

Bachelorarbeit

Diffusion von Wasser auf NaCl

Björn Gerß

September 2011

Betreut durch Prof. Dr. Karina Morgenstern

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop	3
2.2. Die Ag(111)-Oberfläche	5
2.3. Natriumchlorid	5
2.4. Schweres Wasser	5
3. Temperatur-Eichung der Piezokeramiken	7
3.1. Vorhandene Eichung in x- und y-Richtung	7
3.2. Eichung in z-Richtung	7
4. Wasser auf NaCl	11
4.1. Probenoberfläche und Präparation	11
4.1.1. NaCl auf Ag(111)	11
4.1.2. Wasser auf NaCl	12
4.2. Adsorptionsgeometrie	15
4.2.1. Theoretische Erwartung	15
4.3. Diffusion	15
4.3.1. Theoretische Erwartung	15
4.3.2. Experiment	20
4.3.3. Ergebnis	22
5. Zusammenfassung und Ausblick	25
A. Danksagung	27
B. Literatur	29
C. Selbstständigkeitserklärung	31

1. Einleitung

Wasser ist auf unserem Planeten, dem „blauen Planeten“, eines der wichtigsten Moleküle. Die Formulierung „blauer Planet“ weist darauf hin, dass die Erde zu zwei Dritteln von Wasser bedeckt ist. Hierbei handelt es sich zum allergrößten Teil um Salzwasser.

Eine ebenso wichtige Rolle spielt Wasser und seine Wechselwirkung mit Natriumchlorid (NaCl) in der Biochemie und der Atmosphärenchemie [1].

Aus diesen Gründen ist es sehr verständlich, dass diese Wechselwirkung von großem Interesse ist. Das Verhalten beider Stoffe auf makroskopischer Skala und ihr Zusammenwirken sind zwar hinreichend bekannt, jedoch gibt es bis heute nur begrenztes Wissen über diese Abläufe auf molekularer Ebene. Zu diesem Thema existieren zwar eine ganze Reihe von theoretischen Berechnungen [2, 3], allerdings nur ein begrenzter experimenteller Zugang [4].

Im Rahmen dieser Arbeit soll auf die Wechselwirkung zwischen NaCl und Wasser eingegangen werden. Es soll die Diffusion von D₂O-Monomeren auf einer NaCl-Oberfläche untersucht werden. Hierzu wurden zweischichtige NaCl-Strukturen auf eine Ag(111)-Oberfläche und auf die NaCl-Oberflächen D₂O-Monomere aufgebracht. Dieses System wurde mittels eines Rastertunnelmikroskops untersucht. Hierbei ist es gelungen, die Diffusionsbarriere eines D₂O-Moleküls auf NaCl zu bestimmen.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Im zweiten Kapitel werden die verwendeten Geräte sowie die Oberfläche und Adsorbate kurz vorgestellt. Anschließend wird im dritten Kapitel die für die Heizexperimente notwendige Temperatur-Eichung der Piezos erläutert. Im vierten Kapitel wird die Präparation der Probe erklärt und auf das Hauptthema der Arbeit, der Diffusion von D₂O-Monomeren auf NaCl, eingegangen.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden das Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop (LT-STM engl. Low-Temperatur-Scanning-Tunneling-Microscope) und die untersuchten Substrate und Adsorbate vorgestellt.

2.1. Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop

Für die anschließend beschriebenen Messungen ist ein Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop verwendet worden (siehe Abbildung 1). Bei dem verwendeten Aufbau befindet sich das STM im Ultrahochvakuum (UHV). Der Druck in der STM-Kammer liegt unter 10^{-10} mbar. An der STM-Kammer befinden sich weitere UHV-Kammern. Diese sind die Präparationskammer zum Reinigen und Präparieren der Probe, der Moleküleinlass zum Aufbringen der Adsorbate auf die Oberfläche und die Ladekammer zum Transferieren der Probe in das und aus dem UHV.

Oberhalb der STM-Kammer befindet sich ein mit Helium (He) betriebener Badkryostat, an dessen Unterseite der STM-Kopf aufgehängt ist. Der He-Kryostat ist wiederum zur thermischen Isolierung von einem Stickstoffkryostat umgeben. Durch den Kryostaten wird der STM-Kopf auf 5 K gekühlt [5]. Hierdurch werden Prozesse auf der Oberfläche stark verlangsamt und die Messungen stabiler, da zum Beispiel der thermische Drift verringert wird. Die Oberfläche wird mit einer wenige Atome breiten Messspitze aus Wolfram, die sich in dem STM-Kopf befindet, vermessen. Zum Messen wird diese bis auf weniger als 1 nm an die Probe herangefahren [6] und dann über die Oberfläche bewegt.

Hierzu ist eine hochpräzise Steuerung der Spitze notwendig. Diese wird durch Piezokeramiken (Piezos) realisiert. Dafür ist der Messkopf des STMs auf drei Piezokeramiken gelagert, welche eine Bewegung des Messkopfes in x- und y-Richtung ermöglichen. Als x- und y-Richtung werden hierbei die beiden zueinander orthogonalen Richtungen parallel zur Oberfläche bezeichnet. Zentral am Messkopf ist ein weiteres Piezo angebracht, mit dem die Spitze in der dritten Raumrichtung, der z-Richtung, bewegt werden kann. Hiermit wird die Spitze an die Probe angenähert. Durch die Piezos wird die Messspitze bis auf weniger als 1 pm genau bewegt. Bei Hinzunahme aller weiteren Messfehler kann eine horizontale Auflösung der Bilder von 1 pm erreicht werden. Vertikal ist die Auflösung besser als 1 pm [5]. Ab einem Abstand von der Probe zur Spitze von ca. 1 nm wird ein Tunnelkontakt zwischen diesen hergestellt. Durch diesen wird dann eine endliche elektrische Leitfähigkeit zwischen Spitze und Probe erreicht. Solange keine Spannung anliegt, ist der Elektronenfluss in beide Richtungen symmetrisch. Wird jedoch eine Spannung angelegt, fließt ein Strom, für den gilt:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F+eU} dE \rho_t(E - eV) T(r_0, E, eU, \hbar) \rho_S(r_0, E) \quad (1)$$

Hierbei gibt E_F die Fermi Energie, ρ_i die Zustandsdichte der Spitze (t eng. tip) und der Probe (s eng. sampel), eU die Energieverschiebung zwischen den Bändern der Probe und

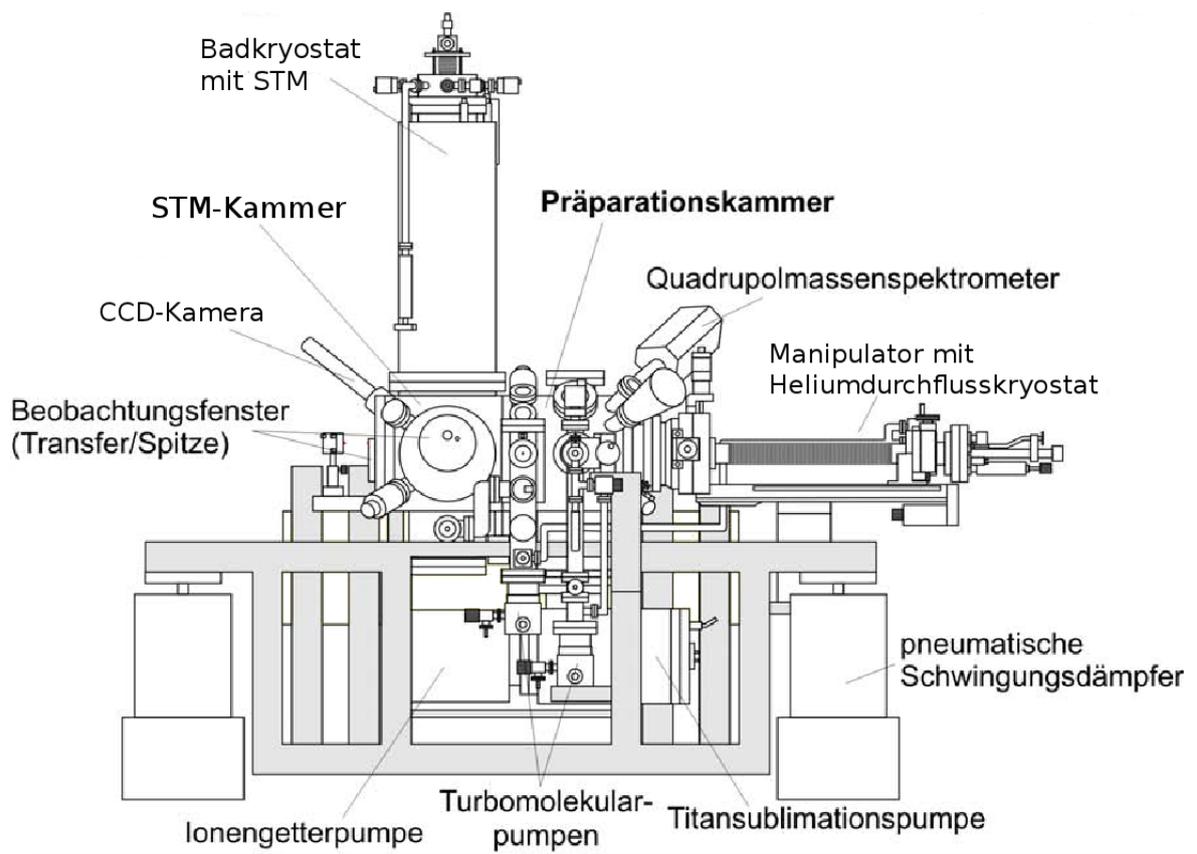


Abbildung 1: UHV-Anlage aus [6]

der Spitze und r_0 den Radius der als kugelförmig angenommenen Spitze an. h ist die Höhe der Spitze über der Probe. Den Transmissionskoeffizienten T kann man, wenn $eU \ll E_F$ ist durch $const \cdot e^{-2\kappa h}$ annähern. Hierbei hängt der Faktor κ von der Tunnelspannung, der Austrittsarbeit und der elektronischen Struktur ab.

