

# DISSERTATION

## **Der Einfluss von Ionen und ihrer Solvation auf die Struktur von Wasser in der Nähe von Oberflächen**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von  
**Irene Weber**

Lehrstuhl für Physikalische Chemie I  
Fakultät für Chemie und Biochemie  
Ruhr-Universität Bochum

Juli 2022



„Ein Gelehrter in seinem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker;  
er steht auch vor den Naturgesetzen wie ein Kind vor der Märchenwelt.“  
– Marie Curie



## Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Wechselwirkung von Wassermolekülen mit den Alkalimetall-Ionen Lithium und Cäsium auf der Au(111)-Oberfläche mittels Thermischer Desorptionsspektroskopie, Rastertunnelmikroskopie und in Kooperation erstellten theoretischen Berechnungen von Dr. Christopher Penschke untersucht.

Zunächst wird die Adsorption von Wasser bei unterschiedlicher Wasserbedeckung charakterisiert. Dabei bilden sich bei den untersuchten Temperaturen kristalline Wasserinseln, welche aus Wasserbilagen aufgebaut sind. Als nächstes erfolgt die Charakterisierung der Adsorption von den trockenen Ionen Lithium und Cäsium. Beide Ionen liegen auf der Oberfläche ionisiert vor. Dieses wird aus ihrer Adsorption im Realraum deutlich, indem sie in einem gewissen Abstand zu einander adsorbieren und sich keine Cluster bilden. Ein weiter Indiz dafür ist die Bildung von Überstrukturen beim Cäsium-Ion bei einer höheren Bedeckung. Ihr ionischer Charakter wird zusätzlich durch theoretische Berechnungen unterstützt.

Im nächsten Schritt erfolgt die Untersuchung des Einflusses der Ionen auf Wasserinseln. Dabei zeigen beide Ionen einen weitreichenden, jeweils unterschiedlichen, Einfluss auf die Struktur dieser und die Bindung von Wassermolekülen. Dabei wird eine starke Solvatation von Lithium-Ionen, jedoch nur begrenzte einseitige Solvatation von Cäsium-Ionen beobachtet. Beide Ionen zerstören die Bilagenstruktur von Wasser, wie sie bei reinen Wasserinseln vorliegt. Im letzten Schritt wird die Solvatation von den Ionen Lithium und Cäsium im Realraum untersucht und mit der Theorie verglichen. Dabei verfügt das Lithium-Ion über eine symmetrische, jedoch das Cäsium-Ion über eine asymmetrische Solvathülle. Die kompakte symmetrische Solvathülle von Lithium-Ionen erklärt die starke Solvatation von Lithium-Ionen bei größeren Wasserinseln. Im Einklang dazu erklärt die asymmetrische Solvathülle von Cäsium-Ionen, warum das Cäsium-Ion auch bei größeren Wasserinseln nur einseitig solvatisiert wird.



## Abstract

In this work, the interaction of water molecules with the alkali metal ions lithium and cesium on the Au(111) surface is investigated using thermal desorption spectroscopy, scanning tunneling microscopy and theoretical calculations done in cooperation by Dr. Christopher Penschke.

First, the adsorption of water at different water coverages is characterized. At the investigated temperatures, crystalline water islands are formed, which are made up of water bilayers. Next, the adsorption of the dry ions lithium and cesium is characterized. Both ions are ionized on the surface. This becomes clear from their adsorption in real space, in that they adsorb at a certain distance from one another and no clusters form. A further indication of this is the formation of superstructures for the cesium ion at higher coverage. Their ionic character is additionally supported by theoretical calculations.

The next step is to investigate the influence of ions on water islands. Both ions show a far-reaching, but different, influence on the structure of these and the binding of water molecules. Strong solvation of lithium ions is observed, but only limited one-sided solvation of cesium ions. Both ions destroy the bilayer structure of water as found in islands of pure water. In the last step, the solvation of the ions lithium and cesium is investigated in real space and compared with theory. The lithium ion has a symmetrical solvation shell, while the cesium ion has an asymmetric solvation shell. The compact symmetric solvation shell of lithium ions explains the strong solvation of lithium ions at larger water islands. In line with this, the asymmetric solvation shell of cesium ions explains why the cesium ion is only solvated on one side even in larger water islands.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>i</b>
<b>Abstact</b>	<b>iii</b>
<b>1 Einleitung und Motivation</b>	<b>11</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>15</b>
2.1 Rastertunnelmikroskopie . . . . .	15
2.2 Thermische Desorptionsspektroskopie . . . . .	17
2.3 Alkalimetall–Schiffchen . . . . .	19
2.4 Au(111)–Oberfläche . . . . .	20
2.5 Adsorbate . . . . .	21
2.5.1 Wasser . . . . .	21
2.5.2 Lithium . . . . .	23
2.5.3 Cäsium . . . . .	23
<b>3 Methoden</b>	<b>25</b>
3.1 Messapparaturen . . . . .	25
3.1.1 VT–RTM und Ultrahochvakuumanlage . . . . .	25
3.1.2 TT–RTM und Ultrahochvakuumanlage . . . . .	27
3.1.3 TDS und Ultrahochvakuumanlage . . . . .	28
3.2 Alkalimetall–Verdampfer . . . . .	29
3.2.1 Aufbau . . . . .	29
3.2.2 Säuberung . . . . .	30
3.2.3 Deposition der Alkalimetalle . . . . .	31
3.3 Probenpräparation . . . . .	32
3.3.1 Reinigen von Au(111) . . . . .	32
3.3.2 Deposition von Alkalimetall–Ionen . . . . .	33
3.3.3 Deposition von D <sub>2</sub> O . . . . .	34
3.3.4 Aufnahme von TDS–Spektren . . . . .	36
3.4 Temperaturkalibrierung . . . . .	36
3.4.1 VT–RTM . . . . .	37
3.4.2 TT–RTM . . . . .	38
3.5 Theoretische Berechnungen . . . . .	38
3.6 Auswertung . . . . .	39
3.6.1 RTM–Bilder . . . . .	39
3.6.2 TDS–Spektren . . . . .	39

<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>41</b>
4.1	Bildung und Desorption von Wasserinseln . . . . .	41
4.1.1	Zusammenfassung . . . . .	47
4.2	Adsorbierte Alkalimetall-Ionen . . . . .	49
4.2.1	Lithium Adsorption . . . . .	49
4.2.2	Cäsium Adsorption . . . . .	53
4.2.3	Zusammenfassung . . . . .	56
4.3	Einfluss von Alkalimetall-Ionen auf die Desorption und Struktur von adsorbiertem Wasser . . . . .	59
4.3.1	Einfluss von Lithium-Ionen auf adsorbiertes Wasser . . . . .	59
4.3.2	Einfluss von Cäsium-Ionen auf adsorbiertes Wasser . . . . .	66
4.3.3	Zusammenfassung . . . . .	75
4.4	Solvatation von adsorbierten Lithium- und Cäsium-Ionen . . . . .	77
4.4.1	Zusammenfassung . . . . .	88
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>89</b>
<b>6</b>	<b>Literatur</b>	<b>93</b>

# 1 Einleitung und Motivation

Die Wechselwirkung zwischen Ionen und Wassermolekülen ist fundamental interessant in Biologie [1–3] und Chemie [4–6], sowie bei Prozessen in der Atmosphäre [7, 8]. Bislang ist ihre Wechselwirkung hauptsächlich experimentell in der Flüssigphase [9–11] und Gasphase [12, 13], jedoch selten auf Oberflächen [14–16] untersucht worden. Ein molekulares Verständnis über die Solvatation von Ionen lieferten theoretische Berechnungen [11, 17–21].

Ein essentielles Beispiel aus unserem Leben stellt die Solvatation von Alkalimetallen dar. Die Alkalimetalle und ihre Solvatation beschäftigt Wissenschaftler schon seit Jahrzehnten. In den letzten zehn Jahren kann auf Grund des fortschreitenden technologischen Fortschritts eine erhöhte Nachfrage an Lithium verzeichnet werden, welche maßgeblich die Entwicklung hochspezifischer selektiver Membranen zur Extraktion von Lithium-Ionen aus Salzwasser vorangetrieben hat [22]. Mit Hilfe dieser Technologie kann der umweltschädliche konventionelle Lithium-Abbau umgangen werden. Außerdem stellt das Recyclen von Lithium-Ion-Batterien am Ende ihrer Lebenszeit aus Gründen der Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit einen wichtigen Meilenstein für unsere moderne Gesellschaft dar [23]. Um die Effektivität von hochspezifischen selektiven Membranen zu optimieren, ist das Verständnis über die Größe und Symmetrie der Solvathüllen von Alkalimetallen unter Confinement essentiell. Des Weiteren ist die Änderung der Solvathüllen von Lithium-Ionen und Cäsium-Ionen im Kontakt mit einer Oberfläche in der Erforschung von Lithium-Batterien mit wässrigem Elektrolyt [5, 24], sowie Cäsium-Solarzellen [25] von technologischer Wichtigkeit.

Um die Alkalimetalion-Wasser-Wechselwirkung zu verstehen, werden in dieser Arbeit das kleinste und größte nicht-radikale Alkalimetall, Lithium und Cäsium, verwendet. Lithium-Ionen besitzen auf Grund ihrer kleinen Größe und daraus folgend geringsten Polarisierbarkeit, sowie höchster Ladungsdichte, den größten Effekt auf die Struktur von Wasser [26]. Es ist bekannt, dass Alkalimetalle auf Metalloberflächen ionisieren, wobei Natrium auf Cu(001) nur ein Beispiel darstellt [27]. Diese und weitere Eigenschaften von Alkalimetallen auf Metalloberflächen sind umfangreich mit Hilfe von Vibrationsspektroskopie und ab-initio Simulationen untersucht worden [28]. Im Realraum liegen Lithium-Ionen bei 1 % ML und 8 K auf der Ag(001)-Oberfläche als Monomere und Dimere vor [29]. Cäsium-Ionen sind experimentell [30, 31] und theoretisch [31] auf der Cu(111)-Oberfläche untersucht worden. Bei einer hohen Bedeckung von 5% ML werden die Cäsium-Ionen auf der Cu(111)-Oberfläche in einer hexagonalen ( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ ) $R23,4^\circ$ -Überstruktur mit einem Abstand von 1,1 nm zwischen den Cäsium-Ionen immobilisiert [30]. Beide Ionen wurden bisher nicht auf der in dieser Arbeit verwendeten Au(111)-Oberfläche untersucht.

Eine wichtige Technik zur Erforschung von Strukturen auf Oberflächen stellt die Rastertunnelmikroskopie dar. Mit ihrer Hilfe konnten bereits aufgebrauchte Eisstrukturen unter kryogenen Temperaturen untersucht werden [32–35]. Daraus entwickelte sich un-

ter Zuhilfenahme von theoretischen Berechnungen ein Verständnis über Eisstrukturen auf molekularer Ebene [36, 37].

Auf der in dieser Arbeit verwendeten Au(111)–Oberfläche wurden bereits Monomere und kleine Wassercluster bei 25 K [38], kleine Wassercluster mit drei bis sechs Wassermolekülen [39] und Wasserinseln bei 20 K [41] untersucht. Monomere und kleine Wassercluster bei 25 K adsorbieren in den Ellbogen der Fischgräten–Rekonstruktion und werden als kleine runde Erhebungen dargestellt [38]. Sie können bereits bei einer Tunnelspannung von 250 mV durch die Spitze bewegt werden [38]. Die Monomere haben bei einer Tunnelspannung von etwa  $\pm 200$  mV eine scheinbare Höhe von  $(0,13 \pm 0,01)$  nm und bereits eine Tunnelspannung von 35 meV reicht für eine Reorientierung von Wassermolekülen unter der Spitze des Rastertunnelmikroskops aus [38]. Somit stellt das störungsfreie Mikroskopieren von Wasserstrukturen eine enorme experimentelle Herausforderung dar. Dennoch ist es gelungen die Struktur von kleinen Wasserclustern auf molekularer Ebene zu ermitteln, sodass diese als eine V–förmige für das Trimer, eine symmetrische quadratische für das Tetramer, eine pentagonale für das Pentamer und eine hexagonale Struktur für das Hexamer bestimmt wurden [39]. Im Gegensatz dazu ist die Solvatation von Alkalimetallen mit bis zu sechs Wassermolekülen auf Oberflächen im Realraum nicht erforscht.

Bei einer größeren Wasserbedeckung und einer Temperatur von 20 K bilden sich auf der Au(111)–Oberfläche Wasserinseln mit einer scheinbaren Höhe größer als 0,2 nm [41]. Dagegen bilden sich bei einer Adsorption von Wasser bei 120 K und einer Messung von 20 K hutförmige Inseln, wobei das Wachstum dieser von den Stufenkanten ausgeht [41]. In einem ähnlichen Temperaturbereich zwischen 110 K und 130 K konnte mittels Heliumatomstreuung eine kristalline  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Struktur von Wasser nachgewiesen werden [40]. Eine störungsfreie Abbildung der Wasserinseln bei Temperaturen höher als 100 K ist bislang nicht gelungen und stellt einen Bestandteil dieser Arbeit dar.

Die Erforschung der Solvatisierung der Alkalimetalle Lithium und Cäsium erfolgte bislang meist in der Gasphase [42–44] und der Flüssigphase [45–48] unterstützt durch Theorie [42, 43, 47, 49–52]. Selten erfolgte ihre Untersuchung auf Oberflächen [53, 54]. In der Gasphase koexistieren eine Vielfalt solvatisierter Lithium–Ionen, welche vorrangig von Ion–Wasser–Wechselwirkungen dominiert werden und den Polymorphismus von Wasser unterstreichen, wobei das trisolvatisierte Lithium am häufigsten vorkommt [44]. Ein pentazyklisches Konformer wird dabei nicht gefunden. Dagegen dominieren bei der Ausbildung der Solvathülle von Cäsium die Wasser–Wasser–Wechselwirkungen, wobei sich zyklische Konformere bilden, welche über Wasserstoffbrücken wechselwirken [44]. Die Symmetrie der Solvatomere korreliert mit der Größe der Ionen. Das kleine Lithium–Ion bildet symmetrische, jedoch das große Cäsium–Ion asymmetrische Solvathüllen aus, welche in einer dominierenden Ion–Wasser–Wechselwirkung vom Lithium–Ion und Wasser–Wasser–Wechselwirkungen vom Cäsium–Ion begründet sind [44]. In der Flüssigphase wurde durch die Theorie eine Solvatation von Lithium mit vier Wassermolekülen in einem Tetraeder ermittelt, wobei die Solvathülle sym-

metrisch ist und der Abstand zwischen dem Lithium-Ion und dem Sauerstoff des Wassers 0,197 nm beträgt [50, 52]. Experimentell wurden für die erste Solvathülle ( $4,7 \pm 0,3$ ) Wassermoleküle ermittelt [55]. Dagegen beträgt die Koordinationszahl um das Cäsium-Ion acht [46] oder zehn [47] Wassermoleküle. Der Abstand zwischen dem Cäsium-Ion und dem Wasser beträgt beim oktasolvatisierten und dekasolvatisierten Cäsium 0,307 nm [46] und 0,325 nm [47]. Zudem formt sich beim dekasolvatisierten Cäsium eine asymmetrische Solvathülle aus [47]. Im Allgemeinen wird in der Flüssigphase das Lithium-Ion den kosmotropen Ionen, welche die Anzahl der Wasserstoffbrücken außerhalb der ersten Solvathülle im Vergleich zu reinem Wasser erhöhen, und das Cäsium-Ion den chaotropen Ionen, welche die Anzahl der Wasserstoffbrücken außerhalb der ersten Solvathülle im Vergleich zu reinem Wasser reduzieren, zugeordnet [26]. Aufgrund der grundlegend unterschiedlichen Solvatation von Lithium- und Cäsium-Ionen in der Gas- und Flüssigphase wird diese auch auf einer Oberfläche erwartet.

Abgesehen davon, dass die Solvatation der beiden Ionen, Lithium und Cäsium, von technologischem Interesse ist [22, 23], ist über ihre Solvatation auf Oberflächen nur wenig bekannt. Bekannt ist jedoch, dass das größere Alkalimetall Natrium, genauso wie Lithium ein kosmotropes Ion, die Orientierung von Wasser in seiner Umgebung auf der Ru(0001)-Oberfläche ändert [14]. Außerdem konnte ein Aufbrechen der Bilagenstruktur von Wasser durch das chaotrope Kaliumion auf Pt(111) nachgewiesen werden [15]. Um dieser Fragestellung nachzugehen, wird zunächst spektroskopisch mit Hilfe von Thermischer Desorptionsspektroskopie ihr Einfluss auf die Bindung von Wassermolekülen und mikroskopisch mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie die Struktur von Wasserinseln auf der Au(111)-Oberfläche untersucht, sowie Rückschlüsse auf die Anzahl ihrer Solvathüllen gezogen. Anschließend wird ihre Solvatisierung mit einem bis sechs Wassermolekülen im Realraum mit Hilfe von ab initio Berechnungen (durchgeführt von Dr. Christopher Penschke) aufgeklärt. Mit diesen Experimenten soll die Solvatisierung der beiden unterschiedlich großen Ionen auf einer Oberfläche im Nanometer-Bereich ermittelt und mit Ion-Wasser- und Wasser-Wasser-Wechselwirkungen, unabhängig von der Oberfläche, in Verbindung gebracht werden. Sie stellen einen wichtigen Aspekt für das Verständnis der Solvatation von Alkalimetallen auf Oberflächen dar und können Informationen über die Solvatation von anderen Ionen mit ähnlichen Eigenschaften liefern.



## 2 Grundlagen

Dieses Kapitel teilt sich in fünf Abschnitte. Zunächst werden die beiden verwendeten Methoden, die Rastertunnelmikroskopie (Abschn. 2.1) und die thermische Desorptionsspektroskopie (Abschn. 2.1), beschrieben. Anschließend erfolgt die Beschreibung von Alkalimetall-Schiffchen in Abschn. 2.3, welche für die Erzeugung von Alkalimetallen verwendet werden. Zuletzt wird auf die verwendeten Adsorbate eingegangen, das Wasser (Abschn. 2.5.1), das Lithium (Abschn. 2.5.2) und das Cäsium (Abschn. 2.5.3).

### 2.1 Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie (RT-Mikroskopie) wurde erstmals 1982 von Gerd Binnig und Heinrich Rohrer vorgestellt [56]. Mit Hilfe eines Rastertunnelmikroskops (RTM) kann die elektronische Struktur von elektrisch leitenden oder halbleitenden Proben im Realraum abgebildet werden. Zudem können die Geometrie von Molekülen und die Vibrationsschwingungen von Molekülen bestimmt werden [57].

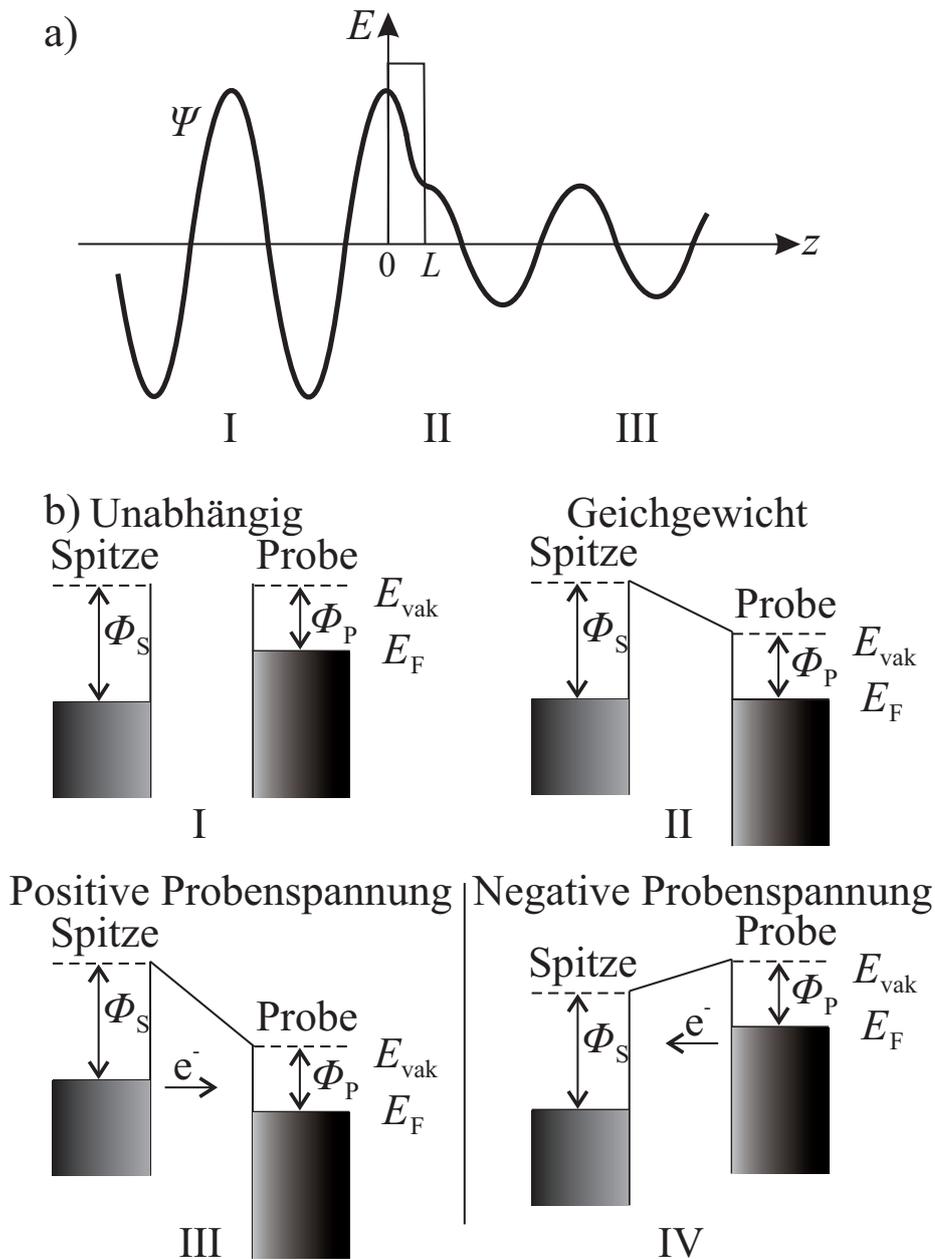
Das Prinzip der RT-Mikroskopie basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt, wobei unter einem hinreichend kleinen Abstand und Anlegen einer Spannung zwischen der leitfähigen Spitze und der Probe ein sogenannter Tunnelstrom ( $I_T$ ) fließt. Beim quantenmechanischen Tunneleffekt kann ein Teilchen, hier ein Elektron, aufgrund seiner Eigenschaften einer Welle eine Potentialbarriere ( $L$ ) überwinden (Abb. 2.1.1a). Als Potentialbarriere dient im RTM vorrangig Vakuum zwischen der Probe und Spitze. Im Spezialfall kann es auch Flüssigkeit sein. Die Wellenfunktion ( $\Psi$ ) (Abb. 2.1.1a (Abschn. I)) fällt unter den Tunnelbedingungen an der Potentialbarriere exponentiell ab (Abb. 2.1.1a (Abschn. II)) und verbreitet sich danach mit einer kleineren Amplitude fort (Abb. 2.1.1a (Abschn. III)). Aus Gleichung 2.1.1 wird ersichtlich, dass  $I_T$  exponentiell vom Abstand der Spitze von der Probe ( $x$ ) und von  $\kappa$  abhängt.

$$I_T \sim \exp(-\kappa \cdot x) \quad (2.1.1)$$

Aus Gleichung 2.1.2 wird ersichtlich, dass das  $\kappa$  von der Masse des Elektrons ( $m$ ) und von der mittleren Austrittsarbeit  $\Phi_0$  abhängt [58].

$$\kappa \approx \frac{\sqrt{2m\Phi_0}}{\hbar} \quad (2.1.2)$$

Ein Bänderdiagramm kann die Energiezustände der Probe und Spitze vor und während des quantenmechanischen Tunnelns wiedergeben (Abb. 2.1.1b). Zunächst sind bei einem großen Abstand zwischen Probe und Spitze ihre Fermienergien ( $E_F$ ) unabhängig voneinander auf einem materialabhängigen unterschiedlichen Niveau und die Vakuumenergie ( $E_{\text{vak}}$ ) konstant auf einem Niveau oberhalb beider Fermienergien (Abb. 2.1.1b (Abschn. I)). Die Energieniveaus der Probe und Spitze sind bis zum höchsten Niveau, dem Fermienergielevel, besetzt. Diejenigen Elektronen am Fermienergielevel können zum



**Abbildung 2.1.1** Quantenmechanischer Tunneleffekt eines Teilchens (a) und Bändermodell von Spitze und Probe im RTM (b). (a) Ausbreitung einer Wellenfunktion ( $\Psi$ ) vor (Abschn. I), mit exponentiellem Abfall innerhalb (Abschn. II) und reduzierter Amplitude nach (Abschn. III) der Barriere (b) Energiebänder von Probe und Spitze im unabhängigen Zustand mit gleicher Vakuumenergie ( $E_{vak}$ ) (Abschn. I), im Gleichgewicht mit gleichen Fermienergien ( $E_F$ ) und unterschiedlichen  $E_{vak}$  (Abschn. II) und dem Elektronenfluss ( $e^-$ ) bei positiver (Abschnitt III) und negativer (Abschn. IV) Probenspannung.

