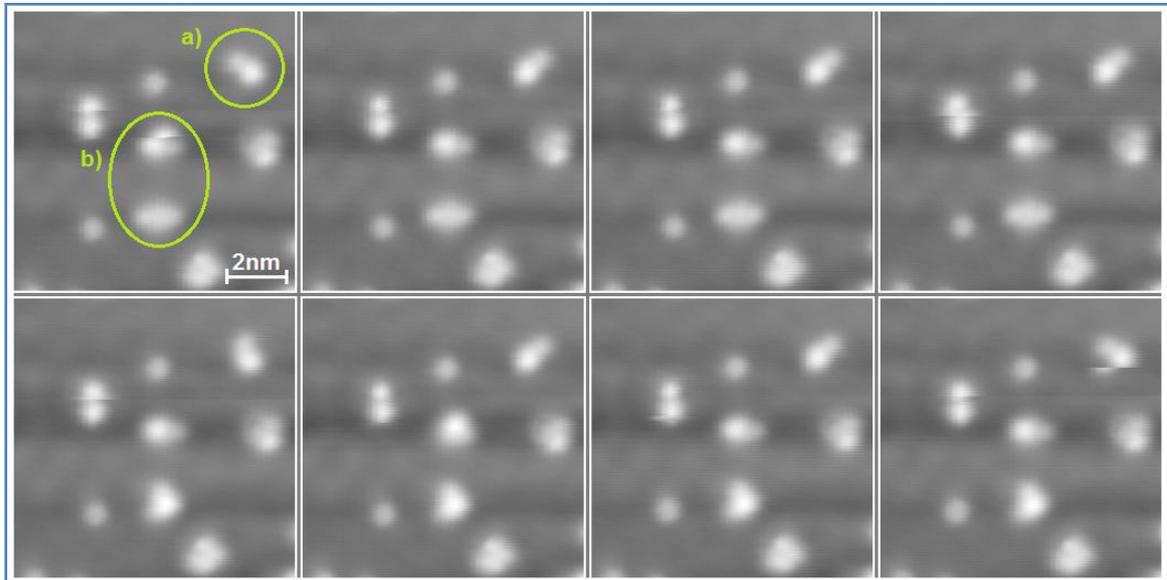


Abbildung 6-2: Filmausschnitt bei: 6,5 K,  $U_t = 65$  mV,  $I_t = 24$  pA,  $\Delta t = 140$  s  
(a) rotierendes Molekül. (b) Moleküle, die ortsfest ihre Form verändern

Abbildung 6-3 zeigt den Zusammenschluss eines Clusters mit einem Monomer. Es bildet sich ein neuer Cluster.

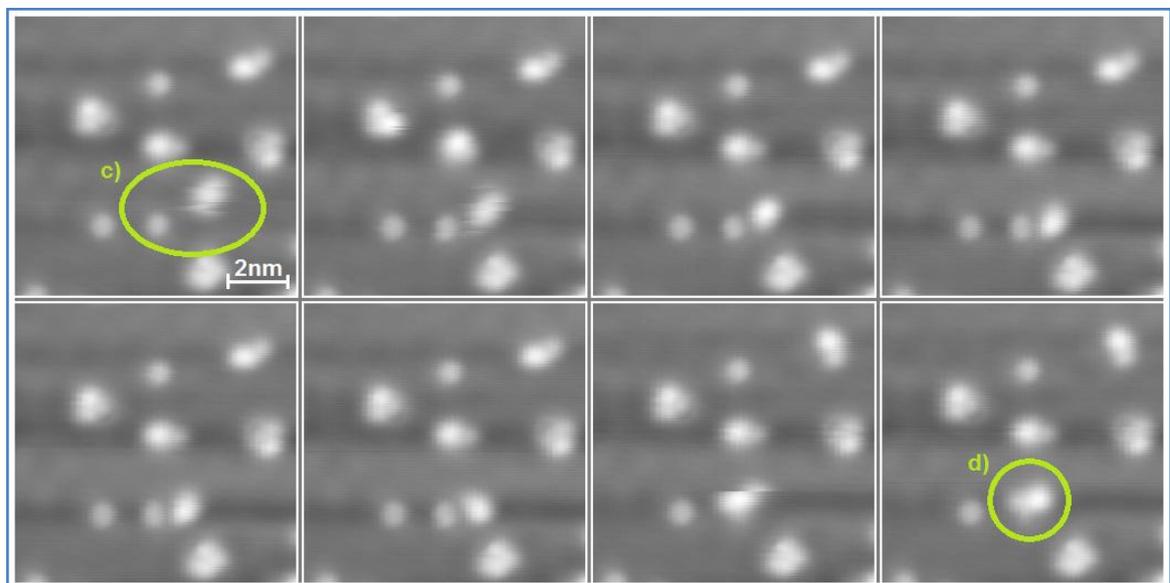


Abbildung 6-3: Filmausschnitt bei: 6,5 K,  $U_t = 65$  mV,  $I_t = 24$  pA,  $\Delta t = 140$  s  
(c) ein Monomer und ein Cluster, (d) zusammengesetzter neuer Cluster

