

Lokale Untersuchung  
nicht-adiabatischer Prozesse auf  
fcc(111)-Edelmetalloberflächen

Von der Fakultät für Mathematik und Physik  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Heiko Gawronski

geboren am 18. Dezember 1975 in Berlin

2008

Referentin: Prof. Dr. K. Morgenstern

Koreferent: Prof. Dr. W. Pfeiffer

Tag der Promotion: 23. Januar 2008



---

# Abstract

In the beginning of this thesis a quantum chemical concept, the mapping of the electrostatic potential onto an iso-electron density (ESP), is used for the interpretation of images taken with a scanning tunneling microscope. It is shown that the electrostatic potential of a molecule can be used for the description of the change of the dielectric constant of the tunneling junction due to the adsorption of a molecule. The validity of this concept is demonstrated on substituted benzene molecules in different conformations as well as on two azobenzene derivatives adsorbed on Au(111).

A conformational change, e.g. the reorientation of small water clusters, can be initiated by electron-induced manipulation. If this procedure is applied by injection of electrons into the metal substrate a long-ranged excitation of the deuterium bond reordering is observed. The excitation probability oscillates with the distance by multiples of the Fermi wavelength  $\lambda_F$  of the surface state electrons. Thus, it is suggested that these mediate the excitation energy.

Furthermore, inelastically tunneling electrons can be used to detect vibrations of meta-dichlorobenzene molecules. It is shown that the observed amplitude in these spectra is proportional to the excitation probability. In addition the localization of different vibrational modes with submolecular resolution is demonstrated by taking spectra at a certain direction of the molecule. The visualization of these modes can be achieved by  $d^2I/dV^2$ -mapping at energies corresponding to vibrational energies. By using a very stable setup the hitherto unachieved mapping of surface phonons is measured in  $d^2I/dV^2$ -maps. These show a novel type of atomic resolution, which is explained in terms of excitation probability.

Instead of using tunneling electrons also hot electrons, excited by fs-laser pulses, can be used to induce non-adiabatic surface reactions. The combination of a scanning tunneling microscope with a femtosecond laser allows following those reactions in real space. First, this is demonstrated for dichlorobenzene molecules on Au(111). There laser irradiation induces rotation and isomerization of single molecules as well as cluster reordering. Furthermore, the laser induced CO<sub>2</sub> synthesis is, for the first time, shown with molecular resolution.

*0. Abstract*

---

**keywords:** stm, femtochemistry, electroninduced processes

# Kurzfassung

Zunächst wird in dieser Arbeit gezeigt, dass das quantenchemische Konzept der ESP-Karten verwendet werden kann, um das Erscheinungsbild von Molekülen in Rastertunnelmikroskop-Bildern zu identifizieren. Es wird dargestellt, inwiefern das elektrostatische Potenzial eines freien Moleküls die Änderung der Dielektrizitätskonstante der Tunnelregion nach der Adsorption eines Moleküls beschreibt. Getestet wird die Gültigkeit dieses Konzeptes an substituierten Benzolmolekülen unterschiedlicher Konformation, sowie an Azobenzolderivaten auf Au(111).

Eine Konformationsänderung, beispielsweise kleiner Wassercluster, kann durch elektroneninduzierter Manipulation erreicht werden. Erfolgt die Anregung hierbei durch Elektroneninjektion in das Metallsubstrat wird eine langreichweitige Anregung der Umordnung von Deuteriumbrückenbindungen beobachtet. Diese oszilliert mit der halben Fermiwellenlänge  $\lambda_F$  der Oberflächenelektronen. Es liegt nahe, dass die Anregung durch Elektronen im Oberflächenzustand vermittelt wird.

Inelastisch tunnelnde Elektronen können ferner für die Detektion molekularer Schwingungsmoden verwendet werden. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass die, in den Spektren von meta-Dichlorbenzol auf Au(111), beobachteten Amplituden ein Maß für die Effizienz der Anregung sind. Ferner wird demonstrieren, dass Schwingungszentren mit submolekularer Auflösung lokalisiert und durch die Aufnahme von Schwingungskarten bei drei den Schwingungsenergien entsprechenden Energien abgebildet werden können. Durch die Verwendung eines sehr stabilen Rastertunnelmikroskops ist es zudem möglich Oberflächenphononen zu kartieren. In diesen Karten ist ein neuer Typ von atomarer Auflösung sichtbar, deren Ursache die lokale Variation der Anregungswahrscheinlichkeit ist.

Neben Tunnelelektronen können auch, durch fs-Laserpulse erzeugte, 'heiße' Elektronen verwendet werden, um Oberflächenprozesse und -reaktionen zu induzieren. Unter Verwendung eines kombinierten Systems aus Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop und Femtosekundenlaser ist es erstmals möglich, diese Prozesse im Realraum zu untersuchen. Demonstriert wird dies zunächst für die laserinduzierte Rotation und Isomerisierung von Dichlorbenzol-Molekülen auf Au(111). Anschließend wird die laserinduzierte CO<sub>2</sub>-Synthese erstmals im Realraum auf molekularer Skala untersucht.

*0. Kurzfassung*

---

**Schlagerworte:** RTM, Femtochemie, elektroneninduzierte Prozesse

---



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>v</b>
<b>1 Grundlagen</b>	<b>1</b>
1.1 Die Rastertunnelmikroskopie . . . . .	1
1.2 Theoretische Beschreibung des Tunneleffekts . . . . .	2
1.3 Spektroskopie mit dem Rastertunnelmikroskop . . . . .	7
1.4 Elektroneninduzierte Manipulation mit dem Rastertunnelmikroskop .	9
1.5 Oberflächen-Femtochemie . . . . .	11
1.5.1 Optischen Anregung des Metallsubstrats . . . . .	11
1.5.2 Beschreibung der Adsorbat-Ankopplung . . . . .	13
1.5.3 Messprinzip . . . . .	15
<b>2 Experimentelles</b>	<b>17</b>
2.1 Die UHV-Kammer . . . . .	17
2.2 Der Messkopf . . . . .	19
2.3 Der optische Aufbau . . . . .	21
2.4 Die Lasereinkopplung . . . . .	23
<b>3 Die verwendeten Oberflächen und deren Präparation</b>	<b>25</b>
3.1 Die verwendeten Metallproben . . . . .	25
3.1.1 Ag(111) . . . . .	26
3.1.2 Au(111) . . . . .	27
3.1.3 Cu(111) . . . . .	28
3.2 Probenpräparation . . . . .	28
<b>4 Interpretation von RTM-Bildern</b>	<b>31</b>
4.1 Erstellen von ESP-Karten . . . . .	32
4.2 Verwendung von ESP-Karten zur Interpretation von RTM-Bildern .	33
<b>5 Substratvermittelte Anregung von Oberflächenreaktionen</b>	<b>39</b>

<b>6</b>	<b>Schwingungsanregung und -spektroskopie</b>	<b>45</b>
6.1	Schwingungsspektroskopie an molekularen Adsorbaten . . . . .	46
6.2	Schwingungsanregung mit submolekularer Auflösung . . . . .	49
6.3	Kartierung molekularer Schwingungen mit submolekularer Auflösung	51
6.4	Anregung von Oberflächenphononen mit atomarer Auflösung . . . . .	54
<b>7</b>	<b>Oberflächen-Femtochemie</b>	<b>63</b>
7.1	Laserinduzierte Oberflächenprozesse von para-Chlornitrobenzol auf Au(111) . . . . .	64
7.2	Laserinduzierte CO <sub>2</sub> -Synthese auf Cu(111) . . . . .	68
7.2.1	Koadsorption von molekularem Sauerstoff und Kohlenmonoxid	69
7.2.2	Nicht-adiabatische Einzelmolekülsynthese . . . . .	69
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>75</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>79</b>





# Einleitung

Ein zentrales Ziel der Oberflächenphysik ist das Verständnis atomarer und molekularer Oberflächenprozesse. Dies ermöglicht es, physikalische Phänomene wie Kristallwachstum oder Nanostrukturierung von Oberflächen zu verstehen. Anwendung finden diese Untersuchungen aber auch in für Chemiker relevanten Bereichen wie beispielsweise der Optimierung katalytischer Reaktionen. Erst das Verständnis elementarer Prozesse erlaubt es, Technologien zu entwickeln, die eine effizientere Herstellung von Halbleiterbauteilen erlauben oder die unaufhaltsame Miniaturisierung eben dieser weiter voran zutreiben.<sup>1,2</sup>

Ein wichtiges Instrument, das es ermöglicht, leitende sowie halbleitende Oberflächen mit atomarer Auflösung zu untersuchen, ist das Rastertunnelmikroskop.<sup>3-5</sup> Mit diesem ist es jedoch nicht nur möglich, Oberflächen im atomaren Maßstab abzubilden,<sup>5</sup> sondern auch ganz gezielt Atome und Moleküle auf der Oberfläche zu positionieren,<sup>6-9</sup> Moleküle zu rotieren<sup>10</sup> und elektroneninduzierte Oberflächenreaktionen wie Diffusion,<sup>11-13</sup> Dissoziation,<sup>14-16</sup> Umorientierung<sup>17</sup> sowie Desorption<sup>11</sup> einzelner Atome und Moleküle zu untersuchen. Auch die schrittweise Durchführung einer Einzelmolekülreaktion, der Einzelmolekülsynthese von Biphenyl, konnte mit dem Rastertunnelmikroskop beobachtet werden.<sup>18</sup>

Dass die gleichzeitige elektroneninduzierte Anregung von vielfachen Oberflächenprozessen auch mit durch ultrakurze Laserpulse erzeugte, energiereiche, 'heiße' Elektronen möglich ist, ist bekannt und wird in zahlreichen Publikationen beschrieben.<sup>19-21</sup> Meist wird hierbei jedoch die Umgebung der Reaktanden vernachlässigt, da dieser räumlich begrenzte Bereich mit üblichen laserbasierten Messverfahren nicht zugänglich ist. Es wird daher meist über einen Bereich von einigen  $\mu\text{m}$  gemittelt ohne zu berücksichtigen, ob es in der unmittelbaren Nähe der Reaktanden Defekte wie Fehlstellen oder Fremdadorbate gibt. Des Weiteren wird meist der Einfluss von Oberflächenstrukturen, wie beispielsweise Stufenkanten vernachlässigt. Eine bekannte Ausnahme ist hier ein Untersuchung zur Desorption von Sauerstoff an Pt(111)-Stufenkanten.<sup>22</sup> Hierbei wurde experimentell bedingt jedoch immer noch über viele Einzelprozesse und -moleküle gemittelt.

Das Ziel dieser Doktorarbeit ist die lokale Untersuchung elektroneninduzierter Pro-

zesse auf Metalloberflächen. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Systemen von meta-Dichlorbenzol auf Au(111), schwerem Wasser ( $D_2O$ ) auf Ag(111), sowie CO/ $O_2$  auf Cu(111) handelt es sich um Modellsysteme, die jedoch den gleichen grundlegenden Prozessen unterliegen.

Um die im Folgenden präsentierten Messungen beispielsweise zur Clusterumordnung besser verstehen zu können, wird jedoch zunächst auf ein im Rahmen dieser Arbeit erstmalig auf Tunnelbilder angewandtes Modell zur Interpretation von RTM-Bildern eingegangen. Dabei wird in Karten der Moleküle das elektrostatische Potenzial auf Isoflächen gleichen Kernpotenzials abgetragen (*'ESP-Karten'*). Diese erlauben es dem Experimentator, ohne langwierige theoretische ab-initio Rechnungen durchführen zu müssen, bereits zum Zeitpunkt der ersten Messungen an einem neuen System Aussagen über das Erscheinungsbild der untersuchten Moleküle zu treffen.

Anschließend wird am System ( $D_2O$ ) auf Ag(111) beispielhaft gezeigt, inwiefern sich elektroneninduzierte Oberflächenprozesse, sowie die hierfür notwendige Manipulation durch die aktive Nutzung des langreichweitigen Oberflächenzustands der fcc(111)-Edelmetalloberfläche auf die gleichzeitige, selektive Anregung mehrerer Adsorbate erweitern lässt (Kapitel 5).

Im nächsten Schritt werden diese inelastisch tunnelnden Elektronen, die zuvor zur Anregung von Oberflächenreaktionen dienten, dazu benutzt, Schwingungszustände von Einzelmolekülen zu detektieren<sup>23</sup> (Kapitel 6). Diese Art der Spektroskopie wurde bisher meist genutzt um Schwingungsmoden eines gesamten Moleküls ohne Beachtung der Molekülgeometrie zu bestimmen.<sup>24,25</sup> Die einzige Ausnahme bilden hier Messungen von W. Ho et al. zu dem System Phtalocyanin auf einem isolierenden, ultradünnen  $Al_2O_3$ -Film auf einer NiAl-Oberfläche.<sup>26</sup> In dieser Dissertation wird demonstriert, inwiefern eine *submolekulare* Auflösung bei der Einzelmolekülspektroskopie auch auf Metalloberflächen möglich ist. Dies erlaubt eine effiziente und gezielte Anregung von molekularen Schwingungsmoden. Dadurch ist es möglich, auch Oberflächenreaktionen, die durch Schwingungen des Moleküls initiiert werden, mit optimaler Effizienz anzuregen. Ferner werden in dieser Arbeit Schwingungskarten (*' $d^2I/dV^2$ -Karten'*) einzelner, adsorbierter Moleküle präsentiert. Hierbei werden bei festen Anregungsenergien die jeweils schwingungsangeregten Regionen innerhalb eines substituierten Benzolmoleküls auf Au(111) detektiert. Den Abschluss dieses Kapitels bilden Schwingungskarten der reinen Metalloberflächen. In diesen ist erstmals die durch die Position der Metallatome variierende Anregungswahrscheinlichkeit von Substratschwingungen in Form einer phononischen, atomaren Auflösung zu erkennen. Die gezeigten  $d^2I/dV^2$ -Karten sind die ersten Messungen zur Anregung von Oberflächenschwingungen eines Metallsubstrats mit atomarer Auflösung.

Abschließend wird in dieser Dissertation gezeigt, dass ein System, welches die hohe lokale Auflösung eines Rastertunnelmikroskops mit der Anregung von *'heißen'* Substratelektronen durch einen Femtosekundenlaser kombiniert,<sup>27</sup> geeignet ist auch bisher unzugängliche Oberflächenprozesse wie Clusterumordnung, Rotation von Einzelmolekülen und Isomerisierung nachzuweisen. Als weiterführendes Experiment der diesen Messungen zu grundlegenden laserinduzierten Oberflächenprozesse wird erstmals die ortsaufgelöste Femtosekundenlaser induzierte Einzelmolekülsynthese von Kohlendioxid untersucht (Kapitel 7).

Abgerundet wird die Dissertation durch eine Zusammenfassung, sowie durch einen Ausblick, welcher die Möglichkeiten aufzeigt, die sowohl durch die Messung von Schwingungskarten als auch durch die gezeigte Kombination von Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop und Femtosekundenlasers ermöglicht werden.



# 1 Grundlagen

Um eine Grundlage für das Verständnis der, im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zu schaffen, wird in diesem Kapitel auf die der Rastertunnelmikroskopie zugrunde liegende theoretische Beschreibung eingegangen. Begonnen wird mit einer phänomenologischen Betrachtung des Tunnelprozesses sowie der zugehörigen theoretischen Beschreibungen des Tunnelvorgangs. In diesem Zusammenhang erfolgt ebenfalls die theoretische Beschreibung der Tunnelspektroskopie an reinen und adsorbatbedeckten Oberflächen. Anschließend wird auf die laterale Manipulation von Molekülen auf Oberflächen, sowie auf inelastische Tunnelprozesse und die dadurch verursachten elektroneninduzierten Schwingungsanregungen eingegangen.

Am Ende des Kapitels wird auf elektroneninduzierte Oberflächenprozesse, die durch Femtosekunden- (fs-) Laserpulse angeregt werden, eingegangen (Oberflächen-Femtochemie). Dazu wird, um die Substratanregung durch ultrakurze Laserpulse zu beschreiben, zum einen das Zwei-Temperaturmodell (2TM) behandelt. Zum anderen werden Modelle vorgestellt, anhand derer sich die Adsorbatankopplung verstehen lässt.

## 1.1 Die Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop (RTM) hat sich seit seiner ersten experimentellen Umsetzung durch G. Binnig und H. Rohrer 1981<sup>3-5</sup> zu einem der wichtigsten Instrumente in der experimentellen Oberflächenphysik entwickelt. Sein Messprinzip basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt:<sup>28,29</sup>

Führt man eine metallische Spitze und metallische Probe bis auf wenige Atomabstände zusammen, fließt trotz einer Potenzialbarriere, deren Energie größer als die der Elektronen ist, ein im klassischen Bild verbotener Tunnelstrom. Dieser beträgt bei einem Abstand von 1 nm und einer angelegten Spannung von 1 V etwa 1 nA. Eine Abstandsänderung von 0,1 nm führt dann zu einem um eine Größenordnung erhöhten Tunnelstrom.

In dem am häufigsten verwendeten Messmodus, dem Modus des konstanten Stroms,

wird der Tunnelstrom durch Variation des Abstandes  $z$  zwischen RTM-Spitze und Probe durch einen Rückkoppelkreis konstant gehalten. Durch Rastern der Spitze in  $x$ - und  $y$ -Richtung und gleichzeitigem Messen der Spitzenhöhe  $z(x, y)$  wird ein Abbild der Oberfläche erzeugt. Dieses ist jedoch nicht eine reine Darstellung der Topografie der Probenoberfläche, da das  $z$ -Signal zusätzlich Beiträge der lokalen, elektronischen Zustandsdichte (LDOS - engl.: local density of states) der Oberfläche enthält. Ferner wird die Abbildung durch Wechselwirkungen zwischen RTM-Spitze und Probe beeinflusst.

Um im Experiment eine Höhenregulierung im zehntel Nanometerbereich realisieren zu können, verwendet man Piezokeramiken.<sup>30</sup> Diese verformen sich beim Anlegen einer Spannung bei einer Arbeitstemperatur von 5 K um etwa 1 nm/V. Somit ist der limitierende Faktor für die Auflösung eines Rastertunnelmikroskops nicht die Genauigkeit der verwendeten Stellelemente, sondern die Stabilität des Messsystems gegenüber mechanischen und elektronischen Einflüssen. Details zum hier verwendeten kombinierten Messsystems, bestehend aus einem Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop (TT-RTM) und einem fs-Laser-System, das es erlaubt bei Tunnelströmen im Bereich von einigen hundert fA stabil messen zu können, werden in Kapitel 2 erläutert.

### 1.2 Theoretische Beschreibung des Tunnelleffekts

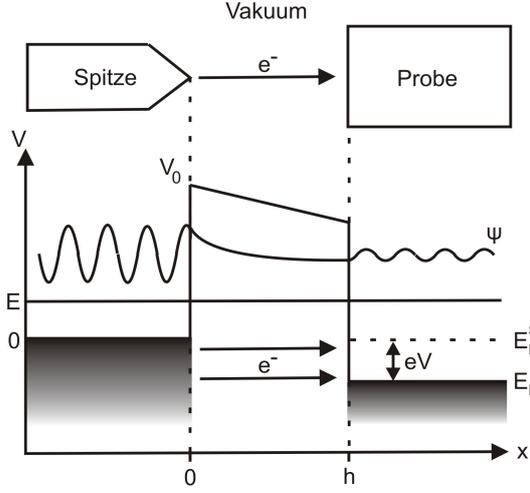
Die einfachste Möglichkeit, eine Beschreibung für die Tunnelwahrscheinlichkeit eines einzelnen Elektrons zu erhalten, besteht im eindimensionalen, stationären Fall innerhalb der Potenzialbarriere.<sup>28,29</sup> Dabei ist es durch stetig differenzierbares Anschließen der Wellenfunktionen auf beiden Seiten der Barriere ('*wave matching*', Abb. 1.1) möglich, den Transmissionskoeffizienten, der den Abfall der Wellenfunktion beschreibt, zu:

$$T = \frac{1}{1 + \frac{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh(\kappa h)}{4k^2 \kappa^2}} \text{ mit } \kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (1.1)$$

zu bestimmen. Es ist hierbei  $k$  der Wellenvektor des tunnelnden Elektrons,  $\kappa$  die minimale, reziproke Eindringtiefe der Wellenfunktion ins Vakuum,  $(V_0 - E)$  die Höhe und  $s$  die Breite der Potenzialbarriere.

Für den Fall einer hohen Potenzialbarriere ( $E \gg V_0$ ) ergibt sich der Transmissionskoeffizient näherungsweise zu:

$$T = \frac{16k^2 \kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)} e^{-2\kappa s}. \quad (1.2)$$



**Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Wellenfunktion** auf beiden Seiten der Barriere, sowie im Tunnelübergang. Das Elektron wird hierbei als freies Teilchen betrachtet. Der Realteil seiner, in der Barriere exponentiell abfallenden, Wellenfunktion ist schematisch angedeutet. Durch die angelegte Tunnelspannung wird das Fermi-Niveau der Probe gegenüber dem der Spitze verschoben.

Deutlich zu erkennen ist hierbei die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Höhe der Potenzialbarriere. Gleichung 1.2 gibt jedoch den dreidimensionalen Fall nicht korrekt wieder. 1961 stellte Bardeen eine dimensionsunabhängige Formel zur Berechnung der Tunnelwahrscheinlichkeit auf.<sup>31</sup> Er bestimmte dazu die Übergangswahrscheinlichkeit der Elektronen rechts und links der Barriere und beschrieb den Übergang durch eine Störung des Potentials, die durch die Annäherung der Spitze verursacht wird.

Daraus ergibt sich das Übergangsmatrixelement  $M_{\mu\nu}$  zu:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_S (\Psi_\mu^* \vec{\nabla} \Phi_\nu - \Phi_\nu \vec{\nabla} \Psi_\mu^*) \vec{n} dS, \quad (1.3)$$

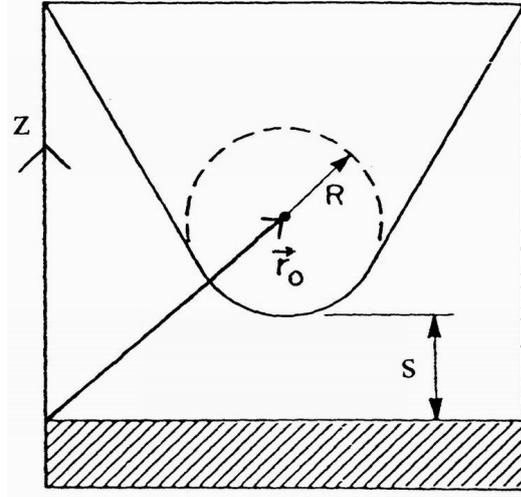
mit  $\Psi_\mu$  und  $\Phi_\nu$  den Wellenfunktionen rechts und links der Potenzialbarriere und  $\vec{n}$  dem Normalenvektor auf der Fläche zwischen Spitze und Probe in Richtung des Tunnelüberganges. Dieser Ausdruck berücksichtigt jedoch nicht die spezielle Geometrie der Elektroden.

Tersoff und Hamann erweiterten den störungstheoretischen Ansatz Bardeens um die spezielle Geometrie der Elektroden zu berücksichtigen.<sup>32,33</sup> Unter der Annahme kleiner Temperaturen und Tunnelspannungen (klein bezüglich den Austrittsarbeiten von Spitze und Probe) erhielten sie für den Tunnelstrom  $I$  in erster Ordnung:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V_t \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F), \quad (1.4)$$

wobei  $M_{\mu\nu}$  das Übergangsmatrixelement,  $E_\mu$  und  $E_\nu$  die Energien der Zustände  $\mu$  und  $\nu$ , sowie  $f(E_\mu)$  die Fermifunktion bezeichnen.

**Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Spitzegeometrie.** Es sind  $r_0$  der Mittelpunkt der Spitze mit dem Krümmungsradius  $R$  und dem Abstand  $s$  zur Probenoberfläche.



Zur Bestimmung von  $M_{\mu\nu}$  wird die Oberflächenwellenfunktion im potenzialfreien Raum zerlegt:

$$\Phi_\nu = \Omega_s^{-\frac{1}{2}} \sum_G a_G \exp \left[ - \left( \kappa^2 + |\vec{k}_\parallel + \vec{G}|^2 \right)^{\frac{1}{2}} r_\perp \right] \exp \left[ i \left( \vec{k}_\parallel + \vec{G} \right) \vec{r}_\parallel \right], \quad (1.5)$$

mit  $\kappa = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}$  der reziproken Zerfallslänge aufgrund der Austrittsarbeit  $\Phi$ ,  $\Omega_s$  dem Probenvolumen,  $\vec{k}_\parallel$  einem Oberflächenwellenvektor und  $\vec{G}$  dem reziproken Gittervektor der Oberfläche.

Unter der Annahme, dass die der Probe zugewandte Seite der Spitze (Abb. 1.2) kugelsymmetrisch ist, ergibt sich für die Spitze folgende  $s$ -wellenartige Funktion:

$$\Psi_\mu = \Omega_t^{-\frac{1}{2}} c t \frac{\kappa R \cdot \exp \kappa R}{\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|} \exp(-\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|), \quad (1.6)$$

mit  $\Omega_t$  dem Spitzenvolumen und  $c$  einem Normierungsfaktor, der näherungsweise 1 ist. Mit dieser Wellenfunktionen ergibt sich das Übergangsmatrixelement zu:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{2\pi\hbar^2}{m} \Omega_t^{-\frac{1}{2}} R e^{\kappa R} |\Phi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F). \quad (1.7)$$

In Gleichung 1.4 eingesetzt ergibt dies für den Tunnelstrom:

$$I = \frac{32\pi^3 e^2 V_t \Phi^2 R^2 e^{2\kappa R}}{\hbar \kappa^4} D_t(E_F) \sum_\nu |\Phi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F), \quad (1.8)$$

wobei  $D_t(E_F)$  für die Zustandsdichte der Spitze pro Volumen steht. Betrachtet man die Summe in Gleichung 1.8 als lokale Zustandsdichte der Probe am Ort der Spitze, erhält man:

$$\rho(\vec{r}_0, E_F) = \sum_{\nu} |\Phi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F). \quad (1.9)$$

Mit dem RTM misst man im Konstantstrommodus demnach in erster Näherung die Kontur konstanter lokaler Zustandsdichte (LDOS) der Probenoberfläche.

Zur exakten Interpretation der RTM-Bilder muss man zusätzlich Van-der-Waals-Kräfte zwischen Spitze und Probe berücksichtigen.

Eine der aktuellen Theorien zur Beschreibung von Tunnelprozessen durch beispielsweise Moleküle basiert daher nicht mehr auf störungstheoretischen Ansätzen, sondern nutzt den Hamiltonoperator des Gesamtsystems aus. Dieses bricht dabei die Symmetrie aus Spitze, Probe und Molekül, so dass das ankommende Elektron elastisch gestreut wird. Dieser Ansatz ist unter dem Namen *Elastic Scattering Quantum Chemistry (ESQC)* bekannt.<sup>34,35</sup>

Das Vorgehen zur Berechnung von RTM-Bildern sieht hierbei wie folgt aus: Es wird eine Matrixdarstellung des Hamiltonoperators aufgestellt, die eine komplette chemische Beschreibung von Spitze, Adsorbat und Probe beinhaltet. Die Wellenfunktionen können dabei mit Hilfe von Hartree-Fock oder Dichte-Funktional-Theorie (DFT) konstruiert werden. Häufig basiert der Ansatz auch auf den *Greenschen Nichtgleichgewichtsfunktionen* von Keldysh et al.<sup>36</sup>

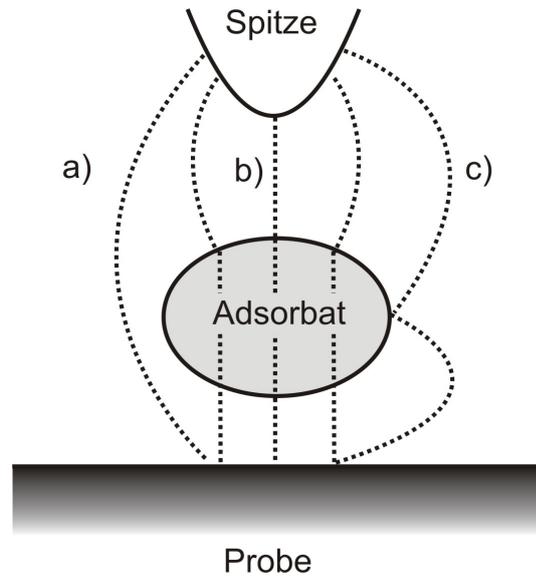
In der Näherung von Todorov<sup>37</sup> und Pendry<sup>38</sup> ergibt sich mit den komplexen Greenschen Funktionen folgender Ausdruck für die Tunnelstromdichte:

$$j = \frac{2\pi e}{\hbar} \int [f(E) - f(E + eV)] \cdot \text{Tr}[\rho_{\sigma\sigma'}^0(E) M_{\sigma\tau}(E) \rho_{\tau\tau'}^0(E) M_{\tau'\sigma'}^{\dagger}(E)] dE, \quad (1.10)$$

hierbei bezeichnet  $\rho^0$  die Zustandsdichtematrix des Systems ohne Adsorbat,  $\sigma$  die Zustände auf der Seite des Substrates und  $\tau$  die auf der Seite der Spitze. Zentrales Element dieser Gleichung ist die Übergangsmatrix  $M$ . Diese lässt sich, wenn man eine lokalisierte Basis, z.B. eine Tight-Binding-Basis, annimmt, in folgende Terme aufspalten:<sup>39,40</sup>

$$M_{\sigma\tau} = H_{\sigma\tau} + H_{\sigma\mu} G_{\mu\sigma'}^+ H_{\sigma'\tau} + H_{\sigma\mu} G_{\mu\nu}^+ H_{\nu\tau}, \quad (1.11)$$

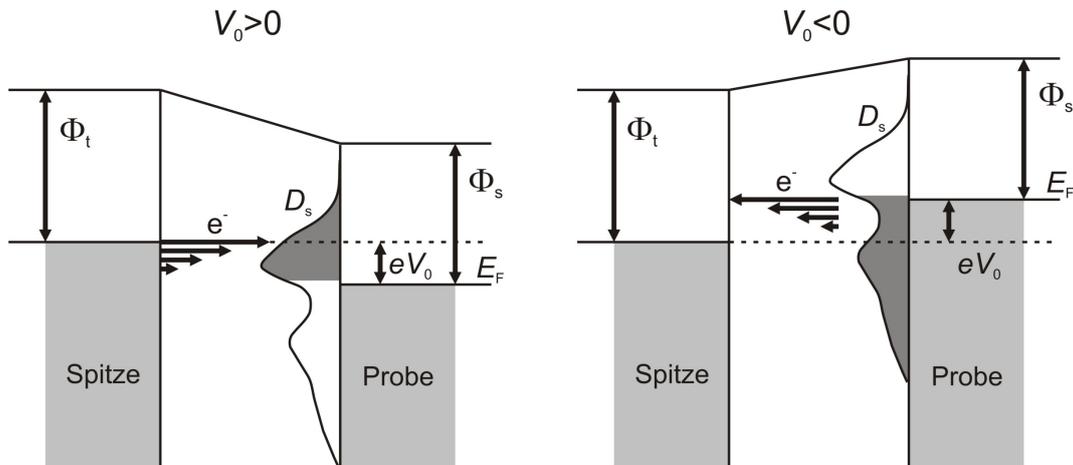
**Abbildung 1.3: Schematische Darstellung des Tunnelvorganges bei der Abbildung von Molekülen.** (a) Direkter Tunnelkanal durch das Vakuum. (b) Indirekter Tunnelkanal durch das Molekül mit verschiedenen Teilkanälen im Molekül. (c) Tunnelkanal durch das Vakuum mit Streuung am Adsorbat.



mit  $G^+$  der Greenschen Funktion für das System mit Adsorbat und  $H$  dem Hamiltonoperator. Die Zustände des Adsorbats sind mit  $\mu$  und  $\nu$  bezeichnet. Die Übergangsmatrix (Glg. 1.11) mit ihren drei Anteilen verdeutlicht das Konzept der unterschiedlichen Tunnelkanäle<sup>41</sup> (siehe Abb. 1.3).

Der erste Summand darin beschreibt das direkte Tunneln zwischen ungestörten Zuständen von Spitze und Substrat durch das Vakuum. Der Zweite stellt das Tunneln durch das Vakuum mit Streuung am Adsorbat dar. Der dritte Term beschreibt das Tunneln durch das Adsorbat. Zur Vereinfachung kann dieser Kanal, je nachdem, welche Molekülorbitale den Tunnelprozess beeinflussen, in weitere Anteile separiert werden.

Die komplexe Übergangsmatrix und damit jeder Summand hat neben der Amplitude auch eine Phase. Der Gesamtstrom ergibt sich aus der Überlagerung der einzelnen Tunnelkanäle, wobei Interferenzphänomene beachtet werden müssen. Zwei Kanäle gleicher Amplitude, aber entgegengesetzter Phase interferieren im RTM-Bild destruktiv und tragen folglich nicht zum Tunnelstrom bei.<sup>40</sup> Aufgrund der Interferenz ist es nicht möglich, allgemein gültige Regeln für die Abbildung von Molekülen im RTM aufzustellen. In jedem Fall müssen die verschiedenen Tunnelkanäle berechnet und zur Interferenz gebracht werden. Die einzelnen Kanäle hängen dabei u.a. von der chemischen Natur, dem Adsorptionsplatz, der Adsorptionsgeometrie und der Umgebung des Moleküls ab. Es konnte theoretisch gezeigt werden, dass beispielsweise Kohlenstoffmonoxid- (CO-)Monomere als Vertiefungen erscheinen, wohingegen sich bei CO-Dimeren und -Trimeren innerhalb der Cluster auch erhöhte Bereiche zu erkennen sind.<sup>42</sup>



**Abbildung 1.4: Energieschema der Tunnelspektroskopie.** Die Änderung des Tunnelstroms bei der Energie  $eV$  ist ein direktes Maß für die lokale Zustandsdichte  $D_S$ .