Austritt aus dem jeweiligen Material angeregt werden. Die benötigte Energie zum Passieren der Energiebarriere wird Austrittsarbeit genannt, wobei diese für die Spitze als  $\Phi_S$  bzw. für die Probe als  $\Phi_P$  bezeichnet wird. Bei einem hinreichendem Abstand richten sich die Fermienergien im Gleichgewicht auf ein gleiches Energieniveau aus (Abb. 2.1.1b (Abschn. II)). Dabei verschiebt sich die  $E_{\text{vak}}$  der Probe unter die  $E_{\text{vak}}$  der Spitze falls  $\Phi_P < \Phi_S$ . Als bald eine positive Spannung an der Probe angelegt wird, fließen die Elektronen ( $e^-$ ) von der Spitze zur Probe (Abb. 2.1.1b (Abschn. III)). Bei einer negativen Spannung an der Probe fließen die Elektronen in die umgekehrte Richtung von der Probe zur Spitze (Abb. 2.1.1b (Abschn. IV)).

Um ein Bild mittels RTM aufzunehmen, bewegt sich die Spitze in alle drei Raumrichtungen ( $x$ ,  $y$  und  $z$ ) entlang eines Rastermusters. Dieses geschieht mit Hilfe von piezokeramischen Elementen  $P_x, P_y$  und  $P_z$ . Bei Anlegen einer Spannung verformen sich diese, was auf dem inversen Piezoeffekt beruht. Als Messmodus wird der Konstant-Strom-Modus verwendet, wobei der Strom mittels Rückkopplungsschleife konstant gehalten wird, indem die Spitze in  $z$ -Richtung nach reguliert wird. Dieses ermöglicht auf Grund der Abstandsabhängigkeit aus Gleichung 2.1.1 eine hohe Auflösung der elektronischen Struktur der Probe. Die dabei ermittelte Höhe von Molekülen weicht in der Regel stark von der tatsächlichen Höhe ab, sodass die mit dem RTM ermittelte Höhe als eine scheinbare Höhe bezeichnet wird.

## 2.2 Thermische Desorptionsspektroskopie

Bei der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) wird eine Probe unter einer bestimmten Heizrate geheizt, wobei die Massen der Desorbate mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) detektiert wird. Zur Detektion der Desorbate kann entweder die Probe möglichst nah vor die Eintrittsblende des QMS oder vor ein Röhrchen, durch welches die Desorbate zur Eintrittsblende des QMS geleitet werden, positioniert werden. Um die Detektion von Fremdadsorbaten zu vermeiden, beziehungsweise zu reduzieren, wird vor allem die Probe, nicht der Probenträger, erhitzt. Die dennoch auftretenden Fremdadsorbate werden durch effektive Pumpen, u.a. Turbomolekularpumpen oder Ionengetterpumpen, abgepumpt. Diese Vorkehrungen führen vorrangig zu einer Detektion von Adsorbaten der Probenoberfläche.

Für die Aktivierungsenergie der Desorption  $E_d$  gilt:

$$E_d = E_{\text{ads}} + E_a \quad (2.2.1)$$

Wobei  $E_{\text{ads}}$  die Bindungsenergie der Adsorbate auf der Oberfläche und  $E_a$  die Aktivierungsenergie der Desorption sind. Beim Setzen der Aktivierungsenergie  $E_a = 0$  gilt:

$$E_d = E_{ads} \quad (2.2.2)$$

Die Desorption kann mit einem Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz n-ter Ordnung beschrieben werden:

$$r(\Theta) = -\frac{d\Theta}{dt} = k(\Theta) \cdot \Theta^n \quad (2.2.3)$$

Wobei  $r$  die Desorptionsrate,  $\Theta$  die Bedeckung in Monolagen (ML),  $t$  die Zeit,  $n$  die Ordnung der Desorption und  $k(\Theta)$  die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in  $\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{ s})$  als Funktion von  $\Theta$  sind.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k(\Theta)$  kann durch die Arrhenius-Gleichung 2.2.4 beschrieben werden.

$$k(\Theta) = \nu(\Theta) \cdot \exp\left(-\frac{E_d(\Theta)}{RT}\right) \quad (2.2.4)$$

Dabei sind  $\nu$  der präexponentielle Faktor,  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die Temperatur. Durch Einsetzen von Gleichung 2.2.4 in Gleichung 2.2.3 ergibt sich die Polanyi-Wigner-Gleichung 2.2.5:

$$r(\Theta) = -\frac{d\Theta}{dt} = \nu(\Theta) \cdot \exp\left(-\frac{E_d(\Theta)}{RT}\right) \cdot \Theta^n \quad (2.2.5)$$

Diese beschreibt die Aktivierungsenergie der Desorption  $E_d$  in kJ/mol in Abhängigkeit von  $\Theta$ .

Für Desorptionsraten 1. Ordnung ergibt sich damit

$$E_d = RT_{max} \left[ \ln\left(\frac{\nu_1 \cdot T_{max}}{\beta}\right) - \ln\left(\frac{E_d}{RT_{max}}\right) \right] \quad (2.2.6)$$

und die approximierete Redhead-Formel:

$$E_d = RT_{max} \left[ \ln\left(\frac{\nu_1 \cdot T_{max}}{\beta}\right) - 3,64 \right] \quad (2.2.7)$$

Dabei ist  $T_{max}$  die Temperatur des Desorptionsmaximums. Für  $T_{max}$  in einem Bereich  $10^8 \text{ K}^{-1} < \nu_1/\beta < 10^{13} \text{ K}^{-1}$  für  $\ln\left(\frac{E_d}{RT_{max}}\right) = 3,64$  (vgl. 2.2.7) ist der Fehler  $< 1,5 \%$  [59]. Dabei ist  $\nu_1$  der präexponentielle Faktor für eine Reaktion 1. Ordnung und  $\beta$  die Heizrate. Als typischer Wert für  $\nu_1$  wird  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  gewählt.

Die Temperatur  $T$  und die Zeit  $t$  hängen über den Zusammenhang  $dT/dt = \beta$  zusammen. Der Zusammenhang aus der Polanyi–Wigner–Gleichung 2.2.5 und der Redhead–Formel 2.2.7 ergibt sich über die Bedingung für das Peakmaximum im Desorptionsspektrum 2.2.8:

$$0 = \frac{d}{d\Theta} \cdot \left( -\beta \frac{d\Theta}{dT} \right) = -\beta \frac{d^2\Theta}{dT^2} \quad (2.2.8)$$

Bei einem Maximum 1. Ordnung kann die Desorptionsenergie durch Einsetzen der Temperatur des Desorptionsmaximum in die Redhead–Formel 2.2.7 abgeschätzt werden. Aus Gleichung 2.2.2 ergibt sich damit gleichzeitig die Bindungsenergie.

Mit Hilfe von Desorptionsspektroskopie kann das Adsorptionsverhalten von Adsorbaten auf Oberflächen ermittelt werden. Diese können als Moleküle physisorbieren und chemisorbieren, oder auch dissoziieren. Dabei ergibt sich eine Desorption 0. Ordnung z.B. bei einer Adsorption in Multilag, eine Desorption 1. Ordnung z.B. bei einer Adsorption als Moleküle und eine Desorption 3. Ordnung z.B. bei einer Dissoziation der Moleküle.

## 2.3 Alkalimetall–Schiffchen

Alkalimetalle werden auf Grund ihrer hohen Reaktivität mit Sauerstoff ( $O_2$ ), Stickstoff ( $N_2$ ), Wasser ( $H_2O$ ) und Organik in UHV–Experimenten nicht direkt verdampft. Stattdessen werden sie üblicherweise aus sogenannten Alkalimetall–Schiffchen (engl. *Alkali Metal Dispenser, AMD*) von der Firma *SAES Group* freigesetzt.

In diesem Schiffchen liegt das Alkalimetall als ein stabiles Salz vor und wird zusätzlich mit einem Fangstoff (engl. *getter material*) kombiniert. Das stabile Salz besteht üblicherweise aus einem Chromat in der allgemeinen Form  $Me_2CrO_4$ , wobei Me für Lithium (Li), Natrium (Na), Kalium (K), Rubidium (Rb) oder Cäsium (Cs) steht. Als Reduktionsmittel dient das *SAES St 101* Gemisch, welches auf Zirkonium (Zr) basiert und eine Zusammensetzung aus 84 % Zr und 16 % Aluminium (Al) besitzt [60]. Zudem fungiert er als Fangstoff für chemisch aktive Gase, welche während der Alkalimetall–Generierung entstehen [60].

Beim Erhitzen des Alkalimetall–Schiffchens mit Hilfe von Direktstrom wird das Alkalimetall freigesetzt und entweicht über einen Schlitz ins UHV. Die Verdampfung der Alkalimetalle beginnt abhängig vom Element bei einem Strom zwischen 4,7 A und 7,3 A, wobei der Ausgasstrom für alle Elemente bei 3,0 A liegt (vgl. Tab. 2.3.1).

Auf den Aufbau des Alkalimetall–Verdampfers wird im Abschnitt 3.2.1 eingegangen. Um eine hohe Desorption von Verunreinigungen während der Generierung von Alkalimetallen zu vermeiden, werden die Alkalimetall–Schiffchen bei 3,0 A ausgegast (vgl. Abschn. 3.2.2). Auf die Desorption von Fremdgasen während der Generierung von Alkalimetallen wird mit Hilfe von QMS–Spektren im Abschn. 3.2.3 eingegangen.

Element	Inhalt (mg)	Strom für	
		Start des Ausgasens (A)	Start der Verdampfung (A)
Li	3,5	3,0	7,3 ± 0,2
Na	7,0	3,0	6,0 ± 0,2
K	12,0	3,0	5,3 ± 0,2
Rb	18,5	3,0	5,3 ± 0,2
Cs	22,0	3,0	4,7 ± 0,2

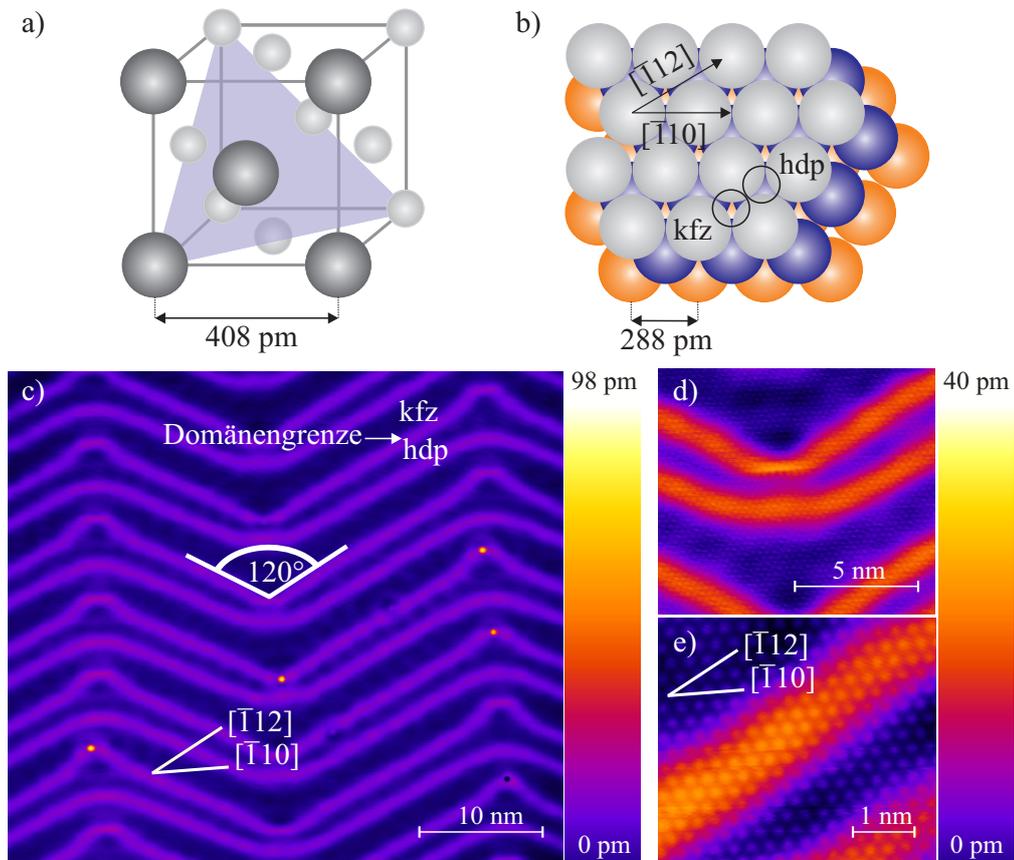
**Tabelle 2.3.1** Eigenschaften von Schiffchen der *SAES Group* [60]. Der Inhalt der Elemente in den Schiffchen ist angegeben. Der Start des Ausgasens und der Verdampfung erfolgt für jedes Element nach Erreichen des jeweiligen Stroms.

## 2.4 Au(111)–Oberfläche

Um die zu untersuchenden Moleküle möglichst nicht zu beeinflussen, wurde in dieser Arbeit das besonders inerte Au(111)-Substrat als Oberfläche verwendet.

Dabei adsorbieren kleine Wassercluster auf Au(111) nicht durch Chemisorption, sondern durch Physisorption [38], welches die Eignung der Au(111)–Oberfläche für die Untersuchung von solvatisierten Ionen unterstreicht. Als Material findet das Gold daher eine breite Anwendung als Elektroden in der Elektrochemie.

Gold ist ein Edelmetall mit der Ordnungszahl 79, welches zur 1. Nebengruppe gehört. Es kristallisiert in einem kubisch–flächenzentrierten (kfz) Gitter mit einer Gitterkonstante von 408 pm [61] (Abb. 2.4.1a). Wenn der Kristall entlang der (111)–Ebene geschnitten wird (Abb. 2.4.1a; halbtransparent lila dargestellt), wird die bevorzugte Orientierung der Oberfläche erhalten. In dieser Ebene sind die Goldatome in einer hexagonal–dichtesten (hdp) Packung angeordnet, wobei sich die Atomlagen in einer ABCABC–Reihenfolge abwechseln (Abb. 2.4.1b). Der Abstand zwischen den Goldatomen der Au(111)–Oberfläche beträgt dabei 288 pm und die Höhe einer monoatomaren Stufe beträgt 235 pm [62]. Eine Besonderheit der Gold(111)–Oberfläche ist die Ausbildung einer  $(22 \times \sqrt{3})$ –Überstruktur, wobei sich 23 Oberflächenatome auf 22 Atomen in der 2. Lage positionieren und sich die Oberfläche in einem Zickzack–Muster rekonstruiert um langreichweitige Spannungen abzubauen [63]. Diese Rekonstruktion, welche auch Fischgräten–Rekonstruktion genannt wird, besteht aus sich abwechselnden kfz– und der hdp–Domänen (Abb. 2.4.1b; markiert in schwarzen Kreisen), welche durch Domänengrenzen voneinander getrennt werden und regelmäßig ihre Verlaufsrichtung um 120° ändern (Abb. 2.4.1c) [63]. Ein Ellbogen der Fischgräten–Rekonstruktion (Abb. 2.4.1d) gilt auf Grund seiner hohen Reaktivität als ein bevorzugtes Nukleationszentrum für Adsorbate [64]. In der atomaren Auflösung der Au(111)–Oberfläche sind die unterschiedlichen Domänen klar voneinander unterscheidbar (Abb. 2.4.1e).



**Abbildung 2.4.1** Modelle und RTM-Aufnahmen der Au(111)-Oberfläche. (a) Modell des kubisch-flächenzentrierten Gitters mit der Gitterkonstante von Gold. Die (111)-Ebene ist in halbdurchsichtig dargestellt. (b) Modell der (111)-Oberfläche (graue Kugeln), sowie der darunterliegenden Atomlagen (lila und orange) mit ABCABC-Anordnung. Die Vektoren stellen die wichtigsten Raumrichtungen in dieser Arbeit dar. Die hdp- und kfz-Muldenplätze sind schwarz umrandet. (c) RTM-Übersichtsbild der Fischgräten-Rekonstruktion mit helleren Domänengrenzen zwischen der kfz- und hdp-Domänen. Atomare Auflösung (d) eines Ellbogens der Fischgräten-Rekonstruktion (e) einer Region in hoher Auflösung. Tunnelparameter: (a) 18 nA, 100 mV, (b,c) 8,3 nA, 11 mV.  $T_{\text{mess}} = (7 \pm 1)$  K.

## 2.5 Adsorbate

In diesem Abschnitt werden das verwendete Molekül Wasser und die verwendeten Alkalimetalle Li und Cs vorgestellt.

### 2.5.1 Wasser

Das Verständnis von Wechselwirkungen von Wassermolekülen in Eis auf Metalloberflächen ist durch Aufnahmen im Realraum mittels eines RTM bei kryogenen Tempe-

raturen maßgeblich vorangetrieben worden [32–35]. Auf der Au(111)–Oberfläche wurde die Adsorption von Wasser bereits umfassend charakterisiert [38, 40, 41]. Dennoch stellt das Abbilden von Wassermolekülen und Wasserinseln eine Herausforderung dar, da sich Wassermoleküle unter der Spitze des RTM leicht umorientieren [38, 65]. Aus diesem Grund ist eine Abbildung von Wasserinseln durch das RTM nicht trivial und erfolgte bislang nur bei niedrigen Temperaturen störungsfrei. Um den Einfluss von Li- und Cs-Ionen auf die Wasserinseln ab 100 K zu untersuchen, ist eine störungsfreie Abbildung der reinen Wasserinseln bei diesen Messtemperaturen unabdingbar und bislang nicht erfolgt.

Typisch für Wasserstrukturen auf Oberflächen ist eine Adsorption in ausgedehnten zweidimensionalen (2D) Lagen, auch Bilagen (BL) genannt [37]. Dabei stellt eine BL eine Lage von Wassermolekülen in einem hexagonalen Arrangement dar, in dem sich diese abwechselnd in zwei leicht unterschiedlichen Höhen anordnen [66]. Diese BL können als ein epitaktisches hexagonales Netzwerk aus Wassermolekülen ähnlich einer (001)–Basisfläche von Eis I mit einer Bedeckung von  $2/3$  einer Monolage verstanden werden, wobei eine Monolage durch ein Wassermolekül pro Oberflächenatom definiert ist [37].

Wasserinseln auf Metalloberflächen können entweder amorph oder kristallin sein. Ein gut untersuchtes Beispiel sind Wasserinseln auf der Cu(111)Oberfläche [34]. Um eine störungsfreie Abbildung zu ermöglichen, wird eine niedrige Spannung von wenigen Hundert Millivolt benutzt. Das bedingt ein Tunneln innerhalb der Bandlücke von Eis und die gemessene Höhe, oder auch scheinbare Höhe genannt, weicht stark von der tatsächlichen Höhe ab [34]. Um die tatsächliche Höhe von isolierenden Strukturen zu bestimmen, müsste ein Tunneln innerhalb des Leitungsbands oder Valenzbands stattfinden [67]. Aus spektroskopischen Messungen mit dem RTM wurde ein Zusammenhang zwischen der tatsächlichen und scheinbaren Höhe der Wasserinseln auf der Cu(111)–Oberfläche festgestellt [34]. Für kristalline Wasserinseln beträgt bei den scheinbaren von 0,16 nm, 0,24 nm, 0,30 nm und 0,38 nm eine tatsächliche Höhe von 0,31 nm, 0,68 nm, 1,05 nm und 1,41 nm [34]. Die scheinbare Höhe ändert sich bis etwa 2 V mit einer linearen Steigung von  $0,04 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$  [34]. Für amorphe Wasserinseln entspricht eine scheinbare Höhe von 0,15 nm, 0,2 nm und 0,25 nm einer tatsächlichen Höhe von 0,37 nm, 0,74 nm und 1,1 nm, wobei sich die scheinbare Höhe bis 2,4 V mit einer größeren Steigung von  $0,058 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$  linear ändert [34]. Diese Zusammenhänge werden in dieser Arbeit für eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den reinen und von Ionen beeinflussten Wasserinseln auf der Au(111)–Oberfläche angewendet.

Um das zu untersuchende Molekül Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) von dem Wasser im Restgas der UHV–Apparatur zu unterscheiden, wird deuteriertes Wasser ( $\text{D}_2\text{O}$ ) für die Experimente in dieser Arbeit verwendet. Diese beiden Moleküle weisen eine genügende chemische Ähnlichkeit auf, sodass die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse für Wasser verallgemeinert werden können. Nachfolgend kann in dieser Arbeit im experimentellen Teil immer Wasser mit  $\text{D}_2\text{O}$  gleichgesetzt werden. Nur für die theoretisch berechneten

Strukturen aus Abschnitt 4.4 sind H<sub>2</sub>O Moleküle verwendet worden.

### 2.5.2 Lithium

Um die Wechselwirkungen zwischen Ionen und Wasser zu untersuchen wird das leichteste Alkalimetall Li verwendet. Auf der Ag(001)-Oberfläche liegt es als Monomere und Dimere vor [29].