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

### 7.1 Ergebnisse

Untersucht wurde Diffusion von CO auf Cu (111). Gefunden wurde die Abhängigkeit der Diffusion von Temperatur und Abstandsklasse in der Form:

$$D_{T,Abstandsklasse} = D_{T,Abstandsklasse} \left( T, \frac{1}{Abstand_{NN}} \right)$$

Desweiteren wurde festgestellt, dass die Diffusionsenergie ebenfalls nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Abstandsklasse abhängt.

### 7.2 Beurteilung der Verfahren

Das Programm zur Erkennung der Molekülpositionen kann deutlich verbessert werden. Die Molekülerkennung orientiert sich an rein „optischen“ Merkmalen und sucht nur nach Bereichen „ausreichend runder“ Grauwerte.

Desweiteren werden die Molekülpositionen nur auf ganzzahlige Pixel genau erfasst. Eine 2D-Gauß-Interpolation würde auch Werte zwischen den Pixeln liefern und deutlich genauer positionieren.

Die Einordnung der gefundenen Positionen nach Typen hat sich im weiteren Verlauf der Auswertung bewährt. Eine manuelle Nachbearbeitung ist sinnvoll, wenn der damit einhergehende Aufwand gegenüber der aktuell verwendeten Strategie verringert und die Genauigkeit der manuellen Positionierung verbessert wird.

Der Aufwand der manuellen Nachbearbeitung kann z. B. durch Realisierung einer Bearbeitungsfunktion im Programm zur Molekülerkennung verringert werden.

#### Fehlerabschätzung:

Der absolute Fehler bei der Positionierung liegt im Mittel bei einem Pixel, maximal bei zwei Pixeln. Dies führt bei der Messung von Abständen zu einem maximalen absoluten Fehler von vier Pixeln. Bei den von uns vornehmlich verwendeten Aufnahmen entspricht das einem Fehler von ca. 1,5 nm bei einem Gitterabstand von 2,55 nm.

Generell ist zu überlegen, dass in weiteren Versuchen Bilder mit einer Seitenlänge von 13,4 nm aufgenommen werden. Die Anzahl an Molekülen auf diesen Bildern ist groß genug, um eine große Anzahl Moleküle zu beobachten, der Zeitabstand zwischen zwei Aufnahmen wird kürzer und die Problematik der genauen Bestimmung der Molekülpositionen wird entschärft.

## 8 Danksagung

Mein Dank gilt Prof. Dr. Karina Morgenstern für die freundliche Aufnahme in ihrer Gruppe und die geduldige Beantwortung von Fragen.

Desweiteren bedanke ich mich bei PD Dr. Christoph Tegenkamp für die Übernahme des Amts als Zweitprüfer.

Dank gebührt auch meinem Betreuer Dipl.-Phys. Christopher Zaum, der mir die Funktionsweise des STM auf hervorragende Weise nähergebracht hat. Christopher hat mir insbesondere auch Aspekte des „wissenschaftliches Schreibens“ erklärt, die sich in dieser Arbeit niederschlagen.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Morgenstern, die mir bei offenen Fragen jederzeit Unterstützung gewährt haben, sowie Dr. rer. nat. Michael Mehlhorn, dessen Doktorarbeit Aufschluss gegeben hat über die zu analysierenden Systeme.

Ebenso haben mich die Mitarbeiter der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Pfnür, insbesondere Dipl.-Phys. Thomas Langer, gern unterstützt.

Meiner Frau bin ich besonders dankbar. Ohne ihre Unterstützung wäre mein Studium und diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Außerdem möchte ich meiner Gymnasiallehrerin und Oberstufentutorin Hanna Lis herzlich für außergewöhnlich viel Geduld und Mühe danken, die mir das Abitur und damit diese Arbeit erst ermöglicht haben.

## 9 Literatur

- [Ein1905] A. Einstein  
*Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*  
In: Annalen der Physik, Band 17, Seiten 549-560  
Johann Ambrosius Barth Verlag, 1905
- [Meh2005] Michael Mehlhorn  
*Dynamik von CO und D2O auf Cu(111):  
Laserinduzierte und thermisch  
induzierte Prozesse*  
Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, (2005)
- [Smo1906] M. von Smoluchowski  
*Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspension*  
In: Annalen der Physik, Band 21, Seiten 756-780  
Johann Ambrosius Barth Verlag, 1906

## 10. Selbstständigkeitserklärung, Beurteilung der Verfahren

### **10 Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit versichere ich, Martin Meyer auf der Heide, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen, als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Hannover, Dezember 2009