### 1.3 Spektroskopie mit dem Rastertunnelmikroskop

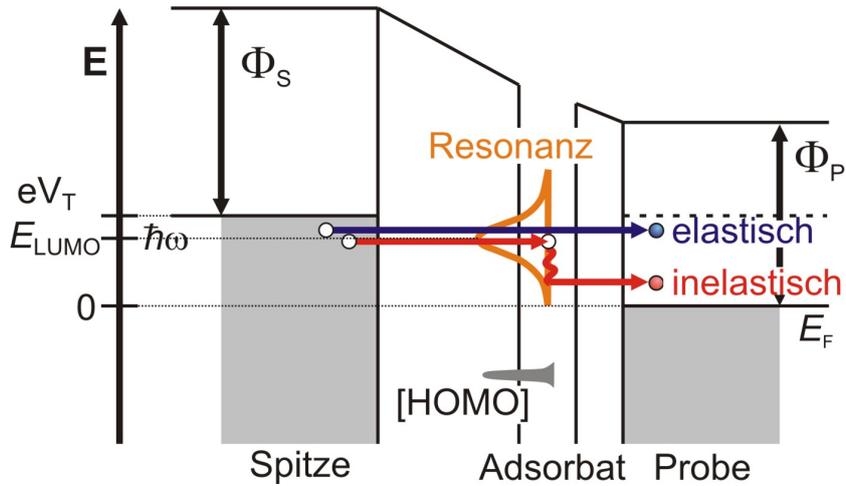
Mit Hilfe der Tunnelspektroskopie ist es möglich, elektronische Eigenschaften von reinen und adsorbatbedeckten Oberflächen lokal zu untersuchen. Dabei ist man nicht auf die Fermienergie des Systems beschränkt, sondern kann durch Variation der angelegten Tunnelspannung elektronische Beiträge und Beiträge durch Schwingungsanregung zum Tunnelstrom bei beliebigen Energien betrachten. Es wird dazu ein Wechselspannungssignal  $V_{mod} \cdot \cos(\omega t)$  zur Tunnelspannung  $V_T$  addiert, welches einen mit der Frequenz  $\omega$  modulierten Tunnelstrom verursacht. Die Amplitude dieser Modulation kann mit einem Lock-In-Verstärker in Abhängigkeit der Tunnelspannung gemessen werden. Sie ist für kleine Modulationsspannungen proportional zur Ableitung des Tunnelstroms nach der Tunnelspannung ( $dI/dV$ ) und erlaubt so Aussagen über die lokale elektronische Zustandsdichte.

Auf diese Weise lassen sich für positive Probenspannungen die unbesetzten Zustände und für negative Spannung die besetzten Zustände einer Probe, bzw. von Molekülen spektroskopieren (siehe Abb. 1.4).

Theoretisch beschreiben lässt sich der Tunnelstrom als Summe aller beteiligten Zustände in der Form:

$$I(eV) \propto \int_0^{eV} D_s(E - eV) D_p(E) dE \quad (1.12)$$

wobei  $D_s$  und  $D_p$  die Zustandsdichten von Spitze und Probe darstellen. Im eindimensionalen Modell<sup>24, 43</sup> ist die Ableitung des Tunnelstroms, die differentielle Leitfähigkeit



**Abbildung 1.5:** Energieschema des Tunnelns in unbesetzte Probenzustände mit zusätzlichem inelastischem Tunnelkanal durch ein Adsorbat.

$dI/dV$ , durch:

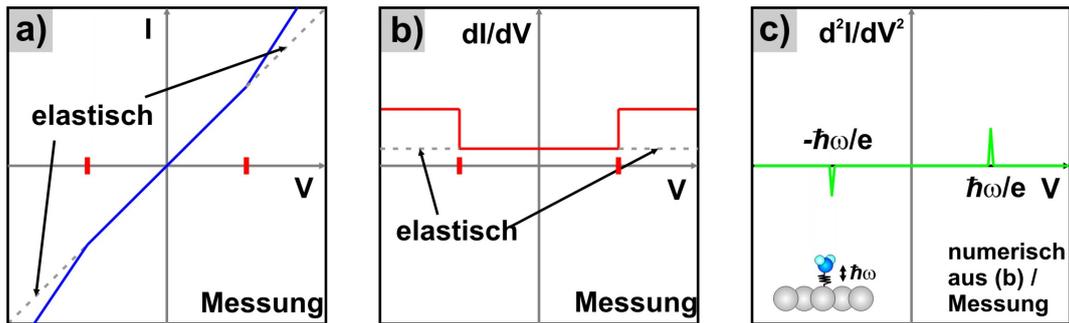
$$\frac{dI}{dV} \propto D_s(0) D_p(eV) + \int_0^{eV} D_p(E) \frac{dD_s(E - eV)}{dV} dE \quad (1.13)$$

gegeben. Unter der Annahmen einer strukturlosen Spitze ( $D_s = const.$ ) kann das  $dI/dV$ -Signal somit als Maß der Zustandsdichte der Probe  $D_p$  betrachtet werden.

Um die Proportionalität in Gleichung 1.13 zu verstehen, entwickelt man den Strom in Abhängigkeit der Tunnelspannung nach Taylor und setzt die modulierte Tunnelspannung  $V(t) = V_0 + V_{mod} \cdot \cos(\omega t)$  ein:

$$I(V_0 + V_{mod} \cdot \cos(\omega t)) = I_0 + \frac{dI(V_0)}{dV} \cdot V_{mod} \cdot \cos(\omega t) + \frac{d^2 I(V_0)}{2! dV^2} \cdot V_{mod}^2 \cdot \cos^2(\omega t) + \dots \quad (1.14)$$

Der erste Term entspricht hierbei der differentiellen Leitfähigkeit ( $dI/dV$ ). Der Term der zweiten Ableitung in Gleichung 1.14, der mit der Frequenz  $\omega^2$  oszilliert, wird in der inelastischen Tunnelspektroskopie (IETS - engl.: 'inelastic electron tunneling spectroscopy') verwendet, um Schwingungen von Molekülen und Oberflächena-tomen zu detektieren.<sup>44</sup> Hierbei wird ein Teil der Elektronenenergie zur Anregung von Schwingungsmoden von Substrat- oder Adsorbatatomen verwendet (Abb. 1.5).<sup>45–47</sup> Zusammen mit der lokalen Information aus dem RTM-Bild lassen sich, wie in Kapitel 6 dieser Arbeit gezeigt wird, Molekülschwingungen messen und zusätzlich auch mit submolekularer Auflösung innerhalb eines Moleküls lokalisieren.



**Abbildung 1.6: Schematische Darstellung von Spektroskopiekurven.**

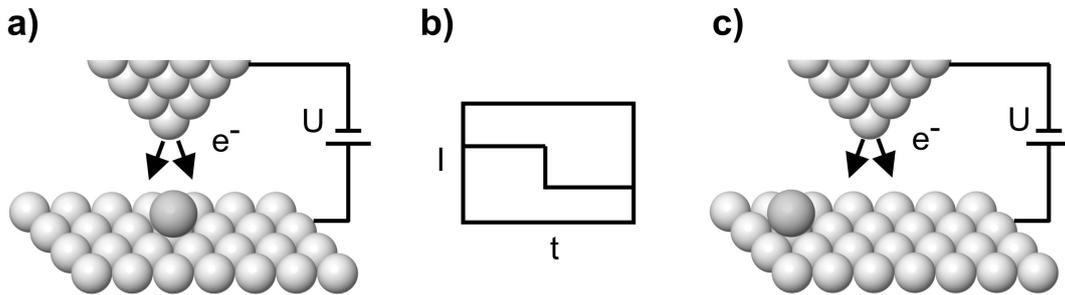
(a)  $I/V$ -Kurve mit Anstieg des Tunnelstroms bei  $E = \hbar\omega$ . (b) 1. Ableitung ( $dI/dV$ ) des, mittels Lock-In-Verstärker zu messenden,  $I/V$ -Signals und (c) die entsprechende 2. Ableitung ( $d^2I/dV^2$ ), die zum Nachweis molekularer Schwingungen genutzt wird (siehe Kapitel 6).

Abbildung 1.6 zeigt schematisch die zu erwartende  $I/V$ -Kurve, sowie deren erste und zweite Ableitung. Das Öffnen eines zusätzlichen Tunnelkanals bei Erreichen der Energie  $\hbar\omega$  einer Molekülschwingung führt zu einer leicht erhöhten Steigung in der  $I/V$ -Kurve (Abb. 1.6a). Durch Anregung der Schwingung können zusätzlich Elektronen inelastisch tunneln. Da dieser Anstieg des Tunnelstroms sehr klein ist, wird mittels Lock-In-Technik die Ableitung des Tunnelstroms, die differentielle Leitfähigkeit, gemessen (Abb. 1.6b). Eine Stufe im  $dI/dV$ -Spektrum zeigt dann die Anregung einer Schwingung, bzw. das direkte Tunneln in ein Molekülorbital, an. Die zweite Ableitung ( $d^2I/dV^2$ ) des Tunnelstroms nach der Spannung kann dann entweder numerisch berechnet oder direkt mit dem Lock-In-Verstärker gemessen werden. Die so erhaltenen IET-Spektren zeigen bei der Energie  $\hbar\omega$  der molekularen Schwingung deutliche Minima-/Maxima-Paare (Abb. 1.6c).

## 1.4 Elektroneninduzierte Manipulation mit dem Rastertunnelmikroskop

In dieser Arbeit werden Messungen zur elektroneninduzierten Manipulation von Molekülen auf Metalloberflächen vorgestellt (Kapitel 6). Diese Manipulationsmethode wird daher im Folgenden kurz erläutert.

Bei der elektroneninduzierten Manipulation werden Elektronen einer festen Energie verwendet, um molekulare Prozesse zu induzieren. Bei Energien bis zu einigen hundert Millielektronenvolt (meV) kommt es hierbei zu inelastischem Tunneln von Elektronen (vgl. Abschnitt 1.3, Seite 8). Auf diese Weise können sowohl interne als



**Abbildung 1.7: Anwendungsschema der elektroneninduzierten Manipulation.**

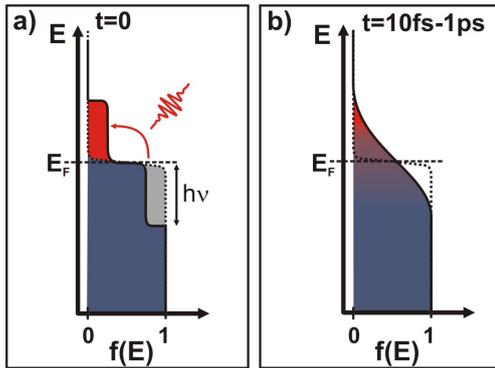
(a) Vorher-Bild; (b) Strom-Zeit-Kurve während der Manipulation. Ein Sprung in der Strom-Zeit-Kurve dient als Indikator für einen erfolgreiche Manipulation. (c) Nachher-Bild.

auch externe molekulare Schwingungsmoden angeregt werden. Diese resultieren dann oftmals in der Diffusion,<sup>11–13,48</sup> der Dissoziation,<sup>14,15</sup> der Desorption<sup>11</sup> oder in der Umorientierung<sup>17</sup> der Adsorbate. Die elektroneninduzierte Manipulation ist nicht gerichtet, d.h. es ist nicht möglich einen bestimmten Reaktionpfad vorzugeben.

Die experimentelle Umsetzung der elektroneninduzierten Manipulation geschieht in drei Schritten. Zuerst wird ein Vorher-Bild aufgenommen (Abb. 1.7a). Dann wird die RTM-Spitze über das Zielatom oder -molekül bewegt und bei deaktiviertem Rückkoppelkreis die Tunnelspannung für typischerweise einige hundert Millisekunden (ms) auf einen Wert von einigen hundert Millivolt (mV) erhöht. Bei einer erfolgreichen Manipulation zeigt der gleichzeitig aufgenommene Tunnelstrom, z.B. zum Zeitpunkt der Diffusion des Zielmoleküls, einen Einbruch (Abb. 1.7b). Das Ergebnis der somit erfolgten Manipulation wird anschließend durch Aufnahme eines Nachher-Bildes verifiziert (Abb. 1.7c).

Werden bei der elektroneninduzierten Manipulation Elektronenenergien oberhalb von einem eV verwendet kann es zudem zur Injektion von Elektronen in molekulare Orbitale kommen (engl.: *'electron attachment'*). Es ist dadurch ebenfalls möglich, die oben bereits erwähnten Prozesse auszulösen.<sup>16</sup>

Elektroneninduzierten Manipulation kann ferner genutzt werden, um chemische Reaktionen an Einzelmolekülen zu untersuchen.<sup>18</sup> Hierbei kann die für eine Reaktion benötigte Schwellenenergie direkt bestimmt werden. Des Weiteren kann die Reaktionsausbeute in Abhängigkeit der direkten Nachbarschaft eines Reaktanden untersucht werden. Über die Darstellung der Reaktionsausbeute gegen den Strom lassen sich zudem Informationen über die Ordnung des Anregungsprozesses gewinnen.<sup>49</sup>



**Abbildung 1.8: Thermalisierung der Elektronen nach der Anregung mit fs-Laserpulsen.** Elektronenverteilung (a) direkt nach der Anregung, (b) nach 10 fs - 1 ps (durchgezogene Linien) im Vergleich zur Elektronenverteilung vor der Anregung (gestrichelte Linien).

## 1.5 Oberflächen-Femtochemie

Elektroneninduzierte Oberflächenreaktionen können nicht nur durch Tunnelelektronen, sondern auch durch mit fs-Laserpulsen im Metallsubstrat angeregte 'heiße' Elektronen induziert werden.<sup>21</sup> Die dabei ablaufenden Anregungsprozesse sowie deren zeitlicher Verlauf werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

### 1.5.1 Optischen Anregung des Metallsubstrats

Beleuchtet man ein Metallsubstrat mit ultrakurzen Laserpulsen der Photonenenergie  $h\nu$ , so führt dies zur Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren. Ausgegangen von einer Fermi-Dirac-Verteilung der Elektronen resultiert dies in einer Nichtgleichgewichtsverteilung von 'heißen' Elektronen. Diese nicht-thermalisierte Elektronenverteilung zeigt eine charakteristische Stufenstruktur mit der Stufenhöhe  $h\nu$  (Abb. 1.8a).<sup>50</sup> Die nach der Anregung einsetzende Thermalisierung der 'heißen' Elektronen durch Elektron-Elektron-Stöße findet auf der fs- bis ps-Zeitskala statt. Anschließend lässt sich die Elektronenverteilung wieder als Fermiverteilung beschreiben (Abb. 1.8b). Bei der hohen Energiedichte innerhalb einer fs-Anregungszeit beträgt die elektronische Temperatur  $\geq 1000$  K. Die jeweiligen Thermalisierungszeiten sind substratabhängig und richten sich nach der Anzahl vorhandener Streupartner und Endzustände, sowie nach der absorbierten Fluenz und der elektronischen Struktur der Probe.<sup>51</sup> Der thermische Gleichgewichtszustand wird nach mehreren ps durch Elektron-Phonon-Streuung erreicht, d.h. die elektronische Temperatur entspricht dann wieder der Temperatur des Substrats.

Um die Wechselwirkung der Adsorbate mit dem Substrat zu beschreiben, verwendet man das Zwei-Temperatur-Modell (2TM).<sup>52</sup> Unter der bei hohen Fluenzen und ultrakurzen Laserpulsen gültigen Annahme sofortiger Thermalisierung der 'heißen' Elektronen können die Temperaturen von Elektronen und Phononen nach der Anre-

gung durch folgende gekoppelte Differentialgleichungen beschrieben werden:<sup>53,54</sup>

$$\begin{aligned}
 C_{el}(T_{el}) \frac{\partial}{\partial t} T_{el} &= \frac{\partial}{\partial z} \left( \kappa_{el} \frac{\partial}{\partial z} T_{el} \right) - \overset{\substack{\text{thermische} \\ \text{Diffusion}}}{H(T_{el}, T_{ph})} + \overset{\substack{\text{Elektron-Phonon-} \\ \text{Kopplung}}}{S(z, t)} + \overset{\substack{\text{optische} \\ \text{Anregung}}}{S(z, t)} \quad (1.15) \\
 C_{ph}(T_{ph}) \frac{\partial}{\partial t} T_{ph} &= \frac{\partial}{\partial z} \left( \kappa_{ph} \frac{\partial}{\partial z} T_{ph} \right) + H(T_{el}, T_{ph}).
 \end{aligned}$$

Dabei entsprechen  $C_x$  den spezifischen Wärmekapazitäten und  $k_x$  den Wärmeleitfähigkeiten der Subsysteme.  $S$  beschreibt die optische Anregung und beinhaltet Beiträge aus absorbiertem Fluenz, Pulsform, sowie Dämpfung der Intensität des Strahlungsfeldes im Metall.

Der Anteil des phononischen Systems zur Wärmeleitung kann bei den hier verwendeten, tiefen Temperaturen für die untersuchten Prozesse vernachlässigt werden. Auf Grund der kleinen Dimensionen der RTM-Bilder ( $\approx 200$  nm) bezüglich des  $\approx 20 \mu\text{m}$  großen Laserspots lassen sich die gekoppelten Wärmeleitungsgleichungen 1.15 auf die Dimension  $z$  senkrecht zur Probenoberfläche beschränken.

Der Elektron-Phonon-Kopplungstherm  $H(T_{el} - T_{ph})$  kann dann nach Kaganov et al.<sup>53</sup> und Groeneveld et al.<sup>55</sup> zu:

$$H(T_{el} - T_{ph}) = f(T_{el}) - f(T_{ph}) \quad (1.16)$$

bestimmt werden. Der temperaturabhängige Kopplungsparameter der Elektron-Phonon-Wechselwirkung wird hierbei nach:<sup>55</sup>

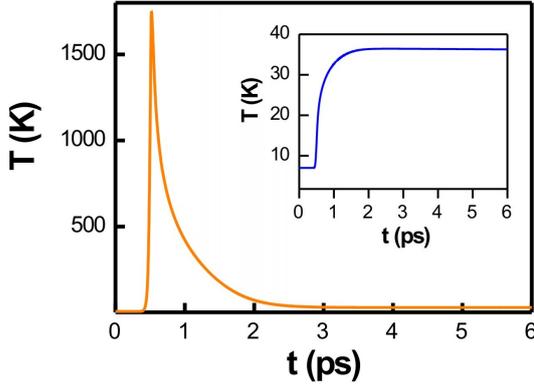
$$f(T) = 4G \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4}{(e^x - 1)} dx, \quad (1.17)$$

mit  $G$  der Elektron-Phonon-Kopplungskonstante ( $G_{Au} = 2,3 \times 10^{16} \text{ W}/(\text{m}^3\text{K})$ ,  $G_{Cu} = 2,9 \times 10^{16} \text{ W}/(\text{m}^3\text{K})$ )<sup>56</sup> und  $\theta_D$  der Debye-Temperatur ( $\theta_{Cu} = 343 \text{ K}$ ,  $\theta_{Au} = 165 \text{ K}$ ) berechnet.

Für die Wärmekapazität des Metallgitters wird ein im Gleichgewicht experimentell bestimmter Wert verwendet.<sup>57</sup> Von diesem wird die berechnete Wärmekapazität der Elektronen ( $C_{el}(T_{el}) = \gamma T_{el}$ ;  $\gamma_{Cu} = 98 \text{ J}/(\text{m}^3\text{K}^2)$ ;  $\gamma_{Au} = 71 \text{ J}/(\text{m}^3\text{K}^2)$ ) bei der verwendeten Temperatur subtrahiert.<sup>30</sup>

Zusätzlich ist bei tiefen Temperaturen die Annahme eines über die Elektron-Elektron-Streuung dominierenden Beitrags der Elektron-Phonon-Streuung zur Begrenzung der elektronischen Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_{el}$  auf Grund der kleinen Anzahl von angeregten Phononen nicht mehr zutreffend. Daher wird diese im Nichtgleichgewichtsfall ( $NGG$ ) über:

$$\kappa_{el} = \frac{1}{3} v_F^2 \gamma \frac{T_{el}}{A(T_{el}^2) + B(T_{ph}^2)} \quad (1.18)$$



**Abbildung 1.9: Berechnete elektronische und phononische (Einschub) Temperaturen** auf Grundlage des 2TM für einen 40 fs-Puls (FWHM) bei  $T = 500$  fs mit einer absorbierten Fluenz von  $6 \text{ J/m}^2 @ 400 \text{ nm}$ .

bestimmt. Der Parameter  $A$ , der die Streurrate zwischen Elektronen beschreibt, wurde zuvor bereits theoretisch und experimentell zu  $A_{Cu} = 1,2 \times 10^7 \text{ (K}^2\text{s)}^{-1}$ , bzw.  $A_{Au} = 1,8 \times 10^7 \text{ (K}^2\text{s)}^{-1}$  bestimmt.<sup>58</sup> Für die temperaturabhängige, elektronische Wärmeleitfähigkeit im Gleichgewichtsfall  $\kappa_{el,GG}$  ( $T_{el} = T_{ph}$ ) wurden Literaturwerte<sup>57</sup> verwendet. Durch Umstellen und Einsetzen von  $A$  und  $\kappa_{el,GG}$  in Gleichung 1.18 erhält man so für den Nichtgleichgewichtsfall:

$$\kappa_{el,NGG} = \frac{1}{3} v_F^2 \gamma \frac{T_{el}}{A(T_{el}^2 - T_{ph}^2) + \frac{1}{3} v_F^2 \gamma T_{ph} / \kappa_{el,GG}} \quad (1.19)$$

mit  $v_F$  der Fermi-Geschwindigkeiten ( $v_{F,Au} = 1,39 \times 10^6 \text{ m/s}$ , bzw.  $v_{F,Cu} = 1,57 \times 10^6 \text{ m/s}$ ).<sup>30</sup>

Löst man das Gleichungssystem 1.15 numerisch, so erhält man beispielsweise für Gold, bei einer absorbierte Fluenz von  $6 \text{ J/m}^2$ , die in Abbildung 1.9 dargestellten Transienten. Hierbei steigt die elektronische Temperatur nach der Laseranregung auf  $1745 \text{ K}$ . Die Phonontemperatur erreicht ihr Maximum von  $36 \text{ K}$  auf Grund der Elektron-Phonon-Kopplung erst nach rund einer Pikosekunde. Thermisch induzierte Oberflächenreaktionen lassen sich somit praktisch ausschließen, da diese erst oberhalb von  $36 \text{ K}$  aktiviert werden. Untermauert wird dies durch den Vergleich mit bereits durchgeführten fs-Laser-Experimenten, in denen nicht-adiabatische Effekte schon bei Stickstoff-Temperatur als dominierend herausgestellt wurden.

### 1.5.2 Beschreibung der Adsorbat-Ankopplung

Zur Beschreibung der Anregungsprozesse bei laserinduzierten Prozessen müssen zwei mögliche Anregungsmechanismen unterschieden werden. Zum einen muss die Möglichkeit einer thermisch aktivierten, adiabatischen Anregung betrachtet werden (Abb. 1.10a). Die Kernbewegungen des durch den Laserbeschuss geheizten Substrats führen hierbei durch Kopplung an die Adsorbatkerne zur Schwingungsanregung und somit zur

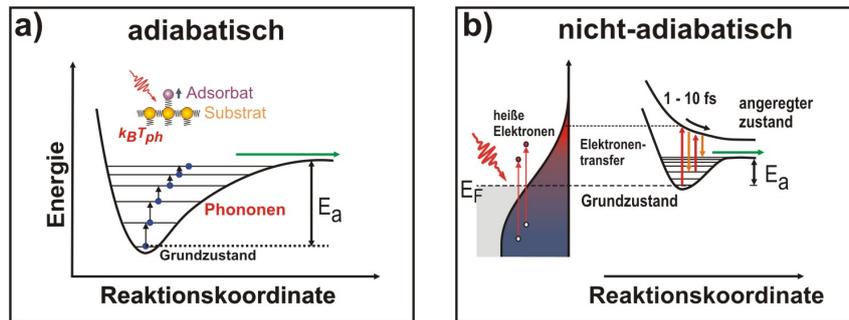
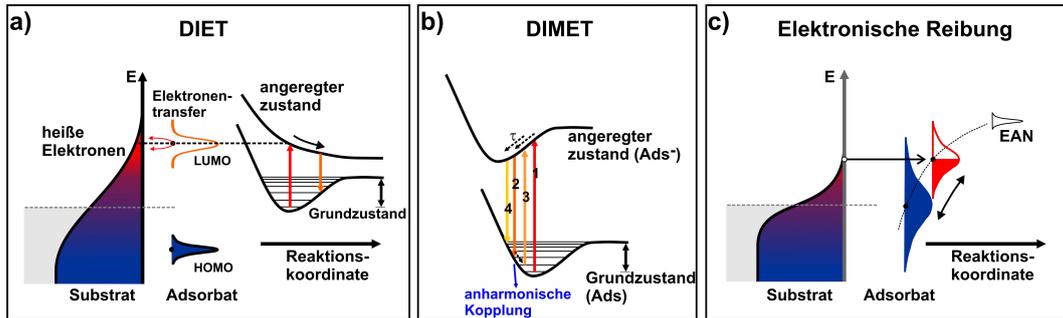


Abbildung 1.10: Schematische Darstellung (a) adiabatischer und (b) nicht-adiabatischer Adsorbatankopplung.

schrittweisen, thermischen Aktivierung von Oberflächenprozessen. Zum anderen können die durch den Laserbeschuss erzeugten 'heißen' Elektronen aber auch direkt mit den Adsorbatkernen wechselwirken (Abb. 1.10b). Der Anregungsmechanismus ist in diesem Fall elektroneninduziert, also nicht-adiabatisch.

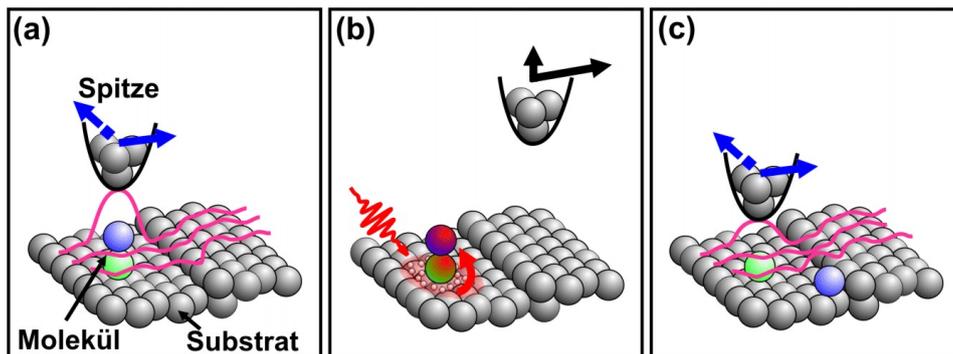
Beschreiben lässt sich die Adsorbat-Ankopplung für den nicht-adiabatischen Fall der Anregung mittels nicht-thermalisierter 'heißen' Elektronen durch den DIET-Prozess (engl.: 'DIET' - *desorption induced by electronic transitions*) (Abb. 1.11a). Dabei reicht die Energie der im Substrat erzeugten Elektronen aus, um das Elektronen-Affinitätsniveau (EAN) des Adsorbats direkt zu besetzen. Durch einen Franck-Condon-Übergang geht das Adsorbat dann in einen elektronisch angeregten, negativ geladenen Zustand ( $\text{Ads}^-$ ) über. Dieser kann, wie in Abbildung 1.11c dargestellt, bindenden Charakter haben und somit durch eine Kernbewegung des Adsorbats zur Minimierung der potenziellen Energie des Systems führen. Nach einem erneuten Franck-Condon-Übergang zurück in den Grundzustand hat das Adsorbat an Energie gewonnen und ist schwingungsangeregt. Dies kann zur Desorption des Adsorbats führen. Muss dieser Prozess mehrfach durchlaufen werden, um zu einer Anregung entlang der Reaktionskoordinate zu führen, so spricht man von DIMET (engl.: 'DIMET' - *'desorption induced by multiple electronic transition'*).<sup>59</sup> Für die mehrfache Anregung werden hohe Elektronendichten benötigt.

Ebenfalls beschrieben werden kann die Adsorbatankopplung aber auch durch das Modell der elektronische Reibung, wie es beispielsweise in der Dissertation von M. Mehlhorn<sup>60</sup> im Detail erläutert wird. Hierbei sind die EANs des Adsorbats durch Elektronen aus dem Substrats zumindest teilweise besetzt. Die laserinduzierte 'Um-besetzung' der Elektronen im Metall führt dabei zu einem Ladungstransfer zwischen Substrat und Adsorbat und damit zur Kernbewegung  $v_{ads}$  des Adsorbats. Durch diese Kernbewegung, die mit einer Schwingung des Adsorbats einhergeht, fließt nun ein widerstandsbehafteter Strom zwischen EAN und Substrat und wieder zurück.



**Abbildung 1.11: Mechanismen der Adsorbatankopplung.** (a) DIET wird durch nicht-thermalisierte Elektronen getrieben. (b) Thermalisierte Elektronen können durch Mehrfachanregungen zusätzlich zur Anregung von DIMET-Prozessen beitragen. DI(M)ET für ein EAN weit über dem Fermi-Niveau. Die Kernbewegung beruht auf dem elektronischen Übergang zwischen den EANs ( $\text{ads} \rightarrow \text{ads}^-$ ). (c) Elektronische Reibung führt zur Kernbewegung und damit zur Anregung der Schwingung  $\nu$  entlang der Reaktionskoordinate R.

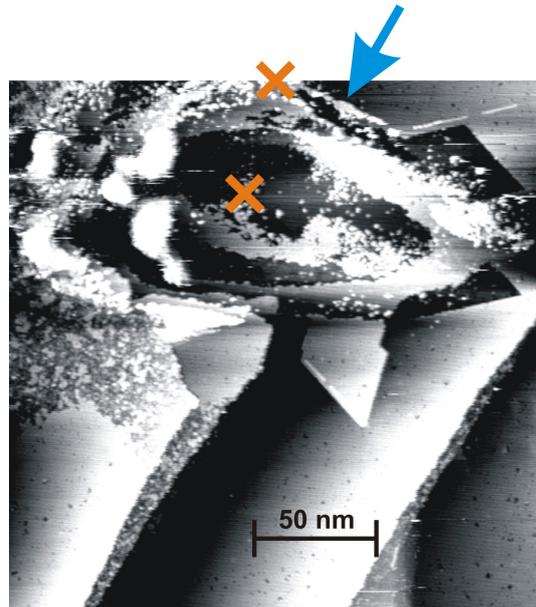
### 1.5.3 Messprinzip



**Abbildung 1.12: Messprinzip der laserinduzierten Anregung.** Abbildung der Oberfläche mit adsorbiertem Molekül vor der fs-Laseranregung (a). (b) Während des Beleuchtens der Probe ist die Spitze maximal zur Seite gefahren. (c) Erneute Aufnahme des in (a) abgebildeten Bereichs der Probe nach der Anregung.

Das Messprinzip besteht ähnlich, wie bei der durch Tunnelelektronen induzierten Manipulation, aus dem Vergleich von RTM-Bildern vor (Abb. 1.12a) und nach (Abb. 1.12c) der Anregung der Probe mit fs-Laserpulsen (Abb. 1.12b). Zum Ausschluss von Fernfeldeffekten wie Mehrfachreflexion oder Interferenz wird die RTM-Spitze während der Laseranregung durch maximales Auslenken der Piezos um 200 nm zurückgezogen und in  $x$ - und  $y$ -Richtung um etwa  $1 \mu\text{m}$  zur Seite gefahren (Abb. 1.12b). Ebenfalls vermieden wird so der Einfluß von Nahfeldeffekten wie Feldverstärkung, die auf  $\approx 10 \text{ nm}$  beschränkt ist. Durch das zusätzliche, manuelle Zurückziehen der Spitze in  $z$ -Richtung wird ein durch die thermische Ausdehnung der Spitze beim

**Abbildung 1.13: Thermische Ausdehnung der RTM-Spitze beim Beleuchten** ohne die Spitze dabei zurück zu ziehen. Die Spitzenposition (orangenes Kreuz) ist mittig am oberen Rand, das Zentrum des Lochs (gelbes Kreuz) ist im  $60^\circ$  Winkel verschoben. (Cu(111)-Probe, Laser-Parameter:  $400\text{ nm}$ ,  $4,4\text{ J/m}^2$ ,  $7,5 \times 10^8$  Pulse, Tunnel-Parameter:  $I_T = 3,3\text{ pA}$ ,  $V_T = -2\text{ mV}$ ,  $T = 5,6\text{ K}$ ).



Beleuchten verursachter Probenkontakt der Spitze unterbunden.

Der Effekt der Spitzenausdehnung beim Beleuchten mit Laserlicht kann gezielt zur Oberflächenmodifikation genutzt werden.<sup>61–64</sup> Da eine Spitzenausdehnung von etwa  $1\text{ nm}$  in einen um zwei Größenordnung erhöhten Tunnelstrom (siehe Abschnitt 1.1) resultiert ist es schwierig Laserexperimente bei gleichzeitiger Aufnahme eines RTM-Bildes durchzuführen.