Es ist zu sehen, dass über den gemessenen Strom ein Rückschluss auf den Abstand zwischen Probe und Spitze möglich ist. Wie in Formel (1) zu sehen, hängt der Strom neben dem Abstand auch von ρ_S ab. Da ρ_S sich für verschiedene Adsorbate stark unterscheidet, ist aus dem Strom keine direkter Rückschluss auf die tatsächliche Höhe möglich. Die direkt gemessene Höhe als Überlagerung der realen Höhe und der elektronischen Struktur nennt man scheinbare Höhe. Wichtig ist das ρ_S nicht nur durch die Zustände des Adsorbats zustande kommt sondern auch die Zustände der Metalloberfläche in den Isolator hineinreichen. Diese sorgen dafür, dass auch auf dünnen Isolatoren getunnelt werden kann. Da sich die dielektrische Konstante in dem Adsorbat von der des Vakuums unterscheidet, klingen die Zustände anders ab und es kommt zu einem Unterschied zwischen gemessener Höhe über dem Isolator im Vergleich zur gemessener Höhe über der reinen Metalloberfläche. Für einige Adsorbate kann man die realen Höhen durch das Messen einer Spannungsreihe erhalten [7].

Um Bilder von der Oberfläche zu erhalten, wird die Spitze, wie bereits erwähnt, in x- und y-Richtung über die Probe bewegt.

Alle Messungen wurden im “constant current mode” gemacht, dabei wird der Strom konstant gehalten und die Höhe der Spitze variiert werden. Dann ergibt sich die scheinbare Höhe direkt aus der Höhe der Spitze.

2.2. Die Ag(111)-Oberfläche

Silberkristalle wachsen kubisch flächenzentriert (siehe Abbildung 2). Die (111)-Oberfläche ist die Fläche, die sich durch Einschneiden des Kristalls entlang der (111)-Ebene bildet. Auf dieser Oberfläche sind die Atome hexagonal angeordnet. Silber (Ag) hat eine Gitterkonstante von 408,5 pm. Der Abstand zum nächsten Nachbarn ergibt sich als $\frac{408,5 \text{ pm}}{\sqrt{2}} = 288,9 \text{ pm}$. Dies ist auch der Abstand der Atome auf der (111)-Oberfläche zueinander. Die (111)-Oberfläche ist damit die am dichtesten gepackte Fläche des Kristalls.

2.3. Natriumchlorid

Natriumchlorid (NaCl) ist ein ionischer Kristall mit einer Gitterkonstante von 564 pm. Die Atome beider Sorten bilden hierbei ein jeweils zu einander verschobenes kubisch flächenzentriertes Gitter aus. NaCl hat im Vergleich zu andern Isolatoren eine mit 8,9 eV große Bandlücke.

2.4. Schweres Wasser

Schweres Wasser (D_2O) ist ein Wassermolekül, bei dem beide Wasserstoffatome durch Deuterium (D) ersetzt sind. Deuterium ist eines von drei möglichen Wasserstoffisotopen,

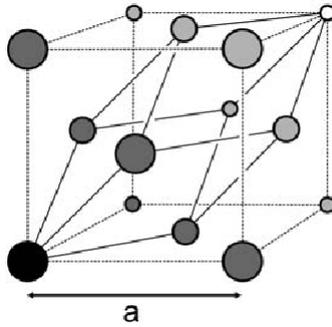


Abbildung 2: Die Einheitszelle des (fcc)-Gitters. Die (111)-Ebenen sind jeweils im gleichen Grauton dargestellt. Aus [6]

welches aus einem Neutron und einem Proton besteht. Hiermit ist es das schwerste stabile Wasserstoffisotop. Das Mengenverhältnis $\frac{\text{H}}{\text{D}}$ beträgt auf der Erde normalerweise etwa $\frac{1}{7000}$. Für die anschließend beschriebenen Messungen wurde D_2O anstelle von H_2O verwendet, da hierdurch eine Unterscheidung des aufgedampften Wassers zum Restgas in der Kammer möglich ist. Für die Messungen ist kein unterschiedliches Verhalten von H_2O und D_2O zu erwarten.

3. Temperatur-Eichung der Piezokeramiken

Die Piezokeramiken, die zur Steuerung des STM-Kopfes genutzt werden, haben eine Auslenkung, die in dem Temperatur-Bereich, in dem sie verwendet werden, linear zur angelegten Spannung ist. Nach dem Einbau der Piezos sind diese zu kalibrieren und der Linearitäts-Faktor (Piezo-Konstante) zu bestimmen:

$$\Delta x = \text{const} \cdot U$$

Neben der linearen Abhängigkeit von der angelegten Spannung ist die Auslenkung auch von der Temperatur der Piezos abhängig. Der Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Längenänderung ist hierbei sehr unterschiedlich und hängt stark von den verwendeten Piezos und dem betrachteten Temperaturbereich ab [8].

3.1. Vorhandene Eichung in x- und y-Richtung

Für die x- und y-Richtung war bereits im Vorfeld eine Eichung im Temperaturbereich von 5,5 K bis 44 K vorgenommen worden. Diese hatte den folgenden Zusammenhang ergeben:

$$\Delta x = \frac{\Delta x'}{1 - 8,35 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{K}} \cdot (T - 5,5 \text{ K})}$$

Hierbei ist Δx der tatsächliche Abstand, $\Delta x'$ der gemessene Abstand ohne Temperaturkorrektur und T die Temperatur. Diese Eichung lässt sich in dem zugrunde liegenden Temperaturbereich verwenden, ist aber nur eingeschränkt darüber hinaus extrapolierbar.

3.2. Eichung in z-Richtung

Bisher gab es für die z-Richtung noch keine Eichung für Temperaturen über 5 K. Die Höhen-Eichung ist auf einer Ag(111)-Oberfläche durchgeführt worden. Hierfür wurden Silberstufenkanten bei sieben verschiedenen Temperaturen zwischen 5 K und 104 K vermessen. Die Höhe der Stufen ist in diesem Temperaturbereich im Rahmen der Messgenauigkeit als konstant anzunehmen. Der Literaturwert der Stufenhöhe beträgt 236 pm.

Hierbei ergab die Messung nicht denselben Funktionszusammenhang wie für die x- und y-Eichung. Die Gründe hierfür sind im größeren betrachteten Temperaturbereich zu finden. In kleineren Bereichen lässt sich die Funktion linear annähern.

Als zielführend hat sich ein empirischer Zusammenhang der folgenden Form ergeben:

$$\Delta z = \Delta z' \cdot (1 + c \cdot (T - 5 \text{ K}))$$

Hierbei ist c eine zu bestimmende Konstante.

Durch die Messung ergibt sich, wie in Abbildung 3 zu sehen:

$$c = (9,17 \pm 0,18) \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{K}}$$

$$\Delta z = \Delta z' \cdot \left(1 + 9,17 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{K}} \cdot (T - 5 \text{ K})\right)$$

Der einheitenlose Faktor $1 + 9,17 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{K}} \cdot (T - 5 \text{ K})$ hat im vermessenen Bereich einen maximalen Fehler von $\pm 0,017$ bzw. 1%. Die unterschiedlichen Genauigkeiten bei den einzelnen Messpunkten kommen durch die unterschiedliche Zahl der betrachteten Stufenkanten zustande.

Es ist bei den gemessenen Temperaturen während der Messungen aufgefallen, dass es einen Einfluss der Heißkathoden auf die Temperaturmessung gibt. Es ist nicht klar wie groß der Einfluss ist. Die obere Grenze des möglichen Einflusses liegt bei $\Delta U = 5 \text{ mV}$. Im Temperaturbereich von 5 K...24 K entspricht dies einem maximalen Fehler von $\Delta T = 0,4 \text{ K}$. Im Bereich von 24 K...100 K liegt der maximale Fehler bei $\Delta T_{\text{max}} = 3 \text{ K}$.