Bislang sind die Wechselwirkungen experimentell und theoretisch zwischen Li und Wasser in der Gasphase [42–44] und der Flüssigphase [45, 46, 48, 50, 52] untersucht worden. In der Gasphase konnten eine Vielfalt an koexistierenden solvatisierten Li-Ionen, wobei vorrangig Ion-Wasser-Wechselwirkungen dominieren, nachgewiesen werden [44]. Vorwiegend besteht die erste Solvathülle aus drei direkt an das Ion koordinierten Wassermolekülen [44]. In der Flüssigphase konnte hingegen ein tetraedrisch solvatisiertes Li-Ion mit einer symmetrischen Solvathülle und einem Abstand zwischen dem Li-Ion und Sauerstoff des Wassers von 0,197 nm ermittelt werden [50, 52]. Im Gegensatz zur Gasphase und Flüssigphase ist der Einfluss des kosmotropen Li-Ions [26] auf Wassermoleküle an Metalloberflächen nur wenig erforscht. Jedoch konnte auf der Ru(0001)-Oberfläche eine Umorientierung von Wasser um das Natriumion spektroskopisch nachgewiesen werden [14]. Eine Untersuchung des Einflusses vom Li-Ion auf Wassermoleküle ist bisher nicht erfolgt.

Das Element Li besitzt die Ordnungszahl 3 und kristallisiert in einem kubisch-raumzentrierten Gitter mit einer Gitterkonstante von 351 pm [68]. Unter Umgebungsbedingungen reagiert elementares Li langsam mit Stickstoff zu Lithiumnitrit (Li<sub>3</sub>N) und heftig mit Wasser zu Lithiumhydroxid (LiOH). Um dieses zu vermeiden, wird in den durchgeführten Experimenten statt reinem Li ein AMD der Firma *SAES Group* verwendet (vgl. Abschn. 2.3).

### 2.5.3 Cäsium

Zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen möglichst andersartigen Ionen und Wasser wird das schwerste, stabile Alkalimetall Cs verwendet. Auf der Cu(111)-Oberfläche ist es bei Raumtemperatur mobil [31], adsorbiert jedoch bei einer hohen Bedeckung von 5% ML in einer hexagonalen ( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ )R23,4°-Überstruktur [31]. Auf der Au(111)-Oberfläche wird ein ähnliches Adsorptionsverhalten erwartet.

Die Wechselwirkungen von Cs mit Wasser sind bislang hauptsächlich experimentell und theoretisch in der Gasphase [42–44] und in der Flüssigphase [45–49, 52] untersucht worden. Sowohl in der Gasphase, als in der Flüssigphase bildet das Cs-Ion eine asymmetrische Solvathülle [44, 47]. In der Gasphase bilden sich zyklische Solvatomere, wobei die Wasser-Wasser-Wechselwirkungen dominieren [44]. In der Flüssigphase erfolgte eine unterschiedliche Zuordnung der Koordinationszahl, entweder acht [46] oder zehn [47] Wassermoleküle. Der Abstand zwischen dem Cs-Ion und Wasser beträgt 0,307 nm beim oktasolvatisierten [46] und 0,312 nm beim dekasolvatisierten Cs [47].

Auf Metalloberflächen ist der Einfluss von chaotropen Alkalimetall-Ionen nur wenig untersucht. Im Besonderen ist der Einfluss vom chaotropen Cs-Ion im direkten Vergleich zum kosmotropen Li-Ionen auf das Wasser von Interesse.

Das Element Cs hat die Ordnungszahl 55 und kristallisiert in einem kubisch-raumzentrierten Gitter mit einer Gitterkonstante von 614 pm [69]. Unter Umgebungsbedingungen reagiert elementares Cs heftig mit Sauerstoff zu Cäsiumhyperoxid ( $\text{CsO}_2$ ) und sehr heftig mit Wasser zu Cäsiumhydroxid ( $\text{CsOH}$ ). Auf Grund dessen wird in den durchgeführten Experimenten statt reinem Cs ein AMD der Firma *SAES Group* verwendet (vgl. Abschn. 2.3).

## 3 Methoden

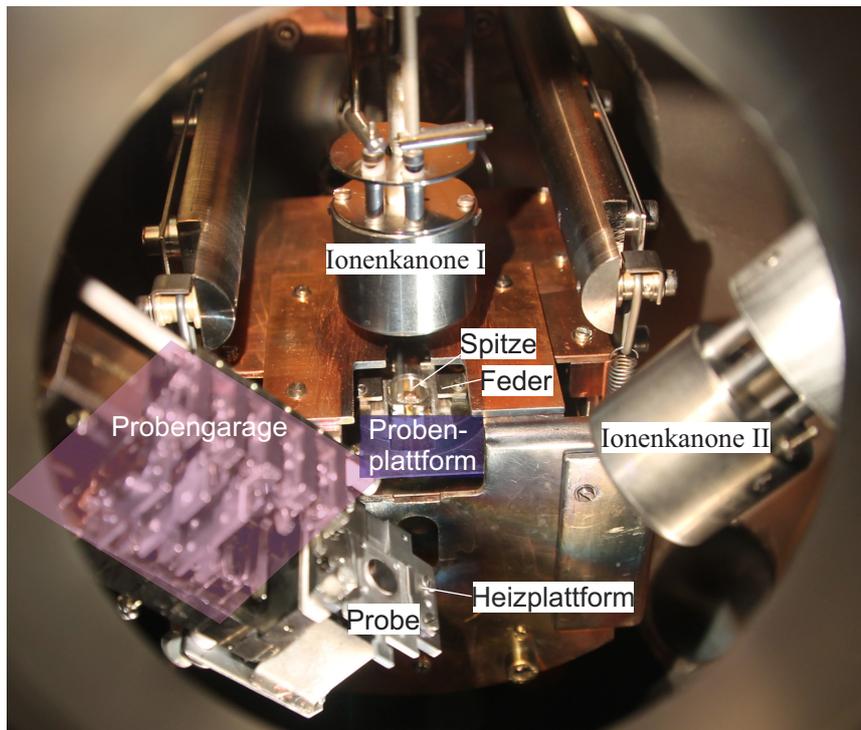
Die Experimente wurden an drei Apparaturen durchgeführt, einem variablen Temperatur-RTM (Absch. 3.1.1), einem Tieftemperatur-RTM (Abschn. 3.1.2) und einer TDS-Apparatur (Abschn. 3.1.3). Auf den Aufbau des Alkalimetall-Verdampfers, die Säuberung der Schiffchen und die Deposition der Alkalimetalle wird im Abschn. 3.2 eingegangen. Anschließend werden die Probenpräparation im Abschn. 3.3, die Temperaturkalibrierung im Abschn. 3.4 und die theoretischen Berechnungen im Abschn. 3.5 beschrieben. Zuletzt wird die Auswertung der RTM-Bilder (Abschn. 3.6.1) und TDS-Spektren (Abschn. 3.6.2) erläutert.

### 3.1 Messapparaturen

#### 3.1.1 VT-RTM und Ultrahochvakuumanlage

Das variable Temperatur-Rastertunnelmikroskop (VT-RTM) ist ein kommerzielles RTM (STM 150 Aarhus) von der Firma *SPECSGROUP*. Es wird im Ultrahochvakuum (UHV) bei einem Druck von  $4 \times 10^{-10}$  mbar und zwischen 90 K und 350 K betrieben. Dabei sitzt die Probe in einer Probenplattform, welche durch einen Kupferblock im direkten Stickstoff-Durchfluss gekühlt werden kann, womit Probertemperaturen zwischen 105 K und 350 K erreicht werden können. Ein Kühlen der Probe während der Messung findet indirekt über den Kupferblock statt. Der hoch stabile Scanner (engl. *single - tube scanner*) dieses RTMs ermöglicht schnelles Abrastern mit einer maximalen Rastergeschwindigkeit von 1000000 Pixel/s in einem bis zu 1500 nm x 1500 nm großem Scanbereich. Die Bilder werden typischerweise in 3 bis 30 Sekunden pro Bild aufgenommen. Der Scanner wird während des Scanvorgangs bei tiefer Temperatur ( $T < RT$ ) mittels kontrolliertem Gegenheizen auf Raumtemperatur gehalten. Die UHV-Anlage besteht aus der Hauptkammer, der Moleküleinlasskammer und der Ladekammer, welche durch Plattenventile voneinander getrennt sind. Die Hauptkammer enthält das RTM mit der Probenplattform und Federn zum Fixieren der Probe (Abb. 3.1.1). Zudem enthält sie eine Garage für die Proben mit einer Heizplattform, welche das Heizen mit Hilfe eines Elektronenstrahls (engl. *electron beam heating*) ermöglicht und zwei Ionenquellen (auch Ionenkanone genannt), wovon eine zum Reinigen der Spitze von Molekülen und die andere zum Reinigen der Probe ist. Die Moleküleinlasskammer ist mit einem QMS, einem Alkalimetall-Verdampfer und einer Moleküleinheit zur Deposition von  $D_2O$  ausgestattet. Die Ladekammer enthält ein QMS.

Die Probe wird mit Hilfe eines Transferstabs in das RTM transportiert und in der Garage positioniert. Dabei kann dieser nicht gekühlt werden. Die Erzeugung des UHV erfolgt mit Hilfe von einem Pumpensystem aus Membranpumpen, welche einen Vor-  
druck von wenigen mbar, den Miniturbomolekularpumpen (Mini-TMP), welche einen Druck von  $< 1 \times 10^{-3}$  mbar, und den großen Turbomolekularpumpen (TMP), welche



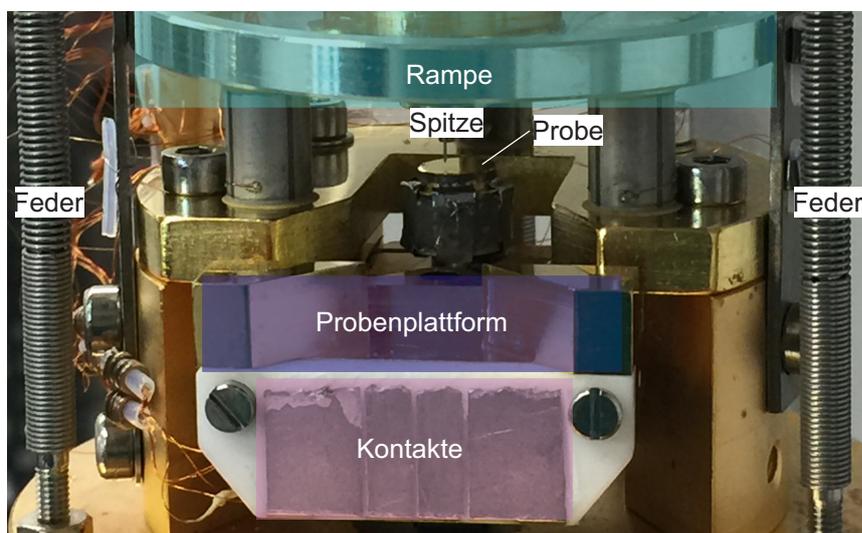
**Abbildung 3.1.1** Aufnahme der VT-RTM in der Kammer. Die Probe sitzt in der Heizplattform an der Probengarage (rosa). Die Probenplattform (lila) mit den Federn und der Spitze sind markiert. Die Ionenkanonen sind auf die Spitze (I) oder die Probe (II) gerichtet.

einen Druck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar erzeugen. Um den Enddruck von  $4 \times 10^{-10}$  mbar zu erreichen, wird die Ionenzerstäuberpumpe (engl. *ion getter pump* = IGP) dauerhaft und die Titansublimationspumpe (TSP) in regelmäßigen Abständen nach der Messung betrieben.

Um Vibrationen während des Messvorgangs zu vermeiden, werden die Membranpumpen und die Mini-TMPs ausgestellt, belüftet und von der Kammer getrennt. Dabei wird die Hauptkammer mit Hilfe von Plattenventilen von der Moleküleinlasskammer und der Ladekammer abgesperrt und die Ventile zu den Membranpumpen geschlossen, sodass die Hauptkammer von der IGP gepumpt wird und die TMPs ohne Vordruck laufen. Sobald die Messung abgeschlossen ist, werden die Membranpumpen und die Mini-TMPs mit der Kammer verbunden. Anschließend werden die Membranpumpen und bei Erreichen des Vordruckes die Mini-TMPs gestartet. Wenn diese ihre Maximalgeschwindigkeit erreicht haben, werden die Plattenventile zu der Moleküleinlasskammer und der Ladekammer geöffnet.

### 3.1.2 TT-RTM und Ultrahochvakuumanlage

Das Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop (TT-RTM) ist ein kommerzielles RTM ähnlich dem Besocke-Typ [70], welcher ein Abrastern in x-, y- und z-Richtung ermöglicht und im UHV bei einem Druck von  $2 \times 10^{-10}$  mbar betrieben wird. Beim Abrastern können Distanzen zwischen Angström und cm mit höchster Stabilität und ohne Vibrationen überbrückt werden. Um einen Messvorgang bei 7 K zu ermöglichen ist das RTM mit einem Kryostaten verbunden. Dabei verfügt der Kryostat über zwei Kühlschilde, wobei der äußere mit flüssigem Stickstoff auf etwa 77 K und der innere mit flüssigem Helium auf etwa 5 K gekühlt wird.



**Abbildung 3.1.2** Aufnahme des TT-RTM. Die Probe ist auf der Probenplattform (lila) befestigt, welche über Kontakte (rosa) verfügt. Beim Messvorgang hängt das RTM auf Federn und die Spitze kann mit Hilfe der Rampe (hellblau) in x-, y- und z-Richtung bewegt werden.

Die UHV-Anlage besteht aus der Messkammer, der Präparationskammer, der Moleküleinlasskammer und der Ladekammer, welche durch Plattenventile voneinander getrennt sind. Die Messkammer enthält das RTM (Abb. 3.1.2). Beim Messvorgang sitzt die Probe, welche auf einer Probenplattform befestigt ist, fest im RTM. Diese verfügt über Kontakte zum Ablesen der Temperatur an der Probenplattform, sowie zum Heizen und Kühlen der Probe. Zudem hängt das RTM während der Messung, isoliert von der Kammer, an Federn. Eine Rampe kann die Spitze in x-, y- und z-Richtung bewegen.

Die Präparationskammer ist mit der Ionenkanone, welche das Reinigen der Probe ermöglicht, einer Garage für Proben, ein QMS und einem LEED (engl. *Low – Energy Electron Diffraction*), welches die Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen detektiert, ausgestattet. Die Moleküleinlasskammer enthält ein QMS, einen Alkalimetall-Verdampfer und eine Moleküleinheit zur Deposition von  $D_2O$ .

Die Probe kann mithilfe eines Manipulators in x-, y- und z-Richtung bewegt, sowie entlang seiner Längsachse gedreht werden. Zudem verfügt der Manipulator über einen Durchflussskryostaten, welcher mit flüssigem Stickstoff oder flüssigem Helium betrieben werden kann. Darüber hinaus verfügt der Manipulator über Kontakte, welche die Probe kontaktieren, das resistive Heizen ermöglichen und Aufschluss über die Proben-temperatur und den Ionenstrom geben.

Die Erzeugung von UHV erfolgt mit Hilfe von einem Pumpensystem. Dabei erzeugen Membranpumpen einen Vordruck von  $< 1$  mbar, Mini-TMPs einen Druck von  $< 1 \times 10^{-3}$  mbar und große TMPs einen Druck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar in der Moleküleinlasskammer und von  $< 2 \times 10^{-9}$  mbar in der Ladekammer. Um den Enddruck von  $2 \times 10^{-10}$  mbar zu erreichen, werden die IGP's in der Messkammer und in der Präparationskammer dauerhaft und die TSPs in regelmäßigen Abständen betrieben. Um die Qualität der Messungen zu optimieren, werden die Pumpen, welche den Vordruck erzeugen, an den großen TMPs abgesperrt, zunächst die Mini-TMPs und danach die Membranpumpen ausgestellt und von der Kammer getrennt. Beim Messvorgang werden die Messkammer und die Präparationskammer mit Hilfe von Plattenventilen von der Moleküleinlasskammer und der Ladekammer abgesperrt und jeweils mit einer IGP gepumpt. Die beiden großen TMPs laufen ohne Vordruck. Sobald die Messung abgeschlossen ist, wird das Vordrucksystem mit der Kammer verbunden und zunächst die Membranpumpen und danach die Mini-TMPs gestartet. Bei Erreichen des Vordrucks werden die Plattenventile zu den großen TMPs geöffnet.

### 3.1.3 TDS und Ultrahochvakuumanlage

Die TDS-Anlage hat einen Basisdruck von  $3 \times 10^{-11}$  mbar und verfügt über ein QMS, ein LEED, einen Alkalimetall-Verdampfer, sowie über einen Molekularstrahldosierer zur Deposition von  $D_2O$ .

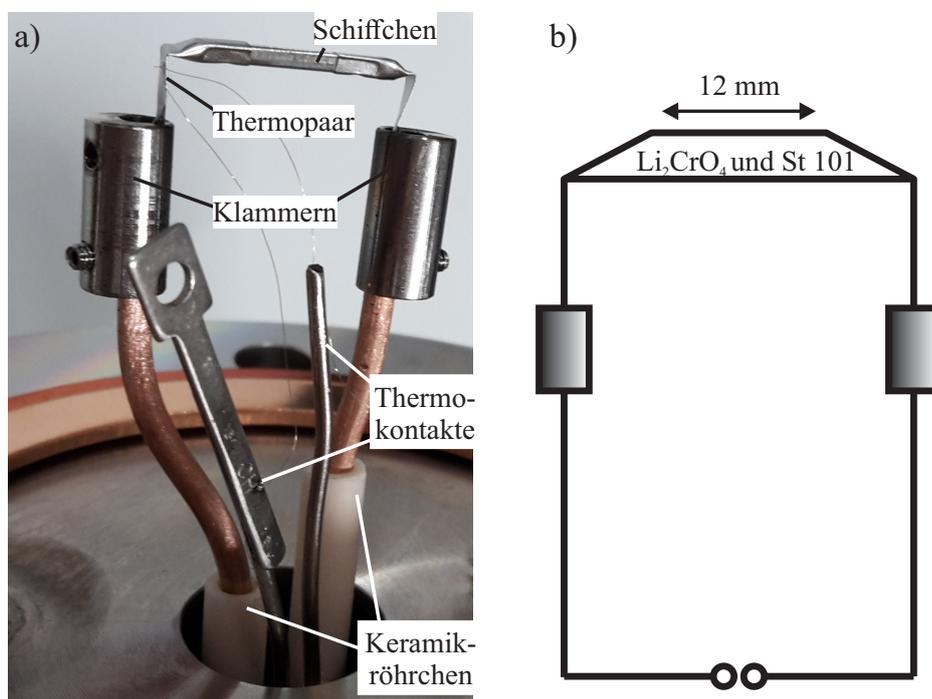
Die Probe, hier ein Au(111)-Einkristall, wird zwischen zwei dicke Tantal-Heizdrähte befestigt, welche an einer Stromdurchführung für hohe Ströme punktgeschweißt sind, und über einen mit flüssigem Stickstoff gefüllten Manipulator gekühlt. Die Temperatur der Probe wird über ein Typ K Thermoelementpaar (Chromel/Alumel), welches in einem Loch im Kristall befestigt ist, bestimmt. Somit kann eine schnelles Kühlen und Heizen des Kristalls erfolgen, ohne dass Moleküle aus der Umgebung desorbieren. In Kombination mit dem Molekularstrahl können TDS-Spektren aufgenommen werden, ohne dass Restgase aus der Umgebung des Kristalls die Spektren verfälschen. Die Auswertung wird in 3.6.2 erläutert.

Die Erzeugung des UHV erfolgt mit Hilfe von einem Pumpensystem aus Membranpumpen, welche den Vordruck von wenigen Millibar erzeugen, aus Drehschieberpumpen und aus TMPs, welche einen Druck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar erzeugen. Um den Enddruck von  $3 \times 10^{-11}$  mbar zu erreichen, werden die IGP's dauerhaft und die TSPs in regelmäßigen Abständen betrieben, sowie eine Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff gefüllt.

## 3.2 Alkalimetall–Verdampfer

Die Generierung von Alkalimetallen aus Schiffchen der Firma *SAES Group* erfolgt mit Hilfe eines selbstgebauten Alkalimetall–Verdampfers. Ein Neuaufbau eines solches Verdampfers ist sowohl beim Wechsel des zu verdampfenden Alkalimetalls nötig, als auch wenn das Material im Schiffchen aufgebraucht ist oder für längere Zeit der Atmosphäre ausgesetzt war.

### 3.2.1 Aufbau



**Abbildung 3.2.1** Aufbau eines Alkalimetall–Verdampfers. (a) Aufnahme mit Schiffchen, Thermopaar (Typ K), Klammern, Thermokontakten und Keramikröhrchen und (b) schematische Darstellung.

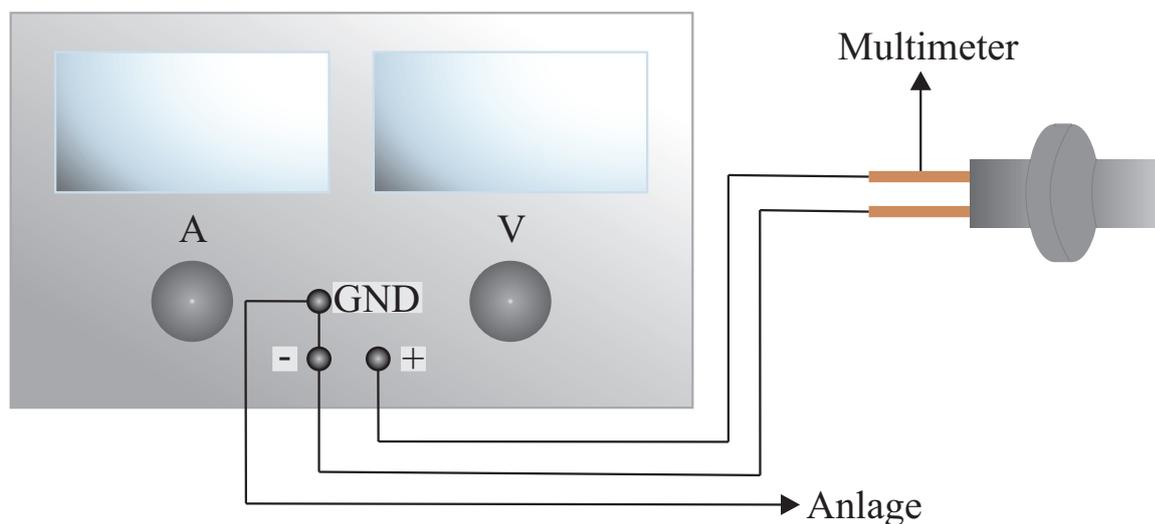
Für den Zusammenbau wird eine Thermoelementdurchführung mit zwei Kupferleitern, zwei Klammern aus Edelstahl, zwei Keramikröhrchen, Thermodrähte (Typ K) und das gewünschte Schiffchen benötigt (Abb. 3.2.1a). Dazu wird das Schiffchen mit dem Schlitz nach außen zeigend gebogen, sodass die beiden Enden in die Edelstahlklammern passen. Anschließend wird in der Nähe des Schlitzes das Thermopaar punktgeschweißt. Um einen Kontakt der beiden Kupferleiter mit den Wänden der Anlage zu vermeiden werden passende Keramikröhrchen über diese gestülpt. Danach wird das vorbereitete Schiffchen mit den Edelstahlklammern an die Kupferleiter befestigt. Zuletzt werden

die beiden Drahtenden des Thermopaars an die passenden Enden der Thermoelementdurchführung punktgeschweißt. Eine schematische Darstellung des Verdampfers ist in Abb. 3.2.1b dargestellt.

Somit kann präzise Strom angelegt und ein kontrollierter Alkalimetallfluss generiert werden. Die ordnungsgemäße Funktion des Verdampfers wird über das Auslesen der Temperatur in der Nähe des Schiffchens überprüft.