Was geschieht, wenn die RTM-Spitze im vorhandenen Aufbau dennoch beleuchtet wird, ist in Abbildung 1.13 gezeigt. Hierbei führt das Beleuchten der Spitze zu einem Probenkontakt und somit zu einem deutlichen Abdruck der Spitze auf der Oberfläche. Betrachtet man die exakte Position des  $0,6\text{ nm}$  tiefen Abdrucks, lässt sich feststellen, dass das durch ein gelbes Kreuz gekennzeichnete Zentrum der Vertiefung nicht mit der Ruheposition der Spitze (orangenes Kreuz, zentriert am oberen Bildrand) übereinstimmt. Stattdessen ist zu erkennen, dass die Spitze in einem Winkel von  $\approx 60^\circ$  entlang der  $x$ -Richtung ausgelenkt wurde (vgl. Gerstner et al.<sup>61</sup> und Mehlhorn et al.<sup>27</sup>). Dieser Winkel entspricht exakt der dreidimensionalen Auslenkung der Spitze durch den in Pfeilrichtung (Abb. 1.13) einfallenden Laserstrahl.

## 2 Experimentelles

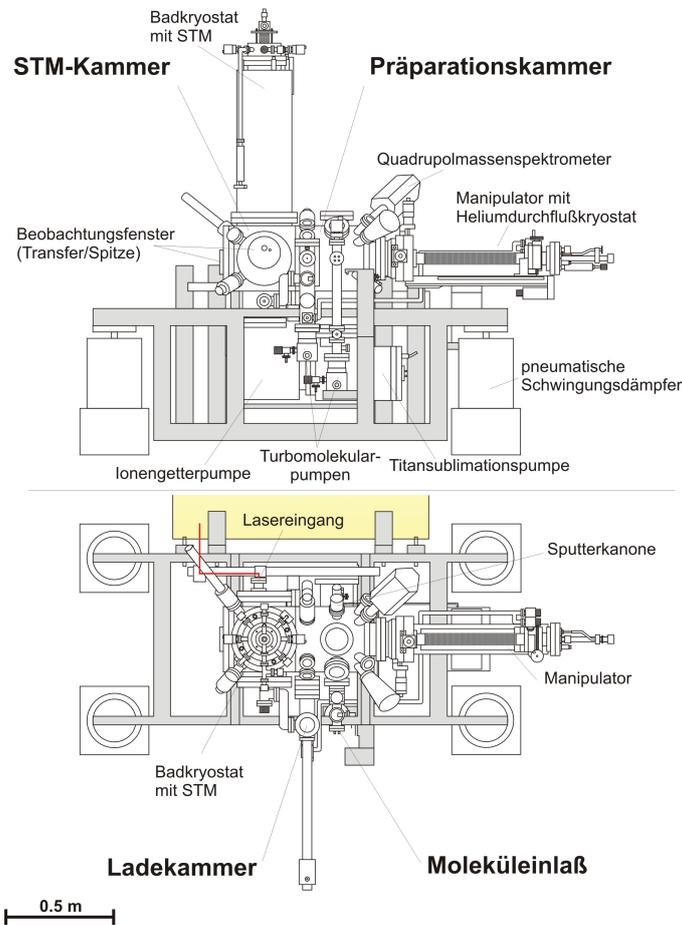
Zur lokalen Untersuchung elektroneninduzierter Prozesse auf Metalloberflächen, die sowohl durch Tunnelelektronen, als auch durch 'heiße' Elektronen induziert werden, wird eine Kombination aus TT-RTM und fs-Laser verwendet. Diese wurde im Rahmen der Doktorarbeit von M. Mehlhorn,<sup>60</sup> sowie während meiner Diplomarbeit<sup>65</sup> entwickelt. Erste erfolgreiche Experimente, u.a. zur laserinduzierten Anregung der Diffusion sowie Dimerbildung von Kohlenmonoxid auf Cu(111), wurden bereits daran durchgeführt.<sup>27,60</sup> Im folgenden Abschnitt wird ein kurzer Überblick über das verwendete, kombinierte Messsystem gegeben.

### 2.1 Die UHV-Kammer

Das verwendete Ultrahochvakuum-(UHV-)System besteht aus einer Hauptkammer und zwei Nebenkammern (Abb. 2.1). Die Nebenkammern dienen dem schnellen Probentransfer und der Vorbereitung der verwendeten, meist organischen, Moleküle. Die Hauptkammer ist durch ein eingeschweißtes Plattenventil in RTM-Kammer und Probenpräparationskammer unterteilt.

Die RTM-Kammer ist der Kammerteil, in dem die eigentlichen Messungen stattfinden. In ihr befinden sich optische Zugänge zur Beobachtung des Probentransfers und zur Justage des fs-Lasers auf die Probenoberfläche. Des Weiteren existiert ein Saphir-Fenster als Einkoppelfenster für den fs-Laser. Der Basisdruck der RTM-Kammer liegt unterhalb der Messbarkeitsgrenze der verwendeten Heißkathodenmessröhre ( $\leq 1 \cdot 10^{-10}$  mbar). Auf der RTM-Kammer befindet sich ein LHe-Badkryostat. Dessen Strahlungsschilde, innerhalb derer sich das RTM befindet, wirken zusätzlich als effektive Kryopumpen. Bei dem so erreichten Druck von  $\approx 10^{-14}$  mbar innerhalb der Kälteschilde sind saubere Messungen an einer einmal präparierten Probe über mehrere Wochen möglich.

Der zweite Teil der Hauptkammer ist die Präparationskammer. Diese wird über eine Ionenpumpe, beziehungsweise über eine der beiden Nebenkammern und deren Turbomolekularpumpen inklusive Vorvakuumumpumpen evakuiert. In der Präparationskammer befindet sich ein Manipulator mit dessen Hilfe man die Proben in drei



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der verwendeten UHV-Apparatur in Frontansicht (oben) und Aufsicht (unten). Ebenfalls angedeutet ist der optische Tisch mit dem Laseraufbau.

Raumrichtungen bewegen, sowie um die Längsachse drehen kann. Mit dem Manipulator können die verwendeten Proben vor die ebenfalls an der Präparationskammer befindliche Ionenquelle gefahren werden. Hier werden die Proben für die Messungen durch den Beschuss mit Edelgasionen gereinigt (engl.: 'sputtering'). Des Weiteren befinden sich an der Präparationskammer eine Heißkathode zur Druckmessung, ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS) zur Restgasanalyse, sowie eine Probengarage zur Lagerung von bis zu fünf Proben im Vakuum.<sup>65</sup> Während des Bedampfens der Proben wird der Manipulator inklusive Probe mittels Helium-Durchfluss-Kryostat auf 17 K gekühlt und anschließend vor den Moleküleinlass gefahren. Es wird so eine nahezu punktgenaue Dosierung der Moleküle erreicht. Diesem Zweck dient auch die am Moleküleinlass befindliche Bedampfungseinheit. Diese bestehend aus einem Rea-

genzglas an einem Metall-Glasadapter mit Verbindung zu einem Feindosierventil, an welchem wiederum eine Edelstahlkanüle befestigt ist. Die Kanüle kann mittels Linearverschiebung mit dem Auslass bis 1 cm vor die Probe in die Präparationskammer gefahren werden. Ferner ermöglicht ein Bypass vom Reagenzglas zur Turbopumpe das Reinigen der Moleküle, ohne dabei den gesamten Moleküleinlass zu verunreinigen.<sup>66</sup>

Die zweite Nebenkammer, die Ladekammer, dient dem schnellen Probentransfer in das UHV, dem Pumpen der Hauptkammer während des Ausheizens und dem regelmäßigen Evakuieren der differenziell gepumpten Drehdurchführung des Manipulators. Während der Probenpräparation wird die Ladekammer benötigt, um das Sputtergas aus der Präparationskammer zu pumpen.

## 2.2 Der Messkopf

Da der Messkopf sowohl für das Erzeugen der RTM-Aufnahmen, als auch für die Einkopplung des Lasers unter die RTM-Spitze verantwortlich ist, werden an ihn besonders hohe Stabilitätsanforderungen gestellt. Er basiert auf einem, an der Freien Universität Berlin in der AG Rieder entwickelten<sup>67,68</sup> RTM-Kopf des modifizierten Besocke-Typs.<sup>69,70</sup> Dieser Typ besitzt besonders gute thermische Eigenschaften, ist einfach und symmetrisch aufgebaut und kann leicht verändert werden. Als Besonderheit des verwendeten Messkopfes ist zu erwähnen, dass er so gefertigt wurde, dass zwecks Lasereinkopplung ein optischer Zugang zur Spitze besteht (Abb. 2.3a).

Die Rampe des Laufrings ist in drei Segmente à 120° mit einer Steigung von 2° unterteilt (Abb. 2.3b, c). Im Zentrum des Laufrings ist der zentrale Röhrenpiezo mit der aus Nickel gefertigten Spitzenhalterung befestigt. Die am Ende des Piezos befestigte magnetische Halterung erlaubt einen in-situ Austausch der Spitze. Durch Anlegen einer Sägezahnspannung kann der Laufring durch eine *'slip-stick'*-Bewegung gedreht und die RTM-Spitze somit auf- und abwärts bewegt werden. Der Bewegungsspielraum in  $z$ -Richtung beträgt dabei rund 0,8 mm, in  $x$ - und  $y$ -Richtung rund 6 mm. Der Zentralpiezo ermöglicht durch die Segmentierung seiner Elektrode in vier Teile das Rastern der Probe und gibt über seine präzise  $z$ -Auslenkung die im konstant-Strom-Modus zu messenden Höheninformationen (vgl. Abschnitt 1.2).

Auf der unteren Platte des Messkopfes befinden sich zusätzlich zu den drei Raster-Piezos, welche auf der oberen Basisplatte sitzen, noch drei typengleiche Piezos, die zur Bewegung des Optikrings verwendet werden (Abb. 2.4a). Der Optikring trägt zwei off-axis-Parabolspiegel zur Fokussierung des Laserspots unter die RTM-Spitze. Es besteht ferner die Möglichkeit, den Optikring und damit die Spotposition auf

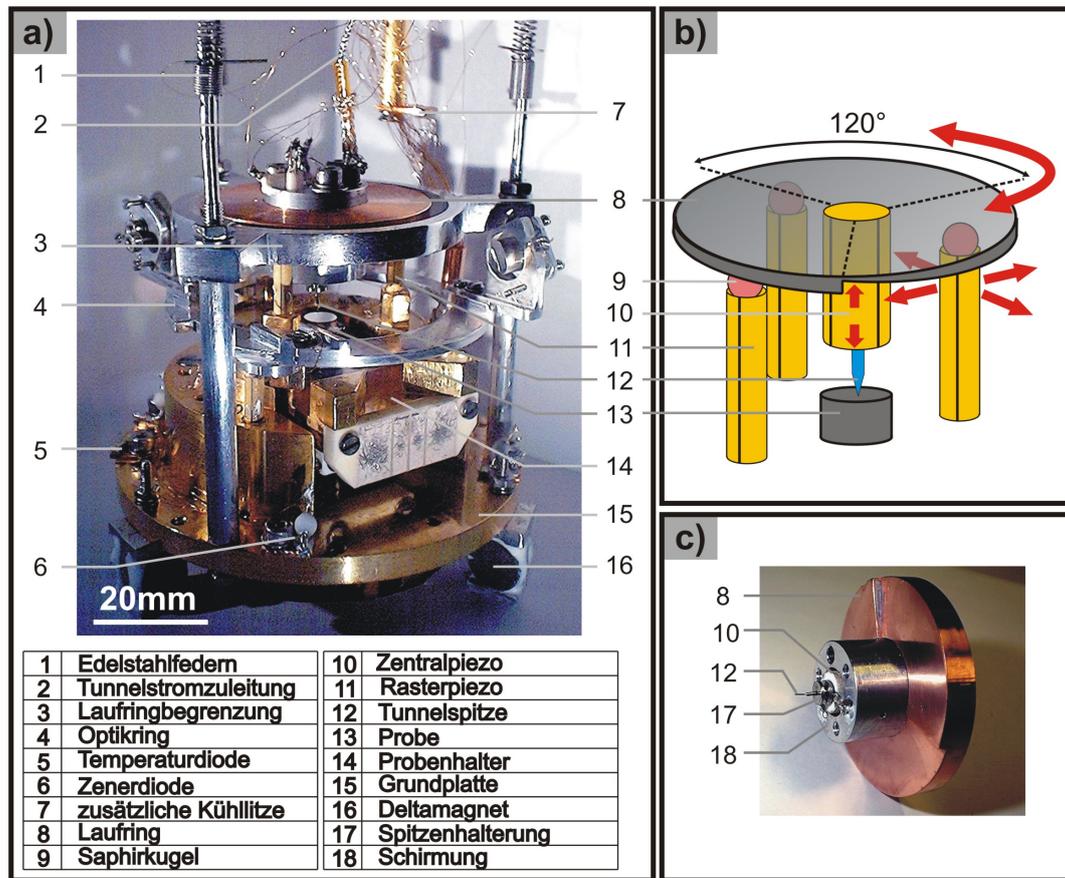
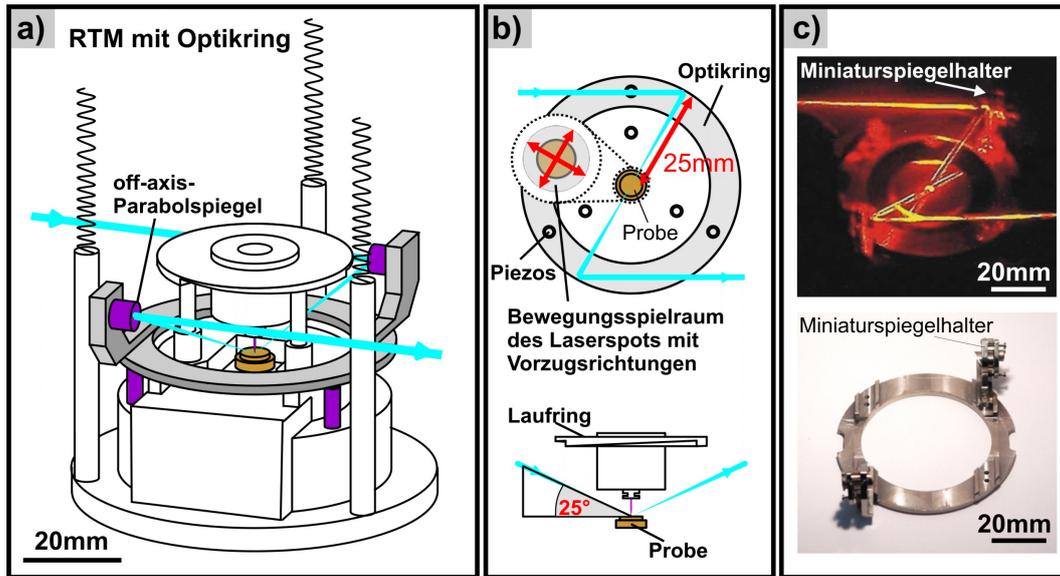


Abbildung 2.2: (a) RTM-Kopf mit funktionellen Komponenten. (b) Schematische Darstellung des modifizierten Besocke-RTM-Kopfes. (c) Laufring mit funktionellen Komponenten.

der Probenoberfläche in  $x$ - und  $y$ -Richtung innerhalb eines Bereiches von 5 mm zu verschieben. Die off-axis-Parabolspiegel besitzen eine Brennweite von 25 mm und erlauben eine Fokussierung auf wenige  $\mu\text{m}$  unter einem Einfallswinkel von  $\approx 25^\circ$ . Dieser liegt somit nahe dem Quasi-Brewster-Winkel der verwendeten Metalloberflächen, was einen maximalen Energieübertrag auf das Metallsubstrat ermöglicht.



**Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Lasereinkopplung unter die RTM-Spitze.** (a) vollständige Darstellung des Strahlengangs innerhalb des RTMs. (b) Darstellung des Optikrings mit Abbildung des Strahlengangs in Aufsicht und Frontalansicht. (c) Optikring mit (oben) und ohne (unten) Beleuchtung mit einem HeNe-Laser.

## 2.3 Der optische Aufbau

Zur Erzeugung von möglichst *'heißen'* Elektronen wird ein Laser benötigt, der Pulse mit maximaler Einzelpulsenergie bei minimalen Pulsdauern erzeugt. Dazu wurde auf einem schwingungsgedämpften Lasertisch ein System installiert, das diese Bedingungen bestmöglich erfüllt, ohne dabei die Komplexität der Anlage unnötig zu erhöhen. Es wird ein durch einen Diodenlaser mit einer Leistung von 5 W bei einer Wellenlänge von 532 nm gepumpter fs-Oszillator verwendet. Als aktives Lasermedium wird ein Titan-Saphir-Kristall ( $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ )<sup>71</sup> genutzt.

Dieser Oszillator der Firma *Femtolasers* Typ *scientific xl* (Abb. 2.5) liefert bei einer Einzelpulslänge von 17 fs Halbwertsbreite (FWHM - engl.: *'full width at half maximum'*) und einer Wellenlänge von 800 nm mit einer Bandbreite von 40 nm, eine Pulsenergie von bis zu 50 nJ bei einer Repetitionsrate von  $\approx 10$  MHz. Die hohe Pulsenergie wird dabei durch einen integrierten Teleskopaufbau, der die Resonatorlänge durch 8-fachen Durchlauf verlängert, erreicht. Um eine möglichst hohe Reaktionsausbeute zu haben, wird Laserlicht mit einer möglichst hohen Absorption benötigt. Dies wird durch Frequenzverdopplung (engl.: *'SHG - second harmonic generation'*) erreicht. Hierzu dient ein kommerzielles System der Firma *Inrad* (SHG:  $(35 \pm 10)$  nJ @ 400 nm). Die Verwendung höher energetischer Photonen (3,1 eV statt

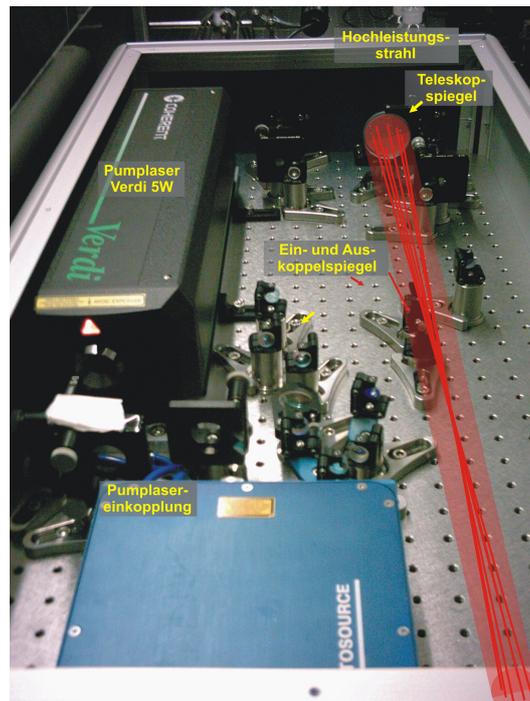
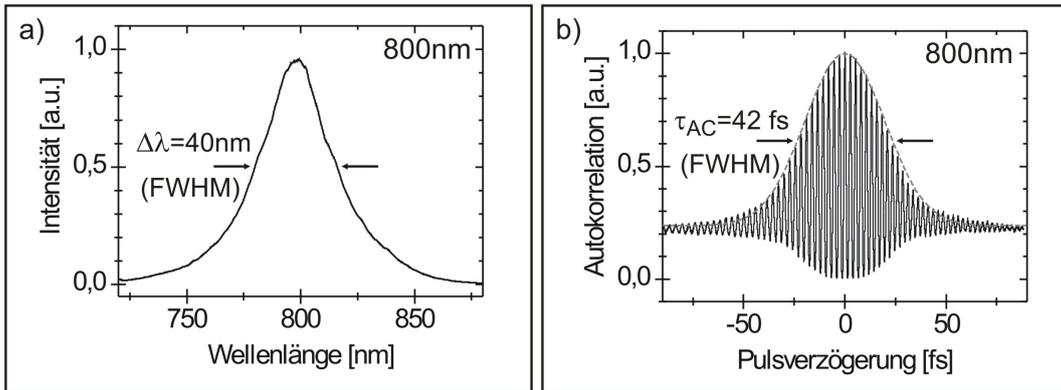


Abbildung 2.4: Aufnahme der fs-Laserquelle *scientific xl* der Firma *Femtolasers*.

1,55 eV) erlaubt außerdem die Untersuchung des Einflusses von nicht-thermalisierten Elektronen, da die Energien im Bereich von molekularen Schwingungsmoden liegen (vgl. Abschnitt 1.5). Zur Bestimmung der Pulsenergie wird ein Powermeter im Parallelaufbau, zur Ermittlung der zentralen Wellenlänge ein Gitterspektrometer verwendet (Abb. 2.5a). Die wesentlich aufwändigere Charakterisierung der Pulslänge wurde durch einen Autokorrelator vorgenommen (Abb. 2.5b). Die Spotgröße auf der Probe kann durch gezielte Verwendung der Spitze als Hindernis relativ zum Laserstrahl bestimmt werden.<sup>60</sup>

Um ein thermisches Aufheizen der Proben zu verhindern, werden die Laserpulse in Bündeln von einigen tausend Einzelpulsen auf die Probe gerichtet. Dies wird durch die Synchronisierung eines Choppers mit einem elektronischem Verschluss erreicht.<sup>60</sup>



**Abbildung 2.5: Charakteristik der verwendeten fs-Laser-Pulse.** (a) Wellenlängenspektrum, (b) zeitlicher Pulsverlauf (Autokorrelation).

## 2.4 Die Lasereinkopplung

Es wurden folgende Voraussetzungen geschaffen, um bestmögliche Bedingungen für stabile Messungen am kombinierten System zu schaffen:

1. Hohe Stabilität des Laserspots ( $\pm 2\ \mu\text{m}$ ) unter der RTM-Spitze, um sicher zu stellen, dass die Laseranregung auch über einen längeren Zeitraum an der gleichen Stelle der Probe stattfindet
2. Verschließbare Öffnungen in den Kaltschilden, um einen Strahlverlauf ohne weitere Durchgänge durch Fenster zu gewährleisten
3. Reproduzierbare Lasereinkopplung ( $\pm 1\ \mu\text{m}$ )
4. Kleine Foki, um ein Aufheizen der Probe zu vermeiden.

Eine stabile Verbindung der optischen Aufbauten mit dem RTM wurde durch eine steife Verbindung zwischen dem auf pneumatischen Schwingungsdämpfern gelager-tem Laseraufbau und des auf die selbe Weise schwingungsgedämpften UHV-Systems erreicht.

Die Einkopplung des fs-Lasers in das RTM erfolgt durch das Einstrahlen des Laserlichts in das Saphir-Fenster der UHV-Kammer. In der UHV-Kammer passiert der Laserstrahl bei geöffnetem Laserdurchgangsfenster die beiden Strahlungsschilde von Stickstoff- und Helium-Kryostat und trifft dann auf den ersten der beiden off-axis-Parabolspiegel (Abb. 2.6). Dieser fokussiert den Laser mit einem Fokusbereich von 10 bis  $20\ \mu\text{m}$  (FWHM) auf die Probe (Abb. 2.2). Das von der Probe reflektierte Licht wird durch den zweiten Spiegel aus der UHV-Kammer gelenkt und auf eine Mattscheibe geworfen (Abb. 2.6). Dort kann es zur Justage des Spots unter die Spitze

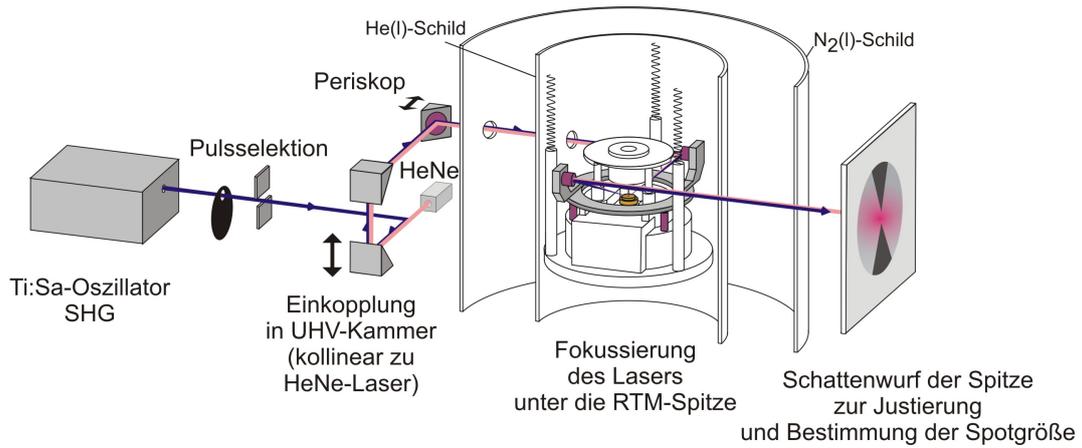


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Kombination aus fs-Laser und RTM (mit Strahlengang).

(‘Schattenwurftechnik’),<sup>60</sup> sowie zur Bestimmung der Spotgröße verwendet werden.

### 3 Die verwendeten Oberflächen und deren Präparation

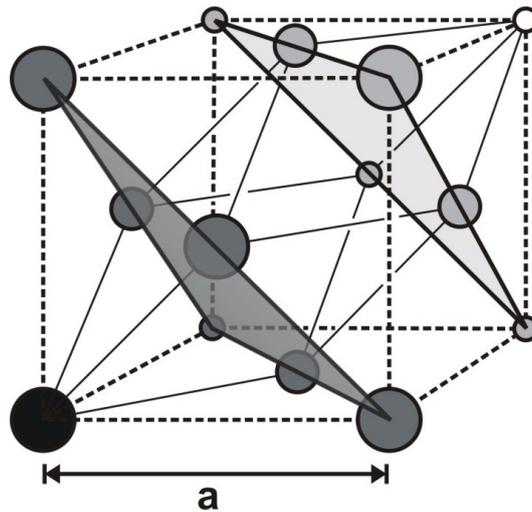


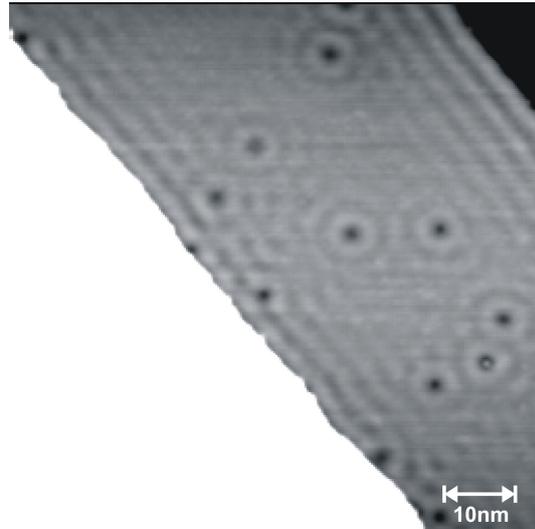
Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines kubisch-flächenzentrierten Gitters.

Zu Beginn des experimentellen Teils dieser Arbeit wird nun eine Einführung in die Struktur und Eigenschaften der verwendeten einkristallinen Metalloberflächen sowie in deren Präparation gegeben.

#### 3.1 Die verwendeten Metallproben

Alle in dieser Arbeit verwendeten Proben sind kubisch-flächenzentrierte-(fcc-)Kristalle (Abb. 3.1). Dargestellt ist ebenfalls die hexagonale Einheitszelle des Kristalls. Gleiche Grautöne der abgebildeten Gitteratome entsprechen jeweils einer Lage in (111)-Richtung. Angefangen mit Ag(111) werden im folgenden Abschnitt sukzessive die für das Verständnis der Messungen wichtigen Eigenschaften, sowie die Strukturen der verwendeten fcc(111)-Metalloberflächen vorgestellt.

**Abbildung 3.2: Stehende Elektronenwellen auf der Ag(111)-Oberfläche.** Der helle Bereich unten links zeigt eine höhere Terrasse. (Tunnelparameter:  $I_T = 11$  pA,  $V_T = 51$  mV) (aufgenommen und zur Verfügung gestellt von K. Morgenstern)

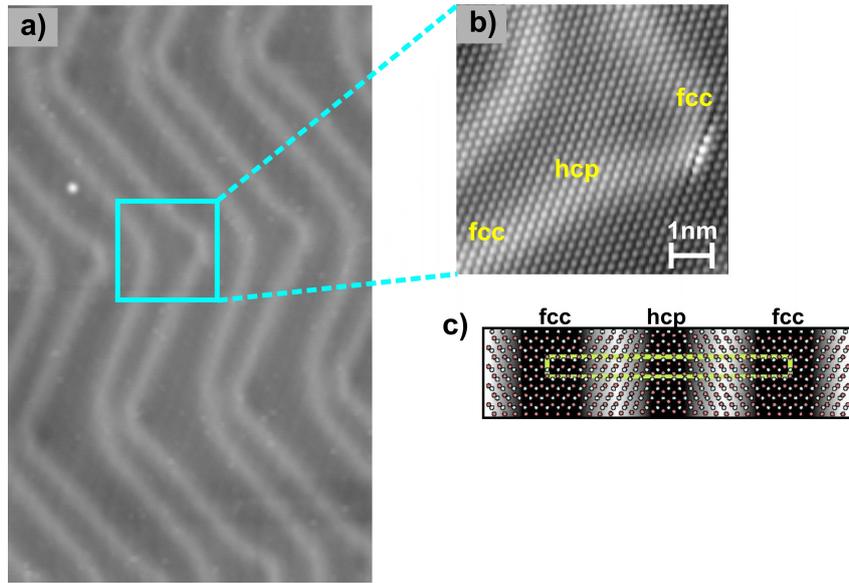


### 3.1.1 Ag(111)

An dieser Oberfläche wird in Abschnitt 5.2 am Beispiel der Umorientierung von Deuteriumbindungen in Wasserclustern der langreichweitige Einfluss des Oberflächenzustands auf substratvermittelte Oberflächenreaktionen gezeigt. Es wird daher an dieser Stelle in erster Linie auf die elektronische Struktur von Ag(111) eingegangen.

Elektronisch führt die Projektion der Volumenbandstruktur auf die (111)-Oberfläche bei allen fcc(111)-Edelmetalloberflächen zur Ausbildung einer Bandlücke entlang der  $\Gamma$ -L Richtung. In dieser Bandlücke bildet sich ein Shockley-Oberflächenzustand aus. Dieser besitzt auf Ag(111) für Energien unterhalb 2 eV eine parabolische Dispersion, die mit der Dispersion eines freien Elektrons der effektiven Masse  $m^* = 0,42 m_e$  vergleichbar ist.<sup>72,73</sup> Die Unterkante des Oberflächenzustands von Ag(111) liegt bei der Energie  $E_{SS} = (-65 \pm 3)$  meV.<sup>74</sup> Auf Grund der Bandlücke, in der sich der Oberflächenzustand ausbildet, ist es nicht möglich, dass Elektronen aus dem Oberflächenzustandsband mit Elektronen in den Volumenbändern wechselwirken, ohne entweder ihre Energie oder ihren Impuls zu ändern.<sup>75-77</sup>

In RTM-Bildern führt die Streuung von Oberflächenelektronen an Oberflächendefekten oder Adsorbaten zu stehenden Wellen der Fermiwellenlänge  $\lambda_F$  (Abb. 3.2).<sup>73,78</sup> Die Ag(111)-Fermiwellenlänge von 7,4 nm bei  $E_{SS}$  wird auf Grund der parabolischen Dispersion mit steigender Energie kleiner und beträgt bei der höchsten in den gezeigten Messungen verwendeten Energie von 800 meV nur noch 3,3 nm (siehe Abschnitt 5.2). Es gilt hierfür:  $\lambda_F = h / \sqrt{2m^*(E_{SS} + eV)}$ .



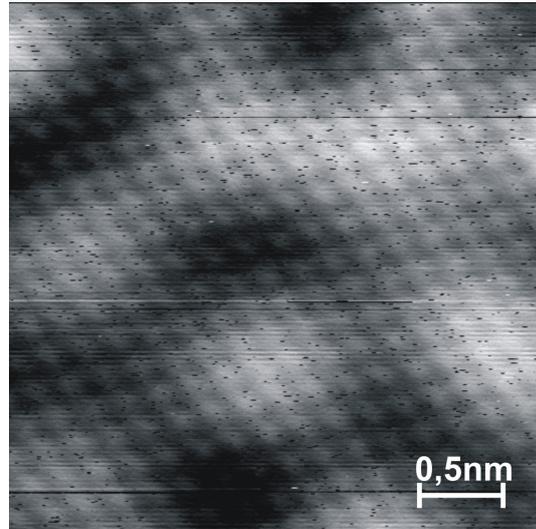
**Abbildung 3.3: rekonstruierte Au(111)-Oberfläche** mit einem einzelnen adsorbierten Molekül (a). (b) atomar aufgelöstes RTM-Bild des in (a) markierten Bereiches. Zu erkennen sind fcc- und hcp-Domänen, sowie die dazwischen liegende Rekonstruktionslinie. (c) schematische Darstellung der Au(111)-Oberfläche mit Einheitszelle. (Tunnelparameter: (a)  $I_T = 15 \text{ pA}$ ,  $V_T = 52 \text{ mV}$ ; (b)  $I_T = 130 \text{ pA}$ ,  $V_T = 10 \text{ mV}$ )

### 3.1.2 Au(111)

Im Gegensatz zu Ag(111) besitzt Au(111) eine Rekonstruktion. Ein RTM-Bild, auf dem diese zu erkennen ist, ist in Abbildung 3.3a dargestellt. In der Einheitszelle (Abb. 3.3c) von Au(111) sitzen die 23 Atome der obersten Lage entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung auf nur 22 Atomen in der Lage darunter. Die so entstehende, rekonstruierte Oberfläche besitzt eine  $(6,34 \times 0,5) \text{ nm}^2$  große  $(22 \times \sqrt{3})$ -Einheitszelle und ist in 3,8 nm breite Bereiche mit fcc- und 2,5 nm breite Bereiche mit hcp-Stapelfolge unterteilt. Die beiden Bereiche sind durch Rekonstruktionslinien, die etwa alle 15 nm ihre Richtung um  $120^\circ$  ändern, voneinander getrennt. Die sich ausbildende Rekonstruktion wird daher auch Fischgräten- (engl.: - 'herringbone'-) Rekonstruktion genannt. Innerhalb der Rekonstruktionslinien ist der atomare Abstand der Oberflächenatome von 0,288 nm um etwa 12% auf 0,254 nm reduziert.<sup>79</sup>

Der Einfluss dieser Stauchung auf die Bindungsverhältnisse, sowie auf die Lage der Energien der Oberflächenphononenmoden in diesem Bereich wird in Abschnitt 6.2 gezeigt.