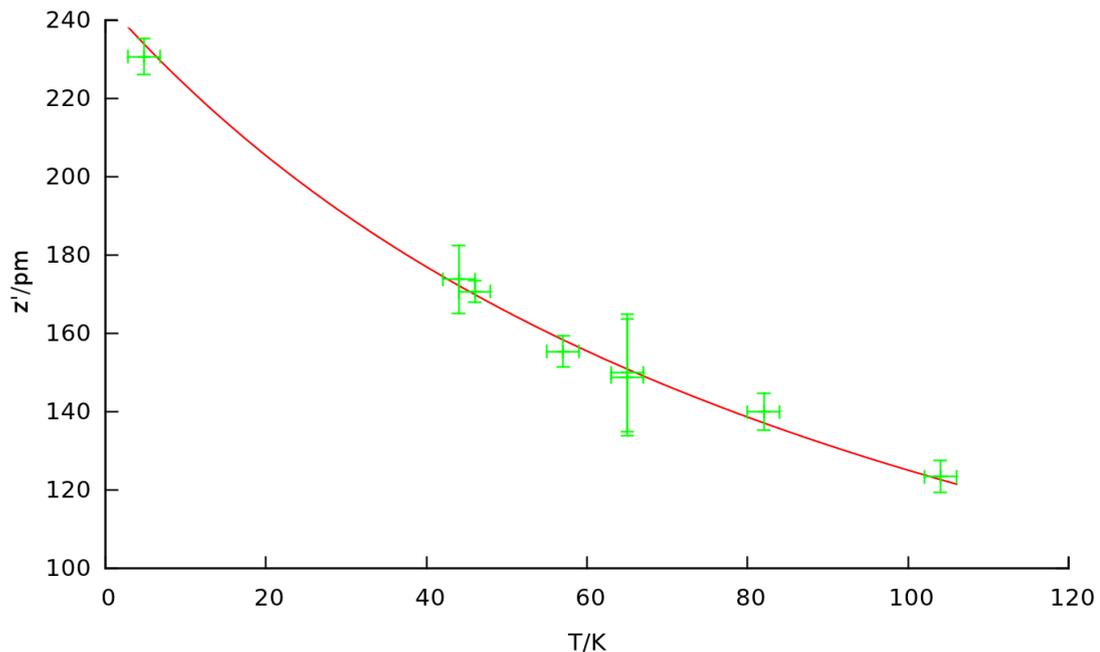


Abbildung 3: Die gemessene Höhe (z') einer Silberstufenkante aufgetragen gegen die Temperatur. Die Messwerte folgen in guter Näherung der Funktion $\Delta z' = \frac{\Delta z}{1 + 9,17 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{K}} \cdot (T - 5 \text{ K})}$

Durch das Nachmessen der Stufenkanten auch bei 5 K konnte die bisherige Piezokonstante von $765 \frac{\text{pm}}{\text{V}}$ bestätigt werden.

Es ist erstaunlich, wie sehr sich die Auswertung in z-Richtung von der in x- und y-Richtung unterscheidet. Dies ist, wie bereits erwähnt, auf den unterschiedlichen betrachteten Temperaturbereich zurückzuführen. Es hat sich hier, wie in [8] beschrieben, bestätigt, dass Piezos auf Temperaturänderungen in unterschiedlichen Temperaturbereichen sehr unterschiedlich reagieren und dass diese Änderungen nur sehr begrenzt extrapolierbar sind.

4. Wasser auf NaCl

In dieser Arbeit ist die Bewegung von D₂O-Monomeren auf NaCl untersucht worden. Zuerst wird die Präparation der Probe beschrieben, anschließend die theoretischen Erwartungen und die Beobachtungen sowie die Schlussfolgerungen.

4.1. Probenoberfläche und Präparation

Als Metalloberfläche wurde eine Ag(111)-Probe genutzt. Die Ag(111)-Oberfläche ist je zwei Zyklen mit Neon gesputtert und geheizt worden. Es wurde je 30 min mit Neon und einer Energie $E = 1,3 \text{ keV}$ mit $I = 4,3 \mu\text{A}$ gesputtert. Geheizt wurde je 10 min bei 650 °C und 30 min bei 630 °C. Auf der Ag(111)-Oberfläche wurde NaCl und D₂O wie im Folgenden beschrieben präpariert.

4.1.1. NaCl auf Ag(111)

NaCl wird durch einen Elektronenstrahl-Verdampfer auf die Ag(111)-Oberfläche aufgebracht. In zwei Schritten von 5 min und 7 min wurde es bei jeweils 293 K bzw. 303 K aufdampft. Bei dieser Temperatur sind die Adatome sehr mobil auf der Oberfläche, weshalb die NaCl-Inseln eine Konfiguration nahe der energetisch günstigsten erreichen. Die Aufdampftrate ist $0,02 \frac{\text{ML}}{\text{min}}$, woraus sich eine Bedeckung von 24% ergibt.

Mit den gewählten Aufdampfparametern nukleieren die Inseln (100)-terminiert. Die entstehende Oberfläche ist atomar aufgelöst in Abbildung 4 zu sehen. Hier sind die hellen Punkte die Chloridionen und die dunklen Punkte die Natriumionen [9].

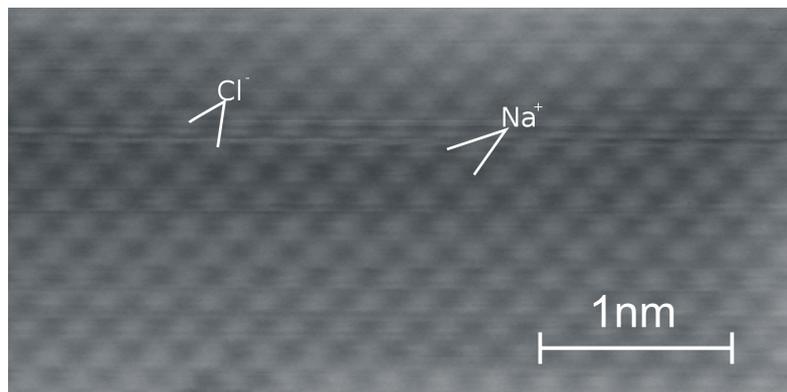


Abbildung 4: NaCl auf Ag(111), aufgenommen mit $I = 15 \text{ pA}$ und $U = 104 \text{ mV}$, Die hellen Punkte sind Cl^- , die dunklen Punkte sind Na^+ . (theoretisch berechnet von [9])

Die NaCl-Inseln sind zum größten Teil an den Stufenkanten des Silbers zu finden (siehe Abbildung 5). Die Inseln überwachsen die Stufenkanten im “carpet-mode” [10]. Es sind auch

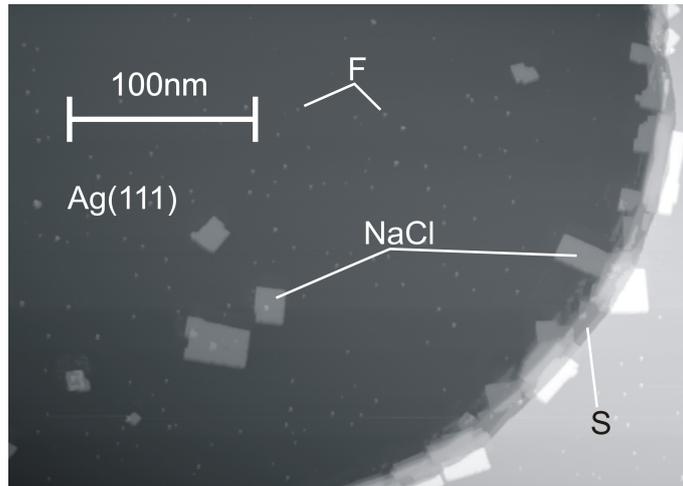


Abbildung 5: NaCl auf Ag(111), das Bild zeigt NaCl-Inseln, die Ag(111)-Oberfläche, Fremdmoleküle oder Defekte F und Stufenkanten S, aufgenommen mit $I = 12 \text{ pA}$ und $U = 104 \text{ mV}$

Inseln auf den Terrassen zu beobachten. Diese treten allerdings nur bei einem großen Abstand zwischen den Stufenkanten auf. Die Inseln wachsen in Doppelschichten [11]. Einlagige Schichten sind nicht zu beobachten. Es ist bekannt, dass schon dünne NaCl-Schichten eine Bandlücke von 8,9 eV ausbilden [12]. Es ist unbekannt, ob dies bereits bei zweischichtigen Inseln der Fall ist.