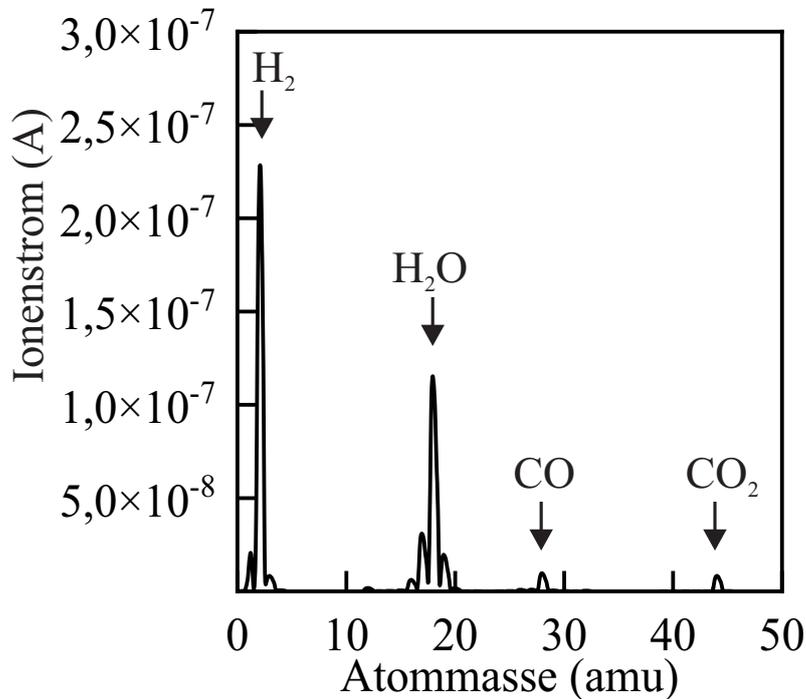
### 3.2.2 Säuberung

Um das Desorbieren von Fremdgasen während der Generierung von Alkalimetallen zu vermeiden, wird der Alkalimetall-Verdampfer ausgegast. Dazu wird die frisch ausgeheizte Moleküleinlasskammer mit einem Basisdruck von  $p_{\text{mol}} < 5 \times 10^{-9}$  mbar von den anderen Kammern abgesperrt, um deren Kontaminierung mit Organik zu verhindern.



**Abbildung 3.2.2** Schematische Darstellung des Aufbaus während der Inbetriebnahme des Verdampfers. Die Pins der Thermoelementdurchführung sind mit (+) und (-) des Labornetzgeräts verbunden. Zusätzlich ist (-) mit der Erde (GND) verbunden und über die Anlage geerdet. Es wird über einen Pin die Temperatur am Schiffchen bestimmt.

Zum Betreiben des Verdampfers wird ein Labornetzgerät mit Bananensteckern an die äußeren Kupferleiter befestigt (Abb. 3.2.2). Dieses geschieht, indem ein Pin der Thermoelementdurchführung mit (+) und der andere Pin mit (-) dem Labornetzgerät verbunden wird. Zur Sicherheit wird zusätzlich (-) mit der Erde (GND) und diese mit der Anlage verbunden. Um die Temperatur am Schiffchen zu ermitteln, wird ein Multimeter mit Bananensteckern an die Pins der Thermoelementdurchführung am Verdampfer angeschlossen.



**Abbildung 3.2.3** Typisches QMS-Spektrum des Li-Verdampfers während des Ausgasens bei 3,0 A. Die Massen 2 ( $H_2$ ), 18 ( $H_2O$ ), 28 (CO) und 44 ( $CO_2$ ) sind markiert.

Das Ausgasen beginnt anschließend mit dem Erhitzen des Schiffchens auf etwa  $100^\circ C$ , indem der Strom langsam in 0,5 A Schritten erhöht wird, wobei der Druck in der Moleküleinlasskammer auf  $p_{mol} = 1 \times 10^{-5}$  mbar steigen kann. Sobald der Druck beim Ausgasen auf  $p_{mol} = 1 \times 10^{-6}$  mbar gesunken ist, wird der Strom um 0,5 A erhöht. Das geschieht so lange bis ein Strom von maximal 3,0 A erreicht ist und eine Temperatur von etwa  $300^\circ C$ . Ein typisches QMS-Spektrum während des Ausgasens bei 3,0 A zeigt Abb. 3.2.3. Hierbei sind nur noch die Massen 2 für  $H_2$ , 18 für  $H_2O$ , 28 für CO und 44 für  $CO_2$  zu sehen, jedoch keine Organika.

Nach dem Ausgasen des Schiffchens wird das Schiffchen für kurze Zeit auf eine Temperatur leicht oberhalb der Betriebstemperatur erhitzt. Dieses erfolgt in 0,5 A Schritten für jeweils zwei Minuten je Schritt auf einen Endstrom, welcher typischerweise 0,1 A höher als der Betriebsstrom während der Generierung ist. Diese Endströme sind für die in dieser Arbeit verwendeten Elemente Li 7,5 A und Cs 5,5 A.

### 3.2.3 Deposition der Alkalimetalle

Die Generierung von Alkalimetallen erfolgt mit Hilfe eines ausgegasteten Schiffchens der Firma *SAES Group* (vgl. Abschn. 3.2.2). Dazu werden der Verdampfer mit dem Labor-

netzgerät wie Abb. 3.2.2 verbunden.

Um eine Kontaminierung der Probe mit Fremdgasen wie  $H_2$ , CO und  $CO_2$  während der Generierung zu vermeiden, wird das Alkalimetall oberhalb der Desorptionstemperatur dieser Moleküle adsorbiert. Für den in dieser Arbeit verwendeten Au(111)–Einkristall beträgt diese  $(220 \pm 10)$  K.

Bevor die Alkalimetalle auf die Probe deponiert werden, wird das Schiffchen für zwei Minuten auf eine Temperatur leicht oberhalb der Betriebstemperatur erhitzt. Dieses geschieht, indem der Strom am Schiffchen in 0,5 A Schritten auf Endströme von 8,1 A für Li und 5,5 A für Cs erhöht wird. Dabei werden Temperaturen von etwa 1000 K für Li und etwa 630 K für Cs erreicht (Abschn. 3.3.2). Anschließend erfolgt die Deposition von Li bei 8 A bzw. von Cs bei 5,4 A nach dem Öffnen des Plattenventils zwischen der Moleküleinlasskammer und der Hauptkammer (VT–RTM) bzw. der Präparationskammer (TT–RTM) auf der temperierten Probe. Zur gleichmäßigen Deposition wird die Probe um etwa  $180^\circ$  gedreht [71]. Zum Schluss wird das Plattenventil geschlossen und das Labornetzgerät ausgestellt.

### 3.3 Probenpräparation

#### 3.3.1 Reinigen von Au(111)

Vor der Charakterisierung des Au(111)–Einkristalls mit Hilfe von RTM oder LEED und der anschließenden Deposition von Adsorbaten wird dieser durch mehrere Zyklen von Ionenätzen und Ausheilen der Oberfläche gereinigt. Dabei unterscheidet sich dieser Prozess in der VT–RTM–UHV–Anlage (3.1.1), der TT–RTM–UHV–Anlage (3.1.2) und der TDS–Anlage (3.1.3).

Anlage	$p_{\text{Edelgas}}$ (mbar)	$I_{\text{Sputter}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$E_{\text{Kin}}$ (keV)	$t$ (min)
VT–RTM	$3,8 \times 10^{-5}$	9,6	1,3	15 - 60
TT–RTM	$3,5 \times 10^{-5}$	4,2	1,3	15 - 45
TDS	$7,3 \times 10^{-6}$	5,4	0,5	10 - 30

**Tabelle 3.3.1** Parameter während des Ionenätzens. Für die jeweilige Anlage sind die Drücke  $p_{\text{Edelgas}}$ , der Sputterstrom  $I_{\text{Sputter}}$ , die kinetische Energie  $E_{\text{Kin}}$  und die Zeit  $t$  angegeben.

Zum Ionenätzen werden in der VT–RTM–UHV–Anlage und der TDS–Anlage  $Ar^+$  und in der TT–RTM–UHV–Anlage  $Xe^+$  verwendet. Hierzu wird das Edelgas bei einem bestimmten Druck ( $p_{\text{Edelgas}}$ ) in die Kammer dosiert und einer bestimmten kinetischen Energie ( $E_{\text{kin}}$ ) auf den Einkristall beschleunigt, wobei ein sogenannter Sputterstrom ( $I_{\text{Sputter}}$ ) entsteht (Tab 3.3.1). Dabei werden nicht nur die Verunreinigungen, sondern auch einige Atomlagen des Einkristalls entfernt.

Um die Oberfläche des Einkristalls nach dem Ionenätzen wieder in seine regelmäßige Struktur zu überführen, wird die zerklüftete Oberfläche ausgeheilt. Zu diesem Zweck wird in der VT–RTM–UHV–Anlage eine Elektronenstoßheizung verwendet und der

Kristall auf etwa 850 K (1,3 keV,  $I_{\text{Emission}} = 13,6 \text{ mA}$ ,  $V_{\text{Beschleunigung}} = 1 \text{ kV}$ ) für 10 bis 60 Minuten angelassen. Dagegen wird in der TT-RTM-UHV-Anlage zum Ausheilen des Kristalls eine Widerstandsheizung benutzt. Dabei wird der Einkristall zunächst zwischen 840 K und 900 K für 15 bis 45 Minuten angelassen und im letzten Heizzyklus der Einkristall zusätzlich von 900 K auf etwa 920 K innerhalb einer Minute angelassen, um eine hohe Reinheit zu erreichen. Die gereinigte Oberfläche des Einkristalls wird mit dem RTM überprüft. Das Ausheilen des Einkristalls in der TDS Anlage erfolgt durch direktes Anlassen bei 900 K ( $I_{\text{heat}} = 19,6 \text{ A}$ ,  $V_{\text{heat}} = 2,6 \text{ V}$ ) für 10 Minuten. Anschließend wird der Reinigungsprozess mit LEED kontrolliert, bis das Beugungsmuster der Fischgräten-Rekonstruktion leuchtend erstrahlt und der Hintergrund tiefschwarz erscheint und mit TDS kontrolliert, bis nur ein charakteristischer Peak von  $\text{D}_2\text{O}$  bei 154 K im TDS-Spektrum detektiert wird.

### 3.3.2 Deposition von Alkalimetall-Ionen

Die Generierung von Alkalimetallen erfolgt mit Hilfe von selbstgebauten Verdampfern (vgl. Abschn. 3.2). Die Vorgehensweise ist im Abschnitt 3.2.3 detailliert beschrieben. Die Deposition erfolgt in der der VT-RTM- und der TT-RTM-Anlage durch Positionierung der Probe vor die Moleküleinlasskammer, wobei während der Adsorption eine Drehung um  $180^\circ$  erfolgt [71] und in der TDS-Anlage durch Drehen der Probe in Richtung des Verdampfers.

Anlage	$T_{\text{Ausgasen}}$ (K)	$t_{\text{Ausgasen}}$ (s)	$T_{\text{verd}}$ (K)	$T_{\text{ads}}$ (K)
VT-RTM	1040	120	950	$(215 \pm 5)$
TT-RTM	1040	120	1030	$(220 \pm 5)$
TDS	1200	120	1100	$(220 \pm 10)$

**Tabelle 3.3.2** Parameter vor und während der Li-Generierung. Für die jeweilige Anlage sind die Temperatur  $T_{\text{Ausgasen}}$  und die Zeit während des Ausgasens  $t_{\text{Ausgasen}}$  angegeben. Zudem wird die Temperatur des Schiffchens während des Verdampfens  $T_{\text{verd}}$  und die Temperatur des Einkristalls während der Adsorption  $T_{\text{ads}}$  angegeben.

Anlage	$T_{\text{Ausgasen}}$ (K)	$t_{\text{Ausgasen}}$ (s)	$T_{\text{verd}}$ (K)	$T_{\text{ads}}$ (K)
VT-RTM	1020	120	980	$(215 \pm 5)$
TT-RTM	890	120	880	$(220 \pm 5)$

**Tabelle 3.3.3** Parameter vor und während der Cs-Generierung. Für die einzelne Anlage sind die Temperatur  $T_{\text{Ausgasen}}$  und die Zeit während des Ausgasens  $t_{\text{Ausgasen}}$  angegeben. Darüber hinaus wird die Temperatur des Schiffchens während des Verdampfens  $T_{\text{verd}}$  und die Temperatur des Einkristalls während der Adsorption  $T_{\text{ads}}$  angegeben.

Vor der Deposition der Alkalimetalle Li bzw. Cs werden die Schiffchen für eine gewisse Zeit ( $t_{\text{Ausgasen}}$ ) bei einer höheren Temperatur ausgegast, als während der De-

position (Tab. 3.3.2). Dabei liegt beim Li-Verdampfer die Temperatur des Schiffchens ( $T_{\text{Ausgasen}}$ ) in der der VT-RTM- und der TT-RTM-Anlage bei 1040 K und damit um 160 K niedriger als in der TDS-Anlage mit 1200 K. Dagegen beträgt die Temperatur des Schiffchens beim Cs-Verdampfer während des Ausgasens in der VT-RTM-Anlage 1020 K und ist somit um 130 K höher als 890 K in der TT-RTM-Anlage (Tab. 3.3.3). Während der Deposition liegt die Temperatur des Schiffchens ( $T_{\text{verd}}$ ) in der der VT-RTM- und der TT-RTM-Anlage bei 950 K und 1030 K und damit bei niedrigeren Temperaturen als in der TDS-Anlage mit 1100 K. Die Temperaturen des Einkristalls ( $T_{\text{ads}}$ ) während der Adsorption liegen zwischen 210 K und 230 K und damit oberhalb der Adsorptionstemperatur der Fremdgase  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  auf  $\text{Au}(111)$  (vgl. Abschn. 3.2.3). Die Generierung von Cs erfolgt in der VT-RTM- bei 980 K und der TT-RTM-Anlage bei 880 K (vgl. Tab. 3.3.3).

Anlage	$r_{\text{Li}}$ (ML/min)	$r_{\text{Cs}}$ (ML/min)	$t_{\text{ads(Li)}}$ (s)	$t_{\text{ads(Cs)}}$ (s)
VT-RTM	0,1 %	1,4 %	39 - 78	39 - 78
TT-RTM	0,2 %	2,5 %	40 - 166	27 - 55

**Tabelle 3.3.4** Aufdampfrate der Alkalimetall-Deposition. Für die jeweilige Anlage sind die jeweiligen Aufdampfzeiten für Li ( $r_{\text{Li}}$ ) und Cs ( $r_{\text{Cs}}$ ) und die Aufdampfzeiten von Li ( $t_{\text{ads(Li)}}$ ) und Cs ( $t_{\text{ads(Cs)}}$ ) angegeben.

Bei der Messtemperatur zwischen 110 K und 160 K im VT-RTM kann sowohl für das Li als auch das Cs nur die Mindestbedeckung angegeben werden, da beide in diesem Temperaturbereich mobil sind [31, 72]. Die Adsorption findet in diesem Temperaturbereich vorwiegend an den Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion und an den Stufenkanten (vgl. 4.2) statt. Die entsprechenden Aufdampfzeiten  $r$  während der Generierung sind in Monolage pro Minute (ML/min) angegeben (vgl. Tab. 3.3.4). Eine Monolage entspricht dabei einem Ion pro Goldatom. Die Generierung von Li erfolgt in der VT-RTM-Anlage mit 0,1 % ML/min und für Cs mit 1,4 % ML/min.

Bei der Messtemperatur von 7 K im TT-RTM ist das Li nicht mobil, jedoch das Cs (Auswertung im Abschn. 4.2.2). Dabei erfolgt die Abbildung von Cs in den Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion. Erst bei höheren Bedeckungen werden alle Cs bei 7 K mit dem TT-RTM sichtbar. Die Rate der Generierung in der TT-RTM-Anlage ist für Li mit 0,2 % ML/min etwa zehnmals langsamer als für Cs mit 2,5 % ML/min. Zu beachten ist, dass weder die Rate während der Li-Generierung noch die Bedeckung in der TDS-Anlage bekannt sind, da diese in dieser Anlage nicht ermittelt werden können. Die Deposition von Li erfolgt für 30 Sekunden.

### 3.3.3 Deposition von $\text{D}_2\text{O}$

Um Wasser im UHV zu untersuchen, wird das schwere Wasser ( $\text{D}_2\text{O}$ ) benutzt. Dieses kann, im Gegensatz zum  $\text{H}_2\text{O}$ , mit Hilfe eines QMS-Spektrums von dem Umgebungswasser in der UHV-Anlage abgegrenzt werden und ermöglicht seine kontrollierte

Reinigung mit Hilfe von Einfrieren und Abpumpen von Gasen über dem Eis. Beim Einfrieren von D<sub>2</sub>O lösen sich Gase wie N<sub>2</sub>, CO oder CO<sub>2</sub> in der Gasphase und werden abgepumpt. Anschließend wird das Eis wieder erwärmt und solange das Vorgehen aus Einfrieren und Abpumpen wiederholt, bis sich das QMS-Spektrum nicht mehr verändert und die Reinheit von D<sub>2</sub>O > 90% beträgt.

Anlage	Oberfläche	$T_{\text{ads}}$ (K)	$p_{\text{mol}}$ (mbar)	$r_{\text{D}_2\text{O}}$ (BL/min)
VT-RTM	Au(111)	(115 ± 5)	$1 \times 10^{-6}$	1
	Li/Au(111)	(115 ± 5)	$1 \times 10^{-6}$	1
	Cs/Au(111)	(115 ± 5)	$1 \times 10^{-6}$	1
TT-RTM	Li/Au(111)	(110 ± 1)	$5,4 \times 10^{-6}$	0,2
		(171 ± 1)	$1 \times 10^{-5}$	0,3
	Cs/Au(111)	(110 ± 1)	$5,4 \times 10^{-6}$	0,2
		(8 ± 2)	$5 \times 10^{-5}$	0,3
TDS	Au(111)	(100 ± 1)	4,2	0,1
	Au(111)	(110 ± 1)	4,2	0,1
	Au(111)	(130 ± 1)	4,2	0,1
	Li/Au(111)	(110 ± 1)	4,2	0,1

**Tabelle 3.3.5** Parameter während der D<sub>2</sub>O-Adsorption. Für die einzelnen Anlagen sind für die jeweilige Oberfläche die Temperatur  $T_{\text{ads}}$ , der Druck in der Moleküleinlasskammer  $p_{\text{mol}}$  und die Aufdampfrate von Wasser  $r_{\text{D}_2\text{O}}$  angegeben.

In der VT-RTM-Anlage erfolgt die Adsorption von D<sub>2</sub>O bei einer Temperatur ( $T_{\text{ads}}$ ) von (115 ± 5) K, sowohl direkt auf der Au(111)-Oberfläche als auch auf der mit Alkalimetallen bedeckten Au(111)-Oberfläche (Tab. 3.3.5). Das erfolgt über ein Leckventil der Moleküleinheit in der Moleküleinlasskammer mit einer Aufdampfrate  $r_{\text{D}_2\text{O}}$  von 1 BL/min (Def. 1 BL in Abschn. 2.5.1) direkt in die Hauptkammer. Der Wasserdruck in der Moleküleinlasskammer vor der Adsorption ( $p_{\text{mol}}$ ) beträgt  $1 \times 10^{-6}$  mbar. Dabei wird die Probe auf dem Transferstab um 180° gedreht [71].

Die Adsorption von D<sub>2</sub>O erfolgt in der TT-RTM-Anlage auf der mit Li bedeckten Au(111)-Oberfläche (Li/Au(111)) bei (110 ± 1) K und (171 ± 1) K und auf der mit Cs bedeckten Au(111)-Oberfläche (Cs/Au(111)) bei (8 ± 2) K und (110 ± 1) K. Dabei wird durch ein Leckventil der Moleküleinheit in der Moleküleinlasskammer soviel Wasser dosiert bis alle Ionen solvatisiert sind. Bei der Adsorption bei (110 ± 1) K und (171 ± 1) K wird die Probe mit dem Manipulator direkt vor der Moleküleinlasskammer positioniert und um 180° gedreht [71]. Der Druck  $p_{\text{mol}}$  beträgt  $5,4 \times 10^{-6}$  bzw.  $1 \times 10^{-5}$  mbar, wobei die Rate 0,2 BL/min bzw. 0,3 BL/min beträgt. Anschließend wird auf 220 K bzw. auf 232 K geheizt, um das überschüssige Wasser zu desorbieren, sodass nur kleinere solvatisierte Ionen auf der Oberfläche verbleiben (vgl. 4.4). Im Gegensatz dazu wird das D<sub>2</sub>O bei (8 ± 2) K auf der Cs/Au(111)-Oberfläche direkt auf die Probe im TT-RTM aufgebracht. Dabei ist der Druck  $p_{\text{mol}}$  mit  $5 \times 10^{-5}$  mbar etwa

zehnmal höher als bei der Deposition von  $D_2O$  direkt vor der Moleküleinlasskammer bei  $5,4 \times 10^{-6}$  mbar, jedoch die Rate mit 0,3 BL/min nur das 1,5 Fache als 0,2 BL/min. Der höhere Wasserdruck wird benötigt, damit genug Wasser auf der Probe ankommt, um alle Ionen zu solvatisieren. Anschließend erfolgt ein sequentielles Hochheizen der Probe auf 150 K, auf 160 K und auf 170 K, wobei nur kleine solvatisierte Ionen auf der Oberfläche verbleiben (vgl. Abschn. 4.4).

In der TDS-Anlage wird das  $D_2O$  bei  $(100 \pm 1)$  K,  $(110 \pm 1)$  K und  $(130 \pm 1)$  K auf Au(111) und bei  $(110 \pm 1)$  K auf der mit Li bedeckten Oberfläche (Li/Au(111)) mit Hilfe eines Molekularstrahls (engl. *low pressure molecular beam*), welcher durch zwei differentielle Pumpstufen gepumpt wird, bei einem Druck in der Moleküleinlasskammer  $p_{mol}$  von 4,2 mbar aufgebracht. Dabei entsteht eine 5 mm große kreisförmige Fläche aus  $D_2O$ .

### 3.3.4 Aufnahme von TDS-Spektren

Die Aufnahme von TDS-Spektren erfolgt sowohl in der TT-RTM-Anlage, als auch in der TDS-Anlage (vgl. Abschn. 3.1.2 und 3.1.3). Beim Messvorgang ist die Probe an dem Manipulator kontaktiert. Dazu wird die Temperatur der Probe mit Hilfe eines Labornetzgeräts gleichmäßig erhöht und die dabei desorbierenden Moleküle mit Hilfe eines QMS detektiert. Die Detektion der Signale erfolgt über einen Kontakt an der Probe, wobei die Signale zunächst mit Hilfe von einem Signalelektronenverstärker vervielfacht und anschließend in die QMS-Software eingespeist werden.