**Abbildung 3.4: Cu(111)-Oberfläche in atomarer Auflösung.** Das gezeigte RTM-Bild ist eine Überlagerung aus atomarer Auflösung und stehenden Wellen der an Adsorbaten gestreuten Oberflächen-elektronen (siehe 5.1). (Tunnelparameter:  $I_T = 20$  pA,  $V_T = 5$  mV) (aufgenommen und zur Verfügung gestellt von M. Mehlhorn)



#### 3.1.3 Cu(111)

Abbildung 3.4 zeigt ein atomar aufgelöstes RTM-Bild der (111)-Oberfläche von Kupfer. Sie besitzt mit 0,255 nm Abstand zum nächsten Nachbaratom nahezu den gleichen Abstand wie die Au(111)-Oberfläche im Bereich der Rekonstruktionslinien (vgl. Abschnitt 3.1.2). Des Weiteren soll erwähnt werden, dass, wie in Abbildung 3.4 zu erkennen ist, die atomare Abbildung der Cu(111) eine Überlagerung mit an Defekten gestreuten stehenden Wellen ist.

## 3.2 Probenpräparation

Das Reinigen der Oberflächen geschieht durch Zyklen aus Ionenätzen mit  $\text{Ne}^+$ -Ionen und Heizen. Die  $\text{Ne}^+$ -Ionen werden bei einem statischen Druck von  $3 \cdot 10^{-5}$  mbar durch eine Beschleunigungsspannung von 1,3 kV auf die Oberfläche geschossen. Der hierbei gemessene Ionenstrom beträgt  $\approx 2 \mu\text{A}$ . Durch das Auftreffen der hoch energetischen Ionen werden die obersten Atomlagen abgetragen. Nach  $\approx 45$  Minuten entsteht so eine saubere, aber raue Oberfläche. Durch anschließendes Heizen der Probe auf etwa  $600^\circ\text{C}$  für einige Minuten wird die Oberfläche auf atomarer Skala ausgeheilt.

Auf die so gereinigten Oberflächen werden dann die jeweiligen Moleküle aufgebracht. Während des Aufbringens der Adsorbate wird die Probe, um die Diffusion der Adsorbate einzuschränken, über den LHe-Durchflußkryostaten des Manipulators auf 17 K gekühlt. Das Aufdampfen der Moleküle geschieht, mit Ausnahme von  $\text{O}_2/\text{CO}$  @ Cu(111), mittels der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Bedampfungseinheit über den Dampfdruck der Moleküle. Dieser erlaubt es durch nur leichtes Erwärmen bereits

ausreichend hohe Partialdrücke der verwendeten Moleküle zu erreichen. Eine Aufstellung der für die jeweiligen Präparationen verwendeten Parameter zeigt folgende Tabelle:

Molekül	Dampfdruck	Druck	Dauer	Bedeckung
O <sub>2</sub> /CO		$2,5^{-9}$ mbar	25 s	0,3% ML
D <sub>2</sub> O	0,12 mbar@20°C	$7,4^{-8}$ mbar	22 s	0,5% ML
meta-Dichlorbenzol	6,66 mbar@39°C	$1,0^{-7}$ mbar	25 s	0,014% ML

**Tabelle 3.1:** Übersicht der verwendeten Präparationsparameter. Der im Falle der O<sub>2</sub>/CO-Präparation angegebene Druck ist nicht, wie bei den übrigen Präparationen, der statische Druck im Moleküleinlaß, sondern der Hintergrunddruck in der Präparationskammer während des Bedampfens. Er ist also nicht direkt mit den anderen angegebenen Werten vergleichbar.

### *3. Die verwendeten Oberflächen und deren Präparation*

---

## 4 Interpretation von RTM-Bildern

Für die Untersuchung von Oberflächenprozessen, wie der Rotation eines adsorbierten Moleküls oder der Umordnung eines Clusters, ist eine genaue Kenntnis der Orientierung der Adsorbate notwendig. Da die abgebildete Struktur oft erheblich von der Molekülstruktur abweicht, ist in den meisten Fällen eine direkte Zuordnung aus den RTM-Bildern nicht möglich. Um dennoch die Struktur der dargestellten Moleküle oder deren geometrische Lage in RTM-Bildern bei Spannungen  $>1$  V identifizieren zu können, werden häufig Karten der differentiellen Leitfähigkeit berechnet. Die Berechnung des Tunnelstroms erfolgt hierbei unter Verwendung der Tersoff-Hamann-Näherung.<sup>31,33</sup> Diese Beschreibung zeigt bei der Abbildung von Adsorbaten jedoch deutliche Abweichungen, da beispielsweise interferierende Tunnelkanäle vernachlässigt werden (vgl.: Abschnitt 1.2). Die exakte Berechnung von RTM-Bildern adsorbierter Moleküle wurde mittels ESCQ an z.B. Sauerstoff,<sup>39,80,81</sup> Wasser<sup>82,83</sup> und Nitrobenzol<sup>84</sup> bereits gezeigt. Diese sind jedoch für den Experimentator während der Messungen meist nicht verfügbar. Eine für den Experimentator zum Zeitpunkt der Messungen einfach zugängliche Methode zur Identifizierung adsorbierter Spezies ist hingegen die Abbildung der Moleküle bei Tunnelspannungen, die das Tunneln von Elektronen in das niedrigste, unbesetzte molekulare Orbital (engl.: LUMO - '*lowest unoccupied molecular orbital*'), bzw. aus dem höchsten, besetzten molekularen Orbital (engl.: HOMO - '*highest occupied molecular orbital*') erlauben. Diese RTM-Bilder lassen sich dann direkt mit Berechnungen der jeweiligen Orbitale der Moleküle in der Gasphase vergleichen.<sup>85,86</sup>

Das Abbilden von Molekülen bei hohen Tunnelspannungen, wie sie zum Tunneln in molekulare Orbitale notwendig sind, ist jedoch bei schwach gebundenen, physisorbierten Molekülen auf Grund der hohen elektrischen Felder oftmals nicht ohne die gleichzeitige Anregung von Oberflächenprozessen möglich. Eine eindeutige Zuordnung der RTM-Bilder zu berechneten Molekülorbitalen ist daher bei Tunnelspannungen von einigen zehn mV, das heißt unterhalb der Energielücke zwischen HOMO und LUMO, nicht möglich. Hilfe bei der Interpretation eben dieser Bilder bietet ein Konzept aus der Chemie. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, inwiefern Karten des elektrostatischen Potentials (ESP-Karten), welche auf die Isoflächen der elektronischen Zustandsdichte aufgetragen werden, vom Experimentator auf einfache

Weise erstellt werden können. Anschließend wird demonstriert, wie diese Karten genutzt werden können, um die präparierten Moleküle, sowie deren Orientierung auf der Oberfläche schon während der ersten Messung zu identifizieren.

### 4.1 Erstellen von ESP-Karten

Die Erstellung der ESP-Karten erfolgt unter Verwendung des Freeware Programms *ArgusLab*.<sup>87</sup> Es wird dabei wie folgt vorgegangen:

Zunächst wird die geometrische Struktur des jeweiligen Moleküls in der Gasphase optimiert. Hierfür werden semi-empirischen Berechnungen sowohl mit dem Austin Modell 1 (AM1)<sup>88</sup> als auch mit dem parametrisierten Modell 3 (PM3)<sup>89,90</sup> durchgeführt. Bei diesen Methoden handelt es sich um zwei Modelle aus der numerischen Quantenchemie, die prinzipiell ähnliche Gleichungen und Formalismen für das Optimieren geometrischer Strukturen verwenden. Hierbei wird auf ein bestehendes Verfahren, die MNDO- (engl.: *'Modified Neglect of Differential Overlap'*) Methode, zurückgegriffen, die wiederum aus der NDDO- (engl.: *'Neglect of Diatomic Differential Overlap'*) Methode entwickelt wurde. Die die Rechenzeit limitierende Anzahl von Basisfunktionen sowie die Wechselwirkung zwischen Elektronen verschiedener Atome wird dabei stark reduziert. Es werden dazu, ausgehend von den Hartree-Fock-Gleichungen, folgende Annahmen gemacht:

1. Es werden ausschließlich Valenzelektronen betrachtet; Rumpfelektronen werden durch eine effektive Kernladung, die ein effektives Potenzial bilden, beschrieben (*'frozen core'*-Näherung).
2. Es wird ein minimaler Basissatz verwendet (ein *s*- und drei *p*-Orbitale).
3. Es wird die ZDO- (*'Zero Differential Overlap'*-) Näherung verwendet, d.h. dass die Überlappungsdichten zwischen verschiedenen Atomorbitalen bei der Berechnung von zwei-Elektronen-Integralen vernachlässigt werden.
4. Es gibt eine elementspezifische Parametrisierung.

Der Unterschied der beiden Methoden liegt in der Anzahl der zur Parametrisierung verwendeten Gaussfunktionen. So werden im PM3 nur zwei Gaussfunktionen für die Berücksichtigung der Kernabstoßung verwendet, wohingegen im AM1 eine variable Anzahl (eine bis vier) Gaussfunktionen pro Element verwendet wird. Ein weiterer Unterschied ist das für die Parametrisierung verwendete prinzipielle Vorgehen. So werden im AM1, soweit vorhanden, Parameter aus spektroskopischen Messungen verwendet, während im PM3 sämtliche Parameter als zuvor optimierte Werte

berücksichtigt werden.

Die aus diesen Modellen entstehende Differenz der Geometrie ist jedoch (beispielsweise für den Abstand der beiden Chloratome in meta-Dichlorbenzol mit 0,5362 nm (AM1) zu 0,5359 nm (PM3)) kleiner als die Genauigkeit der RTM-Messungen ( $\geq \pm 0,005$  nm). Für die im Folgenden gezeigten Bilder wurde zur Optimierung der Geometrie ausschließlich das AM1 verwendet.

Ausgehend von der geometrischen Optimierung wird anschließend das elektrostatische Potenzial berechnet. Durch die Ladung  $Z$  der Atomkerne und die Elektronen  $i$  eines Moleküls entsteht eine Ladungsverteilung im Raum. Das dadurch entstehende Potenzial  $V(r)$  kann an jedem beliebigen Punkt  $r$  über:

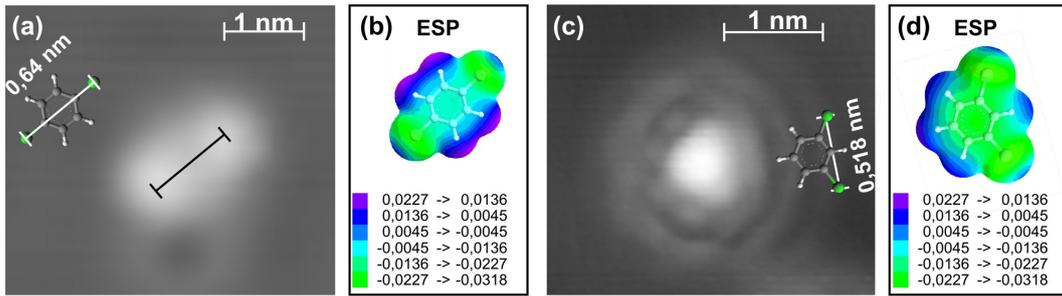
$$V_{ESP}(r) = \sum_A^{Kerne} \frac{Z_A}{|r - R_A|} - \int \frac{|\Psi(r_i)|^2}{|r - r_i|} dr_i \quad (4.1)$$

berechnet werden. Zur Visualisierung des molekularen elektrostatischen Potenzials trägt man dieses als Farbwert auf die Isofläche der Elektronendichte, beispielsweise auf die Van-der-Waals-Oberfläche, auf. Es handelt sich hierbei bildlich um das „Kraftfeld“, das ein einfach positiv geladenes Ion in einem bestimmten Abstand vom Molekül wahrnimmt.

Für den Vergleich mit den RTM-Bildern wird, da sich die RTM-Spitze etwa in 1 nm Abstand über den Molekülen befindet, im Folgenden die Kontur mit  $0,001 \text{ e/B}^3$  (1 Bohr (B) = 0,0529 nm;  $1 \text{ nm} \approx 20 \text{ B}$ ) betrachtet (Abb. 4.1). Für Berechnungen der Reaktionszentren von Molekülen werden üblicherweise Stellen innerhalb eines Moleküls betrachtet, an denen die Elektronendichte  $0,002 \text{ e/B}^3$  beträgt. Damit liegt der hier verwendete Abstand deutlich über dem Abstand, der die Reaktionsfähigkeit eines Moleküls bestimmt.

## 4.2 Verwendung von ESP-Karten zur Interpretation von RTM-Bildern

Ein erstes Beispiel von gemessenen, hoch aufgelösten RTM-Bildern im Vergleich zu den entsprechenden ESP-Karten, sowie der geometrischen Struktur der Einzelmoleküle, ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Dort ist am Beispiel Dichlorbenzol, das sowohl in der para-, wie auch in der meta-Konfiguration auf Au(111) untersucht wurde, deutlich zu erkennen, dass innerhalb des Moleküls Bereiche mit einer großen scheinbaren Höhe, also helle Bereiche in den RTM-Bildern (Abb. 4.1a und c), gibt. Beim Vergleich des RTM-Bilder in Abbildung 4.1a mit der berechneten Molekülstruktur



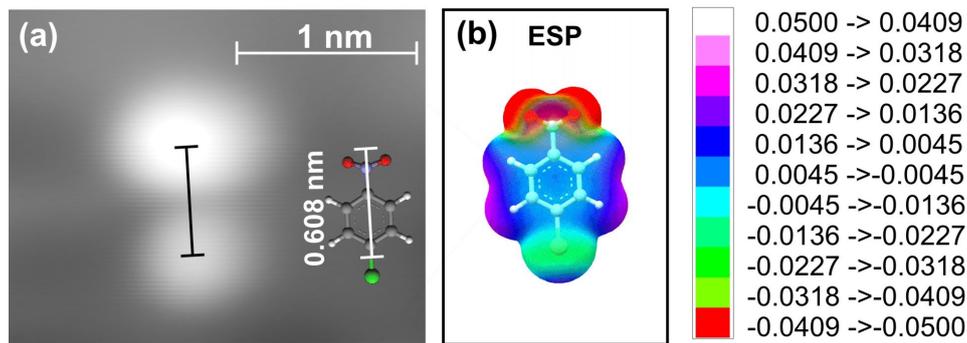
**Abbildung 4.1: Vergleich von RTM-Bildern und ESP-Karten: Dichlorbenzol auf Au(111):** (a), (c) Hoch aufgelöste RTM-Bilder und Strukturmodelle von para-Dichlorbenzol (a) und meta-Dichlorbenzol (c) auf Au(111). (b), (d) ESP-Karten der Einzelmoleküle (in der Gasphase). Die Werte der Farbskala sind als Teile der Elementarladung  $e$  angegeben.

fällt deutlich die Symmetrieachse des Moleküls entlang der Cl-Cl-Richtung auf. In den ESP-Karten (Abb. 4.1b) ist diese Symmetrieachse ebenfalls deutlich zu erkennen. Es handelt sich hierbei um die grünen bis türkisen Bereiche der Karte. Diese entsprechen somit Bereichen hoher Elektronendichte (negative ESP-Werte) und fallen, wie dem Strukturmodell der Moleküle zu entnehmen ist, mit den Chlor substituierten Bereichen des Moleküls zusammen. Ein Vergleich von RTM-Bild und ESP-Karte ermöglicht es dem Experimentator auf Anhieb beide in Abbildung 4.1a und (c) gezeigten Konfigurationen voneinander zu unterscheiden, sowie die Orientierung des adsorbierten Moleküls festzustellen. Der Abstand der Intensitätsmaxima in den RTM-Bildern entspricht hierbei dem Abstand der beiden substituierten Chloratome.

Ausgehend von dieser Übereinstimmung der Struktur des para-Dichlorbenzolmoleküls im RTM-Bild und in den ESP-Karten, wurde auch das para-Chlornitrobenzol auf dessen Erscheinungsbild in der RTM-Aufnahme untersucht. Dieses besitzt im Vergleich zum zuvor gezeigten Dichlorbenzol neben einem Chlorsubstituenden eine substituierte Nitro- ( $\text{NO}_2$ -)gruppe. Im RTM-Bild (Abb. 4.2a) ist an der Stelle der Nitrogruppe eine Erhebung zu erkennen, deren scheinbare Höhe die des Chlorsubstituenden übertrifft. Im Sinne der voran gegangenen Interpretation bedeutet dies, dass die Nitrogruppe eine höhere Elektronendichte besitzt als das Chloratom.

Der zuvor gefundene Zusammenhang zwischen hoher Intensität im RTM-Bild und Bereichen hoher Elektronendichte in der ESP-Karte lässt sich folgendermaßen erklären:

Erfolgt der Tunnelprozess mit Elektronen, deren Energie in der Bandlücke der Molekülorbitale liegt, stellt das adsorbierte Molekül dem entsprechend keine veränderte Tunnelbarriere dar. Demnach sollte das Molekül, da es die lokale Zustandsdichte am Ort der Spitze nicht beeinflusst, keinen Einfluß auf das gemessene Tunnelbild haben.

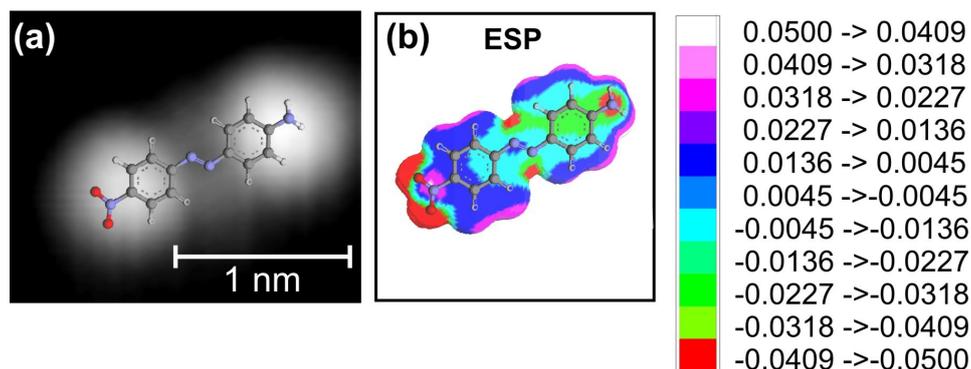


**Abbildung 4.2: Vergleich von RTM-Bildern und ESP-Karten: Chlornitrobenzol auf Au(111):** (a) Hoch aufgelöstes RTM-Bild und Strukturmodell von meta-Chlornitrobenzol. (b) ESP-Karte des Einzelmoleküls (in der Gasphase). Die Werte der Farbskala sind als Teile der Elementarladung  $e$  angegeben.

Dies widerspricht jedoch den Messungen in denen Moleküle sehr wohl abgebildet werden. Ein durch das Molekül verursachter Effekt, der in der Lage ist, den Einfluss adsorbierter Moleküle auf ein RTM-Bild zu erklären, ist die durch das Molekül verursachte Veränderung der Dielektrizitätskonstante in der Tunnelregion. Für den Tunnelprozess bedeutet dies, dass die RTM-Spitze auf Grund der induzierten Polarisation der Tunnelregion und der damit verbundenen höheren Leitfähigkeit stärker zurückgezogen werden muss, um den gleichen Tunnelstrom zu erreichen. Dies erklärt den zu beobachtenden Kontrast in den RTM-Bildern bei niedrigen Elektronenenergie, bzw. Tunnelspannung.

Die in den RTM-Bildern erkennbare, submolekulare Auflösung kann ebenfalls im Rahmen einer Variation der dielektrischen Polarisierung beschrieben werden. Analog zur vorhergehenden Argumentation führt die leichte Verschiebbarkeit von Elektronen innerhalb eines Moleküls zu lokalen Variationen der Elektronendichten und somit zur Variation der dielektrischen Polarisierbarkeit innerhalb des Moleküls. Es muss daher in einem hoch aufgelösten RTM-Bild von einem inhomogenen Dielektrikum ausgegangen werden. Die scheinbare Höhe von Molekülen in hoch aufgelösten RTM-Bildern ist auf dieser Grundlage ein Effekt, der durch die Variation der Polarisierung der Tunnelregion und damit mit einer Variation der Leitfähigkeit auf submolekularer Ebene erklärt werden kann.

Der große Vorteil dieser neu entwickelten Methode zur Interpretation von RTM-Bildern liegt in der Verfügbarkeit von ESP-Karten bereits während, beziehungsweise vor der Durchführung der RTM-Experimente. Es ist daher relativ einfach, Moleküle und deren Orientierung bereits in den ersten Messungen an einem neuen System zu identifizieren. Dass diese Methode der Interpretation von Molekülen in RTM-Bildern

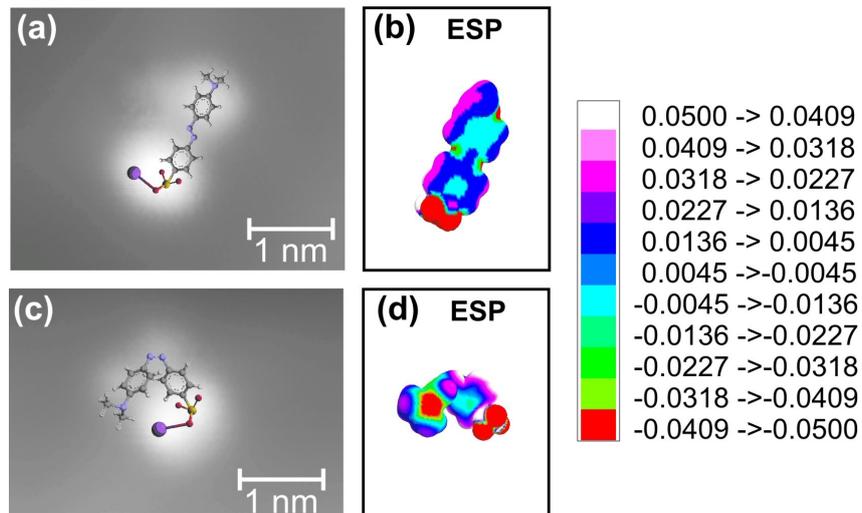


**Abbildung 4.3: Vergleich von RTM-Bildern und ESP-Karten: Disperse Orange 3 auf Au(111):** (a) Hoch aufgelöstes RTM-Bild und Strukturmodell. (b) ESP-Karte des Einzelmoleküls (in der Gasphase). Die Werte der Farbskala sind als Teile der Elementarladung  $e$  angegeben. (Veränderte Abbildung aus Gawronski et al.,<sup>91</sup> mit besonderem Dank an J. Henzl).

nicht nur auf die hier vorgestellten, relativ kleinen substituierten Benzole begrenzt ist, zeigt Abbildung 4.3. Auch für das etwa doppelt so große Azobenzolderivat *Amino-Nitro-Azobenzol* (auch: '*Disperse Orange 3*' genannt) zeigt das RTM-Bild (Abb. 4.3a) eine gute Übereinstimmung mit den berechneten ESP-Karten (Abb. 4.3b).

In Messungen zur elektroneninduzierten Isomerisierung von Azobenzolen können ESP-Karten ferner dazu verwendet werden, die einzelnen Isomere voneinander zu unterscheiden. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 4.4 für das Azobenzolderivat 4-Dimethylaminoazobenzol-4-Sulfonsäure (auch: '*Methyl Orange*' genannt) dargestellt. Der Vergleich der RTM-Bilder mit den ESP-Karten erlaubt es, für diese Moleküle direkt aus den RTM-Bildern Informationen über die Konformation des Moleküls, sowie über dessen Adsorptionsgeometrie zu erhalten. So zeigt Abbildung 4.4a ein Einzelmolekül nach der Adsorption auf Au(111). Die längliche Struktur des Moleküls im RTM-Bild entspricht, gemäß dem Vergleich mit der ESP-Karte (Abb. 4.4b), der *trans*-Konformation des Moleküls. Nach einem Schaltvorgang des Einzelmoleküls (vgl. Henzl et al.<sup>92</sup>) hat sich dessen Erscheinungsbild im RTM-Bild (Abb. 4.4c) deutlich verändert. Erst der Vergleich mit der berechneten ESP-Karte des isomerisierten Moleküls erlaubt eine eindeutige Zuordnung als *Methyl Orange* Einzelmolekül in der gewinkelten *cis*-Konformation. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass in der Berechnung des Strukturmodells das ionisch gebundene Natrium-Atom durch ein Wasserstoff-Atom ersetzt wurde. Dies ist notwendig, da das für die quantenchemische Optimierung verwendete Programm ionische Bindungen nicht berücksichtigt.

Entsprechend der vorangegangenen Betrachtung ist davon auszugehen, dass der hier vorgestellte Zusammenhang zwischen RTM-Bildern und ESP-Karten für alle Molekü-



**Abbildung 4.4: Identifizierung von Isomerisierungsprozessen: Methyl Orange auf Au(111):** Hoch aufgelöstes RTM-Bild und Strukturmodell (a) vor der Isomerisierung; (c) nach der Isomerisierung. ESP-Karten des Einzelmoleküls (in der Gasphase) in der *trans*- (b) und *cis*-Konformation (d). Die Werte der Farbskala sind als Teile der Elementarladung  $e$  angegeben. (Veränderte Abbildung aus Gawronski et al.,<sup>91</sup> mit Dank an J. Henzl)

le gültig ist. Die einzige Bedingung hierfür ist eine schwache elektronische Kopplung der betrachteten Moleküle an das Substrat. Des Weiteren folgt aus der dargestellten Argumentationskette, dass dieses Konzept auch auf Moleküle anwendbar sein sollte, die auf dünnen, isolierenden Filmen adsorbiert sind. Es ist damit ein universelles Hilfsmittel für die Interpretation von RTM-Bildern bei kleinen Tunnelspannungen (Elektronenenergien unterhalb der Orbitalenergien).



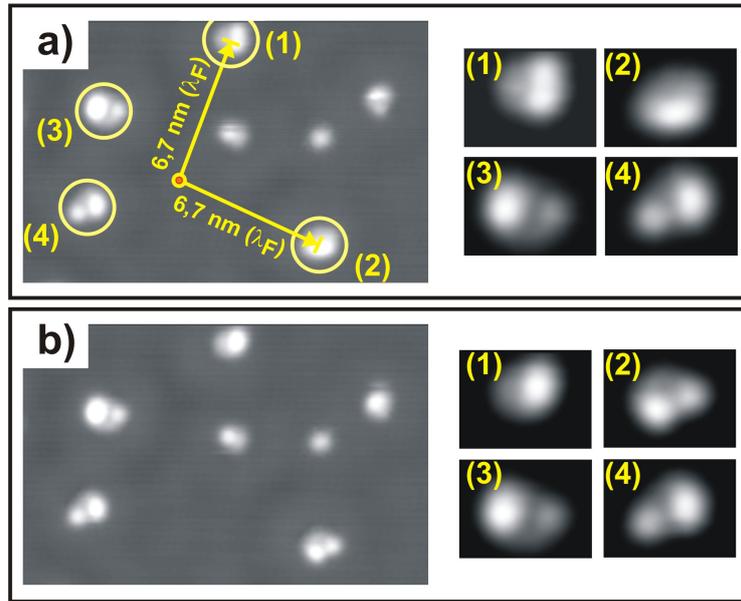
## 5 Substratvermittelte Anregung von Oberflächenreaktionen

In diesem Kapitel wird die durch das Substrat vermittelte (*indirekte*), elektroneninduzierte Manipulation vorgestellt. Diese hat in Hinsicht auf die üblicherweise verwendete *direkte* Anregung von Oberflächenprozessen an Einzelmolekülen den Vorteil, dass hier selektiv mehrere Moleküle in einem Schritt angeregt werden können. Es werden hierfür Tunnelelektronen in einigen Nanometern Abstand von nächsten Adsorbat in das Metallsubstrat injiziert.

Dass Elektronen im Oberflächenzustandsband einen passiven Einfluss auf Adsorbate haben, wurde theoretisch durch Einstein und Schrieffer<sup>93,94</sup> vorhergesagt und erstmals mittels Feld-Ionen-Mikroskopie für die Diffusion von Adsorbaten auf W(110) durch Tsong,<sup>95,96</sup> sowie durch Watanabe und Ehrlich<sup>97</sup> experimentell untersucht. Diese langreichweitige, oszillierende Wechselwirkung zeigt sich beispielsweise bei der Adsorption von Einzelatomen auf Ag(111).<sup>98-100</sup> Hierbei wird beobachtet, dass der Abstand zum nächsten Nachbarn mit der halben Fermiwellenlänge  $\lambda_F$  der Oberflächenzustandselektronen oszilliert. Außerdem zeigt die Zerfallsrate von Silberinseln auf Ag(111) ein Maximum bei Inseldurchmessern, die einem ganzzahligen Vielfachen der halben Fermiwellenlänge entsprechen.<sup>100</sup>

Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen zur indirekten, elektroneninduzierten Anregung sind am Modellsystem D<sub>2</sub>O auf Ag(111) durchgeführt worden. Nach der Präparation zeigt die Probe sowohl kristalline Cluster aus sechs bis zwölf Molekülen als auch amorphe Cluster bestehend aus drei bis zwölf Molekülen (vgl. Abb. 5.1, 5.2). Die Struktur der beobachteten Cluster ist bekannt.<sup>17,101</sup> Ebenso wurde gezeigt, dass die direkte, elektroneninduzierte Manipulation von D<sub>2</sub>O-Monomeren auf Au(111)<sup>13</sup> und von H<sub>2</sub>O-Clustern auf Cu(111)<sup>16</sup> durch Schwingungsanregung möglich ist.

In Abbildung 5.1 ist ein erstes Beispiel für die indirekte Anregung der Umordnung von Deuteriumbrückenbindungen dargestellt. Beim direkten Vergleich der RTM-Bilder vor (Abb. 5.1a) und nach (Abb. 5.1b) der Anregung ist eine Umorientierung der Cluster (1) und (2) zu erkennen. Der Abstand der Mittelpunkte der veränderten Cluster zum Ort der Elektroneninjektion beträgt in beiden Fällen 6,7 nm. Aufgrund



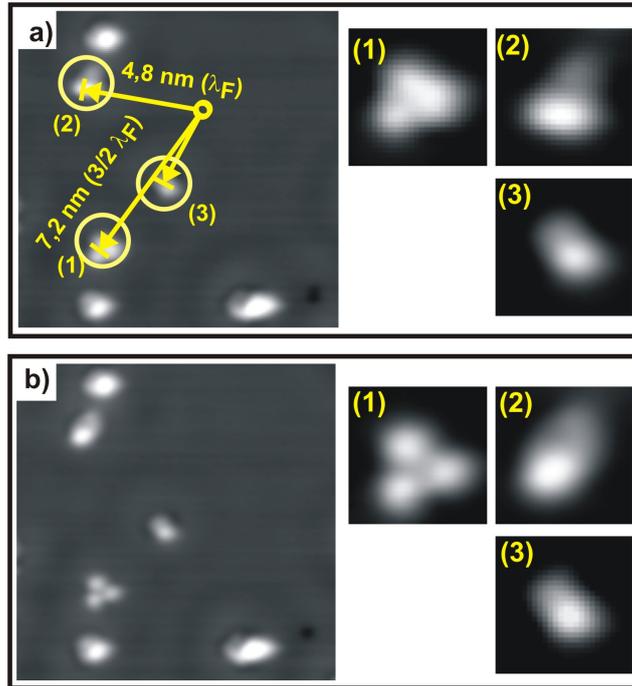
**Abbildung 5.1: Indirekte Anregung von D<sub>2</sub>O-Clustern auf Ag(111) bei 150 meV:** (a) vor der Manipulation:  $33 \times 13 \text{ nm}^2$ , 70 mV, 12 pA, (b) nach der Manipulation mit  $I_T = 12 \text{ pA}$  and  $V_T = 150 \text{ mV}$  für  $t = 800 \text{ ms}$ . Die umrandeten Cluster sind in (1) bis (4) um den Faktor 2,5 vergrößert dargestellt.

der lateralen Clusterausdehnung liegen die Moleküle in den Clustern jedoch in einem Abstand von 6,1 bis 7,5 nm (Cluster (1)), bzw. 6,0 bis 7,3 nm (Cluster (2)). Die übrigen Cluster, speziell die Cluster (3) und (4) sind trotz eines geringeren Abstandes zum Anregungspunkt nach der Manipulation unverändert. Dies ist zuerst unerwartet, da dies durch die exponentiell mit Abstand abklingende Anregungswahrscheinlichkeit nicht zu erklären ist. Vielmehr deuten die Beobachtungen auf eine Modulation der Umordnungswahrscheinlichkeit mit dem Abstand des Anregungspunktes hin und sind damit ein Indiz für den möglichen Einfluss des Oberflächenzustands.