4.1.2. Wasser auf NaCl

Um einzelne D_2O -Moleküle auf NaCl beobachten zu können, werden diese bei $T_{\text{max}} = 65 \text{ K}$ in der Präparationskammer mit $5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ für 4 s deponiert. Die genaue Temperatur ist nicht bekannt, da das Einkühlen des Manipulators nur schlecht funktioniert. Die Temperatur von 65 K ist mit einem Probedummy nachgeeicht worden. Die Probe ist kälter gewesen, da sie sich vorher bei Heliumtemperatur im STM befand. Abbildung 6 zeigt D_2O auf einer NaCl-Insel. Man erkennt zwei D_2O -Monomere, ein Fremdatom oder eine Fehlstelle im Kristall F und das Moiré-Muster, welches sich aus der Überlagerung des NaCl-Gitters mit dem der Oberfläche ergibt. Abbildung 7 zeigt das Höhenprofil eines D_2O -Monomers bei 18 K, wobei das Monomer eine Höhe von 36 pm und eine Halbwertsbreite von 890 pm hat.

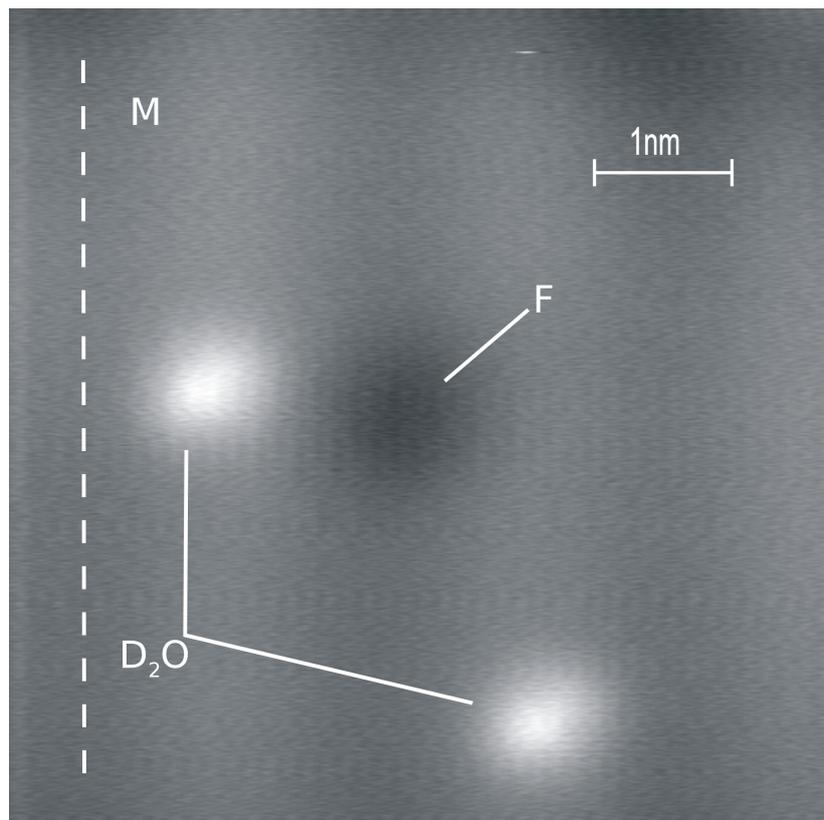


Abbildung 6: STM Bild auf einer NaCl-Insel auf einer Ag(111)-Probe bei $T = 17,5$ K. Man sieht zwei D_2O -Monomere, ein Fremdmolekül oder Defekt F und ein Moiré-Muster M. Aufgenommen mit $U = 104$ mV und $I = 20$ pA

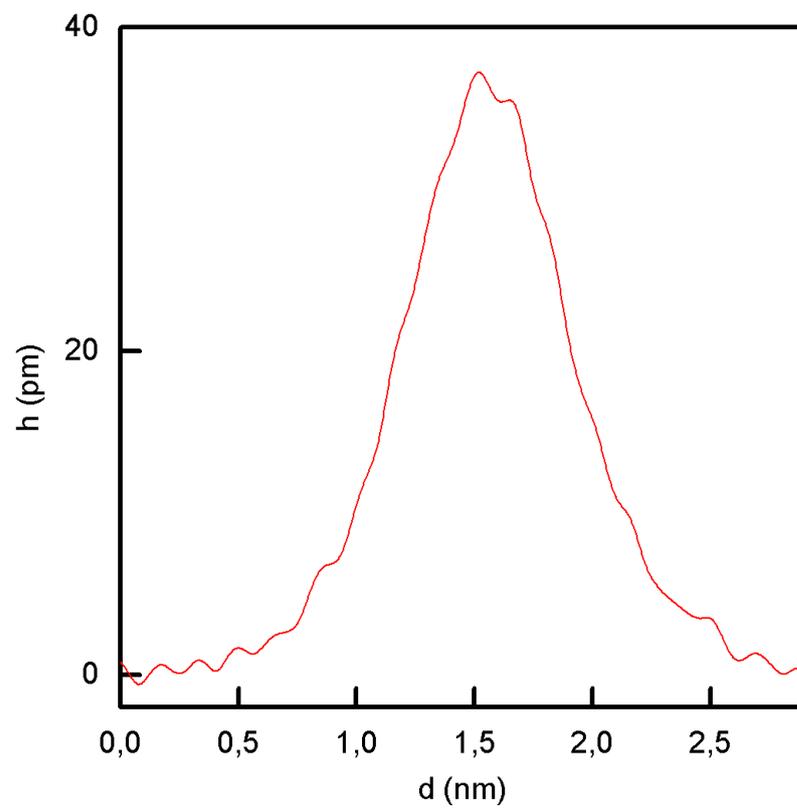


Abbildung 7: Höhenprofil eines D_2O -Monomeres auf NaCl. Das Monomer hat eine Halbwertsbreite von 890 pm und eine Höhe von 36 pm. Aufgenommen bei 18 K mit $U = 502$ mV und $I = 20$ pA

4.2. Adsorptionsgeometrie

Der Adsorptionsplatz von Wasser auf NaCl ist zum Verständnis der Diffusion wichtig, da nur bei Kenntnis des Adsorptionsplatzes die Prozesse, die zur Diffusion führen, sinnvoll beschrieben werden können. Hierzu gibt es verschiedene theoretische Berechnungen [13, 14, 15, 16]. Es liegen hierzu auch experimentelle Daten vor, diese werden allerdings erst in einer späteren Arbeit von Sarah-Charlotta Heidorn ausgewertet werden.

4.2.1. Theoretische Erwartung

Es gibt zwei Adsorptionsplätze, die als energetisch günstig berechnet wurden. Die beiden Möglichkeiten sind in Abbildung 8 dargestellt. Im in Abbildung 8a) dargestellten Fall befindet sich das Wasser 227 pm über der Oberfläche, fast planar zur dieser. Das Sauerstoffatom befindet sich 83 pm neben dem on-Top-Natrium-Platz. Die beiden Wasserstoffatome zeigen jeweils in Richtung des benachbarten Chloridions.

Im in Abbildung 8b) dargestellten Fall befindet sich das Sauerstoffatom 324 pm über dem Chlorid. Ein Wasserstoffatom zeigt direkt zur Oberfläche, das zweite steht nach oben in Richtung eines der benachbarten Natriumione ab.

Für den ersten Fall ergibt sich eine Adsorptionsenergie von 400 meV [15], für den zweiten 112 meV [13]. Damit ist der erste Fall energetisch so deutlich günstiger, dass er fast ausschließlich vorkommen sollte.

4.3. Diffusion

Im folgenden Kapitel soll es um die Diffusion von H₂O auf NaCl gehen, also einer Bewegung auf einer zweidimensionalen Oberfläche. Die Sprungrate gibt an, wie oft es statistisch gesehen zu einer einzelnen Bewegung kommt. Es gilt allgemein für die Sprungrate Γ :

$$\Gamma = \nu_0 e^{-\frac{E_D}{kT}} e^{\frac{\Delta S_D}{k}}$$

Wobei E_D die Diffusionsbarriere und ν_0 die Versuchsfrequenz ist. Es ist bei den untersuchten Prozessen nicht davon auszugehen, dass sich die Entropie, S , ändert, daher entfällt der Entropieterm im Weiteren. Die Diffusivität ist dann das Maß für die Beweglichkeit eines Stoffes. Über die Sprungrate kommt man dann zur Diffusivität und umgekehrt mit:

$$D = \Gamma l_0^2$$

Hierbei ist l_0 die Sprungweite einer einzelnen Bewegung.

4.3.1. Theoretische Erwartung

Zur Diffusion von Wasser auf NaCl gibt es eine ganze Reihe theoretischer Berechnungen [18, 19]. Eine der weitreichendsten ist hierbei die ab initio Berechnung mittels Dichtefunktionaltheorie [18]. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden im Folgenden beschrieben. In dieser Berechnung werden mehrere mögliche Prozesse zur Bewegung des Wassers auf der Oberfläche betrachtet. Die Diffusion ist dann eine Kombination mehrerer dieser Möglichkeiten.