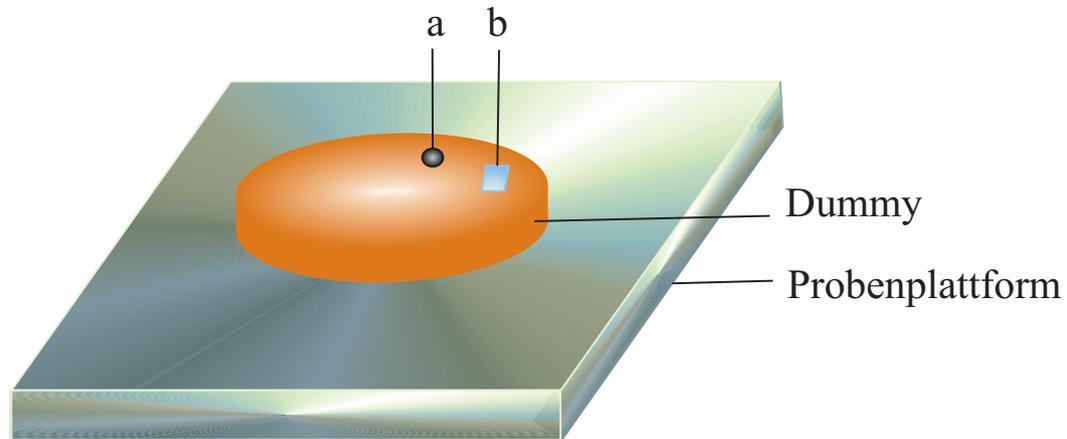
In der TT-RTM-Anlage wird die Probe dazu in Richtung des QMS gedreht und zusätzlich näher positioniert. Danach werden die Spektren mit einer Heizrate von  $(0,45 \pm 0,05)$  K/s aufgenommen.

Dagegen wird die Probe in der TDS-Anlage zwar auch in Richtung des QMS gedreht, jedoch erfolgt die Aufnahme der Spektren, von äußeren Einflüssen abgeschirmt, direkt von der Probe. Die Heizrate während der Detektion von  $D_2O$  auf der unbedeckten Au(111)-Oberfläche beträgt  $(0,29 \pm 0,01)$  K/s und auf der mit Li bedeckten  $(0,4 \pm 0,01)$  K/s.

## 3.4 Temperaturkalibrierung

Die Temperatur der Probe kann einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Adsorbate haben, wie zum Beispiel auf die Mobilität und die Adsorption von Alkalimetallen. Auf Grund dessen ist ihre Bestimmung während der Experimente ein wichtiger Aspekt und sollte so genau wie möglich erfolgen. Während der Experimente im VT-RTM und im TT-RTM kann auf Grund des Probenaufbaus keine genaue Bestimmung der Probentemperatur erfolgen. Dieses ist zum einen auf Grund von fehlenden Thermopaaren an den Proben nicht möglich und vor allem aus mehreren Gründen nicht erwünscht. Gründe hierfür sind u.a. die Anfälligkeit solcher Thermodrähte für

Vibrationen, welche die RTM-Messungen stören, oder auch dass die Beweglichkeit der Probe in den Kammern behindert würde.



**Abbildung 3.4.1** Schematische Darstellung eines Dummies auf einer Probenplattform. Die Positionen (a) des Thermopaars (Typ K) und (b) der Diode (Pt1000) sind eingezeichnet.

Aus den genannten Gründen wird die Probestemperatur während der Experimente mit Hilfe einer Kalibrierung ermittelt. Dazu wird jeweils ein individueller Dummy erstellt, welcher über mehrere Möglichkeiten zur Temperaturbestimmung verfügt (Abb. 3.4.1). Dieser besteht aus einem Dummy aus Kupfer und verfügt über ein zusätzliches Thermopaar (Typ K) (Abb. 3.4.1; markiert als (a)), sowie über einen zusätzlichen Sensor (Pt1000) (Abb. 3.4.1; markiert als (b)). Der Pt1000 Sensor ist dabei besonders gut für die Kalibrierung bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 273 K geeignet.

### 3.4.1 VT-RTM

Im VT-RTM befindet sich die Probe während der Messung in einer Probenplattform, welche zur Temperaturbestimmung während der Experimente über eine Diode verfügt und eine Thermospannung ausgibt. Aus der abgelesenen Thermospannung ( $U_{\text{Thermo}}$ ) kann direkt eine Temperatur ermittelt werden. Dabei verfügt die Probenplattform über justierbare Federn, welche die Probe in soweit einklemmen bis die Probe fest in der Plattform sitzt und sich dennoch leicht in und aus der Plattform transferieren lässt. Aufgrund dieser Konstruktion unterscheidet sich die Probestemperatur trotz des direkten Kontakts mit der Plattform von dieser direkt bestimmbaren Temperatur der Probenplattform. Die ermittelten Temperaturen werden mit  $U_{\text{Thermo}}$  in mV am STM in Beziehung gesetzt. Dazu wird Gl. 3.4.1 verwendet:

$$T_{\text{Probe}} = a \cdot (U_{\text{Thermo}})^2 + b \cdot (U_{\text{Thermo}}) + 273,66 \text{ K} + \Delta T \quad (3.4.1)$$

Dabei ist  $a = -3 \cdot 10^{-5} \text{ K}/(\text{mV})^2$ ,  $b = 0,0919 \text{ K}/\text{mV}$  und  $\Delta T$  die Temperatur in K, um welche die Probe wärmer als die Probenplattform ist. Sie wird durch Gl. 3.4.2 beschrieben:

$$\Delta T = c \cdot (U_{\text{Thermo}}) + d \quad (3.4.2)$$

Wobei  $c = 0,00635 \text{ K}/\text{mV}$  und  $d = 24,654 \text{ K}$  ist.

### 3.4.2 TT–RTM

Im TT–RTM befindet sich die Probe während der Messung auf einer Probenplattform in den Kühltischen des RTMs. Dabei kontaktieren die Kontakte des Probenträgers die Kontakte der Probenplattform. Einer dieser Kontakte ermöglicht die Bestimmung der Temperatur des Probenträgers mit Hilfe einer Diode. Eine direkte Bestimmung der Temperatur der Probe findet nicht statt. Aufgrund dessen ist eine Kalibrierung der Probentemperatur mit Hilfe des Kontaktes an der Probe notwendig. Zur Bestimmung der Probentemperatur wird die aus der ablesbaren Diodenspannung am Probenträger (als STM markiert) ermittelte Temperatur mit dieser an der Probe in Beziehung gesetzt.

Dabei gilt Gl. 3.4.3:

$$T_{\text{Probe}} = 0,91 \cdot T_{\text{STM}} + 2,44 \text{ K} \quad (3.4.3)$$

## 3.5 Theoretische Berechnungen

Die Berechnungen wurden innerhalb einer Kooperation von Dr. Christopher Penschke (Universität Potsdam) mit dem Vienna Ab initio Simulation Package (VASP [73, 74], Version 5.4.1) durchgeführt. Als Austausch–Korrelations–Funktional wurde optB86b–vdW [75, 76] mit einem Energie–Cutoff der kinetischen Energie der ebenen Welle von 600 eV verwendet. Eine Erhöhung des Energie–Cutoffs zu Testzwecken auf 800 eV zeigte Veränderungen der Adsorptionsenergien und relativen Energien um bis zu 0,02 eV. Als selbstkonsistentes Feld (SCF) und Kraftkonvergenzkriterium wurden  $10^{-6} \text{ eV}$  und  $10^{-1} \text{ eV}/\text{nm}$  verwendet. In den Pseudopotentialen der projektorverstärkten Wellenmethode (PAW) [77, 78] sind semi–Kernorbitale von Cs mit 9 Valenzelektronen und von Li mit 3 Valenzelektronen inkludiert.

Die unrekonstruierte Au(111)–Oberfläche wurde mit einer  $5 \times 5$  Superzelle bestehend aus drei Lagen modelliert (75 Au–Atome insgesamt), wobei die Atome der untersten Lage auf Positionen des unrekonstruierten Festkörpers (engl. *bulk*) fixiert werden. Periodische Abbildungen von der adsorbatfreien Oberfläche sind durch eine etwa 2 nm dicke Vakuumschicht voneinander getrennt, wobei sich dieser Abstand auf 1,34 nm für Struktur des größten Adsorbats (Wassermolekül oberhalb von Cs) reduziert. Die

Brillouin–Zone ist in ein  $2 \times 2 \times 1$  k Gitter unterteilt. Berechnungen mit einem zu Testzwecken genutzten  $3 \times 3 \times 1$  k Gitter ergaben im Vergleich zum  $2 \times 2 \times 1$  k Gitter um 0,11 eV (3 bis 4 %) niedrigere Adsorptionsenergien von Cs und Li und nur um bis zu 0,02 eV veränderte Adsorptionsenergien des Wassers und der relativen Adsorptionsenergien zwischen den Adsorbaten. Die Gitterkonstante gleicht der der unteren Lagen, wobei ein Energie–Cutoff der kinetischen Energie der ebenen Welle von 600 eV zur Optimierung und ein  $15 \times 15 \times 15$  k Gitter benutzt wurde. Daraus resultiert eine Gitterkonstante von 411,6 pm.

Die Adsorptionsenergien  $E_{ads}$  wurden aus Gl. 3.5.1 ermittelt:

$$E_{ads} = \frac{1}{n} [E(\{M + nH_2O\}_{Cu(111)}) - E(\{M\}_{Cu(111)}) - n \cdot E(H_2O)] \quad (3.5.1)$$

Dabei ist  $E(\{M + nH_2O\}_{Cu(111)})$  die Energie des Co–adsorbierenden Ion/Wasser Systems,  $E(\{M\}_{Cu(111)})$  die Energie des isolierten Cs– oder Li–Ions und  $E(H_2O)$  die Energie von einem Wassermolekül in der Gasphase.

Der Ladungstransfer vom Li und Cs zur Oberfläche wurde mit der Projektion der Zustandsdichte auf spezifische Atomorbitale und anschließender Analyse der Population nach Mulliken beziffert [79, 80]. Daraus resultiert eine Ladung für das Li–Ion von +0,99e und für Cs–Ionen von +1,06e.

## 3.6 Auswertung

### 3.6.1 RTM–Bilder

Zur Bestimmung der Abmessungen der Adsorbate wurde das kostenlose Programm WSxM von *Nanotec Electronica S.L.* [81] verwendet.

Im VT–RTM erfolgt die Abbildung der Au(111)–Oberfläche und der Adsorbate unter starken Fluktuationen der Messwerte. Um möglichst genaue Abmessungen der Oberfläche bzw. der Adsorbate zu bestimmen, wurde als Referenz der Mittelwert der Oberflächenwerte für die Au(111)–Oberfläche und der Mittelwert ihrer Oberflächenwerte als die scheinbare Höhe der Wasserinseln genommen. Das Volumen der Wasserinseln erfolgte aus der mit WSxM ermittelten Fläche und der Anzahl der aus der scheinbaren Höhe ermittelten Wasserbilagen nach dem Vorbild von Wasserinseln auf Cu(111) [34]. Im Gegensatz dazu wird die Au(111)–Oberfläche im TT–RTM äußerst präzise abgebildet. Dieses ermöglicht eine präzise Ermittlung der Referenz, wobei hier die kubisch–flächenzentrierte (kfz) Domäne der Au(111)–Oberfläche verwendet wurde.

### 3.6.2 TDS–Spektren

Bei der Auswertung wird die Intensität des detektierten Signals gegen die Temperatur aufgetragen. Zur Ermittlung der Heizrate wird die Temperatur gegen die Zeit

aufgetragen. Da  $D_2O$  auf  $Au(111)$  nicht in Monolagen adsorbiert, gibt es im TDS-Spektrum keinen Monolagen-Peak [82, 83]. Um die  $D_2O$ -Bedeckung in beiden Anlagen zu bestimmen, wird stattdessen das Integral des Monolagen-Peaks von  $D_2O$  auf  $Cu(511)$  benutzt. In der TDS-Anlage dient diese Messung auch der Bestimmung des  $D_2O$ -Flusses des Molekularstrahls [84] und hiermit auch der Berechnung der  $D_2O$  Bedeckung.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel teilt sich in vier Abschnitte. Zu Anfang wird im Abschnitt 4.1 auf die Bildung und Desorption von Wasserinseln auf der reinen Au(111)–Oberfläche eingegangen. Anschließend erfolgt im Abschnitt 4.2 die Charakterisierung der Adsorption von den Alkalimetall–Ionen Li und Cs auf Au(111). Nach Untersuchung der unabhängigen Systeme, Wasser und Ionen, wird anschließend im Abschnitt 4.3 der Einfluss von Li– und Cs–Ionen auf das Wachstum und die Desorption von Wasserinseln, sowie abschließend im Abschnitt 4.4 die Solvatation von Li– und Cs–Ionen auf Au(111) untersucht.

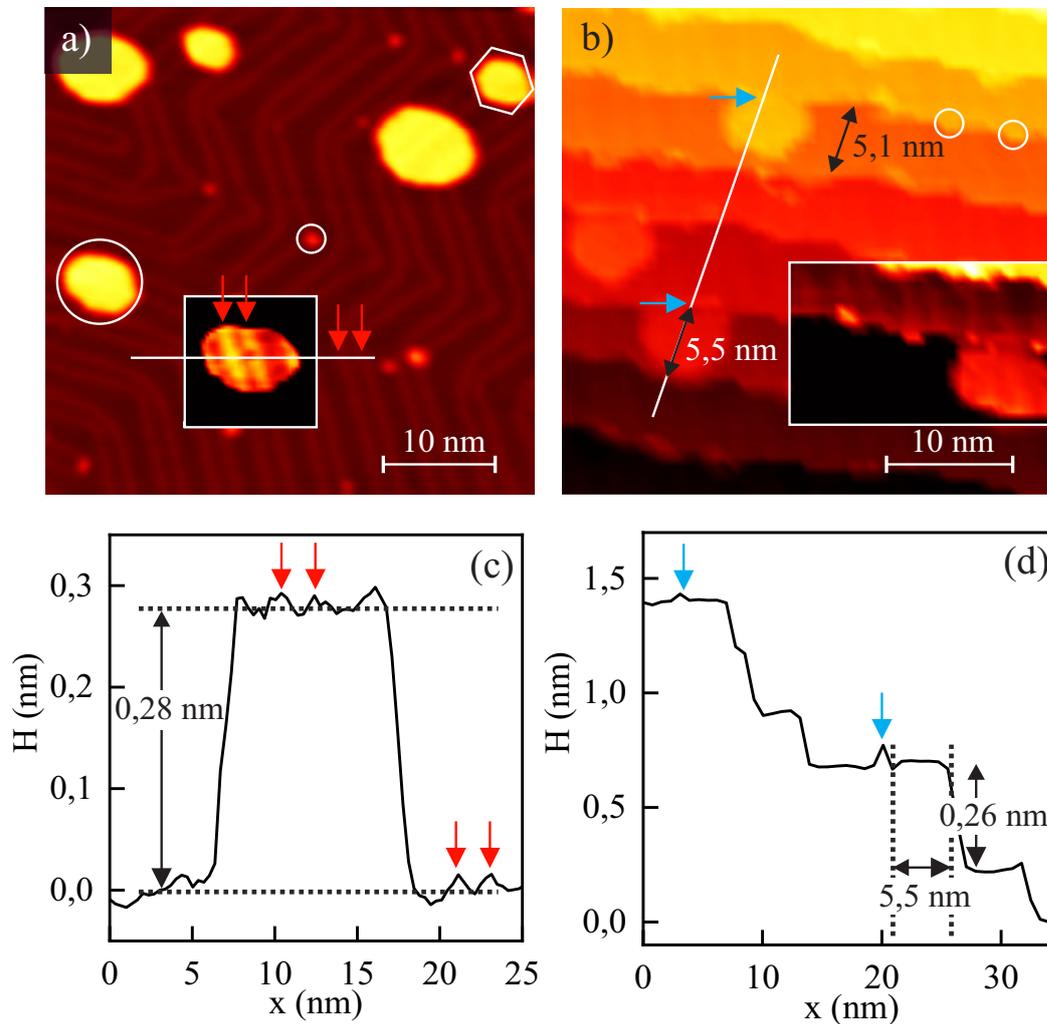
### 4.1 Bildung und Desorption von Wasserinseln

Zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Wasser auf einer hydrophoben Oberflächen, wird die Struktur und das Desorptionsverhalten von Wasser auf der Au(111)–Oberfläche untersucht.

Die hieraus gewonnenen wissenschaftlichen Erkenntnisse bilden die Grundlagen für die Untersuchungen vom Einfluss von Ionen auf Wasser in dieser Arbeit. Dazu wird zunächst die Struktur und das Desorptionsverhalten von Wasser ohne Ionen in einem VT–RTM untersucht.

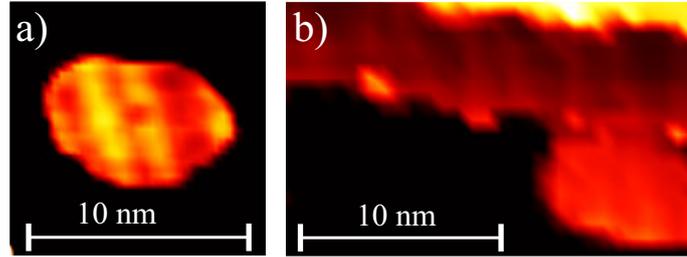
Aufgrund einer Orientierung der Au(111)–Oberfläche von  $<0,1^\circ$ , bilden sich bis zu 200 monoatomare Stufen pro Mikrometer ( $\mu\text{m}$ ) aus. Obgleich sich diese Stufen während des Ausheilens des Kristalls gleichmäßig über die Kristalloberfläche verteilen, verteilen sie sich anders bei Raumtemperatur und bei tiefer liegenden Temperaturen. Dabei bilden sich auf der Kristalloberfläche Bereiche mit ausgedehnten Terrassen und Bereiche mit Stufen, welche eine gleichmäßige Ausdehnung von  $(5,1 \pm 0,6)$  nm aufweisen (vgl. Abb. 4.1.1b; Ausdehnung über 5,1 nm markiert durch Doppelpfeil).

Auf beiden Bereichen der Kristalloberfläche, wachsen bei einer Adsorption von Wasser bei  $(115 \pm 5)$  K Wasserinseln (Abb. 4.1.1). Dabei nukleieren kleine Wasserinseln in den Ellbogen der Fischgräten–Rekonstruktion und große Inseln homogen auf den ausgedehnten Terrassen der Kristalloberfläche (vgl. Abb. 4.1.1a; markiert in Kreisen). Die zufällige Anordnung der großen Wasserinseln abseits von den Ellbogen der Fischgräten–Rekonstruktion ist charakteristisch für eine homogene Nukleation. Im Gegensatz dazu gibt es in gestuften Bereichen der Kristalloberfläche keine Ellbogen, welche als Nukleationszentren für Wasserinseln dienen können. Stattdessen findet die Nukleation der kleinen Wasserinseln zwischen der Domänengrenze und der Stufenkante statt (erhöhter Kontrast in Abb. 4.1.1b, hohe Auflösung in Abb. 4.1.2b; markiert in Kreisen) und die Nukleation der großen Wasserinseln auf der unteren Stufenkante in der kfz–Domäne (Abb. 4.1.1b; unten links). Bei der gezeigten Wasserbedeckung können sich die Wasserinseln über die gesamte Fläche der kleinen Terrassen erstrecken (Abb. 4.1.1b; Ausdehnung über 5,5 nm markiert durch Doppelpfeil). Zu beachten ist, dass die scheinbare Höhe der Wasserinseln im Bereich der Höhe der monoatomaren Stufe auf Au(111) mit 0,24 nm liegt (vgl. Abb. 4.1.1c und d). Diese Wasserinseln werden im Höhenprofil



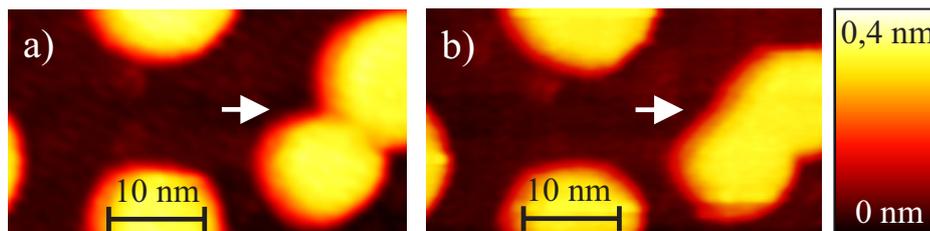
**Abbildung 4.1.1** Wasserinseln auf der Au(111)-Oberfläche, welche bei  $(115 \pm 5)$  K gewachsen sind. RTM-Bild (a) von einer Terrasse (0,32 BL); Kontrast im Rechteck ist erhöht; Wasserinseln markiert in Kreisen (b) von einer gestuften Region (0,26 BL); Kontrast im Rechteck ist erhöht; Wasserinseln markiert in Kreisen (c) Höhenprofil senkrecht zur Fischgräten-Rekonstruktion (angezeigt in (a)); Pfeile kennzeichnen die Fischgräten-Rekonstruktion (d) Höhenprofil senkrecht zur Stufenkante (angezeigt in (b)); Pfeile kennzeichnen Wasserinseln. (a) 30 pA, 280 mV,  $T_{\text{mess}} = (127 \pm 1)$  K (b) 60 pA, 280 mV,  $T_{\text{mess}} = (125 \pm 1)$  K.

durch eine Erhebung von den kleinen Terrassen abgegrenzt (Pfeile in Abb. 4.1.1b und d). Diese Erhebung ist den kleinen Wasserinseln auf der oberen kleinen Terrasse zuzuordnen.



**Abbildung 4.1.2** Bildausschnitte aus 4.1.2 bei hoher Auflösung. RTM-Bilder von Wasserinseln auf der Au(111)-Oberfläche (a) auf einer ausgedehnten Terrasse; 30 pA, 280 mV,  $T_{\text{mess}} = (127 \pm 1)$  K (b) auf einem gestuften Bereich; 60 pA, 280 mV,  $T_{\text{mess}} = (125 \pm 1)$  K.

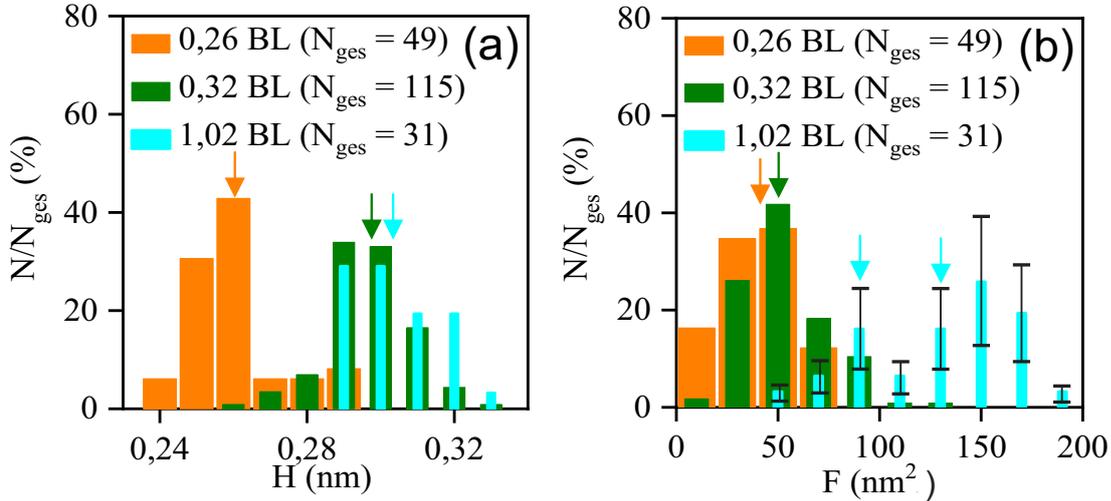
Bei einer früheren Studie wurden bei gleicher Adsorptions- und Messtemperatur, zwischen 110 K und 130 K, Inseln mit einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Symmetrie auf Au(111) mit Hilfe von Heliumatomstreuung identifiziert [40]. Obwohl eine atomare Auflösung der Wasserinseln nicht möglich ist, spricht ihre einheitliche Höhe und kompakte Form dafür, dass diese Wasserinseln kristallin und somit im Einklang zu früheren Forschungsergebnissen aus einer symmetrischen Struktur aufgebaut sind. Eine Besonderheit dieser Inseln ist, dass die Fischgräten-Rekonstruktion als parallele Linien auf der Inseloberfläche zu sehen ist (erhöhter Kontrast in Abb. 4.1.1a unten links, hohe Auflösung in Abb. 4.1.2a). Dabei entspricht die scheinbare Höhe der Fischgräten-Rekonstruktion auf der Au(111)-Oberfläche der scheinbaren Höhe dieser parallelen Linien auf den Wasserinseln (vgl. Pfeile in Abb. 4.1.1a,c). Die Erscheinung dieser Struktur kann sowohl auf einen elektronischen, als auch auf einen strukturellen Effekt zurückgeführt werden. Beides wäre möglich, kann hier jedoch nicht abschließend geklärt werden. Trotzdem spricht ihre Form und Höhe für eine kristalline Struktur der Wasserinseln.