Um den Einfluss der Elektronen im Oberflächenzustand für die hier vorgestellte Clusterumordnung zu quantifizieren, wird zunächst die energieabhängige Fermiwellenlänge der Oberflächenelektronen gemäß:<sup>73</sup>

$$\lambda_F = h / \sqrt{2m^*(E_{SS} + eV)} \quad (5.1)$$

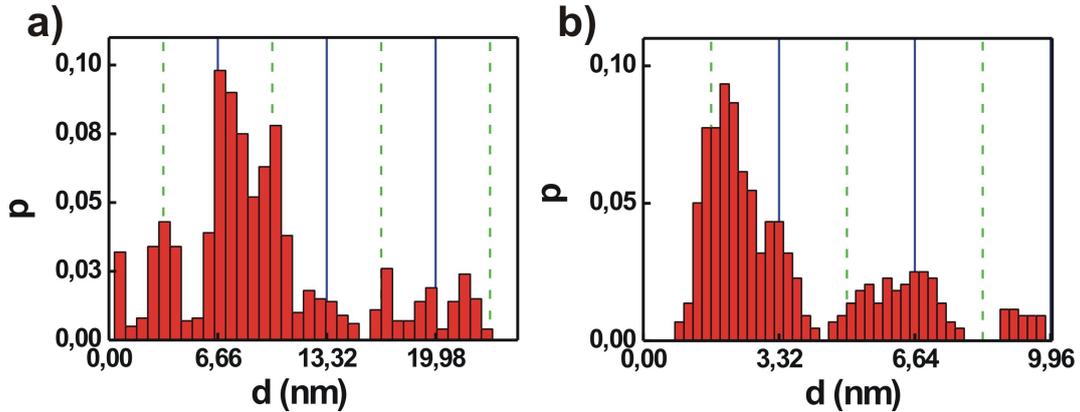
berechnet. Für Ag(111) wurde der Oberflächenzustand bereits hinreichend charakterisiert<sup>73</sup> (siehe auch Abschnitt 3.1.1). Auf Grund der parabolischen Dispersion nimmt die Fermiwellenlänge mit steigender Energie ab. Im Beispiel aus Abbildung 5.1 beträgt die Elektronenenergie 150 meV und somit  $\lambda_F(150 \text{ meV}) = 6,66 \text{ nm}$ . Beide Cluster, die eine Umordnung zeigen, haben also auch Moleküle im Abstand  $\lambda_F$ .



**Abbildung 5.2: Indirekte, resonante Anregung von  $D_2O$ -Cluster auf  $Ag(111)$ :**  
 (a) RTM-Bild vor und (b) nach Injektion von Elektronen mit einer Energie von 340 meV für 800 ms,  $20 \times 19 \text{ nm}^2$ ,  $U_T = 76 \text{ mV}$ ,  $I_T = 9,9 \text{ pA}$ . Die Detailbilder rechts der umrandeten Cluster sind um den Faktor 4,7 vergrößert dargestellt.

Ein weiteres Beispiel ist in Abbildung 5.2 gegeben. Das RTM-Bild zeigt einen amorphen Cluster unbekannter Zusammensetzung, bei dem es nach erfolgreicher Manipulation möglich ist, die interne Struktur zu bestimmen (Abb. 5.2). Hierbei wird der in Abbildung 5.2a amorphe Cluster (1) mittels substratvermittelter Manipulation kristallisiert (Abb. 5.2b). Anschließend lässt er sich durch seine dreieckige Form mit drei Erhebungen in den Ecken als  $D_2O$ -Nonamer identifizieren.<sup>101</sup> In diesem Beispiel beträgt der Abstand des manipulierten Clusters 4,8 nm vom Injektionspunkt. Bei der verwendeten Elektronenenergie von 340 meV entspricht dies der Fermiwellenlänge  $\lambda_F(340 \text{ meV}) = 4,8 \text{ nm}$ . Der sich ebenfalls umorientierende Cluster (2) ist 7,2 nm ( $3/2 \lambda_F$ ) vom Anregungspunkt entfernt. Im Gegensatz hierzu zeigt der näher gelegene Cluster (3) im Abstand von 3,7 nm keine Veränderung.

Da die Vermutung nahe liegt, dass die Umordnungswahrscheinlichkeit mit der Fermiwellenlänge korreliert ist, wurde die indirekte Anregung im nächsten Schritt für verschiedene Abstände und Energien durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 5.3 dargestellt. In den Histogrammen wurde, da über die gesamte Fläche des Cluster eine Anregung stattfinden kann, ebenfalls die laterale Ausdehnung der Cluster zwischen 0,98 und 1,34 nm berücksichtigt.



**Abbildung 5.3:** Abstandsabhängigkeit der Clusterumordnung bei indirekter Manipulation für (a) 150 meV und (b) 800 meV Elektronenenergie. Die x-Skalen sind in Vielfachen der Fermiwellenlänge bei den gegebenen Energien angegeben.<sup>73</sup> (a)  $\lambda_F(150 \text{ meV}) = 6,66 \text{ nm}$ ; (b)  $\lambda_F(800 \text{ meV}) = 3,32 \text{ nm}$ .

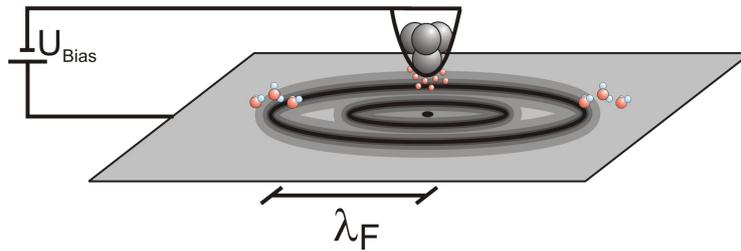
Im Histogramm der Elektronenenergie 150 meV (Abb. 5.3a) sind fünf Maxima in Abständen von Vielfachen der halben Fermiwellenlänge  $\frac{n}{2} \lambda_F(150 \text{ meV}) = 3,33 \text{ nm}$  zu erkennen. Außerdem fällt ein Maximum nahe Null auf. Dieses kann durch die direkte Anregung (inelastisches Tunneln) erklärt werden.

Bei einer Anregungsenergie von 800 meV (Abb. 5.3b) ist die Fermiwellenlänge auf 3,32 nm reduziert. Das Histogramm zeigt daher Maxima bei  $\frac{n}{2} \lambda_F(800 \text{ meV}) = 1,66 \text{ nm}$ . Das erste Maximum bei 1,66 nm überlappt allerdings mit dem Maximum der direkten Anregung bei der hier verwendeten höheren Anregungsenergie. Drei weitere Maxima sind bei Abständen von 3,32 nm, 4,98 nm und 6,64 nm und somit ebenfalls bei Vielfachen der halben Fermiwellenlänge zu erkennen. Die Breite der Maxima ist durch die Clustergröße von etwa 1 nm zu erklären, welche zu einer erhöhten Anregungswahrscheinlichkeit bei  $\lambda_F \pm 0,5 \text{ nm}$  führt.

Die oszillierende Umordnungswahrscheinlichkeit bei der indirekten Manipulation schließt durch die RTM-Spitze induzierte Feldeffekte aus. Ebenfalls wird hierdurch eine langreichweitige Anregung ausgeschlossen, wie sie für hohe Energien ( $E > 2 \text{ eV}$ ) mittels Energietransport durch heiße, ballistische Elektronen auf Au(111) gezeigt wurde.<sup>102</sup> Die Existenz von Maxima in den Histogrammen spricht für eine Clusteranregung, deren nötige Energie durch Elektronen im Oberflächenzustandsband entlang der Oberfläche transportiert wird.

Die indirekte, elektroneninduzierte Manipulation kann unter dieser Annahme nach folgendem Prinzip erklärt werden (Abb. 5.4):

Elektronen, die in das Oberflächenzustandsband injiziert werden, können sich ent-

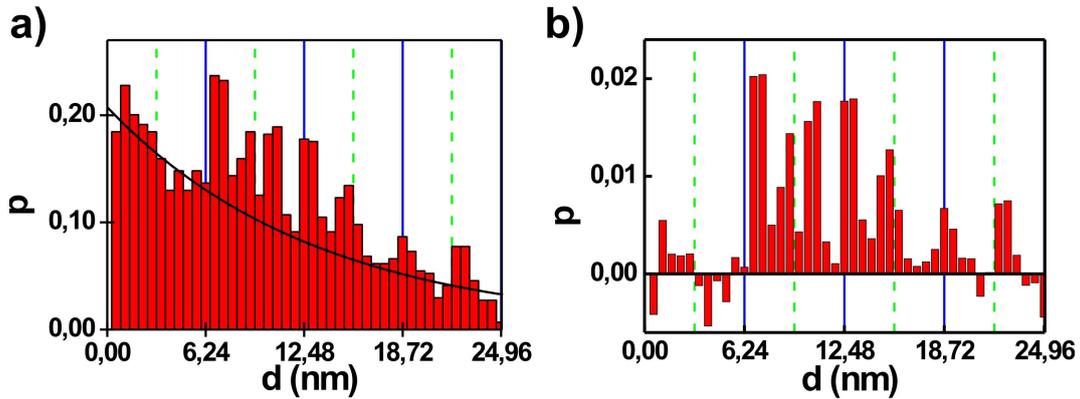


**Abbildung 5.4: Schema des Mechanismus' der indirekten elektroneninduzierten Anregung.** Die Kreise stellen Maxima in der elektronischen Zustandsdichte der Oberflächenelektronen dar.

lang der Oberfläche bewegen, ohne mit Volumenzuständen zu wechselwirken. Treffen sie dabei auf ein Adsorbat, können sie unter Abgabe eines Teils ihrer Energie inelastisch streuen und so interne wie externe molekulare Schwingungen anregen. Dies kann zum Aufbrechen von Deuteriumbrückenbindungen und damit zur beobachteten Clusterumordnung führen. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist proportional zur Elektronendichte, die für eine kohärente Wellenausbreitung entlang der Oberfläche mit der zugehörigen halben Fermiwellenlänge oszilliert. Es folgt daraus der Schluss, dass die Oszillation der Umordnungswahrscheinlichkeit, die im Experiment beobachtet wird, durch die oszillierende Elektronendichte zu erklären ist.

Abschließend soll auf einen weiteren Effekt hingewiesen werden, der auftritt, wenn die Anregungsenergie der Elektronen das resonante Anregen einer internen molekularen Schwingung ermöglicht ( $E = \hbar\omega$ ). Die interne Scherenschwingung von  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $\text{Cu}(111)$  ( $\hbar\omega = 202 \text{ meV}^{17}$ ) ist, wie bereits gezeigt wurde, verantwortlich für die Anregung der Umordnung von Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>12,17</sup> Für  $\text{D}_2\text{O}$  auf  $\text{Ag}(111)$  verschiebt sich diese Energie zu  $175 \text{ meV}$ . Bei der indirekten Anregung mit einer Energie von  $180 \text{ meV}$  führt die dann resonante Anregung zu einer um den Faktor 2 höheren Umordnungswahrscheinlichkeit (Abb. 5.5a). Bei dieser resonanten Anregungsenergie lässt sich das Histogramm in Abbildung 5.5a am besten als Überlagerung einer oszillierenden Funktion und einer exponentiell abfallenden Funktion beschreiben. Nach dem Abzug des exponentiell abfallenden Anteils lässt sich der oszillierende Anteil deutlich besser erkennen (Abb. 5.5b). In diesem Histogramm ist erneut eine Oszillation mit der Hälfte der Fermiwellenlänge  $\lambda_F(180 \text{ meV}) = 6,24 \text{ nm}$  zu erkennen.

Der exponentielle Anteil ist hierbei vergleichbar mit der langreichweitigen Wechselwirkung bei der Dissoziation von Dimethyl-Disulfid auf  $\text{Au}(111)$ .<sup>103</sup> Diese zeigt keine Oszillation in der Anregungswahrscheinlichkeit und wird durch 'heiße', ballistische Elektronen vermittelt. Im Unterschied hierzu wurde die resonante Anregung durch Elektronen auf der  $\text{Si}(111)$ -Oberfläche nachgewiesen. Diese Anregung zeigt ein oszillatorisches Verhalten<sup>102</sup> wie es auch in den oben vorgestellten Messungen beobachtet



**Abbildung 5.5: Abstandshängigkeit der Clusterumordnung bei 800 meV.**

(a) Histogramm für resonante Clusterumordnung, (b) Histogramm nach Abzug der Zerfallsfunktion  $\exp(-12,8d)$ , wie sie in (a) grafisch dargestellt ist. Die  $x$ -Skala ist in Vielfachen der Fermiwellenlänge  $\lambda_F(180 \text{ meV}) = 6,24 \text{ nm}$  gegeben.

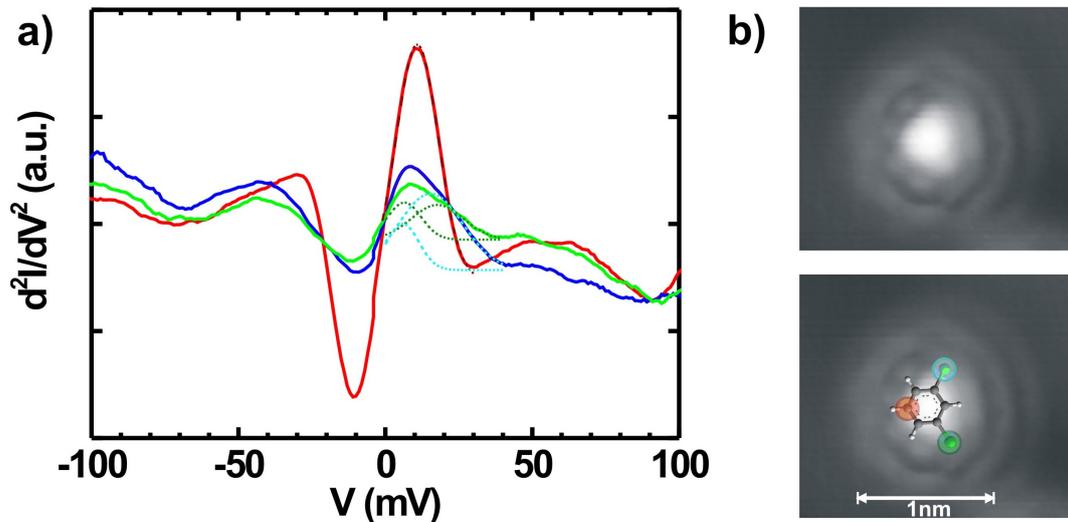
wird. Nach Nakamura et al.<sup>103</sup> entspricht der exponentielle Anteil der indirekten, resonanten Anregung einer resonanten, molekulare Schwingungsanregung durch heiße, ballistische Elektronen.

Ferner ist anzunehmen, dass dieser indirekte Modus der elektroneninduzierten Anregung nicht auf das hier verwendete System  $\text{D}_2\text{O}$  auf  $\text{Ag}(111)$  beschränkt ist, sondern auf alle Systeme angewendet werden kann, für die bisher die direkte elektroneninduzierte Manipulation gezeigt wurde und die darüber hinaus über einen Oberflächenzustand verfügen. Dies ermöglicht eine Vielzahl von Experimenten, wie beispielsweise das selektive Schalten von Molekülen in molekularen Gittern. Hierbei könnte durch gezielte Wahl der Schaltenergie die Wahrscheinlichkeit für die Aktivierung von Schaltvorgängen an bestimmten Positionen verstärkt werden. Auf diese Weise ist auch das anfangs erwähnte Schalten von mehreren Molekülen in einem Anregungsprozess vorstellbar.

## 6 Schwingungsanregung und -spektroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie ist bei der Abbildung von Atomen und Molekülen nicht elementspezifisch. Zwar gibt es beispielsweise bei Kohlenmonoxid auf fcc(111)-Oberflächen Merkmale, die nahe legen, dass es sich bei einer Vertiefung mit ausgeprägtem Rand auf einer ansonsten sauberen Probe mit hoher Wahrscheinlichkeit um Kohlenmonoxid handelt.<sup>40</sup> Eine sichere Aussage ist dies jedoch nicht. Um dennoch Analysen der adsorbierten Spezies durchführen zu können, bedient man sich der Spektroskopie mittels inelastisch tunnelnder Elektronen (IETS - engl.: '*inelastic electron tunneling spectroscopy*')<sup>45-47</sup> (siehe Abschnitt 1.3).

Zu Beginn dieses Kapitels wird am Beispiel meta-Dichlorbenzol auf Au(111) demonstriert, inwiefern IETS auch für die *submolekulare* Identifikation von Schwingungsmoden verwendet werden kann. Dies wird durch die Aufnahme von IET-Spektren an drei ausgezeichneten Stellen eines auf Au(111) adsorbierten meta-Dichlorbenzol Moleküls erreicht. Zunächst wird hierbei auf die Effizienz der Anregung der frustrierten Translation des Moleküls eingegangen (Abschnitt 6.1) um dann im nächsten Schritt gezielt durch Variation des Anregungsortes verschiedene interne Schwingungsmoden des Moleküls anzuregen und in den IET-Spektren zu identifizieren (Abschnitt 6.2). Bisherige Messungen haben für das System Phtalocyanin auf einem ultradünnen, isolierenden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film auf einer NiAl-Oberfläche gezeigt, dass die Lokalisierung von Molekülschwingungen in *Schwingungskarten* ( $d^2I/dV^2$ -Karten) mit dem RTM für das dort ausgewählte System prinzipiell möglich ist.<sup>26</sup> In Abschnitt 6.3 werden die zuvor spektroskopisch untersuchten Schwingungsmoden erstmals für ein substituiertes Benzol auf einer Metalloberfläche in  $d^2I/dV^2$ -Karten dargestellt (Abschnitt 6.3). Die Interpretation der in den Karten enthaltenen Informationen ist auf Grund der diversen Beiträge aus unterschiedlichen Schwingungsmoden jedoch schwierig. Abschließend wird in Abschnitt 6.4 für Au(111) demonstriert, dass die Anregung von Schwingungen der Oberflächenatome des Metallsubstrats durch inelastisch tunnelnde Elektronen nicht nur möglich ist, sondern dass die Variation dieser phononischen Anregungswahrscheinlichkeit der Metallsubstratatomatome auch in  $d^2I/dV^2$ -Karten mit atomarer Auflösung direkt abgebildet werden kann.



**Abbildung 6.1:** meta-Dichlorbenzol: (a) IET-Spektren an den in (b) markierten Stellen des dreieckig abgebildeten Monomers. Tunnelparameter:  $I_T = 210$  pA,  $V_T = -246$  mV; Lock-In-Parameter:  $f_{mod} = 361,1$  Hz,  $V_{mod} = 4$  mV.

## 6.1 Schwingungsspektroskopie an molekularen Adsorbaten

Ein Beispiel für die Identifikation von molekularen Schwingungsmoden mit submolekularer Auflösung, ist in Abbildung 6.1 für das System meta-Dichlorbenzol auf Au(111) gezeigt. Zu erkennen sind Spektren (Abb. 6.1a), die jeweils an einer der drei markierten Stellen des im RTM-Bild (Abb. 6.1b) dreieckig erscheinenden Moleküls aufgenommen wurden.

Die beiden in Abbildung 6.1 dargestellten Spektren mit Minima/Maxima-Paare bei ähnlichen Energien und mit vergleichbaren Intensitäten wurden über den substituierten Chloratomen (symmetrische Stellen des Moleküls) aufgenommen. Durch numerisches Anfitten von Gauss-Kurven lassen sich im Energiebereich von  $\pm 50$  meV zwei Moden bei  $(7 \pm 1)$  meV und  $(16 \pm 2)$  meV identifizieren. Ausgehend von den zwei hier beobachteten Moden wurde das Spektrum über dem unsubstituierten Teil des Ringes sowohl durch eine einzelnes Maximum als auch durch zwei Maxima angefitet. Die dabei gefundenen Energien liegen für die Einzelmode bei  $(11 \pm 2)$  meV und für den Fit zweier Moden bei Energien von  $(9 \pm 2)$  meV und  $(13 \pm 3)$  meV. An dieser Stelle kann nicht endgültig entschieden werden, ob es sich bei der im Spektrum gefundenen Signatur um die Anregung einer oder zweier Molekülmoden handelt. Der Energiebereich der beobachteten Schwingungen entspricht jedoch für alle Moden der Anregung von externen Molekülschwingung. Bestätigt wird dies dadurch, dass es un-

terhalb von 20 meV Anregungsenergie keine internen Molekülschwingungen gibt (vgl. Tabelle 6.1<sup>104</sup>). Die frustrierte Translation, als die energetisch am niedrigsten gelegene externe Schwingungsmode, liegt somit als hier angeregte Schwingungsmode nahe. Die kleine Intensität im  $d^2I/dV^2$ -Signal deutet zudem darauf hin, dass die Anregung dieser Schwingungsmode durch Injektion von inelastisch tunnelnden Elektronen in die Chloratome weniger effizient ist als durch Injektion in die unsubstituierten Kohlenstoffatome des Phenylrings.

Im Energiebereich der über den Chlorsubstituenten zusätzlich beobachteten Mode bei 16 meV liegt in den Dichtfunktionaltheorie- (DFT-)Rechnungen in Tabelle 6.1 entsprechend ebenfalls keine interne Schwingungsmode des Moleküls. Es handelt sich somit mit großer Wahrscheinlichkeit um die Anregung einer externen Schwingungsmode. Unter Berücksichtigung sowohl der experimentellen Genauigkeit ( $\pm 2$  meV) als auch der in der Theorie zu berücksichtigten Energieverschiebung bei der Adsorption des Moleküls auf einer Metalloberfläche ( $\pm 2$  meV) kann der gemessene Wert von 16 meV jedoch ebenfalls durch die Anregung der C-Cl-Biegeschwingung aus der Ebene erklärt werden. Eine eindeutige Zuordnung ist an dieser Stelle leider nicht möglich.

Bezeichnung	Symmetrie	Schwingungsenergie(meV) in der Gasphase
Ring-Deformierung in der Ebene (Anregung erfolgt über C-Cl-Bindung)	b <sub>2</sub>	95
Ring-Deformierung aus der Ebene (Anregung erfolgt über C-Cl-Bindung)	b <sub>1</sub>	92
	b <sub>2</sub>	82
Ring-Deformierung in der Ebene	a <sub>1</sub>	81
Ring-Deformierung aus der Ebene (Anregung erfolgt über C-Cl-Bindung)	a <sub>2</sub>	65
Ring-Deformierung aus der Ebene (Anregung erfolgt über C-H-Bindung)	b <sub>1</sub>	53
Ring-Deformierung in der Ebene (Anregung erfolgt über C-H-Bindung)	b <sub>2</sub>	52
C-Cl-Streckschwingung	a <sub>1</sub>	48
C-Cl-Biegeschwingung in der Ebene	b <sub>2</sub>	45
	a <sub>1</sub>	24
Ring-Deformierung aus der Ebene (Anregung erfolgt über C-H-Bindung)	a <sub>2</sub>	24
C-Cl-Biegeschwingung aus der Ebene	b <sub>1</sub>	20

**Unsicherheit durch Adsorption  $\pm 2$  meV**

**Tabelle 6.1:** Übersicht der internen Schwingungsmoden von meta-Dichlorbenzol im Energiebereich von 0 bis 100 meV. Die DFT-Berechnungen hierzu wurden von J. Meyer unter Verwendung des Programms '*Gaussian*' durchgeführt.

## 6.2 Schwingungsanregung mit submolekularer Auflösung

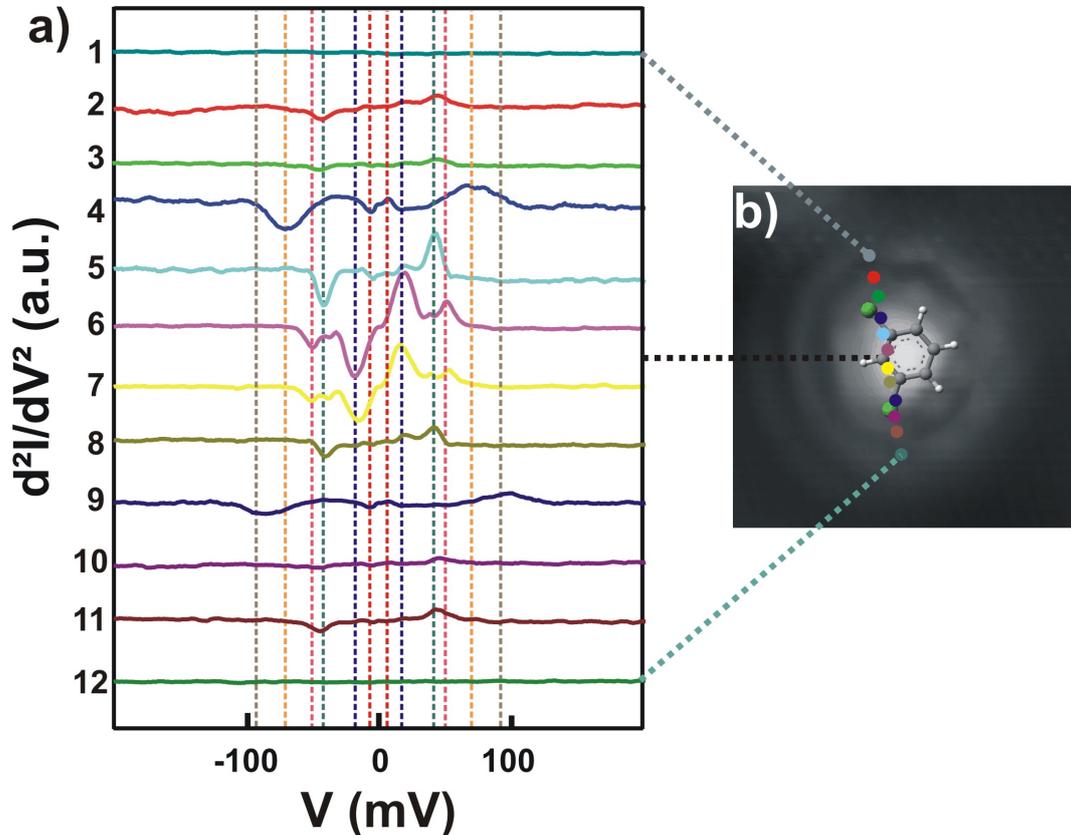


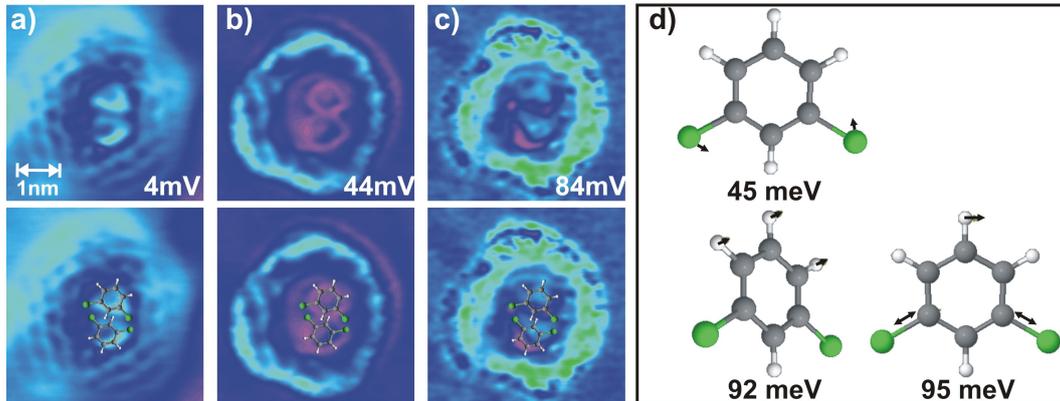
Abbildung 6.2: IET-Spektren senkrecht zur Symmetrieachse des meta-Dichlorbenzol-Moleküls. Tunnelparameter:  $I_T = 210$  pA,  $V_T = -246$  mV; Lock-In-Parameter:  $f_{mod} = 361,1$  Hz,  $V_{mod} = 4$  mV.

Wie in Abbildung 6.1 bereits gezeigt wurde, ist die Detektion molekularer Moden mit variierender Intensität mittels inelastischer Tunnelspektroskopie mit submolekularer Auflösung möglich. Abbildung 6.2 zeigt, wie durch die systematische Aufnahme von Spektren entlang einer vorgegebenen Richtung des bereits erwähnten meta-Dichlorbenzols auf Au(111) auch die Art der angeregten Mode variiert werden kann. Die hierfür aufgenommenen Spektroskopiepunkte liegen auf einer Geraden senkrecht zur Spiegelachse des Moleküls (siehe Abb. 6.2b).

Im obersten Spektrum ('1') in Abbildung 6.2a ist deutlich das strukturlose Spektrum der reinen Goldoberfläche zu erkennen. Dieses dient ein Indiz für eine metallische Spitze und ist Ausgangspunkt für die Messungen über dem Molekül. In den nach unten anschließenden Spektren sind Minima und Maxima zu erkennen, die, wenn der Spektroskopiepunkt verändert wird, sukzessive erscheinen und wie-

der verschwinden. So zeigen die Spektren '2' und '3', die über einem der substituierten Chloratome gemessen wurden, Minima und Maxima bei einer Energie von  $(18 \pm 1)$  meV. Hierbei handelt es sich, um die Anregung der bereits in Abschnitt 6.1 erwähnte C-Cl-Biegeschwingung aus der Ebene. Im nächsten nach unten anschließenden Spektrum ('4') ist dieser Peak nicht mehr zu erkennen. Stattdessen werden jedoch zwei Minima/Maxima-Paare bei  $(8 \pm 2)$  und  $(72 \pm 8)$  meV beobachtet. Die niederenergetische Mode fällt hierbei erneut in den Bereich externer Molekülschwingungen und könnte beispielsweise der frustrierten Translation des Moleküls entsprechen (vgl. Abschnitt 6.1). Das Maximum bei 72 meV lässt sich durch zwei Moden bei  $(79 \pm 3)$  meV, bzw.  $(66 \pm 3)$  meV anfitten. Diese entsprechen den Anregungsenergien der Ring-Deformierung aus der Ebene mit Anregungszentrum an der C-Cl-Bindung (65 meV) und der Ring-Deformierung in der Ebene (81 meV) (vgl. Tabelle 6.1). Beim anschließenden Verlassen dieses Bereichs des Moleküls wird die zuletzt genannte Schwingungsmode nicht mehr beobachtet (Spektrum '5'). In diesem Spektrum zu erkennen ist nun jedoch eine Schwingungsanregung bei einer Anregungsenergie von  $(45 \pm 5)$  meV. Da es im Bereich von  $\approx 45$  meV sowohl eine C-Cl-Biegeschwingung (45 meV), als auch eine C-Cl-Streckschwingung (48 meV) gibt, kann hier nicht entschieden werden, um welche Schwingungsmode des Chloratoms gegen das Kohlenstoffatom des Phenylrings es sich hierbei handelt. Beim Erreichen der Spiegelachse des Moleküls werden auch diese Peaks nicht mehr ausreichend effizient angeregt um sie im Spektrum ('6') erkennen zu können. Die hier identifizierbaren Minima/Maxima-Paare bei Energien von  $(18 \pm 3)$  und  $(50 \pm 7)$  meV sollten aus geometrischen Gründen durch Anregung von Ringmoden verursacht werden. Hierfür kommen die Ring-Deformation aus der Ebene (Symmetrie:  $a_2$ ) bei 24 meV, sowie die Ring-Deformation aus der Ebene (Symmetrie:  $b_1$ ) bei 53 meV in Frage.

Bei der weiteren Betrachtung von Abbildung 6.2a fällt auf, dass die Signaturen der Spektren unterhalb des Mittelpunktes des Moleküls spiegelsymmetrisch zum oberen Teil sind. Dies ist ein Resultat der Symmetrie des Moleküls entlang dieser Richtung. Hervorgehoben sei an dieser Stelle zusätzlich Spektrum '9'. Dieses zeigt deutliche Signaturen bei Energien von  $(8 \pm 2)$  und  $(91 \pm 5)$  meV. Die niederenergetischere Mode fällt hierbei erneut in den Bereich von externen Molekülschwingungen. Bei der Schwingungsmode bei 91 meV legt der Anregungsort, sowie der Vergleich mit den berechneten Werten (vgl. Tabelle 6.1) nahe, dass es sich um hierbei um die Anregung eine Ring-Deformierung aus der Ebene handelt. Beim Verlassen des Bereichs des substituierten Chloratoms wird die zuletzt genannte Schwingungsmode nicht mehr beobachtet. Dies entspricht einer geringen Effizienz bei der Anregung dieser Mode durch Injektion von inelastisch tunnelnden Elektronen in den Phenylring. Das unterste Spektrum ('12') in Abbildung 6.2a zeigt abschließend wieder ein saube-



**Abbildung 6.3: Molekulare Schwingungskarten.** (obere Reihe):  $d^2I/dV^2$ -Karten dreier meta-Dichlorbenzol Moleküle auf Au(111) bei den in den Bildern angegebenen Energien. (untere Reihe): Detailbilder des Dimers mit überlagertem Strukturmodell. (Tunnelparameter:  $I_T = 60$  pA,  $U_T$  wie im Bild angegeben; Lock-In-Parameter:  $f_{mod} = 361,1$  Hz,  $V_{mod} = 10$  mV).

res Oberflächenspektrum und schließt somit eine Spitzenmodifikation während der Spektroskopie aus.

Aus den gezeigten Messungen wird deutlich, dass die Identifikation molekularer Schwingungen von substituierten Benzolen mit submolekularer Auflösung möglich ist. Hierbei können sowohl Aussagen über die Lokalisierung von Schwingungsmoden innerhalb eines größeren Moleküls als auch über die Effizienz der Anregung dieser Moden gewonnen werden. Auf diese Weise könnte in Folgeexperimenten auch der Einfluss von benachbarten Oberflächendefekten, sowie von Bindungen innerhalb größerer Cluster auf die energetische Lagen von molekularen Schwingungsmoden untersucht werden.

Der nächste Schritt in Richtung Lokalisierung von molekularen Schwingungen wird im folgenden Abschnitt gezeigt.