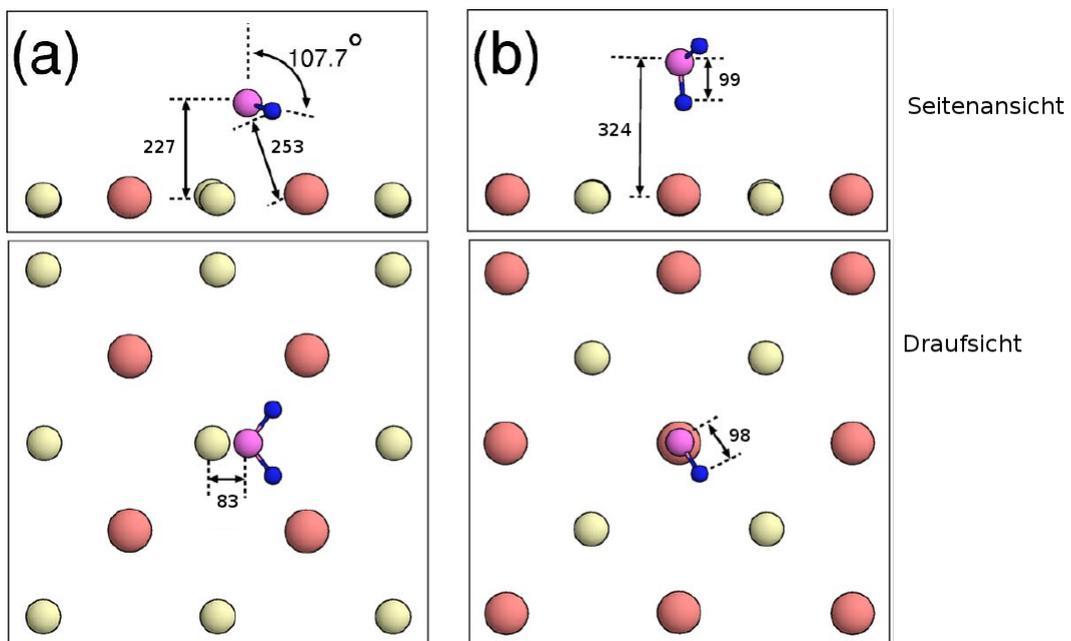


Abbildung 8: Adsorption von H₂O auf NaCl. a) ist der bevorzugte Adsorptionsplatz mit $E = 400$ meV, b) ein weiterer möglicher Adsorptionsplatz mit $E = 112$ meV. Alle Größen sind in pm angegeben, in gelb Na⁺, in rot Cl⁻, die Größenverhältnisse entsprechen denen der ungeladenen Atome, nach [17]

Grundsätzlich möglich ist eine reine Translation des Wassers (siehe Abbildung 9). Hierbei bewegt sich das Wasser von einem Adsorptionsplatz zum anderen, ohne sich zu verformen oder zu drehen. Hierfür ist eine Energie von $E = 312 \text{ meV}$ nötig.

Durch das Zulassen mehrerer Bewegungs-Freiheitsgrade des Wassers konnte aber gezeigt werden, dass eine Bewegung über die Oberfläche auch bei niedrigeren Energien möglich ist. Hierbei sind vier Bewegungen berechnet worden (siehe Abbildungen 9 und 10). Abbildung 9a) zeigt die reine Translation ohne Drehung oder Verformung des Moleküls, in Abbildung 9b) wird der H-Flip gezeigt. Hierbei bleiben die beiden Wasserstoffatome jeweils zum Chloridion orientiert, während das Sauerstoffatom von einem Natriumion zum nächsten springt. In Abbildung 10a) ist der OH-Flip gezeigt, hier bleibt ein Wasserstoffatom zum Chlorid orientiert und das Sauerstoffatom am Natrium, das zweite Wasserstoffatom dreht sich von einem Chloridion zum gegenüberliegenden Chloridion. In Abbildung 10b) ist die parallele Rotation zu sehen. Hierbei dreht sich das Wassermolekül um 90° um die durch das Natriumion gehende, senkrecht zur Oberfläche stehende Achse. Abbildung 10c) zeigt den O-Flip; hierbei bleibt das Sauerstoffatom am Natriumion und beide Wasserstoffatome wechseln zu dem sich jeweils auf der anderen Seite des Natriumions befindenden Chloridion. Da durch die Kombination dieser Bewegungen sowohl das Wasserstoffatom als auch das Sauerstoffatom das zugeordnete Ion ändern kann, ist durch diese Prozesse ebenfalls eine Diffusion über die gesamte Oberfläche möglich.

Abbildung 11) zeigt die sich für die verschiedenen Bewegungen ergebenden Energiebarrieren. Die x-Achse ist in Übergangsschritte eingeteilt. Die Schritte von 1 bis 6 entsprechen dem Winkel von 0° bis 180° für den OH-Flip, den O-Flip und den H-Flip und von 0° bis 90° für die parallele Rotation. Der ratenlimitierende Faktor für die Mobilität ist damit der H-Flip mit $E = 149 \text{ meV}$. Er ist neben der reinen Translation der einzige betrachtete Prozess, der das Wasser an ein anderes Natriumion bindet. Die anderen drei Prozesse ändern nur die Orientierung an einem Natriumion. Sobald die Diffusion des Wassers auf der Oberfläche zu beobachten ist, treten die Umordnungsprozesse am Natrium etwa 10^5 mal häufiger als der H-Flip auf. Die Orientierung am Natrium kann daher vor jedem H-Flip als zufällig angenommen und die Diffusionsrate so berechnet werden, als würde die Diffusion nur aus H-Flips bestehen.

Durch die deutlich niedrigere Energiebarriere des H-Flips im Gegensatz zur reinen Translation ist davon auszugehen, dass bei den betrachteten Temperaturen nur die Diffusion über die eben beschriebenen Prozesse eine Rolle spielt und es praktisch zu keiner reinen Translation kommt.

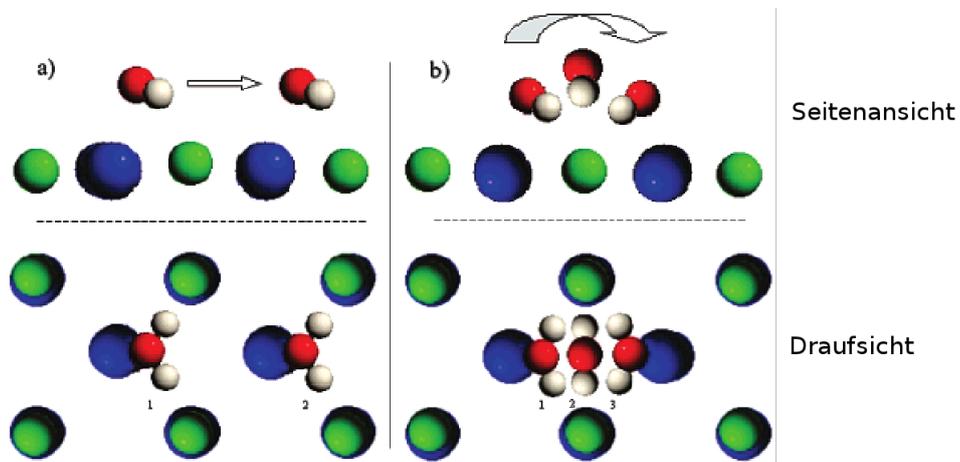


Abbildung 9: a) Translation von Wasser b) H-Flip, in blau Na^+ , in grün Cl^- , die Größenverhältnisse entsprechen denen der ungeladenen Atome, aus [18]

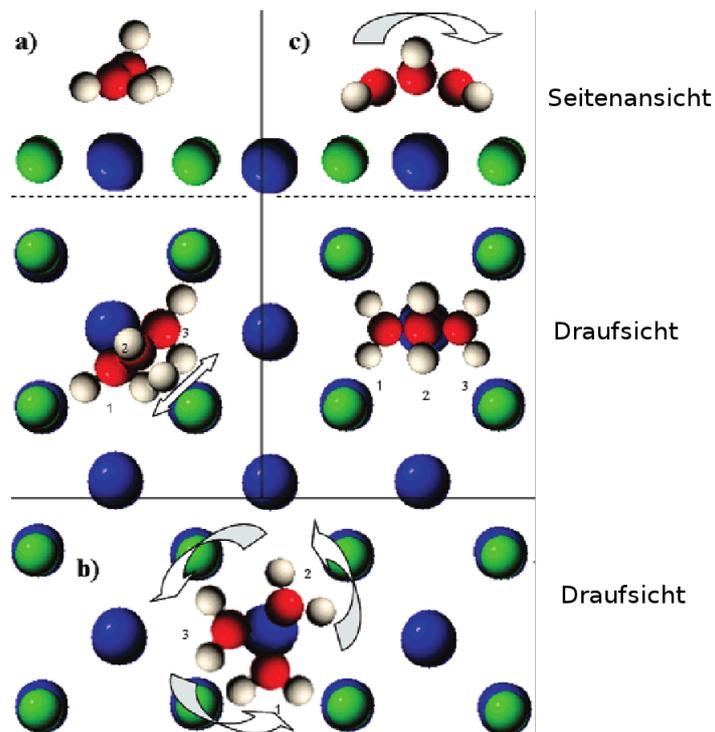


Abbildung 10: a) OH-Flip b) parallele Rotation c) O-Flip, in blau Na^+ , in grün Cl^- , die Größenverhältnisse entsprechen denen der ungeladenen Atome, aus [18]