**Abbildung 4.1.3** Smoluchowski-Reifung von bei  $(115 \pm 5)$  K nukleierten Wasserinseln. (a,b) RTM-Bilder aufgenommen bei 60 pA, 280 mV im zeitlichen Abstand von (a)  $t = 0$  s,  $T_{\text{mess}} = (119 \pm 1)$  K (b)  $t = 436$  s,  $T_{\text{mess}} = (120 \pm 1)$  K.

Bei näherer Betrachtung ähnelt die Form der Wasserinseln einem Hexagon (Abb. 4.1.1a; markiert im Hexagon). Dazu muss erwähnt werden, dass die Wasserinseln bei Messtemperaturen von etwa 120 K mobil sind. Dabei verschmelzen kleinere Wasserinseln durch sogenannte Smoluchowski-Reifung [86] zu einer großen (Abb. 4.1.3, markiert

durch Pfeile). Folglich bewegen sich Wassermoleküle am Rand der Inseln, sodass hier keine exakt hexagonal angeordnete Form der Wasserinseln vorliegen kann, sondern eine abgerundete Form.



**Abbildung 4.1.4** Geometrische Charakterisierung von Wasserinseln auf der Au(111)-Oberfläche, welche bei  $(115 \pm 5)$  K nukleiert sind, bei drei unterschiedlichen Bedeckungen von 0,26 BL, 0,32 BL und 1,02 BL. (a) Histogramm der scheinbaren Höhe (b) Histogramm der Fläche. Pfeile zeigen die Mittelwerte. Tunnelspannungen sind zwischen 190 und 280 mV.

Um die Wasserinseln zu charakterisieren wird die scheinbare Höhe bei drei unterschiedlichen Bedeckungen ermittelt. Obwohl die scheinbare Höhe mit der verwendeten Tunnelspannung zusammenhängt, kann ihr Einfluss auf die scheinbare Höhe zwischen 190 mV und 280 mV bei den hier verwendeten Messungen auf Grund ihres engen Bereichs vernachlässigt werden. Die scheinbare Höhe liegt im angegebenen Spannungsbereich für alle Wasserinseln zwischen 0,24 nm und 0,33 nm (Abb. 4.1.4a). Diese scheinbaren Höhen unterscheiden sich in dem verwendeten Spannungsbereich signifikant von den tatsächlichen Höhen der Wasserinseln, da hierbei das Tunneln in der Bandlücke des Eises stattfindet [34]. Um die tatsächliche Höhe dieser Wasserinseln zu ermitteln, wird die scheinbare Höhe in Relation zur Höhe von kristallinen Wasserinseln auf Cu(111) verwendet, welche oberhalb der Bandlücke aufgenommen worden ist [34]. Kristalline Wasserinseln auf Cu(111) mit einer scheinbaren Höhen von 0,16 nm, 0,24 nm, 0,30 nm und 0,38 nm entsprechen 1 BL, 2 BL, 3 BL und 4 BL mit einer tatsächlichen Höhe von 0,31 nm, 0,68 nm, 1,05 und 1,41 nm [34].

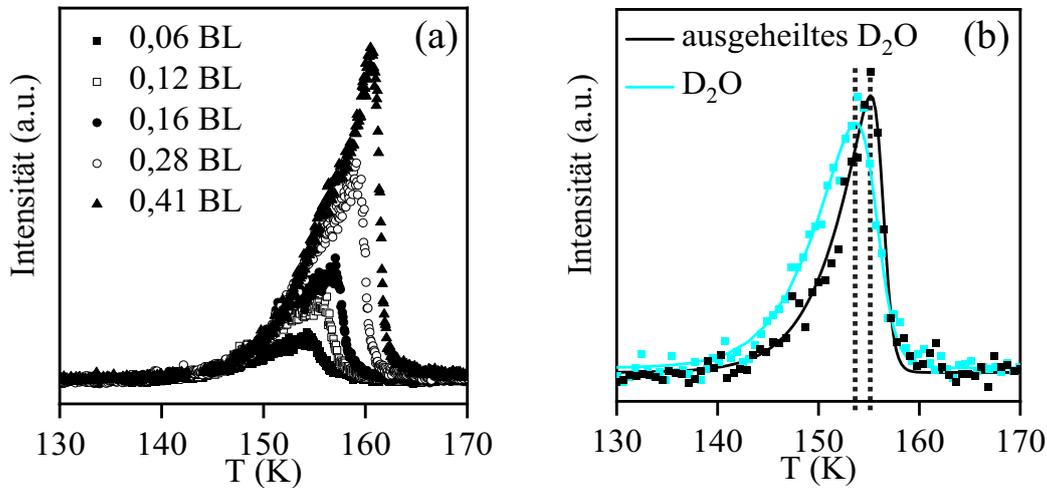
Bei drei unterschiedlichen Bedeckungen verteilt sich die scheinbaren Höhe in zwei Bereichen (Abb. 4.1.4a). Dabei erstreckt sich der eine Bereich etwa von 0,24 nm bis 0,28 nm und der andere Bereich von 0,28 nm bis 0,33 nm. Bei einer Bedeckung von 0,26 BL beträgt sowohl das Maximum als auch der Mittelwert  $(0,26 \pm 0,01)$  nm (oran-

ger Pfeil in Abb. 4.1.4a), welches einer tatsächlichen geometrischen Höhe von 0,80 nm bei kristallinen Wasserinseln auf Cu(111) und zwei Wasserbilagen entspricht [34]. Daraus kann geschlossen werden, dass 0,26 nm hohe Wasserinseln auf Au(111) aus zwei Wasserbilagen bestehen.

Wasserinseln einer höheren scheinbaren Höhe sind vor allem bei höheren Wasserbedeckungen von 0,32 BL und 1,02 BL zu finden. Bei beiden Bedeckungen beträgt der Mittelwert der scheinbaren Höhe ( $0,30 \pm 0,01$ ) nm, welches einer geometrischen Höhe von 1,05 nm bei kristallinen Wasserinseln auf Cu(111) und drei Wasserbilagen entspricht [34]. Demnach findet eine Änderung der scheinbaren Höhe bei dreifacher Bedeckung von 0,32 BL zu 1,02 BL nicht statt. Im Gegensatz dazu findet eine Erhöhung der Wasserinseln um eine ganze Wasserbilage bei einer Erhöhung der Bedeckung von einem viertel zu einem drittel Wasserbilagen. Somit ergibt sich, dass sich die Höhe der Wasserinseln nicht linear ändert, sondern sich Wasserinseln je nach Bedeckung aus zwei oder drei Wasserbilagen bilden.

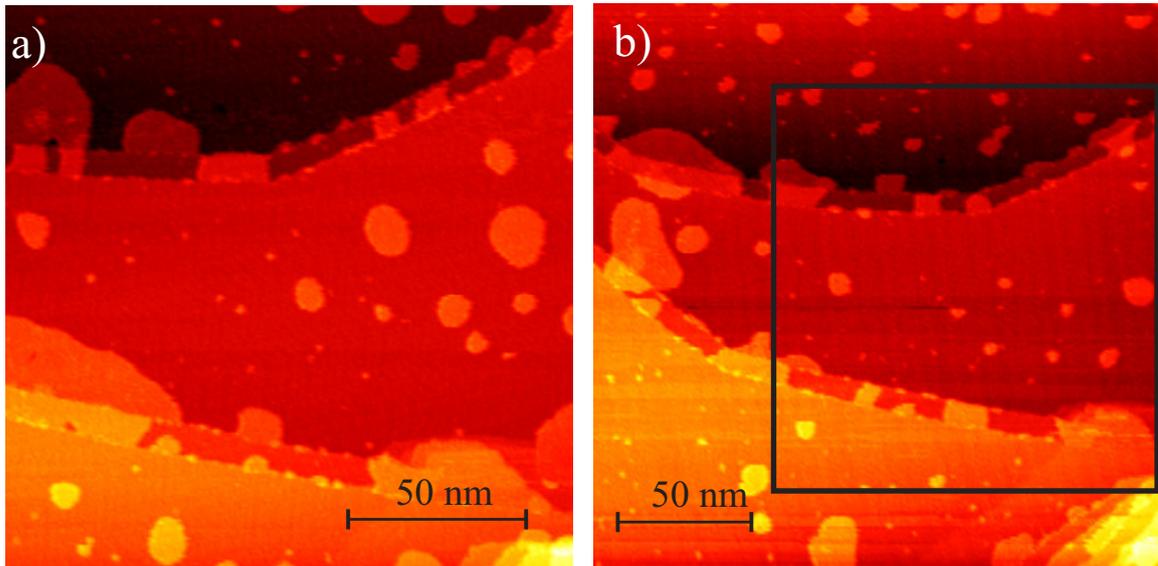
Aus dem Histogramm der Flächen ist eine Zweiteilung ersichtlich, wobei sich ein Bereich bis etwa  $90 \text{ nm}^2$  und ein weiterer von etwa  $50 \text{ nm}^2$  bis  $190 \text{ nm}^2$  erstreckt (Abb. 4.1.4b). Der Mittelwert der Fläche bei einer Bedeckung von 0,26 BL beträgt dabei  $(40 \pm 20) \text{ nm}^2$ . Dieser unterscheidet sich kaum von dem Mittelwert der Fläche bei einer Bedeckung von 0,32 BL mit  $(50 \pm 20) \text{ nm}^2$ . Somit wachsen die Wasserinseln in diesem Bereich in die Höhe und nicht in die Breite. Ein Wachstum der Wasserinseln in die Breite findet vorwiegend bei höheren Bedeckungen statt, sobald die Wasserinseln ihre finale Höhe von drei Wasserbilagen erreicht haben. Hier lässt sich das bei einer Wasserbedeckung von 1,02 BL sehen, wobei ihr Mittelwert  $(130 \pm 40) \text{ nm}^2$  beträgt und somit etwa dreimal höher als bei einer Wasserbedeckung von 0,32 BL ist. Innerhalb dieser breiten Flächenverteilung zeichnen sich zwei Maxima bei  $90 \text{ nm}^2$  und bei  $150 \text{ nm}^2$  ab, wobei diese auf einen Wachstumsprozess in definierten Schritten schließen lassen. So weist diese Flächenverteilung, im Einklang mit der beobachteten Smoluchowski–Reifung (vgl. Abb. 4.1.3), auf einen Wachstumsprozess der Wasserinseln durch Diffusion als Ganzes über die Oberfläche und auf ihre Verschmelzung zu größeren Wasserinseln hin [87, 88].

Nachdem die Struktur von Wasser unter unterschiedlichen Bedeckungen charakterisiert und ihr Wachstumsprozess identifiziert wurde, wird das Desorptionsverhalten von Wasser bei unterschiedlichen Bedeckungen von der Au(111)–Oberfläche näher untersucht. Hierbei verläuft die Desorption bei allen Bedeckungen ähnlich wie auf anderen Edelmetallen [36, 83]. Alle TDS–Spektren sind zunächst nullter Ordnung, wobei sich die Temperatur des Desorptionsmaximums mit höherer Bedeckung zu höheren Temperaturen verschiebt. Die Temperaturen des Desorptionsmaximums erstrecken sich von 145 K bis 161 K bei einer Bedeckung zwischen 0,06 BL und 0,41 BL (Abb. 4.1.5a).



**Abbildung 4.1.5** TDS-Spektren von Wasser auf Au(111). (a) bei steigender Wasserbedeckung (b) unter unterschiedlicher Präparation bei 0,06 BL; bei 100 K adsorbiert (schwarze Quadrate: experimentelle Daten, schwarze Linie: angepasste Kurve) und bei 130 K für 15 Minuten ausgeheilt (blaue Quadrate: experimentelle Daten, blaue Linie: angepasste Kurve). Die gestrichelten Linien markieren durch Anpassung ermittelte Maxima.

Bei einer Bedeckung von 0,41 BL ändert sich das Desorptionsverhalten nullter Ordnung mitten im Desorptionsprozess, welches durch eine Schulter im Desorptionsspektrum kurz vor dem Desorptionsmaximum sichtbar wird. Diese verlangsamte Desorption kann bei dicken Wasserfilmen entweder als ein Kristallisationsprozess interpretiert werden [82, 85], oder als Aggregation von Wasser zu größeren Wasserinseln während des Heizens [89]. Da die Kristallisation der ersten Lage von Wasser auf Au(111) bereits bei 110 K beginnt (vgl. Abb. 4.1.1, [40]), kann diese Schulter im TDS-Spektrum einem kinetischen Effekt zugeordnet werden. So ändert sich wahrscheinlich die Größe der Wasserinseln während des Heizens, welches zu dieser verzögerten Desorption führt. Bei Betrachtung von Desorptionsspektren von bei 100 K adsorbiertem Wasser, welches anschließend bei 130 K für 15 Minuten ausgeheilt wurde, und Wasser ohne anschließendes Ausheilen lässt sich bei gleicher Bedeckung ein Unterschied in den Temperaturen der Desorptionsmaxima feststellen (Abb. 4.1.5b). Dabei liegt die Temperatur des Desorptionsmaximums bei nachträglich erhitztem Wasser 2 K höher, als die von unbehandeltem Wasser. Diese veränderte Bindung des ausgeheilten Wassers deutet darauf hin, dass eine Kristallisation bereits bei diesen niedrigeren Temperaturen erfolgt ist. Dieses Ergebnis unterstützt, im Einklang mit den charakterisierten kristallinen Wasserinseln bei  $(125 \pm 5)$  K (vgl. Abb. 4.1.1), die These, dass sich die Schulter im Desorptionsspektrum nicht auf Kristallisationsprozesse, jedoch auf eine Aggregation von kleineren Wasserinseln zu größeren Wasserinseln zurückführen lässt.



**Abbildung 4.1.6** Einfluss der Spitze auf die Abbildung der Wasserinseln bei  $T_{\text{mess}} = (146 \pm 1)$  K. Zwei nacheinander aufgenommene RTM-Bilder verschiedener Größe in einem Abstand von 91 Sekunden; schwarzes Rechteck in (b) ist der abgebildete Bereich in (a). (a) 100 pA, 1540 mV (b) 260 pA, 1540 mV. Dabei sind anfänglich 1,02 BL bei  $(115 \pm 5)$  K adsorbiert worden.

Um die Desorption von Wasser von der Au(111)-Oberfläche zu untersuchen, werden Wasserinseln bei einer Wasserbedeckung von 1,02 BL und einer Temperatur um 146 K abgebildet (Abb. 4.1.6). Dabei ist eine störungsfreie Abbildung der Wasserinseln nicht möglich. Stattdessen findet eine Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und der Spitze statt, welche aus dem Vergleich der beiden RTM-Bilder ersichtlich ist. Während sich in dem bereits abgebildeten Bereich keine großen Wasserinseln mehr befinden, sind in dem größeren Ausschnitt durchaus größere Wasserinseln zu sehen (vgl. schwarzes Rechteck in Abb. 4.1.6b). Das könnte damit zusammenhängen, dass das Wasser wie im TDS-Spektrum ersichtlich (Abb. 4.1.5a) in diesem Bereich zu desorbieren beginnt. Somit ist eine störungsfreie Abbildung der Wasserinseln bei beginnender Desorption nicht möglich.

#### 4.1.1 Zusammenfassung

Zusammenfassend konnte die Desorptionskinetik und Struktur, sowie der Wachstumsprozess von Wasserinseln auf der Au(111)-Oberfläche ermittelt werden. Bei 115 K aufgebrachte Wasserinseln weisen bei einer Bedeckung zwischen 0,26 BL und 1,02 BL eine kristalline Struktur auf. Diese wird durch eine kompakte und uniforme Struktur, sowie eine ebene Oberfläche bestätigt. Ihr Wachstum findet nicht linear mit der Bedeckung statt, sondern erfolgt in Lagen. Einen Anstieg um eine Lage lässt sich

zwischen einer Bedeckung von 0,26 BL und 0,32 BL beobachten, indem die Wasserinseln von zwei zu drei Wasserbilagen wachsen. Dieser Anstieg zeigt, dass ihr Wachstum zunächst in die Höhe erfolgt. Auch bei einer Erhöhung der Wasserbedeckung um das dreifache, von 0,32 BL auf 1,02 BL, bleibt ihre Höhe konstant bei drei Wasserbilagen. Hingegen erfolgt ihr Wachstum in die Breite erst nachdem sie auf drei Wasserbilagen angewachsen sind, also ab einer Bedeckung von 0,32 BL. Ihr Wachstum erfolgt durch die Smoluchowski-Reifung, indem sie als Ganzes über die Oberfläche wandern und sich zu größeren Wasserinseln verbinden. Außerdem findet während der Desorption eine Umordnung von kleineren zu größeren Wasserinseln statt, welche als eine verlangsamte Desorption in Form einer Schulter im Desorptionsspektrum sichtbar wird. Die gewachsenen Wasserinseln können als Basis für weitere Studien mit weiteren Adsorbaten dienen. So bestätigt die Bildung von Wasserinseln den typischen hydrophoben Charakter der Au(111)-Oberfläche, sodass der Einfluss dieser vernachlässigbar ist. Als weitere Adsorbate dienen im Folgendem Ionen, deren Einfluss auf das Wasser untersucht wird.

## 4.2 Adsorbierte Alkalimetall-Ionen

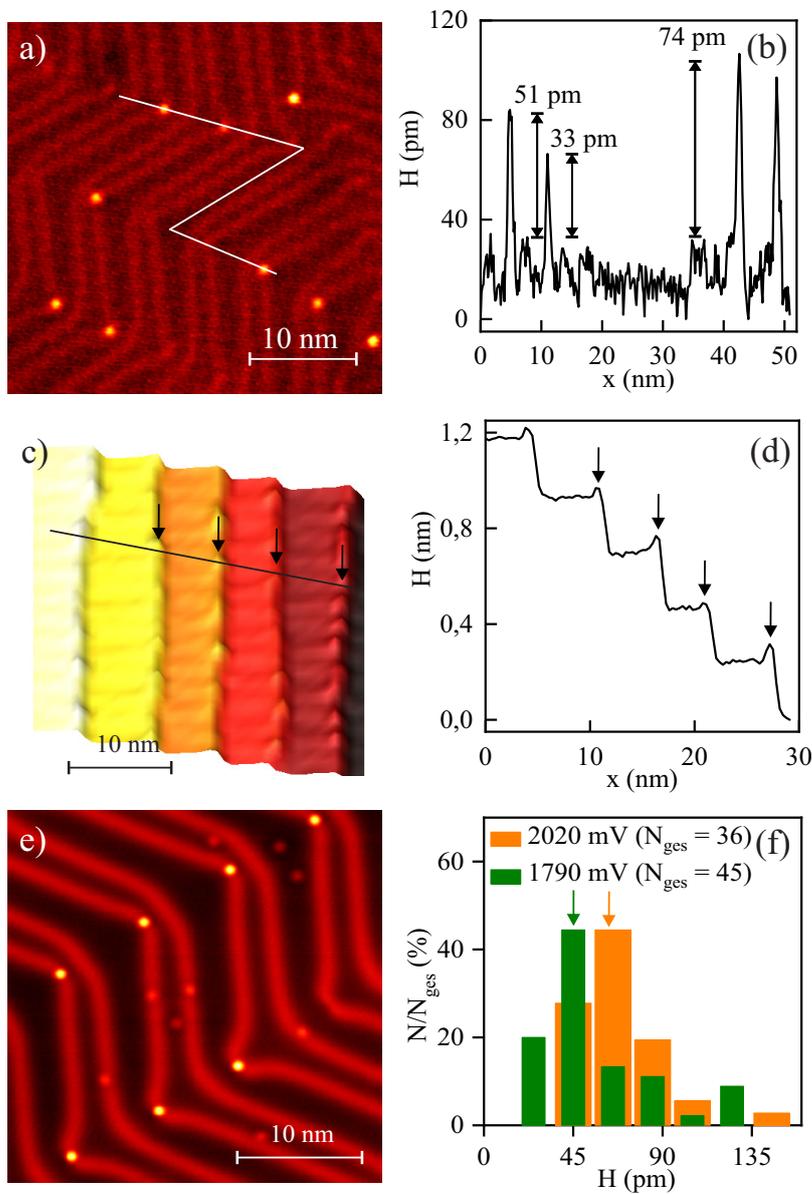
Dieser Abschnitt befasst sich mit der Adsorption von Li- und von Cs-Ionen auf der Au(111)-Oberfläche.

### 4.2.1 Lithium Adsorption

Nach erfolgter Analyse der Struktur und des Desorptionsverhaltens von Wasser auf Au(111), wird das Adsorptionsverhalten von Li bei Bedeckungen unterhalb einer Monolage auf den Terrassen und den Stufenkanten der Au(111)-Oberfläche untersucht. Je nach Temperatur zeigt sich das Li-Ion mobil, wobei es ohne Clusterbildung zunächst an Defekten und anschließend an anderen Adsorptionsplätzen adsorbiert.

Bei Tunnelspannungen zwischen  $\sim 1600$  mV und  $\sim -1600$  mV erfolgt im VT-RTM keine Abbildung von Li-Ionen bei Tunnelströmen zwischen 80 pA und 200 pA. Nur in einem engen Spannungsbereich zwischen 1600 mV und 2700 mV und bei  $-1600$  mV werden Li-Ionen als runde Erhebungen abgebildet (Abb. 4.2.1a-d,f). Im TT-RTM erfolgt die Abbildung der Li-Ionen vorrangig bei  $\sim -1900$  mV und wenigen pA (Abb. 4.2.1e). Das unterschiedliche Vorzeichen bei den Tunnelspannungen zum Abbilden von Li-Ionen lässt sich dadurch begründen, dass im TT-RTM die Spannung auf die Spitze angelegt wird und bei VT-RTM auf die Probe. Dieses bedeutet, dass für eine störungsfreie Abbildung der Li-Ionen möglichst Elektronen von der Probe zur Spitze fließen müssen. Bei einer Messtemperatur von  $T_{\text{mess}} = (129 \pm 1)$  K erfolgt die Abbildung von Li-Ionen nur in den Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion und entlang der Stufenkanten (Abb. 4.2.1a,b,c,d). Dabei gibt es keine statistische Relevanz zwischen den x-Ellbogen und y-Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion. Aus Untersuchungen von Li auf Ni(755) mittels Änderungen in der Austrittsarbeit konnte ermittelt werden, dass bei höheren Li-Bedeckungen als 0,08 ML das Li zunächst entlang der Stufenkanten und anschließend auf Terrassen adsorbiert [90], welches im Einklang mit unseren Ergebnissen ist. Dieses bedeutet, dass Li-Ionen auf der Au(111)-Oberfläche beweglich sein müssen, um an bevorzugten Adsorptionsplätzen zu adsorbieren. Darüber hinaus steigt die Anzahl der abgebildeten Li-Ionen nicht linear mit dem Aufbringen von Li, sobald alle Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion belegt sind. Demzufolge können bei einer Messtemperatur oberhalb von 110 K nicht alle Li-Ionen abgebildet werden, sondern nur an besonders stabilen Adsorptionsplätzen wie den Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion oder entlang der Stufenkanten. Die restlichen Li-Ionen sind zu mobil. Um diese Annahme zu bestätigen, wird das Li auf der Au(111)-Oberfläche bei einer viel niedrigeren Temperatur von 7 K abgebildet. Tatsächlich werden adsorbierte Li-Ionen nicht nur an den Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion abgebildet, sondern gleichmäßig verteilt auf der Au(111)-Oberfläche (Abb. 4.2.1e). Aufgrund der erwiesenen hohen Mobilität bei Temperaturen höher als 110 K ist die tatsächliche Anzahl der Li-Ionen höher als im RTM-Bild sichtbar.