### 6.3 Kartierung molekularer Schwingungen mit submolekularer Auflösung

In diesem Abschnitt wird erstmals an einem auf Au(111) adsorbierten, substituierten Benzol demonstriert, dass durch die Aufnahmen von Schwingungskarten ( $d^2I/dV^2$ -Karte) Bereiche innerhalb eines solchen Moleküls direkt identifiziert werden können, in denen beispielsweise die Anregung der Ring-Deformation besonders effizient ist.

Abbildung 6.3 zeigt eine solche  $d^2I/dV^2$ -Karte für meta-Dichlorbenzol auf Au(111).

Abgebildet sind hierbei in der oberen Reihe die  $d^2I/dV^2$ -Karten eines meta-Dichlorbenzol Dimers und in der unteren Reihe die jeweiligen Karten mit überlagerten Strukturmodellen. Die zu erkennenden Strukturen des Dimers sind mit einer Größe von etwa  $(3 \times 4) \text{ nm}^2$  allerdings nicht alleine durch das Abbilden des Dimers zu erklären, da dieser eine laterale Ausdehnung von etwa  $(0,6 \times 1,1) \text{ nm}^2$  hat.

Ein direkten Vergleich der  $d^2I/dV^2$ -Karten bei Energien entsprechend den in Abschnitt 6.2 identifizierten Molekülmoden ist in Abbildung 6.3 zu sehen. Die externen Moden sind, wie oben diskutiert wurde, die energetisch am niedrigsten gelegenen Schwingungsmoden des Moleküls. Die  $d^2I/dV^2$ -Karte in Abbildung 6.3a zeigt dem entsprechend die lokale Anregungswahrscheinlichkeit bei einer Anregungsenergie von 4 meV, d.h. im Energiebereich der externen Moden. In der Karte sind dem Dimer entsprechend zwei nahezu spiegelsymmetrische, grüne Bereiche zu erkennen, die in Ihrer dreieckigen Form und Größe den beiden zuvor identifizierten Einzelmolekülen entsprechen. Die Anregung der externen Molekülmoden erfolgt demnach über dem gesamten Molekül mit nahezu gleicher Effizienz.

Bei höheren Energien hingegen wird der Einfluss von internen Schwingungsmoden deutlich. So ist in Abbildung 6.3b eine  $d^2I/dV^2$ -Karte bei 44 meV zu sehen. In dieser sind deutlich zwei rote, kreisförmige Strukturen zu erkennen. Die Überlagerung dieser Struktur mit dem Molekülmodell zeigt eine Übereinstimmung der Lage der Ringe in der Schwingungskarte mit der Lage der C-H-Bindungen der Phenylringe der beiden Moleküle im Strukturmodell. Die Tunnelspannung bei der diese Karte aufgenommen wurde entspricht der Anregungsenergie der in Abbildung 6.3d schematisch dargestellten C-Cl-Biegeschwingung. Somit entsprechen die kreisförmige Bereiche in den Schwingungskarten einer hohen Effizienz in der lokalen Anregung der C-Cl-Biegeschwingung beim inelastischen Tunneln über dem Phenylring.

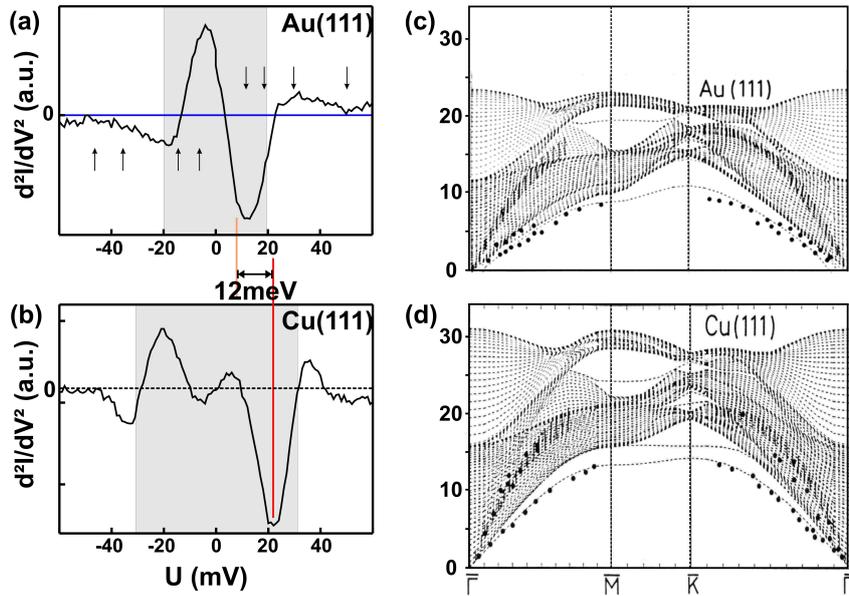
Abbildung 6.3c zeigt eine  $d^2I/dV^2$ -Karte im Energiebereich der höchsten zuvor in den IET-Spektren identifizierten Mode (84 meV). Die Schwingungskarte zeigt nun kein symmetrisches Bild der Moleküle mehr. Stattdessen ist für das untere Molekül eine rote, halbkreisförmige, nach oben geöffnete Struktur zu erkennen, wohingegen das obere Molekül eine längliche, zickzack-förmige Struktur besitzt. Für den Ursprung dieser Strukturen wird auf Grund der energetischen Lage und den unterschiedlichen Strukturen die Anregung zweier Schwingungsmoden vorgeschlagen. Somit könnte die halbkreisförmige Struktur als Resultat der Anregung der Ring-Deformation aus der Ebene (92 meV) erklärt werden. Wie Abbildung 6.3d zeigt handelt es sich bei dieser Schwingung im Wesentlichen um eine Auf- und Abwärtsbewegung des unsubstituierten Bereichs des Ringes. Dies stimmt gut mit in der  $d^2I/dV^2$ -Karte beobachteten halbkreisförmigen Struktur überein. Die zickzack-Struktur hingegen kann durch die

Anregung der Ring-Deformation in der Ebene (95 meV) erklärt werden, da diese vor allem über die C-Cl-Bindung angeregt wird (vgl. Abb. 6.3d). Unterstrichen wird letzteres auch durch Punkte besonders hoher Intensität an den Positionen der Chloratome.

Zusätzliche Effekte, wie die beispielsweise in Abbildung 6.3c zu erkennenden Ringe, die die adsorbierten Moleküle in einem Abstand von etwa 3 nm umgeben können im Moment genauso wie die die Moleküle umgebenden regelmäßigen Strukturen in Abbildung 6.3a nicht eindeutig zugeordnet werden. Denkbar wäre, dass es sich hierbei um einen Effekt, der aus der Anregung von Oberflächenphononen (siehe Abschnitt 4.4) resultiert, handelt. So könnte die Kopplung der Adsorbatschwingungen an das Metallsubstrat diese Strukturen hervorrufen. Ebenfalls eine denkbare Erklärung, zumindest für die regelmäßigen Strukturen in Abbildung 6.3a, sind Spitzeneffekte. Dabei könnten durch ein an der RTM-Spitze adsorbiertes Molekül verschiedene Tunnelkanäle interferieren und so das RTM-Bild beeinflussen. Für die genaue Erklärung aller Merkmale in den Schwingungskarten von adsorbierten Molekülen bedarf es an dieser Stelle sowohl zusätzlicher Messungen (z.B. zu Ausschluss von Spitzeneffekten) als auch detaillierten Rechnungen. Diese übersteigen jedoch, auf Grund der Größe der zu verwendenden Einheitszelle (etwa  $3 \text{ nm}^2$ ), die heute üblicherweise verwendeten, rechnergestützten DFT-Modelle.

Das Kartieren von Molekülschwingungen mit dem RTM ermöglicht eine Vielzahl neuer Experimente. So könnten beispielsweise durch Aufnahme molekularer Schwingungskarten selektiv einzelne Schwingungsmoden innerhalb eines Moleküls lokalisiert und anschließend gezielt zur Anregung von Schaltvorgängen verwendet werden.

Dass die Lokalisierung von Schwingungszentren nicht nur bei relativ stark ausgeprägten molekularen Schwingungen möglich ist, sondern auch zum Nachweis von phononischen Anregungen auf reinen Metallsubstratoberflächen verwendet werden kann, wird im folgenden Abschnitt demonstriert.



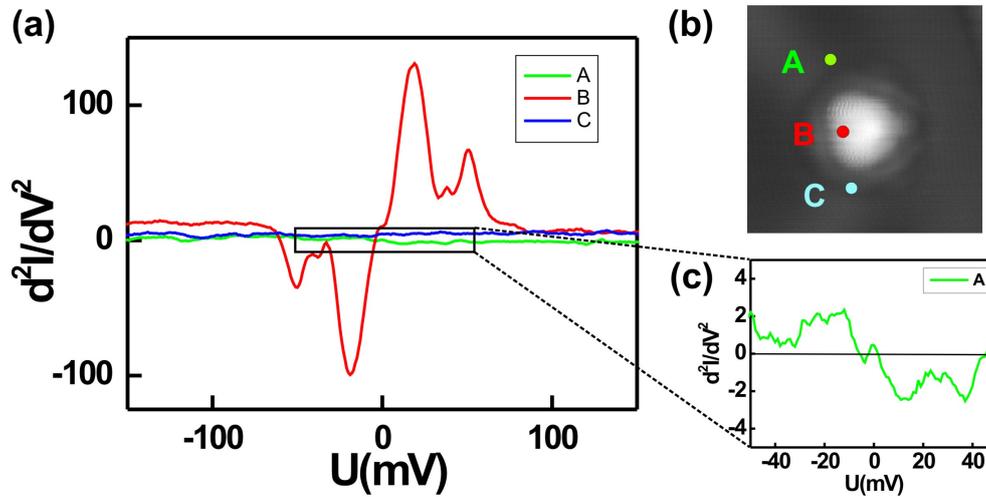
**Abbildung 6.4: Phononenspektren:** (a, b) IET-Spektren der fcc-Domäne der Au(111)-Oberfläche (a) und der Cu(111)-Oberfläche (b). Die grau schraffierten Bereiche in den Spektren zeigen die Bereiche der Phononenenergien, integriert über die gesamte Brillouin-Zone. Die Pfeile markieren Energien der  $d^2I/dV^2$ -Karten in Abbildung 6.6. (c, d) berechnete und teilweise durch Heliumstreuung verifizierte Bandstrukturen der Oberflächenphononen auf (c) Au(111) und (d) Cu(111).<sup>106</sup>

## 6.4 Anregung von Oberflächenphononen mit atomarer Auflösung

Ein bisher nicht näher erläutertes Merkmal in  $d^2I/dV^2$ -Spektren ist die Existenz von Minima/Maxima-Paaren nahe der Fermi-Energie. Diese erscheinen stets mit invertierter Amplitude relativ zu den Schwingungspeaks über Molekülen in den Spektren (Abb. 6.4a, b). Bislang wurde dieses Feature oft durch Spitzeneffekte erklärt.

Dass die Anregung von Phononen mittels IETS möglich ist, wurde bisher einmal und zwar für die hoch orientierte Graphit-Oberfläche (HOPG) gezeigt.<sup>105</sup> Dabei wurden mit DFT berechnete, vibronische Zustandsdichten verwendet, um Signaturen in gemessenen IET-Spektren mit Energien  $\leq 200$  meV durch akustische und optische Phononenmoden zu identifizieren.

Das Kartieren von Schwingungen des Metallsubstrats wurde bisher jedoch nicht erreicht. Dies stellt auf Grund der wesentlich kleinere Anregungswahrscheinlichkeit extrem hohe Anforderungen an die verwendete Messapparatur. Abbildung 6.5 zeigt am Beispiel meta-Dichlorbenzol auf Au(111) den signifikanten Unterschied der rela-



**Abbildung 6.5:** Vergleich der Peakintensitäten in  $d^2I/dV^2$ -Spektren (a) an den im RTM-Bild (b) markierten Stellen des Moleküls. (c) Vergrößerte Darstellung des  $d^2I/dV^2$ -Spektrums des sauberen Au(111)-Substrats. (Tunnelparameter:  $I_T = 11$  pA,  $V_T = 51$  mV,  $3,5$  nm<sup>2</sup>; Lock-In-Parameter:  $f_{mod} = 361,1$  Hz,  $V_{mod} = 6$  mV).

tiven Intensitäten zwischen Substrat- und Molekülschwingungen. Die Intensität des Oberflächenphononen-Signals beträgt hier nur ein 48-tel des vergleichbaren Signals einer Molekülschwingung (vgl. Abschnitt 6.1). Eine einfache Abschätzung der notwendigen Stabilitätsmerkmale kann aus der allgemeinen Abschätzung für molekulare Schwingungen hergeleitet werden.<sup>23</sup> Für den Fall der Detektion von Molekülschwingungen wird ein Rauschlevel von unter 5%, sowie eine Stabilität der Spitzenposition ( $z$ -Stabilität) von  $\leq 0,5$  pm angegeben. Für die hier gezeigten Messungen von Oberflächenphononen bedeutet dies eine notwendige  $z$ -Stabilität von besser als 0,05 pm. Dass das Kartieren von Oberflächenphononen dennoch möglich ist, wird im Folgenden gezeigt.

Die Messungen zur Phononenanregung sind auf den sowohl elektronisch wie auch phononisch gut vergleichbaren fcc(111)-Oberflächen von Gold und Kupfer durchgeführt worden (siehe Abb. 6.4). Die Energie der durch ein Pseudopartikel-Modell berechneten Phononenmoden liegt für Au(111) im Bereich von 0 bis 18 meV, während sie bei Cu(111) im Bereich von 0 bis 32 meV liegt.<sup>107</sup> Der Energiebereich der Oberflächenphononen ist somit auf Cu(111) um 14 meV breiter als auf Au(111). Im Gegenzug lässt sich die Verbreiterung der in IETS gemessenen Peaks durch thermische Effekte sowie durch die benötigte Lock-In-Modulationsspannung  $V_{mod}$  über:

$$W^2 = (1,7V_{mod})^2 + (5,4k_B T)^2 \quad (6.1)$$

mit  $V_{mod} = 6$  mV und  $T = 5$  K zu  $\pm 5,3$  meV berechnen.<sup>23</sup> Der Unterschied der Lage der mittleren Phononenenergie ist somit deutlich größer als die messtechnisch erreichte Breite der Peaks. Der Energieunterschied sollte daher mittels IETS nachweisbar sein.

Das Schwingungsspektrum von Au(111) (Abb. 6.4c) zeigt punktsymmetrische Maxima/Minima bei einer Energie von  $\pm 9$  meV mit einer Halbwertsbreite von 12 meV. Sie liegen damit im Energiebereich der über die gesamte Brillouin-Zone integrierten Phononenenergie (grau schattierter Bereich in Abb. 6.4a, b). Wichtig zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang auch die genaue Peakform in den IET-Spektren. Diese besteht im positiven Energiebereich aus einem Minimum, welchem bei höherer Energie ein kleines Maximum folgt. Diese Peakform entspricht einem Fano-Profil und kann sowohl nach dem Modell von Baratoff und Persson<sup>108</sup> durch resonante Streuung, als auch nach Lorente et al.<sup>47</sup> als Effekt, der durch Streuung in einem wechselwirkenden Netzwerk entsteht, theoretisch beschrieben werden. Inelastisches Tunneln tritt danach genau dann auf, wenn die Elektronenenergie gleich der Energie einer Absorbatschwingung  $\hbar\omega$  ist. Bei dieser Energie öffnet sich ein zusätzlicher Tunnelkanal, der zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit und damit auch zur Erhöhung des Tunnelstroms führt. Gleichzeitig wird jedoch durch Vielteilcheneffekte der Beitrag des elastischen Tunnelkanals reduziert. Ob es im IET-Spektrum letztendlich zu einem Maximum, Minimum oder einem Fano-Profil kommt, hängt von den jeweiligen Amplituden der beteiligten Beiträge ab. Die im vorliegenden Spektrum beobachtete Form (Fano-Profil) wurde auch in RTM-Punktkontakt-Messungen an atomaren Golddrähten gefunden.<sup>109,110</sup> Hier wurden für die transversale und longitudinale Phononenmode Energien von 10 bzw. 18 meV bestimmt.

Wenn die Signaturen, die mittels IETS auf Au(111) gefunden wurden, tatsächlich mit Anregungsenergien von Phononenmoden übereinstimmen, sollten die Peakposition auf Cu(111) zu höheren Energien verschoben sein. Dies wird tatsächlich beobachtet (vgl. Abb. 6.4b). So verschiebt sich die Peakposition, wie in der Abbildung zu sehen ist, zu einer mittleren Energie von  $\pm 21$  meV mit einer Halbwertsbreite von 11 meV. Unter der Annahme vergleichbarer phononischen Zustandsdichten auf Au(111) und Cu(111), sowie gleicher Anregungswahrscheinlichkeiten auf den beiden Oberflächen entspricht diese Peakverschiebung von 12 meV im Vergleich zu Au(111) im Rahmen der Messgenauigkeit der berechneten Peakverschiebung der mittleren Phononenenergie zwischen Au(111) und Cu(111) um 14 meV.<sup>107,111</sup> Der Vergleich der Positionen der Maxima sowie der gemessene Energieunterschied beim Wechsel der Oberfläche

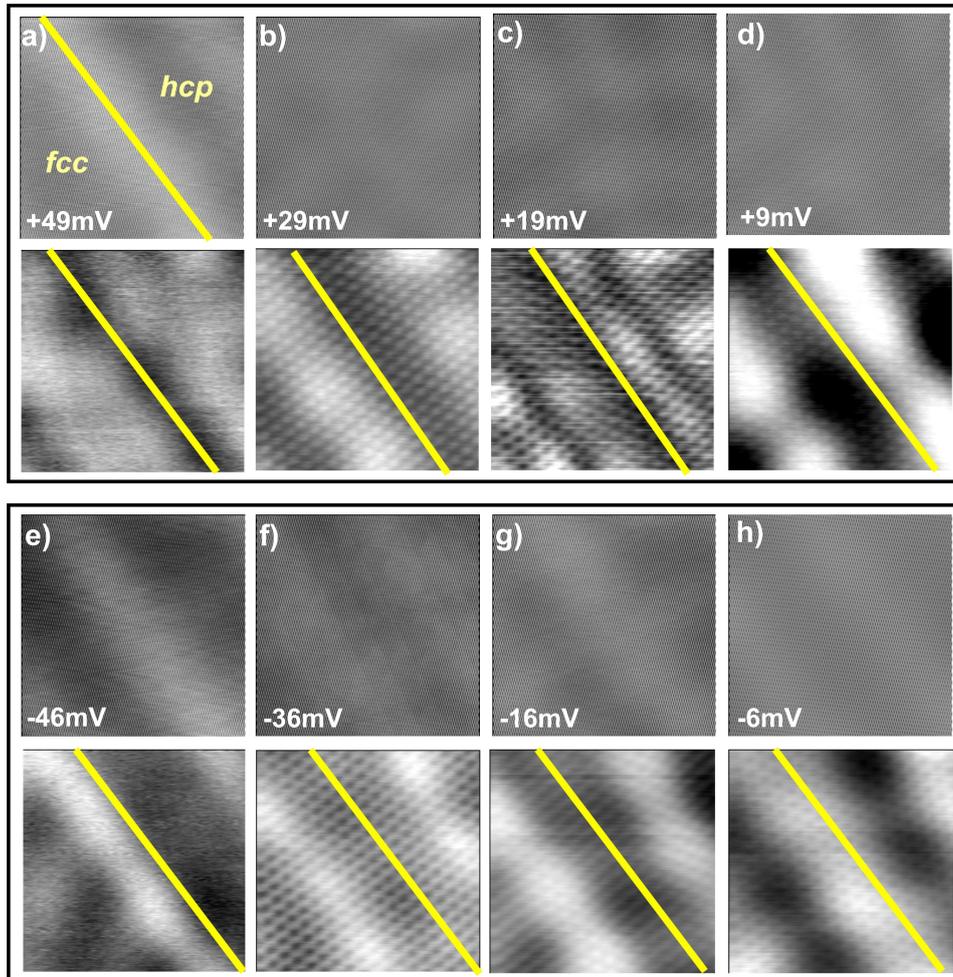
legen nahe, dass phononische Zustände mittels inelastisch tunnelnder Elektronen auf den hier benutzten Metalloberflächen angeregt und in IET-Spektren detektiert werden können.<sup>112</sup>

Um dies zusätzlich zu untermauern, werden die bereits in Abschnitt 4.2 zur Lokalisierung molekularer Schwingungen verwendeten  $d^2I/dV^2$ -Karten auf einem sauberen Bereich der Metalloberfläche aufgenommen. In Abbildung 6.6 sind in den beiden jeweils oberen Reihen die  $I/V$ -Bilder bei der gleichen Polarität und in den unteren Reihen die gleichzeitig aufgezeichneten  $d^2I/dV^2$ -Karten dargestellt. Die aufgezeichneten Karten liegen im Energiebereich von 49 bis -46 meV.

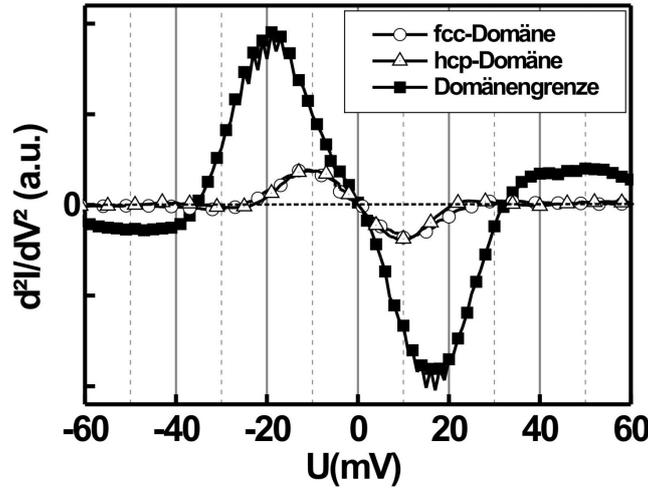
Zunächst fällt auf, dass das einzige Merkmal in sämtlichen  $I/V$ -Bildern, auch bei höchstem Kontrast, eine Rekonstruktionslinie der Au(111)-Oberfläche ist. Diese trennt eine fcc- von einer hcp-Domäne (vgl. 3.1.2). Bei Energien oberhalb der Phononenenergie ist dieses Merkmal in den  $d^2I/dV^2$ -Karten (Abb. 6.6a) als diagonal verlaufende, dunkle Linie zu erkennen. Diese ist durch die Veränderung der Spitzenhöhe während des Abbildens der Rekonstruktionslinie im  $I/V$ -Bild und der damit verbundenen Reduzierung des  $d^2I/dV^2$ -Signals zu erklären. Sie ist als Messartefakt der Messung im Konstantstrommodus zu bewerten; die  $d^2I/dV^2$ -Karte ist somit strukturlos. Erst bei Karten, die im Bereich des Fano-Profiles der Phononenanregung aufgenommen wurden, ändert sich das Erscheinungsbild der Karten erheblich. So sind in den  $d^2I/dV^2$ -Karten im Bereich von 29 bis -36 meV (Abb. 6.6b-g) deutlich runde Erhebungen, bzw. Vertiefungen mit atomaren Abständen zu erkennen (vgl. Abschnitt 3.1.2). Diese in den Schwingungskarten gefundene atomare Auflösung stimmt mit ihrer Gitterkonstante mit den atomaren Abständen des Metallgitters überein und kann auf Grund der fehlenden atomaren Auflösung in den  $I/V$ -Bildern nicht durch Messartefakte der  $I/V$ -Messungen erklärt werden.

Diese atomare Auflösung in den  $d^2I/dV^2$ -Karten kann stattdessen wie folgt erklärt werden:

Die konventionelle, atomare Auflösung wird im Konstantstrommodus durch die Abbildung der Kontur konstanter lokaler elektronischer Zustandsdichte verursacht.<sup>113</sup> Weiterhin handelt es sich bei der Anregung von Phononen um eine kollektive Anregung auf der Pikosekunden-Zeitskala. Demnach sollte es nicht möglich sein, diese lokal mit dem RTM abzubilden. Vielmehr beruht die beobachtete atomare Auflösung in den  $d^2I/dV^2$ -Karten auf der Variation der phononischen Anregungswahrscheinlichkeit von Phononen beim Wechsel der Spitzenposition von atomaren Gitterplätzen zu Brücken- und Muldenplätzen. Die variierende Effizienz der Phononenanregung und der damit verbundenen Variation des inelastischen Tunnelstroms führt zu der in Abbildung 6.6 beobachteten atomaren Auflösung. Diese neue Art der atomaren



**Abbildung 6.6: Phononenkarten auf Au(111).** Die Bilder wurden bei den angegebenen Tunnelspannungen aufgenommen,  $I_T=210$  pA,  $3,4$  nm<sup>2</sup>. (Obere Reihe):  $I/V$ -Bilder; (untere Reihe): gleichzeitig aufgenommene  $d^2I/dV^2$ -Karten. Die diagonalen Linien markieren die Lage der Rekonstruktionslinie, die den fcc- vom hcp-Bereich trennt. Auf Grund höherer Signalstärke bei kleinen Spannungen ist der Kontrast in den  $d^2I/dV^2$ -Karten bei diesen Energien reduziert.



**Abbildung 6.7:** IET-Spektren auf der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche. Die leicht variierenden Anfangsintensitäten sind Folge des leicht unterschiedlich eingestellten Tunnelstroms von 19 pA auf den Domänen und 21 pA auf der Domänengrenze.

Auflösung kann also analog zur elektronischen, atomaren Auflösung als atomare Auflösung in der phononischen Anregungswahrscheinlichkeit des Substrats betrachtet werden.

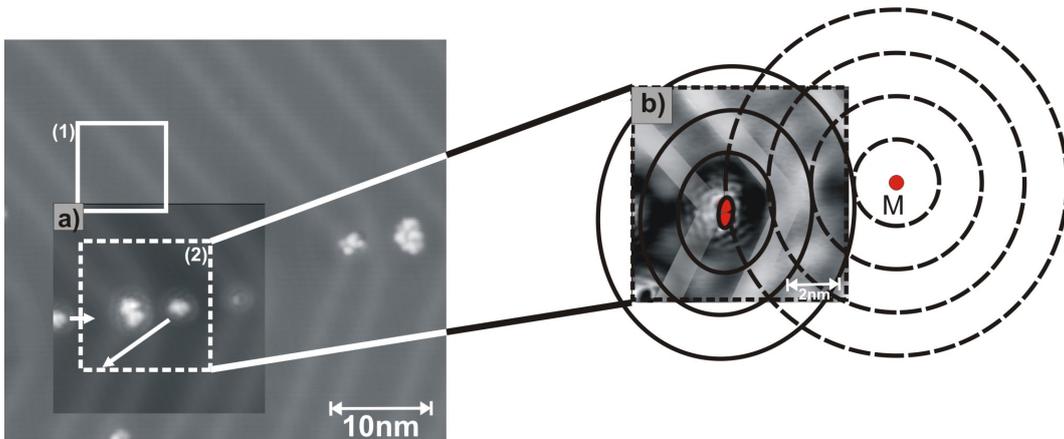
Für Energien oberhalb der Phononenenergie verschwindet die atomare Auflösung in den  $d^2I/dV^2$ -Karten wieder (Abb. 6.6h). Dem entsprechend ist die Karte, abgesehen von der Rekonstruktionslinie, erneut strukturlos.

Ein weiteres Merkmal in den  $d^2I/dV^2$ -Karten ist eine modulierte Intensitätsvariation senkrecht zur Rekonstruktionslinie. Die Lage der stehenden Wellen deutet darauf hin, dass sie durch eine Einschränkung von phononischen Zuständen innerhalb der Domänen zustande kommt. Unterstrichen wird diese Annahme durch die in Abbildung 6.7 gezeigten IET-Spektren auf den verschiedenen Bereichen von Au(111).

Vergleicht man diese Spektren, so zeigt das auf der Domänengrenze aufgenommene Spektrum eine deutliche Verschiebung des Phononenpeaks: während der Phononenpeak auf der fcc- und hcp-Domäne bei 9 meV identifiziert werden kann, ist er innerhalb der Domänengrenze zu einer Energie von 18 meV verschoben. Diese Phononenenergie liegt nur 3 meV unterhalb der Phononenenergie auf Cu(111). Verstehen lässt sich dies durch den unterschiedlichen Abstand der Oberflächenatome innerhalb der ersten Lage des Substrats. So liegen Atome innerhalb der fcc-Domänen auf regulären Volumenplätzen, wohingegen sie in den hcp-Domänen zwar noch Volumenabstände haben, jedoch relativ zur darunter liegenden, zweiten Lage verschoben sind. Innerhalb der Domänengrenzen sind die Atome relativ zu regulären fcc-Plätzen verschoben. Das führt dazu, dass ihr Abstand in der Lage um 12%, von

0,288 nm auf 0,254 nm, reduziert ist. Der Energieunterschied ist damit ein Resultat aus der Reduzierung des atomaren Abstandes innerhalb der Domänengrenze und ist mit 0,254 nm nahezu identisch mit Cu(111) ( $a = 0,255$  nm,  $E_{ph, IETS} = 21$  meV). Die Stapelreihenfolge scheint also keinen Einfluss auf die Phononenenergie zu haben. Dem entgegen beeinflusst der atomare Abstand innerhalb der obersten Lage die Phononenenergie deutlich. Damit kommt es auf Au(111) analog zur Streuung von Elektronenwellen an Oberflächendefekten, beispielsweise auf Cu(111) (Abb. 6.4b), zur Streuung von Phononen an den Domänengrenzen, da diese energetisch gesehen eine Barriere für die Phononenwellen darstellen.

Parallel zur Domänengrenze bilden sich ebenfalls stehende Phononenwellen aus (z.B. Abb. 6.6g). Diese entstehen durch Streuung von Phononen an den Ellenbogen der Rekonstruktion. Die Wellenlänge dieser stehenden Wellen beträgt  $(1,9 \pm 0,2)$  nm. Auf Grund der Messungenauigkeit von  $\pm 0,2$  nm kann aus den hier präsentierten Messungen jedoch die Dispersion der stehenden Wellen nicht beobachtet werden. Da auch diese stehenden Phononenwellen in den  $I/V$ -Bildern nicht existieren, können Messartefakte als Ursache dieser stehenden Wellen erneut ausgeschlossen werden.



**Abbildung 6.8: Streuung von Phononenwellen an adsorbierten Molekülen.**

(a) Übersichtsbild der Stelle, an dem die  $d^2I/dV^2$ -Karte in (b) aufgenommen wurde (Tunnelparameter:  $I_T = 15$  pA,  $V_T = 51$  mV). Während der automatischen  $d^2I/dV^2$ -Kartierung in Abbildung 6.8 wurde mehrfach die Diffusion der adsorbierten Moleküle entlang der durch Pfeile markierten Richtungen beobachtet. Ein Bereich, der vergleichbar mit der Stelle ist, die in den Schwingungskarten (Abb. 6.6) gezeigt ist, ist mit einem mit durchgezogenen Linien dargestellten Kasten(1) markiert. Der Kasten(2) (dargestellt mit gestrichelte Linien) in (a) markiert dabei die exakte Position der  $d^2I/dV^2$ -Karte. Die Ringe in (b) markieren Maxima der stehenden Elektronenwellen nach der Streuung an den adsorbierten Molekülen(M) (Lock-In-Parameter:  $f_{mod} = 361,1$  Hz,  $V_{mod} = 10$  mV).

Um dennoch die obige Interpretation, dass es sich bei den hier beobachteten stehenden

den Wellen um Phononenwellen handelt, zu festigen, wird unter der Annahme, dass Phononen an Domänengrenzen gestreut werden und ihr Verhalten analog zu dem von Elektronenwellen ist, davon ausgegangen, dass Phononenwellen dem entsprechend ebenfalls an Oberflächendefekten und Adsorbaten gestreut werden. Abbildung 6.8 veranschaulicht dies am Beispiel meta-Dichlorbenzol auf Au(111). Während der Aufnahme der  $d^2I/dV^2$ -Karten bei hohen Energien wurde hierbei die Diffusion der Moleküle angeregt. Die Endposition der Moleküle in der  $d^2I/dV^2$ -Karte ist durch die Pfeile in Abbildung 6.8a gekennzeichnet. Sie ist nahezu identisch mit der Anordnung des Dimers in Abbildung 6.3. Das komplexe Interferenzmuster der in der rechten Bildhälfte von Abbildung 6.8b zu erkennenden stehenden Wellen lässt sich durch die Überlagerung von am adsorbierten Einzelmolekül gestreuten konzentrischen Wellen mit den am Dimers gestreuten elliptischen Wellen reproduzieren (Abb. 6.8b). Aus der guten Übereinstimmung der Intensitätsmaxima mit den Schnittpunkten der gestreuten Wellenmaxima ist ferner ersichtlich, dass der unterschiedliche Adsorptionsplatz der Moleküle (Dimer: hcp; Restmolekül: Ellenbogen) keinen Einfluss auf das Interferenzmuster hat. Zusätzliche Maxima auf der linken Seite der  $d^2I/dV^2$ -Karte sind durch Streuung an zusätzlichen Adsorbaten in diesem Bereich zu erklären. Die hieraus bestimmte Wellenlänge der stehenden Wellen beträgt 1,75 nm und ist somit in guter Übereinstimmung mit der Wellenlänge der an den Ellenbogen der Rekonstruktion gestreuten stehenden Wellen ( $(1,9 \pm 0,2)$  nm).

Als Resultat dieser Messungen lässt sich feststellen, dass die Ursache aller hier gezeigten stehenden Wellen in den  $d^2I/dV^2$ -Karten die Streuung von Oberflächenphononen an Defekten oder Adsorbaten ist. Diese Interpretation ist analog zur Streuung von OberflächenElektronen an eben diesen Strukturen. Besonders zu betonen ist ferner, dass die Streuung von Adsorbaten unabhängig von deren Adsorptionsplatz ist.