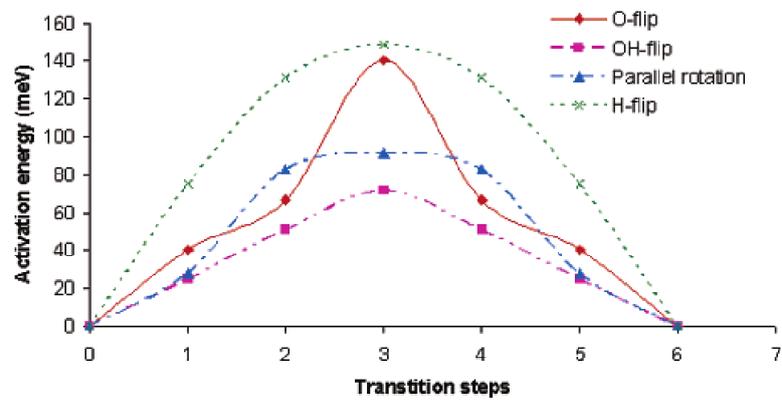


Abbildung 11: Diffusionsbarriere der verschiedenen Prozesse aus [18]. Auf der x-Achse ist der jeweilige Winkel der Drehung des D_2O während des Prozesses in willkürliche Einheiten eingeteilt.

4.3.2. Experiment

Die Probe wird wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben präpariert. In Abbildung 12 sieht man die NaCl-Oberfläche, die sich auf der Ag(111)-Oberfläche befindet. Auf der Oberfläche erkennt man die D₂O-Monomere als helle Punkte, Fremdmoleküle oder Fehlstellen F und ein Moiré-Muster M, das sich aus der Überlagerung der Ag(111)-Oberfläche und dem NaCl-Gitter ergibt. Als Tunnelparameter sind $U = 10 \text{ mV} \dots 100 \text{ mV}$ und $I = 10 \text{ pA} \dots 20 \text{ pA}$ einzustellen. Bei diesen Tunnelparametern wird das Wasser nicht manipuliert und es wird eine gute Auflösung der Bilder erreicht. Zum Untersuchen der Diffusion wird eine Reihe aufeinander folgender Bilder (Film) von der Oberfläche aufgenommen. Hierbei wird alle 60 s...500 s die Aufnahme eines Bildes gestartet. In Abbildung 13 sieht man eine Folge so aufgenommener Bilder. Die Bilder sind im Abstand von 450 s bei einer Temperatur von 58 K entstanden. Auch hier findet man wieder die D₂O-Monomere als helle Punkte, Fremdmoleküle oder Fehlstellen F und das Moiré-Muster M.

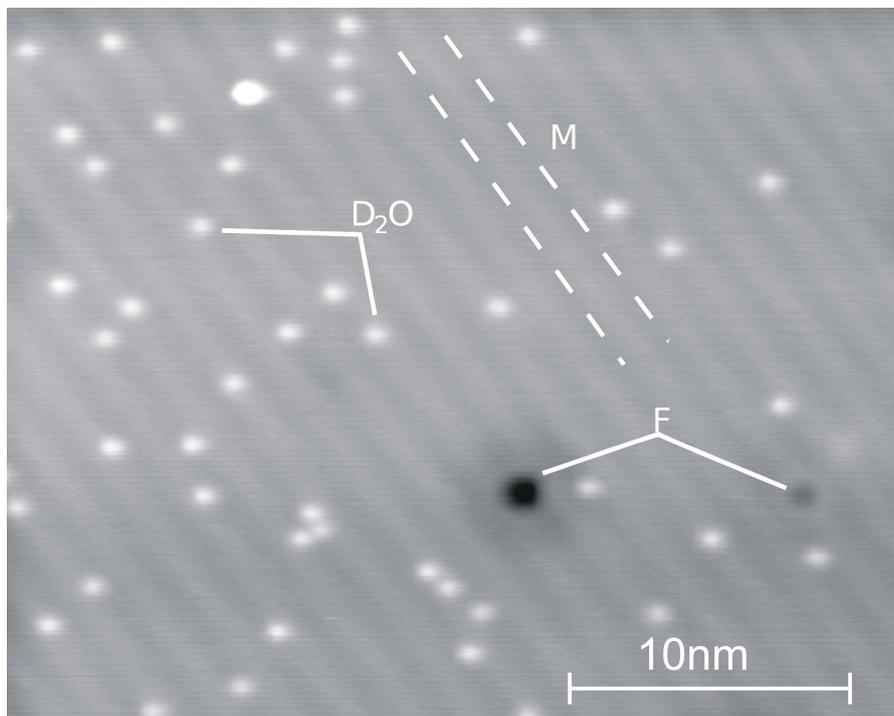


Abbildung 12: STM-Bild von D₂O-Monomere auf einer NaCl-Insel auf einer Ag(111)-Oberfläche bei 31 K. Das Bild zeigt Defekte oder Fremdmoleküle F und ein Moiré-Muster M. Aufgenommen mit $U = 104 \text{ mV}$ und $I = 30 \text{ pA}$

Die Probe wird so in einem Temperaturbereich von 5 K bis 104 K untersucht.

Die für die Diffusion ausgewerteten Bilder sind bereits in einer früheren Messzeit von Sarah-Charlotta Heidorn und Cord Bertram entstanden.

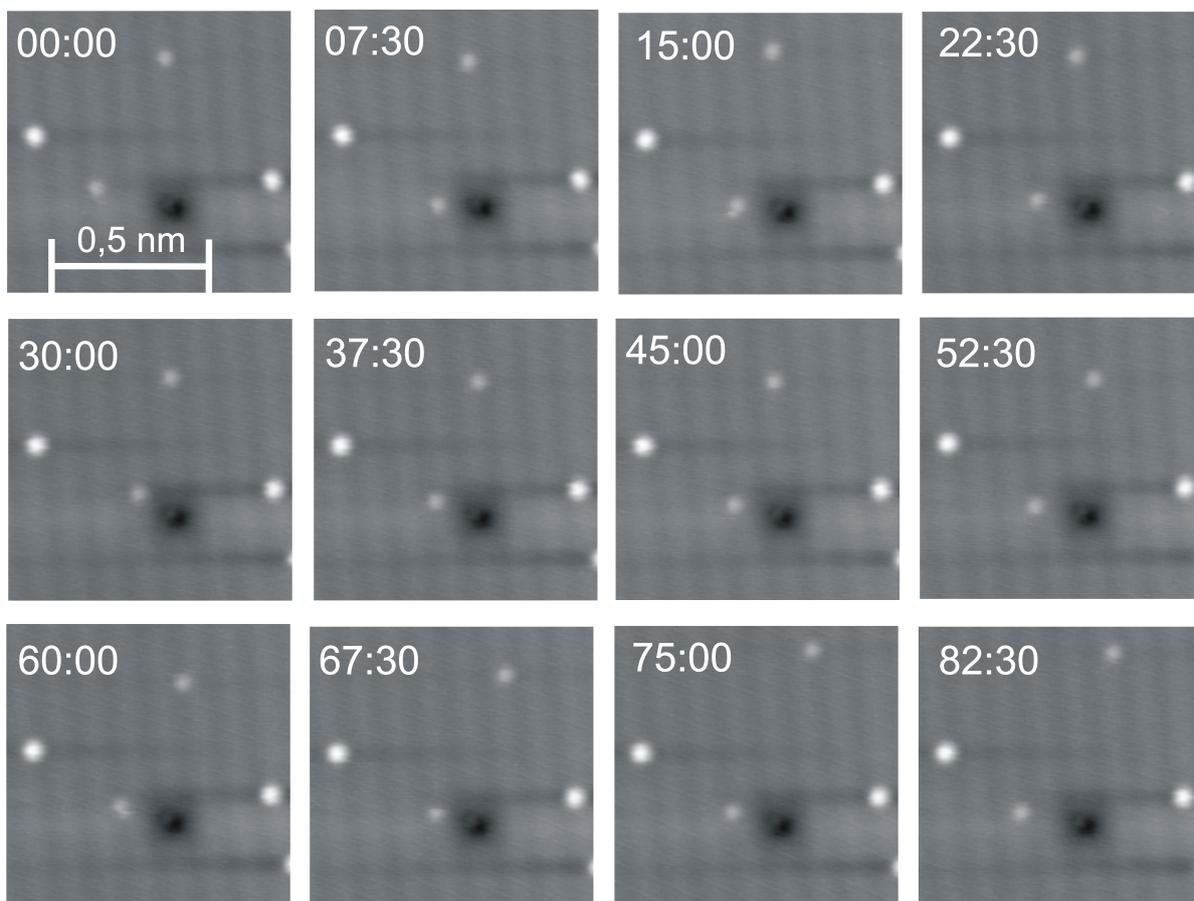


Abbildung 13: Diffusion von D_2O -Monomeren auf NaCl. Die Bilder sind in einem Abstand von 450 s bei einer Temperatur von 58 K aufgenommen. Das erste Bild ist zum Zeitpunkt $t = 0$ s aufgenommen alle weiteren Zeiten sind im Bild in Minuten: Sekunden angegeben. Die Abbildung zeigt die D_2O -Monomere, ein Moiré-Muster M und Fremdmoleküle oder Defektstellen F. Aufgenommen mit $U = 104$ meV und $I = 30$ pA