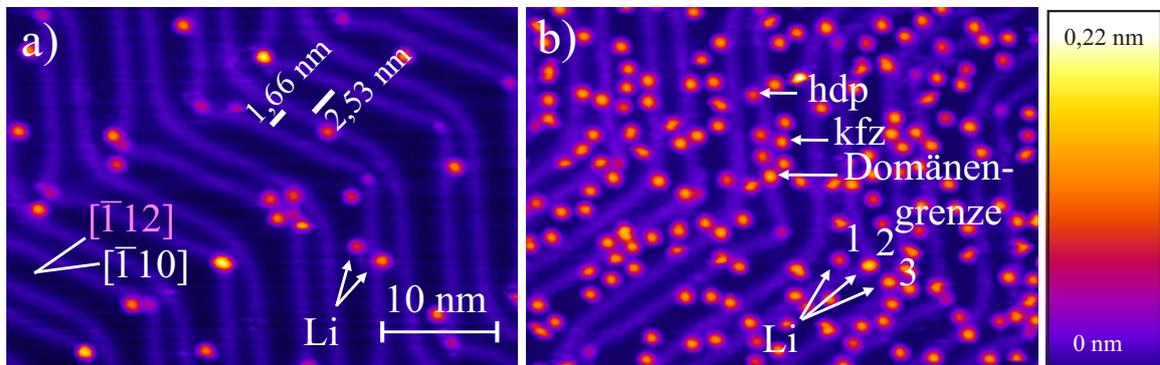
Die scheinbare Höhe der adsorbierten Li-Ionen auf den Ellbogen der Fischgräten-



**Abbildung 4.2.1** Sichtbare Li-Ionen auf Au(111) bei unterschiedlicher Messtemperatur. (a,c)  $T_{\text{mess}} = (129 \pm 1)$  K und (e)  $T_{\text{mess}} = (7 \pm 1)$  K. (a) RTM-Aufnahme einer ausgedehnten Terrasse (b) Höhenprofil entlang der angezeigten Linie in (a), (c) RTM-Aufnahme einer gestuften Region (d) Höhenprofil entlang der angezeigten Linie in (c); Pfeile markieren Erhebungen entlang der Stufenkanten (e) RTM-Aufnahme bei einer tiefen Temperatur (f) Histogramm der scheinbaren Höhe von sichtbaren Li-Ionen bei unterschiedlicher Spannung; Pfeile markieren Maxima;  $T_{\text{mess}} = (130 \pm 2)$  K. Tunnelparameter: (a) 80 pA, 1790 mV (c) 110 pA, 1790 mV (e) 11 pA, -1870 mV. Sichtbare Li-Bedeckung: (a,c) 0,09 % ML (e) 0,14 % ML.

Rekonstruktion wird im Bezug auf die Höhe der unbesetzten Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion ermittelt (Abb. 4.2.1b). Danach besitzen 87 % der Li-Ionen auf einer ausgedehnten Terrasse oder entlang der Stufenkanten bei 1790 mV die selbe scheinbare Höhe von  $(45 \pm 12)$  pm oder  $(45 \pm 10)$  pm und auf ausgedehnten Terrassen bei 2020 mV von  $(65 \pm 15)$  pm (Abb. 4.2.1f). Ein solcher signifikanter Unterschied der scheinbaren Höhe von etwa 50 % bei einer unterschiedlichen Tunnelspannung von nur 200 mV deutet darauf hin, dass das Tunneln bei Spannungen größer als  $-1600$  mV durch einen elektronischen Zustand stattfindet. Diese Eigenschaft der Li-Ionen erlaubt es zudem, die Ionen aufgrund ihrer bei höheren Spannungen größer werdenden scheinbaren Höhe von Verunreinigungen mit ihrer gleichbleibenden Höhe auf der Au(111)-Oberfläche zu unterscheiden. Die scheinbare Höhe von Li-Ionen in den Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion beträgt bei  $-1870$  mV und 7 K  $(45 \pm 4)$  pm und passt damit gut zu den zuvor bestimmten Werten. Darüber hinaus weist die uniforme Größe der Spezies auf einen ionischen Charakter hin. Theoretische Berechnungen von Dr. Christopher Penschke ergaben eine Ladung von  $+0,99e$  für das Li-Ion und unterstützen damit die experimentellen Ergebnisse.

Um das Adsorptionsverhalten von Li-Ionen bei unterschiedlichen Bedeckungen auf der Au(111)-Oberfläche zu untersuchen erfolgt ihre Abbildung aufgrund der vollständigen Sichtbarkeit bei 7 K. Dabei wird eine Bedeckung von 0,12 % ML und 1 % ML verglichen (Abb. 4.2.2a,b).

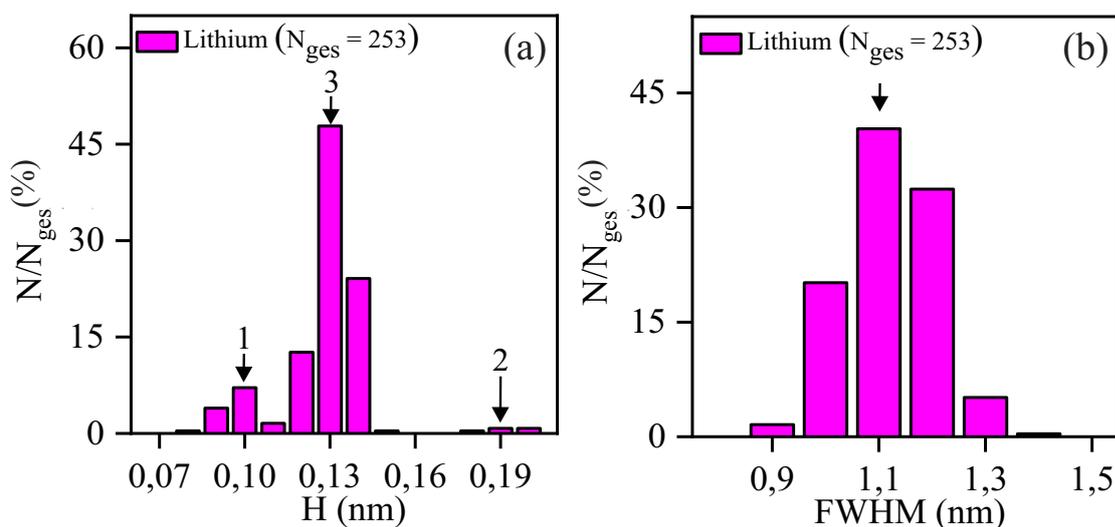


**Abbildung 4.2.2** Li-Ionen auf Au(111) bei unterschiedlicher Bedeckung. RTM-Aufnahme bei einer Bedeckung von (a) 0,12 % ML; 8,9 pA,  $-1860$  mV (b) 1 % ML; 8,9 pA,  $-1870$  mV. Ionen in hdp-, kfz-Domänen und Domänengrenzen, sowie unterschiedlicher Größe (1), (2), (3) sind markiert.  $T_{\text{mess}} = (7 \pm 1)$  K.

Bedeckung von Li-Ionen (ML)	kfz-Domäne	Domänengrenze	hdp-Domäne
0,12 %	$(38 \pm 7)$ %	$(34 \pm 6)$ %	$(28 \pm 6)$ %
1 %	$(44 \pm 5)$ %	$(35 \pm 5)$ %	$(21 \pm 3)$ %

**Tabelle 4.2.1** Verteilung von Li-Ionen in verschiedenen Bereichen der Au(111)-Oberfläche.

Die Adsorption der Li-Ionen erfolgt in allen Bereichen der Fischgräten-Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche: der Domänengrenze, der kfz- und hdp-Domäne (Tab. 4.2.1). Bei einer Bedeckung von 0,12 % ML adsorbieren die Li-Ionen innerhalb der Fehlergrenzen in der kfz-Domäne ( $38 \pm 7$ ) %, an der Domänengrenze ( $34 \pm 6$ ) % und an der hdp-Domäne ( $28 \pm 6$ ) % gleich verteilt. Dennoch zeichnet sich dabei eine bevorzugte Adsorption in der kfz-Domäne ab. Bei einer Bedeckung von 1 % ML nimmt der Anteil der adsorbierten Li-Ionen in der kfz-Domäne zu ( $44 \pm 5$ ) %, bleibt an der Domänengrenze gleich ( $35 \pm 5$ ) % und nimmt in der hdp-Domäne ab ( $21 \pm 3$ ) %. Somit adsorbieren Li-Ionen in der kfz-Domäne etwa doppelt so oft wie in der hdp-Domäne. Zu beachten ist jedoch, dass die Ausdehnung der kfz-Domäne mit 2,53 nm etwa 1,5 Mal so groß ist, wie die der hdp-Domäne mit 1,66 nm (Abb. 4.2.2a; markiert im Bild). Entsprechend ist auf der hdp-Domäne weniger Fläche, sodass dort weniger Li-Ionen adsorbieren können.



**Abbildung 4.2.3** Geometrische Charakterisierung von Li-Ionen auf Au(111). (a) Histogramm der scheinbaren Höhe aller sichtbarer Li-Ionen; Pfeile markieren Maxima (b) Histogramm der Breite (FWHM) aller sichtbarer Li-Ionen; Pfeil markiert das Maximum. Tunnelspannung wie in den Bildern in Abb. 4.2.2.

Nachdem das Absorptionsverhalten von Li-Ionen untersucht wurde, erfolgt eine Analyse der Verteilung der scheinbaren Höhe, sowie der Größe von Li-Ionen auf Adsorptionsplätzen außerhalb des Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion bei 1 % ML (Abb. 4.2.2c,d). Die Verteilung der scheinbaren Höhe von Li-Ionen zeigt Maxima bei ( $0,1 \pm 0,01$ ) nm, bei ( $0,13 \pm 0,01$ ) nm und bei ( $0,19 \pm 0,01$ ) nm (Abb. 4.2.3a, Markierungen (1), (2), (3)). Im Gegensatz dazu zeigt die Verteilung der Breite (FWHM) von Li-Ionen ein Maximum bei ( $0,11 \pm 0,08$ ) nm (Abb. 4.2.3b). Dabei sind die scheinbare

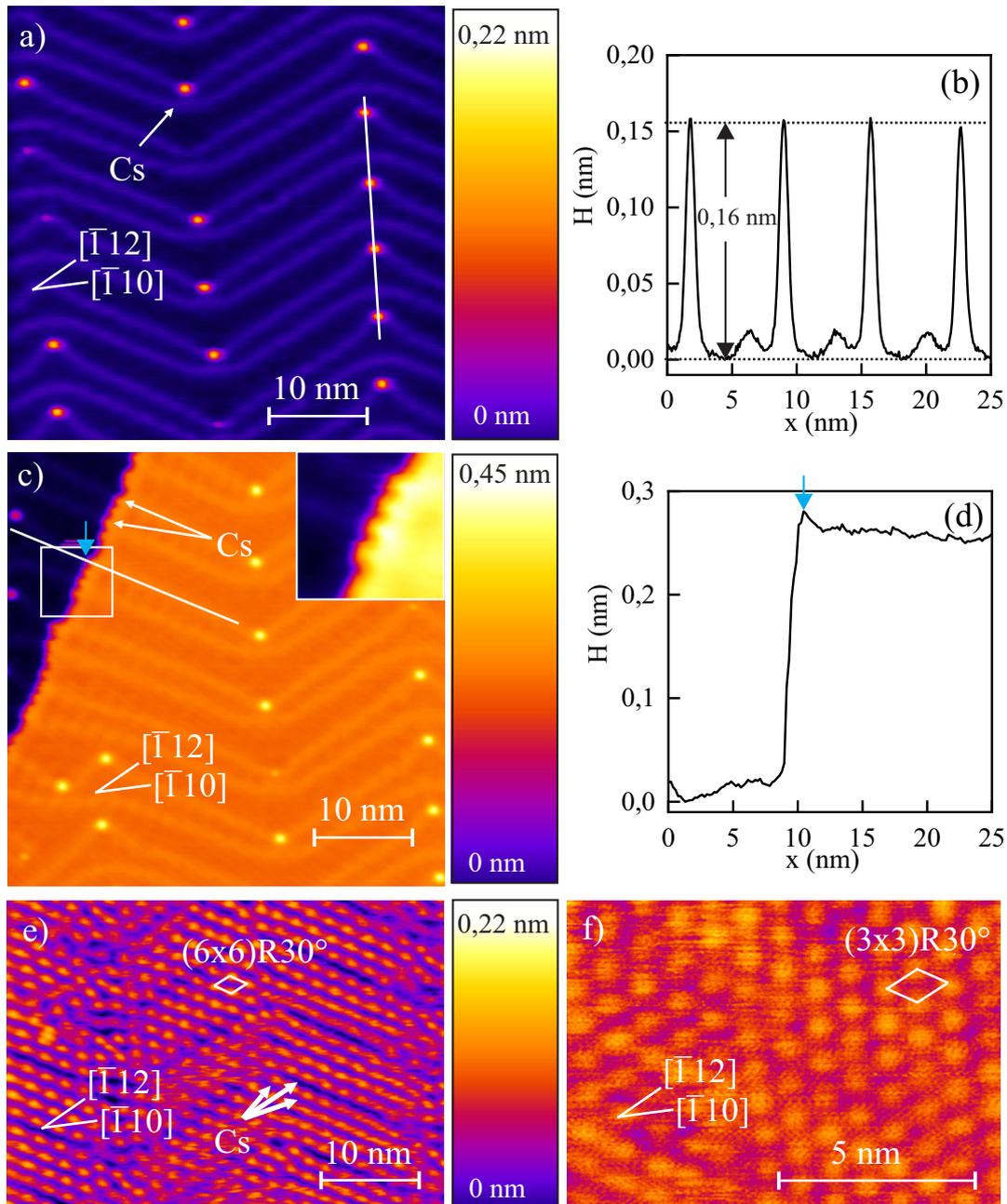
Höhe und die Breite im Bezug auf die kfz-Domäne ermittelt worden. Etwa 85 % der Li-Ionen weisen dabei eine scheinbare Höhe von  $(0,13 \pm 0,01)$  nm aus, etwa 13 % von  $(0,1 \pm 0,01)$  nm und nur 2 %  $(0,19 \pm 0,01)$  nm. Es liegt Nahe, dass diese scheinbaren Höhen zu Li-Ionen auf unterschiedlichen Adsorptionsplätzen zugeordnet werden können. Um diese These zu überprüfen, wurde die Dichte von Defekten auf der Au(111)-Oberfläche bestimmt, welche  $0,005/\text{nm}^2$  beträgt und lokal sehr stark schwanken kann. Diese befindet sich, vor allem auf Hinblick zu ihrer starken lokalen Schwankung, mit den kleinsten adsorbierten Spezies in der gleichen Größenordnung von  $0,017/\text{nm}^2$ . Folglich kann die kleinste Spezies Li-Ionen (Abb. 4.2.2b, Abb. 4.2.3a; Markierung (1)) zugeordnet werden, welche an Defekten der Au(111)-Oberfläche adsorbieren. Im Gegensatz dazu adsorbieren die höchsten Spezies (Abb. 4.2.2b, Abb. 4.2.3a; Markierung (2)) nur an den Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion. Sobald diese Spezies manipuliert werden, kommt ein kleinerer Adsorbat zum Vorschein. Aus diesem Grund kann diese Spezies einem Li-Ion zugeordnet werden, welches an einem anderen Adsorbaten adsorbiert. Schließlich entsprechen die mittleren Adsorbate (Abb. 4.2.2b, Abb. 4.2.3a; Markierung (3)) Li-Ionen, welche, auch auf Grund ihres häufigen Auftretens, an gewöhnlichen Adsorptionsplätzen der Au(111)-Oberfläche adsorbieren. Im Vergleich zu Li auf der Ag(001)-Oberfläche, wobei Monomere und Dimere vorliegen [29], gibt es auf der Au(111)-Oberfläche keinen Hinweis auf Dimerisierung. Ein entscheidender Unterschied zwischen den beiden Messungen ist die Adsorptionstemperatur von Li. Sie beträgt 8 K auf der Ag(001)- und 220 K auf der Au(111)-Oberfläche. Wie aus Experimenten von Li-Ionen bei bis zu 165 K ersichtlich, sind diese zwischen 110 K und 165 K sehr mobil und ab 165 K zu mobil um eine Aufnahme der bedeckten Oberfläche zu erreichen. Im Gegensatz dazu ist das Li-Ion bei der Messtemperatur von 7 K nicht mobil (vgl. Abb. 4.2.1). Eine hohe Mobilität könnte ein Grund dafür sein, dass die Bildung von Dimeren unterbunden wird. Somit können Li-Ionen auf unterschiedlichen Adsorptionsplätzen und Defekten der Au(111)-Oberfläche identifiziert werden.

#### 4.2.2 Cäsium Adsorption

Nach der Charakterisierung von adsorbierten Li-Ionen, werden adsorbierte Cs-Ionen auf der Au(111)-Oberfläche charakterisiert. Das Cs-Ion ist bei niedrigen Bedeckungen mobil, adsorbiert jedoch in den Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion. Erst ab einer höheren Bedeckung bildet es eine hexagonale Überstruktur auf der Au(111)-Oberfläche, sodass alle Ionen abgebildet werden.

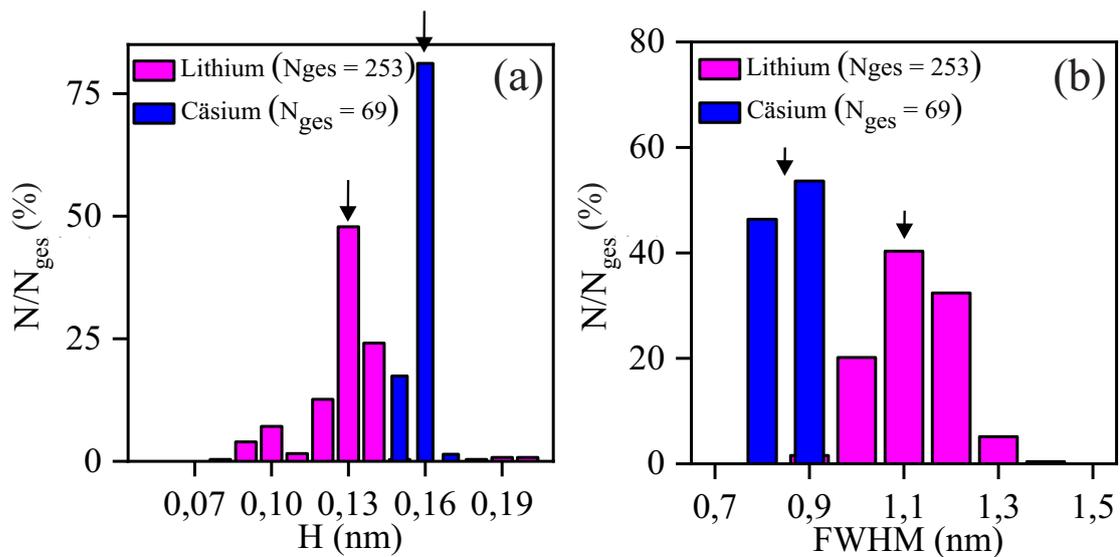
Das Cs-Ion wird ähnlich wie das Li-Ion als eine Erhebung auf den ausgedehnten Terrassen (Abb. 4.2.4a,e,f; durch Pfeile markiert), aber auch entlang der Stufenkanten (Abb. 4.2.4c; durch Pfeile markiert), der Au(111)-Oberfläche abgebildet.

Im Gegensatz zu den Li-Ionen, werden bei einer niedrigen Bedeckung von 1,3 % ML nur Cs-Ionen in den Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion abgebildet (Abb. 4.2.4a; Pfeil markiert Cs). Sie weisen eine einheitliche Höhe auf (Abb. 4.2.4b).



**Abbildung 4.2.4** Adsorption von Cs-Ionen auf Au(111). (a) RTM-Aufnahme einer Terrasse bei 1,3 % ML (sichtbar 0,07% ML); 8,9 pA, 0,1 V (b) Höhenprofil entlang der angezeigten Linie in (a), (c) RTM-Aufnahme einer Stufe bei 1,3 % ML; Vergrößerung im Kasten; 8,9 pA, 0,1 V (d) Höhenprofil entlang der angezeigten Linie in (c), (e) RTM-Aufnahme einer Terrasse bei 2,3 % ML; 8,9 pA, -0,3 V (f) RTM-Aufnahme einer Terrasse bei 8,8 % ML; 26 pA, -0,33 V.

Diese exklusive Adsorption an den Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion bei einer niedrigen Messtemperatur von 7 K zeigt, dass die restlichen Ionen zu mobil sind, um bei einer Messgeschwindigkeit von 0,328 s/Linie abgebildet zu werden. Ein solches Verhalten könnte, ähnlich zu Cs auf Cu(111), in den identischen Energien der unterschiedlichen Adsorptionsplätze (on-top, Brücken- und Muldenplatz) begründet werden [31], wobei der große Ionenradius von Cs den Grund für ein solches Verhalten darstellt, ähnlich wie es bereits für das große Kalium ermittelt wurde [91]. Auf Grund der höheren Reaktivität von den Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion dienen diese als Nukleationszentren [64], sodass die Adsorption von Cs-Ionen auf ausgedehnten Terrassen nur dort bei der tiefen Messtemperatur von 7 K sichtbar ist. Im Einklang mit dem Absorptionsverhalten von Li-Ionen, ist die Adsorption von Cs-Ionen an Stufenkanten bevorzugt, sodass die Cs-Ionen entlang der gesamten Stufenkante adsorbieren (Abb. 4.2.4c). Sie werden ebenfalls als runde Erhebungen abgebildet (Abb. 4.2.4c: Vergrößerung im Kasten) und sind im Höhenprofil als eine Erhebung an der Stufenkante sichtbar (Abb. 4.2.4d).



**Abbildung 4.2.5** Geometrische Charakterisierung von Cs-Ionen auf Au(111). (a) Histogramm der scheinbaren Höhe; Daten von Li-Ionen entnommen aus Abb. 4.2.2; Pfeile markieren Maxima (b) Histogramm der Breite (FWHM); Daten von Li-Ionen entnommen aus Abb. 4.2.2; Pfeile markieren Maxima. Tunnelspannungen: Li -1870 mV; Cs 100 mV.  $T_{\text{mess}} = (7 \pm 1)$  K.