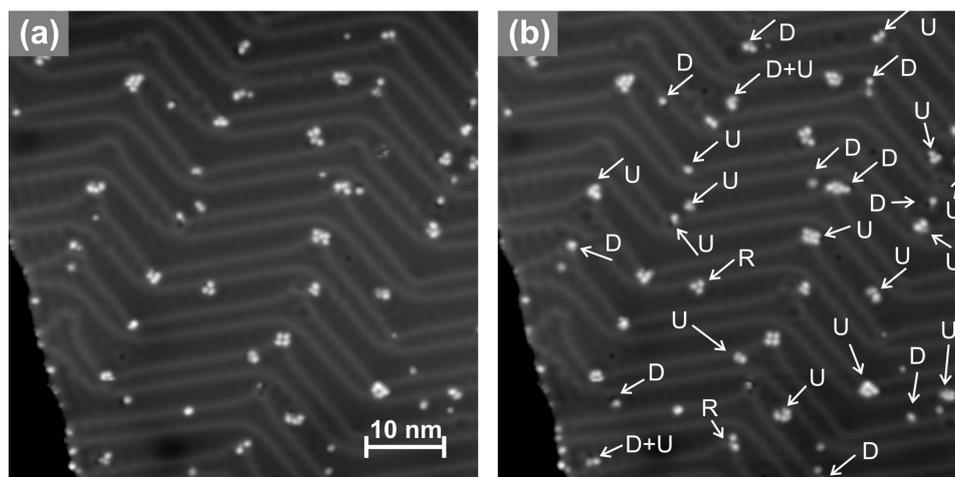
## 7 Oberflächen-Femtochemie

Das zentrale Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung von grundlegenden Oberflächenprozessen bis hin zu vollständigen Oberflächenreaktionen. Eine faszinierende Methode nicht-adiabatische Oberflächenreaktionen und -prozesse zu untersuchen bietet hierbei die Verwendung von, durch fs-Laser erzeugten, *'heißen'* Elektronen.<sup>21</sup> Der Vorteil bei der Verwendung von ultrakurzen Laserpulsen ist die Minimierung oder gar der Ausschluss von thermisch angeregten Prozessen. Dies gelingt durch die so erreichten hohen elektronischen Temperaturen (hier:  $\geq 900$  K), wohingegen die Phonentemperaturen nur relativ gering sind (hier:  $\leq 40$  K) (vgl. 1.4). Es handelt sich daher bei der fs-laserinduzierten Anregung mittels *'heißer'* Elektronen meist um rein nicht-adiabatische Prozesse.

Auf Grund der bisher verwendeten Methoden wurde allerdings in fast allen bisher durchgeführten Experimenten stets über eine Vielzahl von Moleküle und Prozesse gemittelt. Eine Ausnahme sind hierbei die Experimente von L. Bartels et al.,<sup>114</sup> beziehungsweise M. Mehlhorn<sup>60</sup> zur laserinduzierten Diffusion von CO auf Cu(111). Des Weiteren wird im Allgemeinen die exakte Adsorptionsgeometrie der Reaktanden vernachlässigt. Eine der wenigen Ausnahmen bildet hier, auf Grund einer speziellen Adsorptionsgeometrie, das System Sauerstoff an Pt(111)-Stufenkanten. Für dieses System wurde die Diffusion der Adsorbate unter Verwendung von fs-Laserpulsen untersucht.<sup>22</sup> Allerdings wurde in diesem Experiment wieder über eine Vielzahl von Moleküle gemittelt.

Bei der CO<sub>2</sub>-Synthese handelt es sich andererseits um eine Reaktion, die auf Ru(0001) durch fs-Laserpulse bereits erfolgreich bei hohen Fluenzen durchgeführt wurde.<sup>115</sup> Jedoch ist auch hierbei die spezielle Geometrie der Oberfläche experimentell nicht zugänglich gewesen. So wurde unabhängig von Adsorptionsplatz der Reaktanden die CO<sub>2</sub>-Synthese induziert um anschließend die desorbierten CO<sub>2</sub>-Moleküle im Massenspektrometer nachzuweisen. Insbesondere konnte der direkte Einfluss der benachbarten Adsorbate nicht berücksichtigt werden. Ein kombiniertes Messsystem aus TT-RTM und fs-Laser ermöglicht es jedoch genau diese bisher unzugänglichen Bereiche von Oberflächenreaktionen zu untersuchen.<sup>60</sup>

In diesem Kapitel wird im ersten Abschnitt erstmals am Modellsystem para-Chlor-



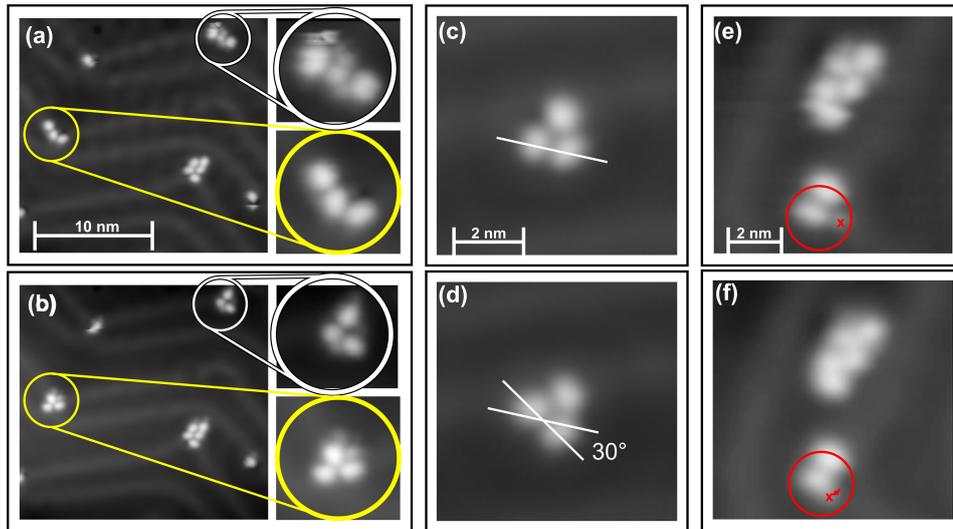
**Abbildung 7.1: Oberflächen-Femtochemie am System para-Chlornitrobenzol auf Au(111).** (a) RTM-Bild vor und (b) nach der Laseranregung mit  $4 \times 10^8$  Laserpulse @ 400 nm (FWHM), 40 fs Pulslänge,  $5,59 \text{ J/m}^2$  absorbierte Fluenz. 'U', 'R', 'D' markieren die laserinduzierte Clusterumordnung, die Einzelmolekülrotation sowie die Diffusion. (Tunnelparameter:  $I_T = 61 \text{ pA}$ ,  $V_T = 97 \text{ mV}$ ).

nitrobenzol auf Au(111) demonstriert, dass es durch die submolekulare Auflösung des RTMs möglich ist, auch die bisher unzugängliche laserinduzierte Isomerisierung und Rotation von Einzelmolekülen, sowie die Clusterumordnung, experimentell nachzuweisen (Abschnitt 7.1). Im zweiten Abschnitt wird die fs-laserinduzierte Synthese von Kohlendioxid aus Kohlenmonoxid und Sauerstoff auf Cu(111) erstmalig mit molekularer Auflösung untersucht (Abschnitt 7.2).

## 7.1 Laserinduzierte Oberflächenprozesse von para-Chlornitrobenzol auf Au(111)

Das Modellsystem para-Chlornitrobenzol auf Au(111) wurde bezüglich seiner Abbildung mit dem RTM in dieser Arbeit bereits vorgestellt (Abschnitt 4.2). Ebenfalls gezeigt wurde die für Adsorption Nitrobenzol und meta-Chlornitrobenzol auf Cu(111),<sup>84,116,117</sup> dass die langreichweitigen, elektrostatischen Kräfte des  $\pi$ -Systems der planar adsorbierten dipolaren substituierten Benzole zu einer erhöhten Elektrodendichte am Ort des adsorbierten Moleküls führen. Dieses Verhalten wird in den nachfolgenden Messungen ausgenutzt, um nicht-adiabatische Prozesse am System para-Chlornitrobenzol auf Au(111) zu induzieren.

Abbildung 7.1a zeigt ein RTM-Bild der mit para-Chlornitrobenzol in Einzelmolekülbedeckung präparierten Au(111)-Oberfläche vor der Laseranregung (vgl. 3.2). Je-



**Abbildung 7.2: Laserinduzierte Oberflächenprozesse am System *para*-Chlornitrobenzol auf Au(111).** (a), (c), (e): RTM-Bilder vor und (b), (d), (f) nach der Laseranregung ( $4,5 \times 10^8$  Laserpulse @ 400 nm (FWHM), 40 fs Pulslänge,  $6,08 \text{ J/m}^2$  Fluenz). (a), (b) Kreise markieren Trimere, die Umordnung in kompakte Konfiguration zeigen. (Tunnelparameter:  $I_T = 20 \text{ pA}$ ,  $V_T = 100 \text{ mV}$ ). (c), (d) Rotation eines Trimers um  $30^\circ$  (Tunnelparameter:  $I_T = 61 \text{ pA}$ ,  $V_T = 97 \text{ mV}$ ). (e), (f) Laserinduzierte Isomerisierung von der ortho- in die meta-Konfiguration (Tunnelparameter:  $I_T = 20 \text{ pA}$ ,  $V_T = 100 \text{ mV}$ ).

de Erhebung entspricht hierbei einem *para*-Chlornitrobenzol-Einzelmolekül, welches bei der Adsorption mit dem Mittelpunkt des Phenylrings direkt über einem Substratatom liegt.<sup>84</sup> Auf der Oberfläche befinden sich nach der Präparation sowohl Monomere als auch Cluster aus bis zu fünf Molekülen. Die Clusterbildung ist hierbei ein Indiz für die Mobilität der Moleküle bei der Präparationstemperatur von 17 K.

Abbildung 7.1b zeigt den gleichen Ausschnitt der Probe nach der Anregung mit  $4 \times 10^8$  Laserpulsen @ 400 nm (FWHM) bei einer absorbierten Fluenz von  $5,59 \text{ J/m}^2$  und einer Pulslänge von 40 fs. Anschließend kann in den Bildern laserinduzierte Clusterumordnung ('U'), Einzelmolekülrotation ('R'), Diffusion ('D') sowie Isomerisierung festgestellt werden.

So haben sich 30% der Cluster (in Abb. 7.1) nach der Laseranregung umgeordnet. Dies ist im Detail in Abbildung 7.2a und b dargestellt. Zu erkennen ist die längliche Ausgangskonfiguration (Abb. 7.2a) der Trimere. Nach der Anregung sind diese Cluster in einer dreieckigen, kompakten Struktur angeordnet (Abb. 7.2b). Verifizieren lässt sich dies durch mehrfaches Beleuchten der Probe. Während einer Serie aus sechs Zyklen von Beleuchten und RTM-Messung wurde insgesamt sieben mal eine Umordnung der insgesamt zwölf beobachteten, länglichen Cluster in die dreieckige,

kompakte Cluster-Konfiguration beobachtet. Der umgekehrte Prozess konnte hingegen kein einziges Mal beobachtet werden. Dies ist ein Resultat aus dem Einfluss des hohen Dipolmoments (2,83 Debye) der Einzelmoleküle im kompakten Cluster. Dieses trägt offensichtlich zur Stabilisierung der internen Struktur der Cluster bei.

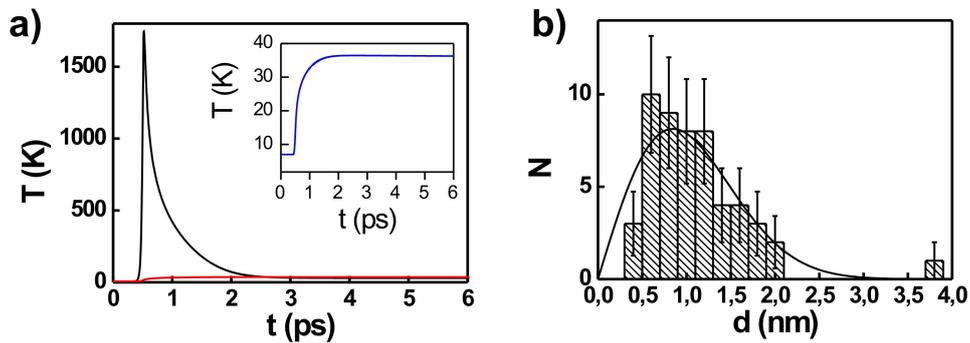
Neben der Clusterumordnung lässt sich in einigen Fällen auch die Rotation der Cluster um  $30^\circ$  feststellen. Dies ist unter Berücksichtigung der hexagonalen Symmetrie der Oberfläche unerwartet, würde man doch einen  $120^\circ$ -Winkel für in Brückenplätzen adsorbierte Moleküle oder einen  $60^\circ$ -Winkel für on-top adsorbierte Moleküle vermuten. Berücksichtigt man allerdings die beiden möglichen Adsorptionsgeometrien, kann man den  $30^\circ$ -Rotationswinkel wie folgt erklären:

Für den Fall der on-top Adsorption werden momentan sowohl die Adsorption der C-C-Bindungen entlang der  $[\bar{2}11]$ - wie auch entlang der  $[\bar{1}10]$ -Richtung diskutiert.<sup>118</sup> Die energetisch bevorzugte Adsorptionsgeometrie ist im vorliegenden Fall zusätzlich mit der Wechselwirkung zwischen den Einzelmolekülen überlagert. Der beobachtete Rotationswinkel von  $30^\circ$  ist somit ein Resultat der nicht-adiabatischen Rotationsanregung des Moleküls in eine energetisch weniger bevorzugte Orientierung (Wechsel zwischen  $[\bar{2}11]$ - und  $[\bar{1}10]$ -Orientierung).

Bei Laseranregung findet auch die Isomerisierung der Chlornitrobenzol-Moleküle statt. Dieser Prozess wurde bereits durch elektroneninduzierte Manipulation induziert.<sup>66</sup> Abbildung 7.2e-f zeigt, dass das substituierte Chloratom nach dem mehrmaligen Laserbeschuss die Position innerhalb des Moleküls gewechselt hat; es ist dabei von der ortho- in die meta-Konfiguration übergegangen.

Bei den drei bisher gezeigten laserinduzierten Prozessen können auf Grund der geringen Phonontemperaturen thermische Effekte ausgeschlossen werden. Die höchste phononische Temperatur wird innerhalb der ersten Pikosekunden nach der Laseranregung mit rund 40 K (Abb. 7.3a: Einschub) erreicht und liegt damit unterhalb der Aktivierungsenergie dieser Prozesse. Dem gegenüber erreicht die elektronische Temperatur mit etwa 1800 K (Abb. 7.3a) einen Wert, der elektroneninduzierte Prozesse ermöglicht.

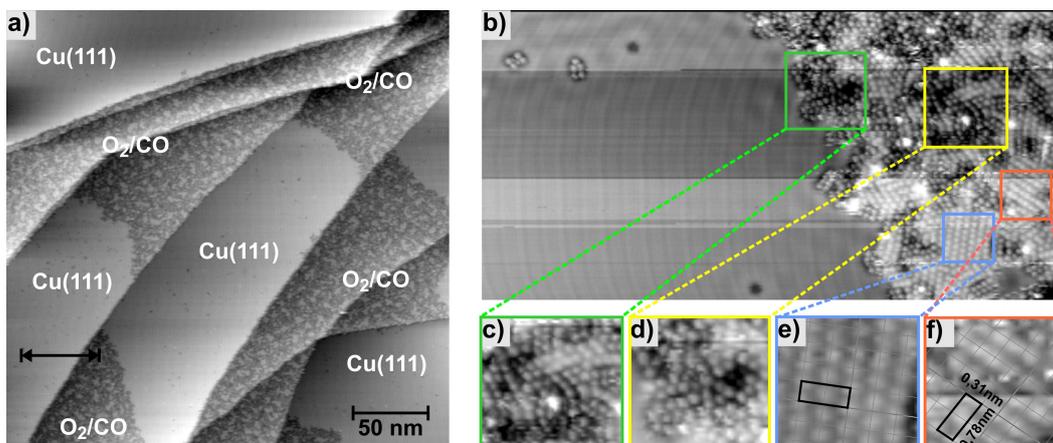
Die ebenfalls beobachtete, laserinduzierte Diffusion lässt sich durch Auswerten der Sprungweiten beschreiben (vgl. Abb. 7.3): innerhalb der Messgenauigkeit ergibt sich diese als statistisch verteilte Bewegung mit einer mittleren Distanz von 0,85 nm. Auf Grund dieser Verteilung und der auf Grund der beobachteten Diffusion anzunehmenden geringen Diffusionsbarriere (Diffusion bei der Präparation @17 K) der verwendeten Moleküle kann an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei der Anregung der Diffusion um einen thermisch aktivierten Prozess handelt.



**Abbildung 7.3: Modellierung der laserinduzierten Diffusion von *para*-Chlornitrobenzol auf Au(111)** (a) Im 2TM berechnete elektronische und phononische Temperaturen nach der Laseranregung mit  $6 \text{ J/m}^2$ .

(b) statistische Auszählung der Sprungweiten der laserinduzierten Diffusion. (Laser-Parameter:  $4 \times 10^8$  Laserpulse @ 400 nm (FWHM), 40 fs Pulslänge,  $6 \text{ J/m}^2$  absorbierte Fluenz)

Am System *para*-Chlornitrobenzol auf Au(111) wurde die Möglichkeit der Anregung grundlegender Oberflächenprozesse durch fs-Laserpulse mit Einzelmolekülaufösung demonstriert. Im nächsten Abschnitt wird am Beispiel der  $\text{CO}_2$ -Synthese eine durch fs-Laserpulse induzierte, vollständige, chemische Reaktion mit molekularer Auflösung untersucht.



**Abbildung 7.4: Koadsorption von  $O_2$  und  $CO$  auf  $Cu(111)$ .** (a) Übersichtsbild. (b) Mit einer funktionalisierten RTM-Spitze aufgenommenes, hoch aufgelöstes RTM-Bild. (c), (d) Detailaufnahmen von einzelnen  $CO$ -Molekülen (dunkel) umgeben von  $O_2$ -Molekülen (hell). (e), (f) Detailaufnahmen der Bereiche mit  $c(2 \times 4)$ -Überstruktur. (Tunnelparameter: (a)  $I_T = 4,7 \text{ pA}$ ,  $V_T = 96 \text{ mV}$ , (b)-(f)  $I_T = 1,7 \text{ pA}$ ,  $V_T = 167 \text{ mV}$ )

## 7.2 Laserinduzierte $CO_2$ -Synthese auf $Cu(111)$

Die im Folgenden gezeigte katalytische Oxidation von  $CO$  zu  $CO_2$  ist eine der am häufigsten untersuchten Reaktionen auf Oberflächen. So wurde beispielsweise die Einzelmolekülsynthese mittels elektroneninduzierter Manipulation mit dem RTM untersucht.<sup>119</sup> Auch existieren Arbeiten in denen mittels ultrakurzer Laserpulse die Dynamik dieser Reaktion auf  $Pt(111)$  untersucht wurden.<sup>115</sup> Auf  $Pt(111)$  wurden die Synthese und die anschließende Desorption von  $CO_2$  durch fs-Laserpulse mit einer Effizienz, die um einige Größenordnungen höher ist als die für ns-Laserpulse, gezeigt.<sup>120,121</sup> Hierbei fehlt jedoch stets die bereits erwähnte lokale Auflösung. Im folgenden Abschnitt wird diese fehlende Kombination aus nicht-adiabatischer, laserinduzierter  $CO_2$ -Synthese und molekularer Auflösung präsentiert. Dem entsprechen sind dies die erste Untersuchung einer fs-laserinduzierten, chemischen Reaktion mit molekularer Auflösung.

Im folgenden Abschnitt wird mit der Koadsorption der beiden Reaktanden  $CO$  und  $O_2$  auf  $Cu(111)$  begonnen. Anschließend wird die fs-Laser induzierte Bildung von  $CO_2$  nachgewiesen.

### 7.2.1 Koadsorption von molekularem Sauerstoff und Kohlenmonoxid

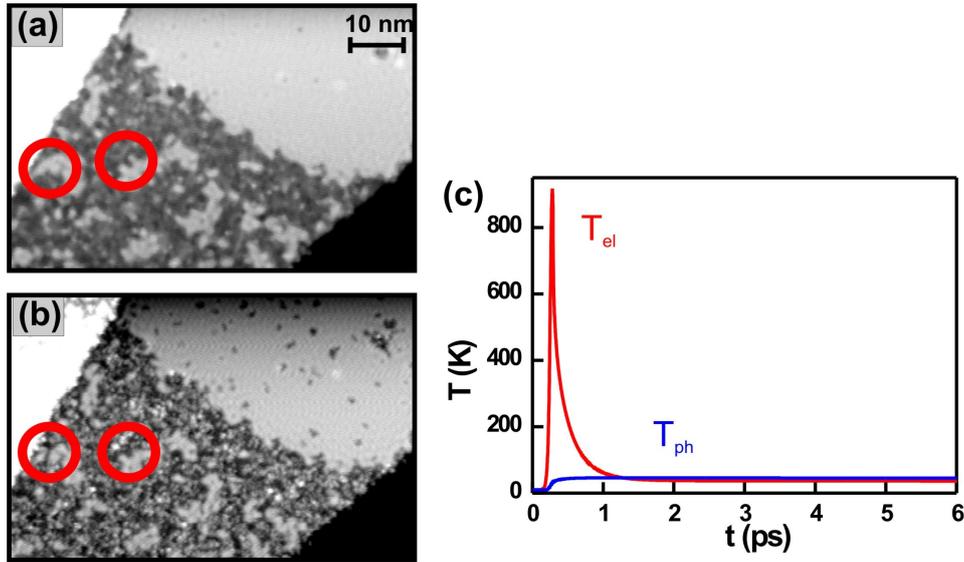
Das Ergebnis der Probenpräparation bei 17 K mit typischen Parametern für eine Oberflächenbedeckung von einigen Prozent einer Monolage (vgl. Kapitel 3.2) von CO und O<sub>2</sub> auf Cu(111) im Verhältnis 1:12 zeigt Abbildung 7.4a. Im RTM-Bild können einzelne, statistisch verteilte, kreisförmige Vertiefungen identifiziert werden. Diese entsprechen den sowohl in der Theorie<sup>40</sup> die auch im Experiment<sup>114</sup> gefundenen CO-Monomeren. Die statistische Verteilung ist das Resultat einer Adsorption über den *hit-and-stick*-Mechanismus.

Des Weiteren wird ein in den Ecken der Terrassen beginnendes Lagenwachstum beobachtet. Durch die Aufnahme eines zusätzlichen Moleküls an die RTM-Spitze lässt sich diese "schärfen". Mit dieser so funktionalisierten RTM-Spitze können innerhalb der Lagen sowohl CO-Monomere (Abb. 7.4c, d) als auch regelmäßig angeordnete Strukturen (Abb. 7.4e, f) identifiziert werden (Abb. 7.4b). Diese ähneln der auf Ag(100) beobachteten  $c(2 \times 4)$ -Überstruktur von O<sub>2</sub><sup>80</sup> und sind somit ein Indiz für die Mobilität der Adsorbate während der Präparation. Die Abstände innerhalb der rechteckigen Strukturen weichen mit 0,43 nm und 0,32 nm von der auf Ag(100) gefundenen Periodizität von 0,41 nm (in beide Richtungen) ab. Sie entsprechen jedoch den repulsiven Wechselwirkungsabständen der O<sub>2</sub>-Moleküle untereinander (0,42 nm und 0,32 nm).<sup>122</sup> Unter der Annahme, dass O<sub>2</sub> erst oberhalb von 170 K dissoziiert,<sup>123</sup> kann ferner davon ausgegangen werden, dass auch Sauerstoff in seiner molekularen Form auf der Oberfläche adsorbiert ist. Die Bildung geordneter O<sub>2</sub>-Lagen weist dem entsprechend darauf hin, dass die Anordnung der O<sub>2</sub>-Einzelmoleküle auf Cu(111) von der intermolekularen Wechselwirkung der molekularen Adsorbate dominiert wird. Somit liegt die Annahme nahe, dass die als Erhebung erscheinenden Adsorbate den O<sub>2</sub>-Molekülen entsprechen. Das damit ermittelte Mischungsverhältnis von CO zu O<sub>2</sub> (1:12) entspricht dem während der Präparation angebotenen Verhältnis der beiden Spezies.

Die CO-Monomere, die innerhalb der Lagen von O<sub>2</sub>-Molekülen umgeben sind, bieten damit einen idealen Ausgangspunkt für die laserinduzierte Synthese von CO und O<sub>2</sub> zu CO<sub>2</sub>.

### 7.2.2 Nicht-adiabatische Einzelmolekülsynthese

Bei den im folgenden Experiment verwendeten niedrigen Fluenzen kann die Einzelmolekülsynthese durch ultrakurze Laserpulse mittels RTM ortsaufgelöst untersucht werden. Es werden hierfür erneut vorher-/nachher-Bilder aufgenommen, um so durch einen Vergleich der Situation vor und nach dem Beleuchten der Probe Einzelmole-



**Abbildung 7.5:** fs-Laseranregung von CO/O<sub>2</sub> auf Cu(111). (a) RTM-Bild vor der Anregung, (b) nach der Anregung mit  $5 \times 10^8$  Laserpulsen @ 400 nm (FWHM), 40 fs Pulslänge,  $4,2 \text{ J/m}^2$  absorbierte Fluenz (Tunnelparameter:  $I_T = 4,7 \text{ pA}$ ,  $V_T = 92 \text{ mV}$ ,  $5,7 \text{ K}$ ). (c) Im 2TM berechnete elektronische und phononische Temperaturen nach der Laseranregung mit  $4,2 \text{ J/m}^2$ .

kühlprozesse zu identifizieren.

In Abbildung 7.5 ist ein RTM-Bild in Ausgangsposition (Abb. 7.5a) und ein RTM-Bild nach einem Anregungsprozess mit  $5 \times 10^8$  Laserpulsen mit einer Wellenlänge von 400 nm (FWHM) mit einer absorbierte Fluenz von  $4,2 \text{ J/m}^2$  (Abb. 7.5b) dargestellt. Im direkten Vergleich fällt zunächst auf, dass die Auflösung im RTM-Bild nach der Laseranregung deutlich erhöht ist. Dies ist ein Resultat des durch Heizen der Spitze mit dem Laser verursachten „Schärfens“ der RTM-Spitze.

Deutlich zu erkennen ist ebenfalls, dass nach der Laseranregung zusätzliche Adsorbate auf der zuvor nur mit wenigen CO-Molekülen bedeckten Terrasse liegen. Dass es sich hierbei um einen elektronisch angeregten Prozess handelt ist aus den maximal erreichten Elektronen- und Phonontemperaturen in Abbildung 7.5c ersichtlich. Während die Elektronentemperatur eine Temperatur von  $\approx 900 \text{ K}$  erreicht, beträgt die Phonontemperatur lediglich  $40 \text{ K}$ . Um auszuschließen, dass es sich bei den „neuen“ Adsorbaten nicht um einen der beiden Reaktanden (CO oder O<sub>2</sub>) handelt, wurde die selbe Stelle der Proben mehrfach beleuchtet. Wenn die zusätzlichen Adsorbate O<sub>2</sub> wären, würde man in diesem Fall ein kontinuierliches Ansteigen der Bedeckung der freien Terrassen erwarten. Dies wurde nicht bestätigt (siehe Abb. 7.6). Mit dem selben Argument kann auch die O<sub>2</sub> Dissoziation ausgeschlossen werden, da auch in

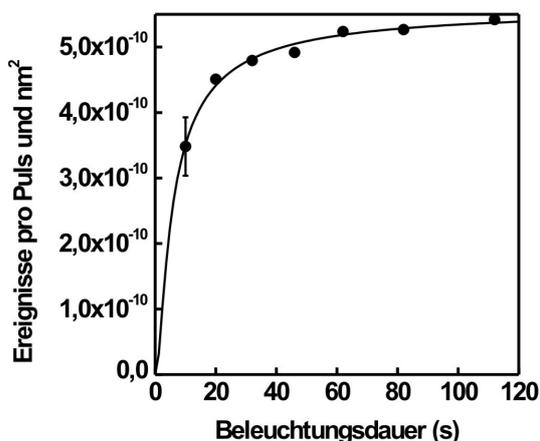
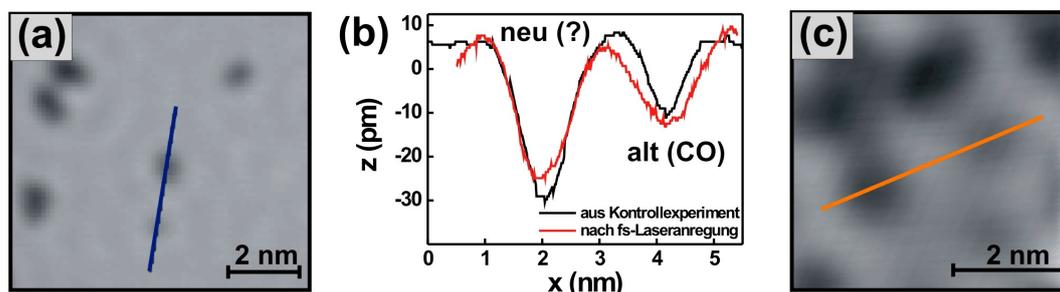


Abbildung 7.6: Reaktionsausbeute bei der  $\text{CO}_2$ -Synthese durch Laseranregung

diesem Fall die Bedeckung zunehmen sollte. Es ist stattdessen zu beobachten, dass die Reaktionsausbeute bereits nach 20 s Beleuchtungsdauer zu sättigen beginnt. Dies ist durch das abnehmende Vorkommen von CO (1/12-tel der anfänglichen Gesamtbekleidung) zu erklären. Es kann also ausgeschlossen werden, dass sich um eine der beiden Ausgangsspezies handelt.

Um dies weiter zu untermauern ist in Abbildung 7.7 ein Vergleich der scheinbaren Höhen eines ursprünglichen CO-Moleküls und eines bei der Anregung entstandenen Moleküls dargestellt. Die zusätzlich adsorbierten Moleküle auf den Terrassen haben eine elliptische Form und erscheinen im direkten Vergleich zu den zuvor adsorbierten, punktförmigen CO-Molekülen (Vertiefung: 15 pm) als stärkere Vertiefungen mit einer Tiefe von  $\approx 30$  pm. Abbildung 7.7b zeigt ein Profil der scheinbaren Höhen zweier benachbarter Moleküle. In einem Kontrollexperiment wurde  $\text{CO}_2$  direkt auf  $\text{Cu}(111)$  aufgebracht (Abb. 7.7c). Die scheinbaren Höhen eines  $\text{CO}_2$ -Moleküls dieser Präparation bei ähnlichen Tunnelparametern ist ebenfalls in Abbildung 7.7b zu sehen. Der Vergleich der beiden Höhenprofile zeigt eine Übereinstimmung der Höhen der Moleküle. Der Unterschied der lateralen Ausdehnung ist dabei lediglich das Resultat einer weniger „scharfen“ RTM-Spitze im RTM-Bild des Kontrollperiments.

Berücksichtigt man also die scheinbare Höhe, die Form und die bei CO zu erwartende Diffusion der Einzelmoleküle,<sup>60</sup> handelt es sich bei den zusätzlichen Adsorbaten mit großer Sicherheit um  $\text{CO}_2$ . Um dies jedoch endgültig bestätigen zu können ist es notwendig das auf  $\text{Au}(111)$  bei Raumtemperatur entstehende Carbonat ( $\text{CO}_3$ ) als Reaktionsprodukt auszuschließen. Im Falle einer Adsorption des Carbonats mit der Molekülebene senkrecht zur Oberflächen könnte des Molekül im RTM-Bild eine ähnliche Struktur wie  $\text{CO}_2$  zeigen. Durch anschließendes Heizen der Probe auf 300 könnte eindeutig geklärt werden, ob sich um Carbonat handelt. So würde für den Fall der  $\text{CO}_2$ -Bildung eine Desorption der Moleküle beobachtet werden. Dem entgegen würde



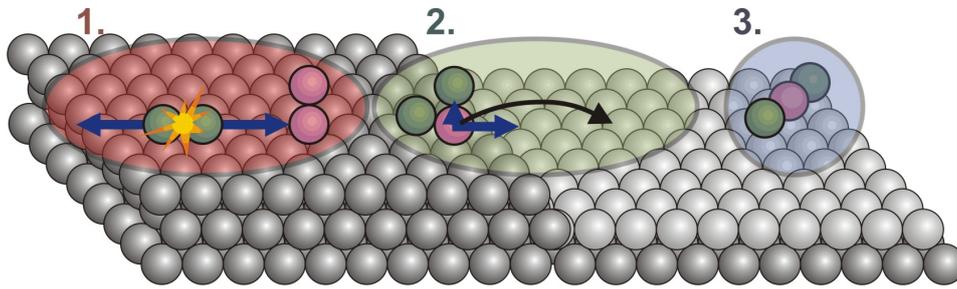
**Abbildung 7.7: Detailaufnahme der auf den Terrassen adsorbierten Spezies.** (a) RTM-Bild (Tunnelparameter:  $I_T = 3,3$  pA,  $V_T = 2$  mV, 5,7 K). (b) Höhenprofil entlang der in (a) und (c) markierten Linien. (c) RTM-Bild aus der  $\text{CO}_2/\text{Cu}(111)$ -Präparation (Tunnelparameter:  $I_T = 85$  pA,  $V_T = 106$  mV).

$\text{CO}_3$  bei 300 K, auf Grund der Umkehrbarkeit der Reaktion, zu ' $\text{CO}_2 + \text{O}$ ' reduziert werden.