4.3.3. Ergebnis

Bewegungen von einzelnen D_2O -Monomeren können ab einer Temperatur von 38 K beobachtet werden. Die Mobilität nimmt mit der Temperatur zu. Ab 60 K sind auf der NaCl-Oberfläche kaum noch freie Monomere zu beobachten. Das D_2O ist teils an den Inselkanten, teils an Defekten gebunden.

Es ist bei 58 K möglich, die Daten so auszuwerten, dass die Diffusivität bestimmbar ist. Im Rahmen dieser Arbeit sind sieben Monomere beobachtet worden. Insgesamt gibt es 248 ausgewertete Bewegungen. Die Bilder für den Film wurden mit einem Abstand $\Delta t = 450$ s bei $U = 104$ meV und $I = 130$ pA aufgenommen.

Wie im Histogramm (Abbildung 14) zu sehen ist, finden sich deutliche Maxima bei Abständen, die dem Abstand Na–Na = (Cl–Cl) = 399 pm oder einem Vielfachen entsprechen. Deshalb ist anzunehmen, dass die Bewegung von einem Ion einer Sorte zum nächsten dergleichen Sorte beobachtet wurde. Wenn man die theoretischen Arbeiten [13] hinzu nimmt, kommt man zu dem Schluss, dass dies die Bewegungen von einem Natriumion zum nächsten sind. Dies entspricht nach [18] einem H-Flip.

Die in dem Histogramm deutlichen Verbreiterungen der Maxima könnten ein Hinweis auf die verschiedenen Orientierungen des Wassers am Na sein. Diese Umordnungsprozesse an einem Natriumion sind in dem Histogramm allerdings nicht scharf wiederzufinden. Für die Umordnung erwartet man eine Sprungweite von 117 pm. Die Auflösung der Bilder ist für eine derartige Bewegung allerdings nicht ausreichend. Eine Klasse im Histogramm hat eine Breite von 100 pm. Dies entspricht der unteren Grenze des Messfehlers, die im Wesentlichen aus der Auflösung der Bilder resultiert. Wenn man die theoretischen Berechnungen hinzunimmt, ist darüber hinaus die Temperatur so hoch, dass während des Messprozesses eines Moleküls mehrere Umordnungen am Natrium stattfinden. Daher ist davon auszugehen, dass die Unschärfe der Maxima dem Messfehler zuzuschreiben ist.

Aus den beobachteten Sprüngen wird die Diffusionsbarriere berechnet. Hierzu ergibt sich aus den beobachteten Sprüngen $\langle \Delta r^2 \rangle$ als:

$$\langle \Delta r^2 \rangle = 2,7 \cdot 10^5 \text{ pm}^2$$

Hieraus ergibt sich die Diffusivität D über:

$$D = \langle \Delta r^2 \rangle / 4\Delta t = 150 \frac{\text{pm}^2}{\text{s}}$$

Anschließend ergibt sich, wenn man von einer Sprungweite einer einzelnen Bewegung vom Abstand Na–Na = $l_0 = 399$ pm ausgeht, die Sprungrate Γ als:

$$\Gamma = \frac{D}{l_0^2} = 9,4 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{s}}$$

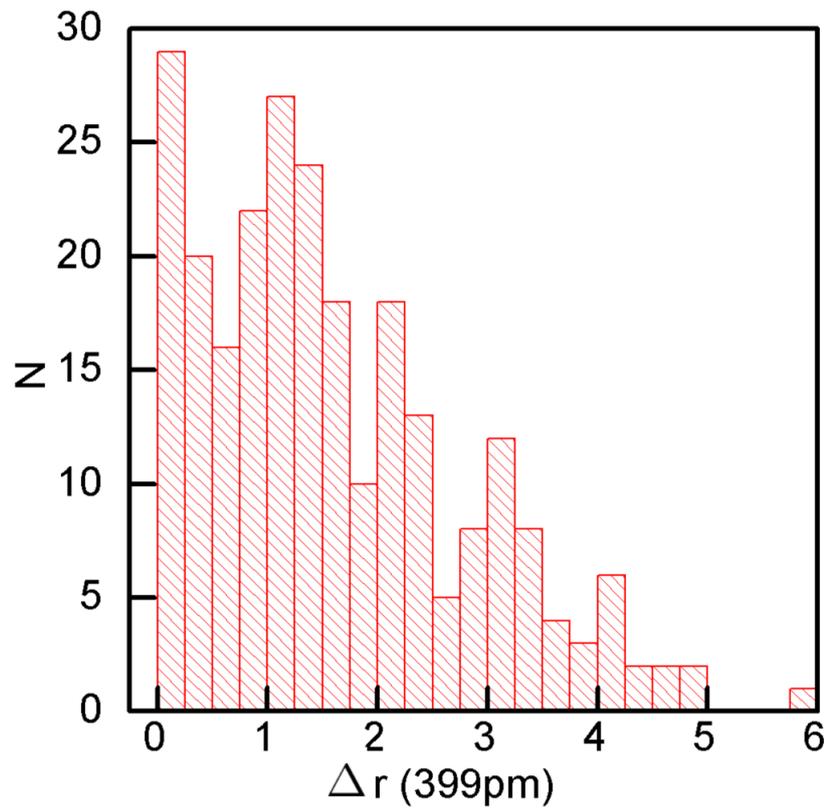


Abbildung 14: Histogramm der Bewegung von D_2O bei 58 K mit $\Delta t = 450$ s, sortiert nach Sprungweite. Insgesamt 248 Ereignisse. Die x-Achse ist in 399 pm eingeteilt, dies ist der Abstand Na–Na bzw. Cl–Cl

Wenn man nun die Versuchsfrequenz $\nu = 10^{12} \frac{1}{s}$ * als gegeben annimmt, erhält man die Diffusionsbarriere:

$$\Gamma = \nu_0 e^{-\frac{E_D}{kT}} \Rightarrow E_D = \ln\left(\frac{\nu_0}{\Gamma}\right)kT = 166 \text{ meV}$$

Für die vorhandenen Messwerte liegt der statistische Fehler bei $\Delta E_D = \pm 10 \text{ meV}$. Aufgrund der geringen Zahl an Messwerten ist dieser statistische Fehler deutlich größer als der Auswertefehler und der messtechnische Fehler. Diese beiden Fehler wurden durch die Berechnung der Diffusivität eines auf der Oberfläche festen Teilchens mit $\pm 4 \text{ meV}$ bestimmt. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben gibt es noch einen möglichen methodischen Fehler bei der Temperaturmessung. Dieser liegt bei maximal 2,8 K. Dies entspricht einem Fehler für die Diffusionsbarriere von $\pm 8 \text{ meV}$.

Hiermit ergibt sich der Gesamtfehler als:

$$\Delta E_B = \sqrt{\Delta E_{B \text{ statistisch}}^2 + \Delta E_{B \text{ Rest}}^2 + \Delta E_{B \text{ Methodisch}}^2} = 15 \text{ meV}$$

Der gefundene Wert für die Diffusionsbarriere von $E_D = (166 \pm 15) \text{ meV}$ passt damit zu dem in [18] theoretisch berechneten Wert von 149 meV, wenn man bedenkt, dass die theoretische Berechnung durch die verwendeten Methoden und ihre Näherungen ebenfalls einen Fehler macht.