Für den favorisierten  $\text{CO}_2$ -Reaktionspfad und die Lage der entstanden Moleküle auf den Terrassen wird folgendes Modell vorgeschlagen (Abb. 7.8):

Bei der Laseranregung findet zunächst eine durch die 'heißen' Elektronen des Metallsubstrats induzierte Dissoziation des molekularen Sauerstoffs statt (Dissoziationsbarriere: 0,2 eV) (Abb. 7.81.). Die dabei freiwerdende Energie von 2,4 eV bewirkt, dass die nun 'heißen' Einzelatome entlang der Richtung der molekularen Achse und somit entlang der Oberfläche diffundieren. Treffen sie dabei auf ein  $\text{CO}$ -Molekül können sie mit diesem reagieren und  $\text{CO}_2$  bilden (Abb. 7.82.). Das so synthetisierte Molekül übernimmt damit den Impuls des Sauerstoff-Atoms. Dieser Impulsübertrag führt gemeinsam mit der bei der  $\text{CO}_2$ -Synthese freigewordenen Energie von etwa 3 eV und der senkrecht zur Oberfläche wirkenden Impuls durch den nun vergrößerten Bindungsabstand des Moleküls an die Oberfläche zu einer 'Kanonenkugel'-Diffusion. Dieser Prozess wurde zuvor bereits für die Chlordissoziation beobachtet.<sup>124</sup>

Die hier gezeigte  $\text{CO}_2$ -Synthese ist die erste chemische Reaktion, die in der Oberflächen-Femtochemie mit Einzelmolekülaufösung untersucht wurde. Die langreichweitige Diffusion des synthetisierten Moleküls auf die freien Terrassen ist hierbei ein Ergebnis der stark exothermen Synthese. Diese Diffusion über große Distanzen erlaubt es im vorliegenden Experiment jedoch nicht die Ausgangsmoleküle zu identifizieren. Als Weiterführung der Messungen dieser Arbeit wird daher die Untersuchung fs-laserinduzierter Einzelmolekülreaktionen bei denen zusätzlich Abhängigkeiten vom Adsorptionsplatz sowie von der topografischen Nachbarschaft der Reaktanden berücksichtigt werden angestrebt. Auch die Dynamik, die in Zwei-Puls-Korrelationsexperimenten zugänglich gemacht wird, kann in zukünftigen Experimen-



**Abbildung 7.8: Schematische Darstellung der Einzelprozesse der  $\text{CO}_2$ -Synthese.** (1)  $\text{O}_2$ -Dissoziation, (2)  $\text{CO}_2$ -Synthese mit anschließender Diffusion. (3) Endposition des synthetisierten  $\text{CO}_2$ -Moleküls.

ten bezüglich der Betrachtung von Reaktionsausbeuten, genutzt werden. Der zeitliche Versatz zweier ultrakurzer Laserpulse liefert hierbei die Möglichkeit einen direkten, experimentellen Zugriff auf die für Elektronentransferprozesse relevanten Zeitskalen zu erhalten.



## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Für die lokale Untersuchung nicht-adiabatischer Oberflächenprozesse wurde im Rahmen dieser Arbeit zunächst ein Konzept entwickelt, welches es dem Experimentator bereits vor, beziehungsweise während der ersten Messungen an einem neuen System erlaubt, die jeweiligen Adsorbate mit Karten des elektrostatischen Potentials zu vergleichen (vgl. Kapitel 4, Seite 31). In diesen ESP-Karten wird in einem festen Abstand, z.B. dem Van-der-Waals-Abstand, das elektrostatische Potential, das ein positiv geladenes Teilchen in dieser Entfernung vom Molekül wahrnimmt, farblich dargestellt (Abschnitt 4.1, Seite 32). Obwohl dieses Verfahren ESP-Karten für Moleküle in der Gasphase berechnet, konnte mit den so erstellten Karten erfolgreich das Erscheinungsbild von substituierten Benzolen, sowie Azobenzolderivaten in RTM-Bildern vorhergesagt werden (Abschnitt 4.2, Seite 33). Anschließend wurden die Karten verwendet, um die Isomerisierung, beziehungsweise die Konformation von Molekülen auf Edelmetalloberflächen experimentell nachzuweisen. Der gegebenen Argumentation nach sollte diese Methode zur Identifikation von unbekanntem Molekülen in RTM-Bildern ferner auf alle physisorbierten Moleküle anwendbar sein.

Einen wichtigen Einfluss haben die in den hier gezeigten Messungen verwendeten Metalloberflächen jedoch auf die elektroneninduzierte Anregung von Oberflächenprozessen. So wurde in dieser Arbeit erstmals unter Ausnutzung des langreichweitigen Einflusses von Elektronen im Oberflächenzustandsband die selektive, substratvermittelte Anregung von Oberflächenprozessen auf einer Metalloberfläche demonstriert (vgl. Kapitel 5, Seite 39). Hierzu wurden Elektronen in einem Abstand von einigen Nanometern in das fcc(111)-Metallsubstrat injiziert. Dies führte zu einer induzierten Anregung der bis zu 20 nm weit entfernten Adsorbate (Seite 39). Die hierbei beobachtete, oszillierende Anregungswahrscheinlichkeit zeigt in den präsentierten Histogrammen (Abb. 5.3, Seite 42) eine deutliche Abhängigkeit der Lage der Maxima von der Anregungsenergie. Dies wurde auf den langreichweitigen Einfluss von Elektronen im Oberflächenzustand, dessen Fermiwellenlänge energieabhängig ist, zurückgeführt (Seite 42). Es ist das erste Mal, dass der Oberflächenzustand aktiv genutzt wurde, um eine elektronische Anregung auf einer Metalloberfläche über eine größere Distanz zu vermitteln.

Dass inelastisch tunnelnde Elektronen auch genutzt werden können, um in IET-Spektren molekulare Schwingungsmoden mit submolekularer Auflösung zu identifizieren wurde anschließend am Beispiel des Systems meta-Dichlorbenzol auf Au(111) gezeigt (vgl. Kapitel 6, Seite 45). Hierbei wurde zunächst demonstriert, dass die Effizienz der Anregung einer molekularen Schwingung über verschiedenen Stellen des Moleküls variiert (Abschnitt 4.1, Seite 46, Abb. 6.1). Im nächsten Schritt konnten durch Anregung an verschiedenen Stellen des Moleküls selektiv einzelne Moden identifiziert werden (Abschnitt 6.2, Seite 49, Abb. 6.2). Dass die Variationen der Effizienz der zuvor in IET-Spektren identifizierten Schwingungsmoden durch die Aufnahme von Schwingungskarten direkt sichtbar gemacht werden, wurde anschließend erstmals für ein substituiertes Benzolmolekül auf Au(111) gezeigt (Abschnitt 4.3, Seite 51, Abb. 6.3). Aber nicht nur die Effizienz der Anregung von molekularen Schwingungen variiert mit dem Ort, auch die Anregungswahrscheinlichkeit von Oberflächenschwingungen zeigt eine Variation. Es wurde in Abschnitt 4.4 (Seite 54) gezeigt, dass dies in Schwingungskarten der reinen Au(111)-Oberfläche zu einer neuen Art der atomaren Auflösung führt (Seite 58). Da diese atomare Auflösung in den simultan aufgezeichneten  $I/V$ -Bilder nicht zu erkennen ist, konnten Artefakte ausgeschlossen werden. Die atomare Auflösung wurde entsprechend der mit den Atompositionen variierenden Anregungswahrscheinlichkeit von Oberflächenphononen zugeordnet. Die hierzu gezeigten Messungen stellen die ersten Messungen von Oberflächenphononen mit atomarer Auflösung dar. Es wurde ferner gezeigt, dass die zusätzlich beobachteten stehenden Wellen auf der Oberfläche aus Streuung von Oberflächenphononen an Domänengrenzen (Seite 59) und adsorbierten Molekülen (Seite 60) resultieren.

Außer den erwähnten inelastischen Tunnelelektronen wurden in dieser Arbeit auch mit fs-Laserpulsen erzeugte 'heiße' Elektronen verwendet um Oberflächenprozesse zu induzieren (vgl. Kapitel 7, Seite 63). Hierbei wurde eine Kombination aus Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop und Femtosekunden-Laser<sup>60</sup> verwendet, um durch die molekulare Auflösung des RTMs nicht-adiabatische, fs-Laser induzierte Oberflächenprozesse zu untersuchen. Hierbei war es erstmals möglich bisher unzugängliche Prozesse, wie die Rotation und die Umordnung von Clustern aus substituierten Benzolmolekülen, sowie die Isomerisierung von Einzelmolekülen nachzuweisen (Abschnitt 7.1, Seite 64). Des Weiteren konnte eine der meist untersuchten katalytischen Reaktionen, die CO<sub>2</sub>-Synthese, durch 'heiße' Elektronen initiiert und erstmals mit molekularer Auflösung dargestellt werden (Abschnitt 7.2, Seite 68).

Bei allen hier vorgestellten Untersuchungen handelt es sich um Messungen an Modellsystemen, die weiterführende Experimente möglich machen. So ermöglicht die selektive, substratvermittelte Anregung von Oberflächenprozessen in zukünftigen Experimenten und Anwendungen durch gezieltes Einstellen der Elektronenenergie das

---

selektive Schalten von multiplen Adsorbaten, die in regelmäßigen Strukturen angeordnet sind. Bisher wurden Schaltvorgänge entweder gezielt an Einzelmolekülen (z.B. durch Injektion von Elektronen) oder ungerichtet, beispielsweise durch Beleuchten der Moleküle mit Licht der entsprechenden Wellenlänge, geschaltet.

Das Kartieren molekularer Schwingungen in Schwingungskarten ermöglicht die Untersuchung des Einflusses des Adsorptionsplatzes eines Moleküls auf die Lage der Anregungszentren seiner molekularen Schwingungen. Ebenfalls ist durch die vorherige Lokalisierung von Schwingungsmoden eine gezielte Anregung von, für Oberflächenprozesse und -reaktionen verantwortlichen, Moden mit höchster Effizienz möglich. Dies würde zu einer Optimierung dieser Vorgänge führen.

Durch die Kombination von RTM und fs-Laser ist es in Zukunft möglich sein die hohe lokale Auflösung des RTMs mit der Zeitauflösung von Zwei-Puls-Experimenten zu kombinieren. Auf diese Weise ließe sich auch die Dynamik der in dieser Arbeit vorgestellten Oberflächenprozesse untersuchen. Ebenfalls vorstellbar ist die simultane Beleuchtung der Probe mit fs-Laserpulsen während der Aufnahme eines RTM-Bildes. Es wäre auf diese Weise möglich lokal aufgelöste Photoelektronenspektroskopie mit dem RTM durchzuführen. Hierfür ist es jedoch unbedingt erforderlich thermische Effekte beispielsweise durch Spitzenausdehnung von den gewünschten elektronischen Effekten zu unterscheiden (siehe Gerstner et al.<sup>61</sup>).



## 9 Literaturverzeichnis

- [1] *Nanoelectronics and Information Technology*, 1. Aufl., Hrsg. R. Wasser (Wiley-VCH Verlag, Berlin, 2003).
- [2] A. Aviram und M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974).
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [4] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982).
- [5] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983).
- [6] D. Eigler und E. Schweizer, *Nature* **334**, 524 (1990).
- [7] D. Eigler, C. Lutz und W. Rudge, *Nature* **352**, 600 (1991).
- [8] M. Crommie, C. Lutz und D. Eigler, *Science* **262**, 219 (1993).
- [9] G. Meyer, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 2960 (1996).
- [10] B. C. Stipe, M. A. Rezaei und W. Ho, *Science* **279**, 1907 (1998).
- [11] J. Pascual, N. Lorente, Z. Song, H. Conrad und H.-P. Rust, *Nature* **423**, 525 (2003).
- [12] K. Morgenstern, H. Gawronski, M. Mehlhorn und K.-H. Rieder, *J. Mod. Opt.* **51**, 2813 (2004).
- [13] H. Gawronski, K. Morgenstern und K.-H. Rieder, *Eur. Phys. J. D* **35**, 349 (2005).
- [14] G. Dujardin, R. Walkup und P. Avouris, *Science* **255**, 1232 (1992).
- [15] J. Stähler, M. Mehlhorn, U. Bovensiepen, M. Meyer, D. Kusmieriek, K. Morgenstern und M. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206105 (2007).
- [16] K. Morgenstern und K.-H. Rieder, *Chem. Phys. Lett.* **358**, 250 (2002).
- [17] K. Morgenstern und K.-H. Rieder, *J. Chem. Phys.* **116**, 5746 (2002).
- [18] S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer und K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2777 (2000).
- [19] *Laser Spectroscopy and Photochemistry on Metal Surfaces, Advanced series in physical chemistry Vol.5*, Hrsg. L. Dai und W. Ho (World Scientific Publishing Co., Singapore, River Edge, London, 1995).
- [20] E. Hasselbrink, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97**, 1692 (1993).
- [21] C. Frischkorn und M. Wolf, *Chem. Rev.* **106**, 4207 (2006).

- [22] K. Stépán, J. Güdde und U. Höfer, Phys. Rev. Lett. **94**, 236103 (2005).
- [23] L. Lauhorn und W. Ho, Rev. Sci. Instrum. **72**, 216 (2001).
- [24] R. Feenstra, Surf. Sci. **299/300**, 965 (1994).
- [25] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson und B. I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. **78**, 4410 (1997).
- [26] X. Qui, G. Nazin und W. Ho, Phys. Rev. Lett. **93**, 196806 (2004).
- [27] M. Mehlhorn, H. Gawronski, L. Nedelmann, A. Grujic und K. Morgenstern, Rev. Sci. Instrum. **78**, 033905 (2007).
- [28] F. Schwabl, *Quantenmechanik*, 5. erw. auflage. Aufl. (Springer-Verlag, Berlin, 1998).
- [29] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy* (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
- [30] C. Kittel, *Introduction to solid state physics* (Wiley, New York, 2005).
- [31] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [32] J. Tersoff und D. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
- [33] J. Tersoff und D. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [34] P. Sautet und C. Joachim, Phys. Rev. B **38**, 12238 (1988).
- [35] P. Sautet und C. Joachim, Chem. Phys. Lett. **185**, 23 (1991).
- [36] W. Hofer, Prog. Surf. Sci. **71**, 147 (2003).
- [37] T. Todorov, G. Briggs und A. Sutton, J. Chem.: Condens. Matter **5**, 2389 (1993).
- [38] J. Pendry, A. Prêtre und B. Krutzen, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 4313 (1991).
- [39] J. Nieminen, S. Lahti, S. Paavilainen und K. Morgenstern, Phys. Rev. B **66**, 165421 (2003).
- [40] J. Nieminen, E. Niemi und K.-H. Rieder, Surf. Sci. Lett. **552**, 47 (2004).
- [41] P.-M. B. P. Sautet, Phys. Rev. B **53**, 4910 (1996).
- [42] E. Niemi und J. Nieminen, Chem. Phys. Lett. **397**, 200 (2004).
- [43] R. Hamers, Annu. Rev. Phys. Chem. **40**, 531 (1989).
- [44] B. C. Stipe, M. A. Rezaei und W. Ho, Rev. Sci. Instrum. **70**, 137 (1999).
- [45] B. Stipe, M. Rezaei und W. Ho, Phys. Rev. Lett. **81**, 1263 (1998).
- [46] F. Moresco, G. Meyer und K.-H. Rieder, Mod. Phys. Lett. B **13**, 709 (1999).
- [47] N. Lorente und M. Persson, Phys. Rev. Lett. **85**, 2997 (2000).
- [48] T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, B. Persson und H. Ueba, Science **295**, 2055 (2002).
- [49] Y. Kim, T. Komeda und M. Kawai, Phys. Rev. Lett. **89**, 126104 (2002).
- [50] B. Rethfeld, A. Kaiser, M. Vicanek und G. Simon, Phys. Rev. B **65**, 214303 (2002).
- [51] W. Fann, R. Storz, H. Tom und J. Bokor, Phys. Rev. Lett. **68**, 2834 (1992).

- 
- [52] S. Anisimov und B. Rethfeld, Proc. SPIE **3093**, 192 (1996).
- [53] M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz und L. V. Tanatarov, Sov. Phys. JETP **4**, 173 (1957).
- [54] T. P. S.I. Anisimov, B.L. Kapeliovich, Sov. Phys. JETP **39**, 375 (1974).
- [55] R. Groeneveld, R. Sprik und A. Lagendijk, Phys. Rev. B **51**, 11433 (1995).
- [56] S. Brorson, A. Kazeroonian, J. Moodera, D. Face, T. Cheng, E. Ippen, M. Dresselhaus und G. Dresselhaus, Phys. Rev. Lett. **64**, 2172 (1990).
- [57] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56. Aufl., Hrsg. R. Weast (CRC Press, Cleveland, 1975).
- [58] M. Kaveh und N. Wisser, Adv. Phys. **33**, 257 (1984).
- [59] J. A. Misewich, T. F. Heinz und D. M. Newns, Phys. Rev. Lett. **68**, 3737 (1992).
- [60] M. Mehlhorn, Dissertation, Freie Universität Berlin, 2005.
- [61] V. Gerstner, A. Thon und W. Pfeiffer, J. Appl. Phys. **87**, 2574 (2000).
- [62] A. Gorbunov und W. Pompe, Phys. Status Solidi A **145**, 333 (1994).
- [63] J. Jersch und K. Dickmann, Appl. Phys. Lett. **68**, 868 (1996).
- [64] Ukraintsev und J. Yates, J. Appl. Phys. **80**, 2561 (1996).
- [65] H. Gawronski, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik, 2003.
- [66] V. Simic-Milosevic, Dissertation, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik, 2005.
- [67] S. Zöphel, Dissertation, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik, 2000.
- [68] K. Braun, Dissertation, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik, 2001.
- [69] K. Besocke, Surf. Sci. **181**, 145 (1987).
- [70] J. Frohn, J. Wolf, K. Besocke und M. Teske, Rev. Sci. Instrum. **60**, 1200 (1989).
- [71] P. Moulton, Proceedings of the IEEE **80**, 348 (1992).
- [72] M. Lannoo und P. Friedel, *Atomic and Electronic Structure of Surfaces, Springer Series in Surface Science* (Springer, Heidelberg, 1991).
- [73] L. Bürgi, L. Petersen, H. Brune und K. Kern, Surf. Sci. **447**, L157 (2000).
- [74] O. Jeandupeux, L. Bürgi, A. Hirstein, H. Brune und K. Kern, Phys. Rev. B **59**, 15926 (2002).
- [75] E. Bertel und M. Donath, *Electronic Surface and Interface States on Metallic Systems* (World Scientific Publishing, Singapore, 1985).
- [76] T. Hsieh, T. Miller und T.-C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **55**, 2483 (1985).
- [77] S. Davidson, *Basic Theory of Surface States* (Oxford University Press, New York, 1992).
- [78] J. Li, W.-D. Schneider und R. Berndt, Phys. Rev. Lett. **56**, 56 (1997).
- [79] S. Narasimha und D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **69**, 1564 (1992).

- [80] S. Messerli, S. Schintke, K. Morgenstern, J. Nieminen und W.-D. Schneider, Chem. Phys. Lett. **328**, 330 (2000).
- [81] S. Schintke, S. Messerli, K. Morgenstern, J. Nieminen und W.-D. Schneider, J. Chem. Phys. **114**, 4206 (2001).
- [82] K. Morgenstern und J. Nieminen, Phys. Rev. Lett. **88**, 066102 (2002).
- [83] K. Morgenstern und J. Nieminen, J. Chem. Phys. **120**, 10786 (2004).
- [84] J. Nieminen, E. Niemi, V. Simic-Milosevic und K. Morgenstern, Phys. Rev. B **72**, 195421 (2005).
- [85] V. Hallmark, S. Chiang, K.-P. Meinhart und K. Hafner, Phys. Rev. Lett. **70**, 3740 (1993).
- [86] P. Lippel, R. Wilson, M. Miller, C. Wöll und S. Chiang, Phys. Rev. Lett. **62**, 1989 (1989).
- [87] M. Thompson, Technical report, Planaria Software LLC, Seattle, WA, <http://www.arguslab.com> (unpublished).
- [88] M. Dewar, E. Zoebisch, E. Healy und J. Stewart, J. Am. Chem. Soc. **107**, 3902 (1985).
- [89] J. Stewart, J. Comput. Chem. **10**, 209 (1989).
- [90] J. Stewart, J. Comput. Chem. **10**, 221 (1989).
- [91] H. Gawronski, J. Henzl, V. Simic-Milosevic und K. Morgenstern, Appl. Surf. Sci. **253**, 9047 (2007).
- [92] J. Henzl, T. Bredow und K. Morgenstern, Chem. Phys. Lett. **435**, 278 (2007).
- [93] T. Einstein und J. Schrieffer, Phys. Rev. B **7**, 3629 (1973).
- [94] T. Einstein, in *Handbook of surface science*, Hrsg. W. Unertl (Elsevier Science, Amsterdam, 1978) Vol. 1, S. 261.
- [95] T. Tsong, Phys. Rev. Lett. **31**, 1207 (1973).
- [96] T. Tsong, Rep. Prog. Phys. **51**, 759 (1988).
- [97] F. Watanabe und G. Ehrlich, Phys. Rev. Lett. **62**, 1146 (1989).
- [98] N. Knorr, H. Brune, M. Epple, A. Hirstein, M. A. Schneider und K. Kern, Phys. Rev. B **65**, 115420 (2002).
- [99] K. Morgenstern, K.-F. Braun und K.-H. Rieder, Phys. Rev. Lett. **93**, 056102 (2004).
- [100] K. Morgenstern und K.-H. Rieder, New Journal of Physics **7**, 139 (2005).
- [101] A. Michaelides und K. Morgenstern, Nature Materials **6**, 597 (2007).
- [102] P. Maksymovych, D. Dougherty, X.-Y. Zhu und J. Yates, Phys. Rev. Lett. **99**, 16101 (2007).
- [103] Y. Nakamura, Y. Mera und K. Maeda, Phys. Rev. Lett. **89**, 266805 (2002).
- [104] J. Meyer, rechnung mittels des 'Gaussian'-Programms (unpublished).
- [105] L. Vitali, M. Schneider, L. Wirtz, A. Rubio und K. Kern, Phys. Rev. B **69**,

- 121414 (2004).
- [106] W. Kress und F. de Wette, *Surface Phonons*, Band 21 von *Surface Science* (Springer, Heidelberg, 1991).
- [107] C. Jayanthi, H. Bilz, W. Kress und G. Benedek, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 795 (1987).
- [108] B. Persson und A. Baratoff, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 339 (1987).
- [109] N. Agrait, C. Untiedt, G. Rubio-Bollinger und S. Viera, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 216803 (2002).
- [110] C. Untiedt, G. Rubio-Bollinger, S. Viera und N. Agrait, *Phys. Rev. B* **62**, 9962 (2000).
- [111] S. Borisova, G. Rusina, S. Eremeev, G. Benedek, P. Echenique, I. Y. Sklyadneva und E. Chulkov, *Phys. Rev. B* **74**, 165412 (2006).
- [112] H. Gawronski und K. Morgenstern, submitted to *Phys. Rev. Lett.* (unpublished).
- [113] *Scanning Probe Microscopy*, Hrsg. R. Wiesendanger (Springer Verlag, Heidelberg, 1998).
- [114] L. Bartels, F. Wang, D. Möller, E. Knoesel und T. Heinz, *Science* **305**, 648 (2004).
- [115] M. Bonn, S. Funk, C. Hess, D. N. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf und G. Ertl, *Science* **285**, 1042 (1999).
- [116] E. Niemi, V. Simic-Milosevic, K. Morgenstern, A. Korventausta, S. Paavilainen und J. Nieminen, *J. Chem. Phys.* **125**, 184708 (2006).
- [117] V. Simic-Milosevic, M. Mehlhorn, K.-H. Rieder, J. Meyer und K. Morgenstern, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 116109 (2007).
- [118] S. Yamagishi, S. Jenkins und D. King, *J. Chem. Phys.* **114**, 5765 (2001).
- [119] J. Hahn und W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 166102 (2001).
- [120] F.-J. Kao, D. Busch, D. G. de Costa und W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4098 (1993).
- [121] S. Deliwala, R. Finlay, J. Goldman, T. Her, W. Mieher und E. Mazur, *Chem. Phys. Lett.* **242**, 617 (1995).
- [122] R. Bader, W. Henneker und P. Cade, *J. Chem. Phys.* **46**, 3341 (1967).
- [123] T. Sueyoshi, T. Sasaki und Y. Iwasawa, *Surf. Sci.* **365**, 310 (1996).
- [124] U. Diebold, W. Hebenstreit, G. Leonardelli, M. Schmid und P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 405 (1998).



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Wellenfunktion in der Tunnelbarriere ( <i>'wave matching'</i> ) . . . . .	3
1.2	Darstellung der Spitzegeometrie . . . . .	4
1.3	Darstellung der Tunnelkanäle bei der Abbildung von Molekülen . . . . .	6
1.4	Energieschema der Tunnelspektroskopie . . . . .	7
1.5	Tunnelschema mit inelastischem Kanal . . . . .	8
1.6	Schematische Darstellung von Spektroskopiekurven . . . . .	9
1.7	Anwendungsschema der elektroneninduzierten Manipulation. . . . .	10
1.8	Thermalisierung der Elektronen nach der Anregung mit fs-Laserpulsen	11
1.9	Berechnete elektronische und phononische Temperaturen . . . . .	13
1.10	Schematische Darstellung adiabatischer und nicht-adiabatischer Ad- sorbatankopplung . . . . .	14
1.11	Mechanismen der Adsorbatankopplung . . . . .	15
1.12	Messprinzip der laserinduzierten Anregung . . . . .	15
1.13	Thermische Ausdehnung der RTM-Spitze bei Beleuchten . . . . .	16
2.1	Schematische Darstellung der UHV-Apparatur . . . . .	18
2.2	RTM-Kopf . . . . .	20
2.3	Schematische Darstellung der Lasereinkopplung unter die RTM-Spitze	21
2.4	fs-Laserquelle scientific xl . . . . .	22
2.5	Charakteristik der verwendeten fs-Laser-Pulse . . . . .	23
2.6	Schematische Darstellung der Kombination aus fs-Laser und RTM . . . . .	24
3.1	fcc-Gitter . . . . .	25
3.2	Ag(111): Stehende Wellen . . . . .	26
3.3	rekonstruierte Au(111)-Oberfläche . . . . .	27
3.4	Cu(111): atomare Auflösung . . . . .	28
4.1	Vergleich von RTM-Bildern und ESP-Karten: Dichlorbenzol . . . . .	34
4.2	Vergleich von RTM-Bildern und ESP-Karten: Chlornitrobenzol . . . . .	35
4.3	Vergleich von RTM-Bildern und ESP-Karten: Disperse Orange 3 . . . . .	36
4.4	Identifizierung von Isomerisierungsprozessen . . . . .	37

5.1	indirekte Anregung: D <sub>2</sub> O-Cluster auf Ag(111) . . . . .	40
5.2	indirekte, resonante Anregung: D <sub>2</sub> O-Cluster auf Ag(111) . . . . .	41
5.3	Histogramm der Reaktionswahrscheinlichkeit . . . . .	42
5.4	Schema zum Mechanismus' der indirekten elektroneninduzierten Anregung . . . . .	43
5.5	Abstandsabhängigkeit der Clusterumordnung bei 800 meV . . . . .	44
6.1	IET-Spektren mit lokaler Variation . . . . .	46
6.2	IET-Spektren mit lokaler Variation symmetrisch zum Molekül . . . . .	49
6.3	Molekulare Schwingungskarten . . . . .	51
6.4	Phononenspektren . . . . .	54
6.5	Vergleich der Peakintensitäten in $d^2I/dV^2$ -Spektren . . . . .	55
6.6	Phononenkarten auf Au(111) . . . . .	58
6.7	IET-Spektren auf der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche . . . . .	59
6.8	Streuung von Phononenwellen an adsorbierten Molekülen . . . . .	60
7.1	Oberflächen-Femtochemie am System para-Chlornitrobenzol auf Au(111)	64
7.2	Laserinduzierte Oberflächenprozesse: para-Chlornitrobenzol auf Au(111)	65
7.3	Modellierung der laserinduzierten Diffusion von para-Chlornitrobenzol auf Au(111) . . . . .	67
7.4	Koadsorption von O <sub>2</sub> /CO auf Cu(111) . . . . .	68
7.5	fs-Laseranregung von CO/O <sub>2</sub> auf Cu(111) . . . . .	70
7.6	Reaktionsausbeute bei der CO <sub>2</sub> -Synthese durch Laseranregung . . . . .	71
7.7	Detailaufnahme der auf den Terrassen adsorbierten Spezies . . . . .	72
7.8	Schematische Darstellung der Einzelprozesse der CO <sub>2</sub> -Synthese . . . . .	73

# Akademischer Lebenslauf

## Heiko Gawronski

geboren am 18. Dezember 1975 in Berlin

## Chronologie

seit April 2005	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover in der Abteilung Oberflächen von Prof. Dr. K. Morgenstern
Oktober 2003 bis April 2005	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Experimentalphysik der Freien Universität Berlin in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. K.-H. Rieder
Oktober 2001 bis September 2003	studentische Hilfskraft am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin
23. Oktober 2003	erfolgreicher Abschluss der Diplomarbeit in der Gruppen von Prof. K.-H. Rieder zum Thema: „Rastertunnelmikroskopische Untersuchung elektroneninduzierter Prozesse von $D_2O$ auf fcc(111)-Metalloberflächen“, Note „sehr gut“
Oktober 1996	Aufnahme eines Studiums der Physik mit Studienziel Diplom an der Freien Universität Berlin
August 1995 bis September 1996	Zivildienst im Oskar Ziethen Krankenhaus Berlin-Lichtenberg
Juni 1995	Abitur an der Bertha-von-Suttner Oberschule in Berlin, Note „gut“



# Publikationen

## wissenschaftliche Artikel

- H. Gawronski, M. Mehlhorn, K. Morgenstern, *Imaging phonon excitation with atomic resolution*, Science (2008), akzeptiert.
- H. Gawronski, J. Henzl, V. Simic-Milosevic, K. Morgenstern, *Using a chemical concept for reactivity for the interpretation of STM images of physisorbed molecules*, Applied Surface Science, **253**, 9047 (2007).
- M. Mehlhorn, H. Gawronski, L. Nedelmann, A. Grujic, K. Morgenstern, *An instrument to investigate femtochemistry on metal surfaces in real-space*, Reviews of Scientific Instruments **78**, 033905 (2007).
- J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K.-H. Rieder, K. Morgenstern, *Reversible cis-trans Isomerization of a Single Azobenzene Molecule*, Angewandte Chemie Int., **45**, 603 (2006).
- H. Gawronski, K. Morgenstern, K.-H. Rieder, *Electronic excitation of ice monomers on Au(111) by scanning tunneling microscopy: Vibrational spectra and induced processes*, European Physics Journal D **35**, 349 (2005).
- K.-H. Rieder, G. Meyer, F. Moresco, K. Morgenstern, S.-W. Hla, J. Repp, M. Alemani, L. Grill, L. Gross, M. Mehlhorn, H. Gawronski, V. Simic-Milosevich, J. Henzl, K.-F. Braun, S. Foelsch, L. Bartels, *Force induced and electron stimulated STM manipulations: Routes to artificial nanostructures as well as to molecular contacts, engines and switches*, Journal of Physics: Conference Series, **19**, 175 (2005).
- M. Mehlhorn, H. Gawronski, K. Morgenstern, *Fs-laser scanning tunneling microscope reveals non-adiabatic attraction of repelling molecules*, eingereicht bei Science (2007).
- H. Gawronski, K. Morgenstern, *Manipulation of small D<sub>2</sub>O clusters adsorbed on a Ag(111) surface by localized electron injection using a tunneling electron microscope*, eingereicht bei Nature Materials (2008).

## wissenschaftliche Vorträge

- H. Gawronski, K. Morgenstern, K.-F. Braun und K.-H. Rieder, *Rastertunnelmikroskopische Untersuchung elektroneninduzierter Prozesse an D<sub>2</sub>O-Molekülen und -Clustern auf fcc(111)-Metalloberflächen*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (2004).
- H. Gawronski, M. Mehlhorn, K. Morgenstern, K.-H. Rieder, *Direct and indirect excitation of water monomers and small clusters on Ag(111) and Au(111)*, European Conference on surface science 2005.
- H. Gawronski, M. Mehlhorn, K. Morgenstern, *Imaging Phonons With Atomic Resolution*, European Conference on surface science 2006

# Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei Prof. Dr. Karina Morgenstern für die Möglichkeit bedanken, meine Doktorarbeit in ihrer Arbeitsgruppe durchführen zu können. Besonders hervorheben möchte ich hierbei die, für das Entstehen dieser Doktorarbeit mit verantwortliche, gute Betreuung während dieser Zeit.

Herrn Prof. Dr. Walter Pfeiffer danke ich für die Begutachtung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank geht ferner an alle Mitarbeiter des *Femtosekundenlaser-Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop-Projekts* allen voran Herrn Dr. Michael Mehlhorn. Ohne seinen exzessiven Einsatz würde die gesamte Anlage höchstwahrscheinlich so nicht existieren. Des Weiteren waren es Jörg Henzl und Violeta Simic-Milosevic, die das Projekt mit ihrem Einsatz voran gebracht haben.

Für eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre mit zahlreichen, natürlich meist physikalischen, Diskussionen danke ich zudem Fatih Kalkan, Christopher Zaum und Carsten Sprodowski.

'Last, but not least' danke ich meiner Frau Nicole sowohl für ihr Verständnis der Arbeitsweisen eines Physikers, als auch für ihre zahlreichen, aufmunternden Worte (meist) zwischen zwei Tasturanschlägen.

Danke!