*Die Näherung der Versuchsrate wurde gewählt, da sich dieser Wert bei den meisten Systemen nur wenig unterscheidet [20]. Da der Temperaturbereich, in dem die Diffusion mit dem STM untersucht werden kann, klein ist, ist der auswertbare Wert für ν_0 mit einem Messfehler behaftet, der vergleichbar mit dem Fehler ist, der bei der Abschätzung gemacht wird. Da dieser Wert logarithmisch in die Diffusionsbarriere eingeht, spielt der genau Wert nur eine untergeordnete Rolle.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Temperatur-Eichung der Piezos ist in z-Richtung abgeschlossen und für den gesamten Temperaturbereich, in dem das STM eingesetzt wird, geeignet.

Die für z gefundene Eichungsfunktion unterscheidet sich deutlich von der in x- und y-Richtung verwendeten Eichfunktion. Dieses gilt insbesondere in dem Temperaturbereich zwischen 50 K und 100 K. In diesem Bereich ist die Eichfunktion für die x- und y-Richtung extrapoliert. Es sollte daher durch zukünftige Messungen überprüft werden, ob diese Extrapolation zulässig ist.

Die Diffusion von D_2O auf NaCl konnte beobachtet werden und die höchste, für die Diffusion auf der Oberfläche zu überwindende Barriere bestimmt werden. Der gefundene Wert von (166 ± 15) meV passt damit gut zu dem theoretisch berechneten Wert von 149 meV. Hierbei muss man bedenken, dass auch in den theoretischen Berechnungen einige Näherungen gemacht werden und damit ein Fehler gemacht wird. Hierdurch konnten die theoretischen Berechnungen [18] experimentell untermauert werden.

Die durchgeführte Bestimmung ist allerdings noch mit einem erheblichen statistischen Fehler von 10 meV behaftet. Dieser ist in zukünftigen Messungen durch zusätzliche Werte zu minimieren. Die Anzahl der Messwerte sollte mindestens auf 1000 Werte ausgeweitet werden. Dies würde den Fehler, bei konstanter Standardabweichung, halbieren. Wenn man die Anzahl der Werte auf etwa 4000 Werte anhebt, beginnt der statistische Fehler von dann 2,5 eV hinter den anderen gemachten Fehlern, unter der Annahme diese blieben konstant, an Bedeutung zu verlieren.

Tatsächlich können auch der Auswertefehler und der messtechnische Fehler von 4 meV noch deutlich minimiert werden. Dies ist insbesondere durch eine geeignete Wahl des Bildausschnittes der Filme zu realisieren. Hierbei sollte der Bildausschnitt keine Kanten der NaCl-Insel beinhalten und neben den Wassermonomeren einen als Referenzpunkt geeigneten Defekt des NaCl oder ein stark gebundenes Fremdatom beinhalten. Darüber hinaus ist sicherzustellen, dass stets im thermischen Gleichgewicht gearbeitet wird.

Neben der Minimierung des Messfehlers musste im Rahmen dieser Arbeit darauf verzichtet werden, die Versuchsfrequenz ν_0 zu bestimmen. Diese ist zusammen mit der Höhe, und möglicherweise der Form der Barriere, das entscheidende Charakteristikum der Diffusion an Oberflächen. Eine Überprüfung des Wertes ist nötig, da es die unwahrscheinliche Möglichkeit einer Abweichung von mehreren Größenordnungen gibt. Durch das Auswerten der Diffusion bei verschiedenen Temperaturen ist dies mittels eines Arrheniusdiagramms zu überprüfen.

Für alle in dieser Arbeit gemessenen Temperaturen gibt es noch einen methodischen Fehler durch das Betreiben der Heißkathoden während der Messung. Es ist nicht genau geklärt, welchen Einfluss die Heißkathoden auf die Messung der Temperatur haben. Der mögliche Fehler liegt hier bei 8 meV. Dieser Fehler ist in zukünftigen Messungen zu vermeiden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass erste experimentelle Erkenntnisse zur Diffusion von D_2O auf NaCl gewonnen werden konnten. Zum besseren Verständnis der Wechselwirkung zwischen D_2O und NaCl sind noch zahlreiche weitere Messungen notwendig. Hierbei sollten die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse und Verbesserungsvorschläge aufgegriffen werden.

A. Danksagung

Eine wissenschaftliche Arbeit in der Experimentalphysik ist immer eine Gruppenarbeit. Daher möchte ich an dieser Stelle Frau Prof. Morgenstern dafür danken, dass sie mir ermöglicht hat, in ihrer Gruppe meine Bachelorarbeit zu schreiben. Während der Arbeit stand sie mir bei allen Fragen hilfreich und lehrreich zur Seite.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für Ihre Unterstützung, insbesondere natürlich bei meiner Betreuerin Sarah-Charlotta Heidorn. Sie hat mir die Arbeitsweise des STMs und das Schreiben von wissenschaftlichen Arbeiten näher gebracht, was sich hoffentlich in dieser Arbeit niedergeschlagen hat.

B. Literatur

Literatur

- [1] A. Callejo, A. Biloni, E. Mollica, N. Gorfinkiel, G. Andrés, C. Ibáñez, C. Torroja, L. Doglio, J. Sierra, and I. Guerrero, “Feature Article: From the Cover: Dispatched mediates Hedgehog basolateral release to form the long-range morphogenetic gradient in the *Drosophila* wing disk epithelium.,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 108, pp. 12591–8, Aug. 2011.
- [2] L.-M. Liu, A. Laio, and A. Michaelides, “Initial stages of salt crystal dissolution determined with ab initio molecular dynamics.,” *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 9076, June 2011.
- [3] J. Klimeš, D. R. Bowler, and A. Michaelides, “A critical assessment of theoretical methods for finding reaction pathways and transition states of surface processes.,” *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, vol. 22, p. 074203, Feb. 2010.
- [4] A. Verdaguer, G. M. Sacha, M. Luna, D. Frank Ogletree, and M. Salmeron, “Initial stages of water adsorption on NaCl (100) studied by scanning polarization force microscopy,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, no. 12, p. 124703, 2005.
- [5] M. Mehlhorn, H. Gawronski, L. Nedelmann, A. Grujic, and K. Morgenstern, “An instrument to investigate femtochemistry on metal surfaces in real space.,” *The Review of scientific instruments*, vol. 78, p. 033905, Mar. 2007.
- [6] M. Mehlhorn, *Dynamik von CO und D2O auf Cu (111): Laserinduzierte und thermisch induzierte Prozesse*. PhD thesis, 2005.
- [7] M. Mehlhorn and K. Morgenstern, “Height analysis of amorphous and crystalline ice structures on Cu(111) in scanning tunneling microscopy,” *New Journal of Physics*, vol. 11, p. 093015, Sept. 2009.
- [8] J. Chen, “Introduction to scanning tunneling microscopy,” *Microscopy Research and Technique*, vol. 28, pp. 76–76, May 1993.
- [9] W. Hebenstreit, “Atomic resolution by STM on ultra-thin films of alkali halides: experiment and local density calculations,” *Surface Science*, vol. 424, pp. L321–L328, Apr. 1999.
- [10] C. Schwennicke, J. Schimmelpfennig, and H. Pfnür, “Morphology of thin NaCl films grown epitaxially on Ge(100),” *Surface Science*, 1993.
- [11] J. Kramer, C. Tegenkamp, and H. Pfnür, “The growth of NaCl on flat and stepped silver surfaces,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, p. 6473, 2003.

- [12] S. Fölsch, *Elektronenspektroskopische Untersuchungen zur H₂O-Adsorption auf der NaCl(100) Oberfläche*. PhD thesis, 1991.
- [13] J. Park, J.-H. Cho, and K. Kim, “Atomic structure and energetics of adsorbed water on the NaCl(001) surface,” *Physical Review B*, vol. 69, pp. 1–4, June 2004.
- [14] O. Engkvist and A. J. Stone, “Adsorption of water on the NaCl(001) surface. III. Monte Carlo simulations at ambient temperatures,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 15, p. 6827, 2000.
- [15] Y. Yang, S. Meng, and E. Wang, “Water adsorption on a NaCl (001) surface: A density functional theory study,” *Physical Review B*, vol. 74, pp. 1–10, Dec. 2006.
- [16] a. Allouche, “Water adsorption on NaCl(100): a quantum ab-initio cluster calculation,” *Surface Science*, vol. 406, pp. 279–293, May 1998.
- [17] B. Li, A. Michaelides, and M. Scheffler, “How strong is the bond between water and salt?,” *Surface Science*, vol. 602, pp. L135–L138, Dec. 2008.
- [18] P. Cabrera-Sanfeliix, A. Arnau, G. R. Darling, and D. Sanchez-Portal, “Water adsorption and diffusion on NaCl(100).,” *The journal of physical chemistry. B*, vol. 110, pp. 24559–64, Dec. 2006.
- [19] Y. Yang, “Water on NaCl Surface: Adsorption, Diffusion, Dissolution, and Nucleation,” *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2008.
- [20] A. Scott and L. Radom, “Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 41, pp. 16502–16513, 1996.

C. Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht sind und die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen hat.

Hannover 26. September 2011

Björn Gerß