Erst bei einer höheren Bedeckung von 2,3 % ML sind alle adsorbieren Cs-Ionen sichtbar (Abb. 4.2.4e). Diese Cs-Ionen adsorbieren in einer hexagonalen ( $6 \times 6$ )R30°-Überstruktur in die  $\langle 112 \rangle$ -Richtung, sodass sie der Fischgräten-Rekonstruktion folgen. Die Distanz zwischen zwei Cs-Ionen beträgt etwa 1,7 nm, welches 6 Au-Atomen pro

Cs-Ion innerhalb einer Reihe entspricht. Bei einer höheren Bedeckung von 8,8 % ML bilden die Cs-Ionen eine hexagonale  $(3 \times 3)R30^\circ$ -Überstruktur ebenfalls in die  $\langle 112 \rangle$ -Richtung (Abb. 4.2.4f). So beträgt die Distanz zwischen den Cs-Ionen 0,86 nm, welches 3 Au-Atomen pro Cs-Ion entspricht. Hierbei ist die Fischgräten-Rekonstruktion, im Gegensatz zur kleineren Bedeckung, nicht mehr sichtbar. Solche Überstrukturen sind bei geladenen Teilchen möglich, zum Beispiel bei Cs auf Graphit(0001) [92], sodass die Cs-Ionen offensichtlich bis zu einer Bedeckung von 8,8 % ML einen ionischen Charakter aufweisen. Dieses unterstützen auch die DFT-Rechnungen von Dr. Christopher Penschke, welche auch positiv geladene Cs-Ionen mit einer Ladung von +1,06e ergaben.

Nach der Charakterisierung von der Adsorption von Cs-Ionen, wird ihre geometrische Struktur mit dieser von Li-Ionen verglichen (Abb. 4.2.5a,b). Dabei weisen Cs-Ionen eine scheinbare Höhe von  $(0,16 \pm 0,01)$  nm auf, welche größer als diese von Li-Ionen bei  $(0,13 \pm 0,01)$  nm ist (Abb. 4.2.5a). Die Breite von Cs-Ionen beträgt  $(0,85 \pm 0,02)$  nm und ist damit geringer als die von Li, welche bei  $(1,11 \pm 0,08)$  nm liegt (Abb. 4.2.5b). Im Gegensatz zu Li-Ionen, können Cs-Ionen in einem Spannungsbereich zwischen -3 V und +3 V abgebildet werden, wobei sich ihre scheinbare Höhe nicht ändert. Die Adsorptionsenergie der trockenen Ionen auf den kfz-, hdp- und Brückenadsorptionsplätzen beträgt -2,79 eV für Li-Ionen und -3,10 eV für Cs-Ionen. Diese gleichmäßige Adsorption auf der unrekonstruierten Oberfläche impliziert eine niedrige Diffusionsbarriere bei beiden Ionen. Dagegen ist eine Adsorption auf on-top Adsorptionsplätzen mit -2,52 eV und -3,07 eV weniger favorisiert.

### 4.2.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend konnten sowohl das Li-Ion, als auch das Cs-Ion als eine runde Erhebung auf der Au(111)-Oberfläche abgebildet werden. Dabei unterscheiden sich die Spannungsbereiche in denen die Ionen abgebildet werden können. Während das Li-Ion sich in einen engen Spannungsbereich ab 1600 mV bis 2700 mV und bei -1600 mV abbilden lässt, erfolgt die Abbildung vom Cs-Ion unabhängig von der Spannung. Weiterhin ist die Mobilität der beiden Ionen von der Temperatur abhängig. Das Li-Ion ist bei einer Messtemperatur von 7 K bei jeder Bedeckung an allen Adsorptionsplätzen der Au(111)-Oberfläche sichtbar, jedoch bei Messtemperaturen von höher als 110 K mobil, sodass es nur an den Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion adsorbiert. Im Gegensatz dazu ist das Cs-Ion auch bei 7 K mobil, sodass es nur an den Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion adsorbiert. Erst bei einer Bedeckung von 2,3 % ML werden alle Cs-Ionen in einer hexagonalen  $(6 \times 6)R30^\circ$ -Überstruktur in die  $\langle 112 \rangle$ -Richtung sichtbar. Ihre Adsorption folgt dabei der Fischgräten-Rekonstruktion, indem der Abstand zwischen zwei Cs-Ionen etwa 1,7 nm beträgt, oder 6 Au-Atomen pro Cs-Ion innerhalb einer Reihe entspricht. Erst bei einer höheren Bedeckung von 8,8 % ML ist die Fischgräten-Rekonstruktion nicht mehr sichtbar. Dennoch adsorbieren die Cs-Ionen in einer hexagonalen  $(3 \times 3)R30^\circ$ -Überstruktur in die  $\langle 112 \rangle$ -Richtung, sodass

sich ihr Abstand zu einander auf 0,86 nm, welches 3 Au-Atomen pro Cs-Ion entspricht, verringert. Das Li-Ion bildet bei keiner der untersuchten Bedeckungen eine hexagonale Überstruktur. Dabei adsorbieren beide Ionen in einen Abstand zu anderen Ionen auf der Au(111)-Oberfläche und bilden keine Dimere. Dieses Adsorptionsverhalten ist typisch für ionische Spezies und wird durch die theoretischen Berechnungen von Dr. Christopher Penschke bestätigt. Folglich kann der Einfluss von Ionen auf ihre Solvatation mit Wasser untersucht werden.

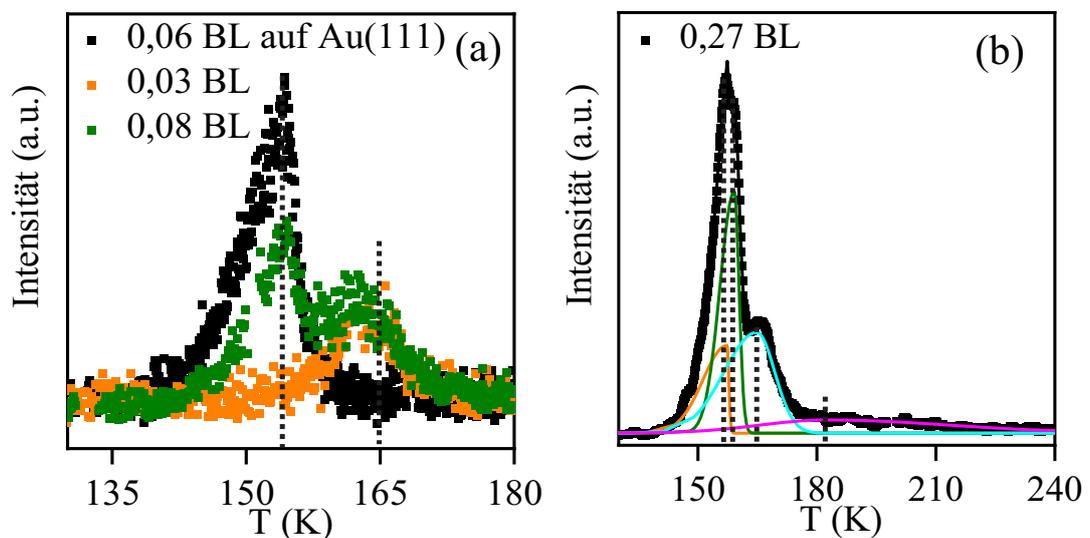


## 4.3 Einfluss von Alkalimetall-Ionen auf die Desorption und Struktur von adsorbiertem Wasser

Dieser Abschnitt befasst sich im Abschnitt 4.3.1 mit der Solvatation von Li-Ionen und anschließend im Abschnitt 4.3.2 von Cs-Ionen auf der Au(111)-Oberfläche. Durch die Ermittlung der Bindungsenergie und Struktur von Wasser auf der mit Li- oder Cs-Ionen bedeckten Au(111)-Oberfläche, soll ihr Einfluss auf die Bindung und die Bilagenstruktur von Wasser untersucht, sowie die Anzahl der Solvathüllen bestimmt werden.

### 4.3.1 Einfluss von Lithium-Ionen auf adsorbiertes Wasser

Um den Einfluss von Li-Ionen auf Wasser zu untersuchen, wird zunächst ihr Einfluss auf die Bindungsenergie von Wasser ermittelt. Dabei werden die TDS-Spektren von bei 110 K adsorbiertem Wasser auf der reinen Au(111)-Oberfläche mit denen auf der mit Li-Ionen bedeckten Au(111)-Oberfläche (Abb. 4.3.1) verglichen. Bei keinem der TDS-Spektren von Wasser auf der mit Li-Ionen bedeckten Au(111)-Oberfläche konnte das Hydroxyl-Ion nachgewiesen werden.

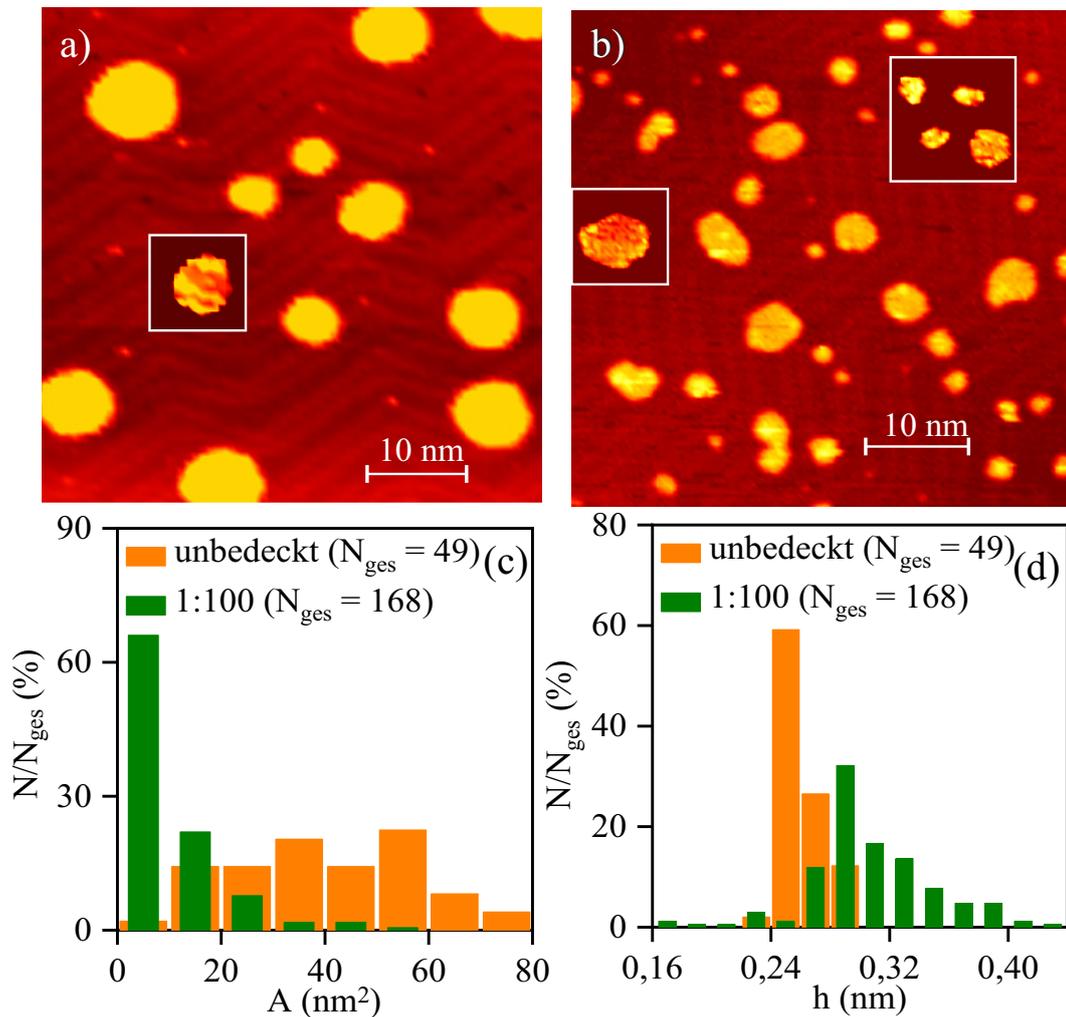


**Abbildung 4.3.1** TDS-Spektren von bei 110 K adsorbiertem Wasser auf der mit Li-Ionen bedeckten Au(111)-Oberfläche bei unterschiedlichen Wasserbedeckungen. (a) 0,03 BL (orange Quadrate) und 0,08 BL (grüne Quadrate) im Vergleich zu 0,06 BL Wasser auf der reinen Au(111)-Oberfläche (schwarze Quadrate; entnommen aus Abb. 4.1.5a), (b) 0,27 BL (schwarze Quadrate) mit vier Fits (durchgezogene orange, grüne, blaue und pinke Linie); schwarze Linie ist die Summe der vier Fits. Vertikale gestrichelte Linien kennzeichnen durch Peak-Anpassung ermittelte Peakmaxima.

Dieses spricht dafür, dass wie im Falle der Adsorption von Wasser auf der reinen Au(111)–Oberfläche, eine molekulare Adsorption und keine Dissoziation von Wasser auf der mit Li bedeckten Au(111)–Oberfläche erfolgt.

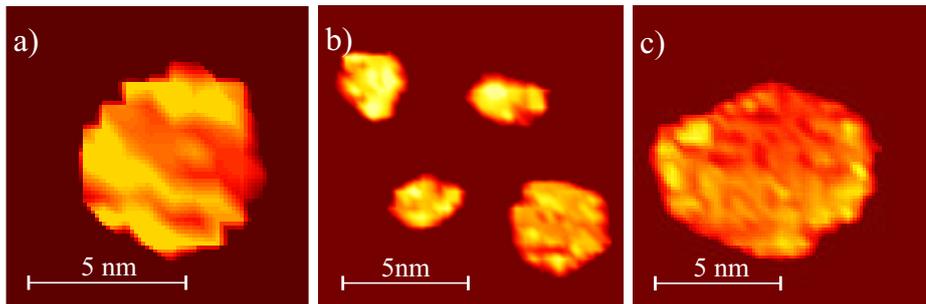
Bei der niedrigsten Wasserbedeckung von 0,03 BL auf der mit Li bedeckten Au(111)–Oberfläche ist im TDS–Spektrum nur ein symmetrischer Peak bei 164 K (orange Quadrate in Abb. 4.3.1a) zu sehen. Im Gegensatz dazu sind bei der höheren Wasserbedeckung von 0,08 BL zwei Maxima zu sehen. Dabei befindet sich ein Maximum mit ähnlicher Symmetrie ebenfalls bei 164 K und ein weiteres bei 154 K (grüne Quadrate in Abb. 4.3.1a). Im Vergleich dazu ist im dem TDS–Spektrum von 0,06 BL Wasser auf der reinen Au(111)–Oberfläche nur ein Maximum bei 154 K zu sehen (schwarze Quadrate in Abb. 4.3.1a). Daraus kann geschlossen werden, dass die Maxima bei 164 K auf der mit Li bedeckten Oberfläche zu Wasser gehören, welches an Li koordiniert ist. Somit sind bei 0,03 BL alle Wassermoleküle an Li koordiniert. Bei 0,08 BL ist dagegen ein Teil des Wassers durch Li beeinflusst und ein Teil nicht von Li beeinflusst. Demnach scheint Li nur einen bestimmten Anteil von Wassermolekülen zu beeinflussen. Bei steigender Wasserbedeckung werden immer mehr Wassermoleküle genauso gebunden wie auf der reinen Au(111)–Oberfläche und nicht von Li beeinflusst. Bereits für 0,08 ML Kalium auf Pt(111) konnte mit Hilfe von TDS ein ähnlicher stabilisierender Effekt auf nur einen Teil des Wassers nachgewiesen werden [15]. Um nachzuprüfen, ob nur ein Teil des Wassers von Li beeinflusst wird, wird das TDS–Spektrum von 0,27 BL Wasser auf einer mit Li bedeckten Au(111)–Oberfläche durch vier Maxima angenähert (Abb. 4.3.1b). Die Summe dieser Fits stimmt mit den experimentellen überein (schwarze Linie). Dabei zeigen zwei Fits mit den Maxima bei 157 K (orange Linie) und 159 K (grüne Linie) einen asymmetrischen Verlauf und können, ähnlich zu Wasser auf der reinen Au(111)–Oberfläche, durch eine Desorption nullter Ordnung beschrieben werden (vgl. Abb. 4.1.5a). Ganz anders sieht die Desorptionskinetik von den beiden anderen Fits mit den Maxima bei 165 K (türkise Linie) und bei 182 K (pinke Linie) aus. Diese beiden Fits sind symmetrisch, wie es bei der Desorption erster Ordnung der Fall ist. Zudem ist die Bindung des Wassers, da die Maxima zu höheren Temperaturen verschoben sind, stärker und, wie bei reinem Wasser, nicht–dissoziativ, jedoch molekular. Daraus ergibt unter Anwendung der Redhead–Formel 2.2.7 bei einer Differenz von 11 K zwischen 154 K und 165 K, beziehungsweise von 28 K zwischen 154 K und 182 K, für 0,08 BL Wasser auf der mit Li bedeckten Au(111)–Oberfläche für die Desorptionsenergie ein Unterschied von  $(3,0 \pm 0,3)$  kJ/mol oder 0,031 eV, beziehungsweise von  $(7,7 \pm 0,3)$  kJ/mol oder 0,080 eV [93].

Obwohl Li nur die Bindungsenergie einiger Wassermoleküle beeinflusst, hat es einen weitreichenden Einfluss auf die Struktur von Wasserinseln. Um dies zu zeigen, werden Wasserinseln auf der reinen Au(111)–Oberfläche mit Wasserinseln auf der mit 0,15 % ML sichtbaren Li bedeckten Au(111)–Oberfläche in einem Li:D<sub>2</sub>O Verhältnis von 1:130 verglichen (Abb. 4.3.2a,b).



**Abbildung 4.3.2** Der Effekt von Li-Ionen auf die Struktur von bei  $(115 \pm 5)$  K adsorbiertem Wasser. (a,b) RTM-Bilder von Wasserinseln auf (a) der unbedeckten Au(111)-Oberfläche; Kontrast ist im Rechteck erhöht (b) der mit Li bedeckten Au(111)-Oberfläche; Kontrast ist in Rechtecken erhöht (c) Histogramm der Fläche; auf der unbedeckten Au(111)-Oberfläche (entnommen aus Abb. 4.1.4b) (d) Histogramm der scheinbaren Höhe; auf der unbedeckten Au(111)-Oberfläche (entnommen aus Abb. 4.1.4a bei doppelter Größe der Bins); Tunnelspannung wie in den Bildern. Wasserbedeckung: (a) 0,26 BL (b) 0,27 BL. (b) Sichtbare Li-Bedeckung: 0,15 % ML, Li:D<sub>2</sub>O 1:130. Tunnelparameter: (a) 60 pA, 280 mV (b) 70 pA, 1790 mV. Messtemperatur: (a)  $T_{\text{mess}} = (125 \pm 1)$  K (b)  $T_{\text{mess}} = (122 \pm 1)$  K.

Aus den TDS-Spektren in Abb. 4.3.1 wird ersichtlich, dass weniger als 0,06 BL Wasser durch das Li beeinflusst wird und doch ändert sich die Struktur der Wasserinseln sowohl qualitativ, als auch quantitativ. Als erstes ist die Struktur der Wasserinseln auf der mit Li bedeckten Oberfläche weniger kompakt als auf der reinen Oberfläche, dafür aber viel unregelmäßiger. Als zweites ist die Fischgräten-Rekonstruktion auf den Was-

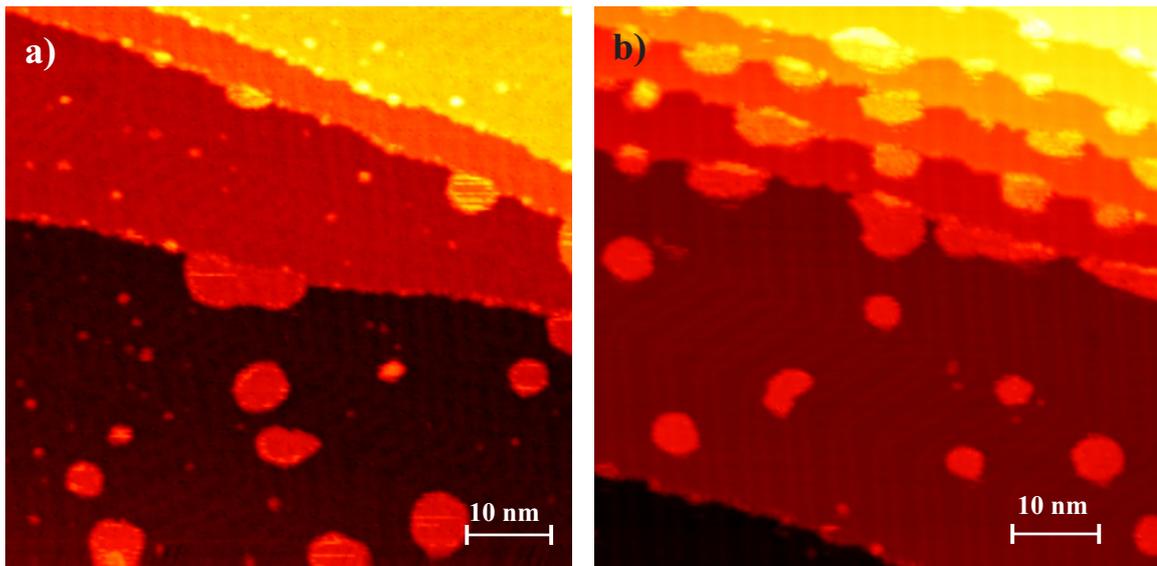


**Abbildung 4.3.3** Bildausschnitte aus 4.3.2 bei hoher Auflösung. RTM-Bilder von Wasserinseln auf der (a) unbedeckten (b,c) auf der mit Li bedeckten Au(111)-Oberfläche. Wasserbedeckung: (a) 0,26 BL (b,c) 0,27 BL. (b,c) Sichtbare Li-Bedeckung: 0,15 % ML, Li:D<sub>2</sub>O 1:130. Tunnelparameter: (a) 60 pA, 280 mV (b,c) 70 pA, 1790 mV. Messtemperatur: (a)  $T_{\text{mess}} = (125 \pm 1)$  K (b,c)  $T_{\text{mess}} = (122 \pm 1)$  K.

serinseln der mit Li bedeckten Oberfläche verschwunden und es hat sich stattdessen eine zerklüftete Oberfläche entstanden (vgl. erhöhter Kontrast in Abb. 4.3.3a,b). Als drittes ist bei ähnlicher Wasserbedeckung die Größenverteilung der Wasserinseln unterschiedlich, wobei sich die Anzahl Wasserinseln auf der mit Li bedeckten Oberfläche erhöht, jedoch ihre Größe verringert. Tatsächlich zeigt sich in der Flächenverteilung eine viel engere, jedoch zu kleineren Werten verschobene, Verteilung bei den Wasserinseln auf der mit Li bedeckten Oberfläche, im Vergleich zu der breiten Verteilung auf der reinen Oberfläche (Abb. 4.3.2c). Bei einer ähnlichen Wasserbedeckung von 0,26 BL und 0,27 BL auf der reinen und der mit Li bedeckten Oberfläche, liegt der Mittelwert der Fläche der Wasserinseln auf der mit Li bedeckten Oberfläche bei  $11 \text{ nm}^2$  und ist damit etwa ein Viertel der Wasserinseln auf der reinen Oberfläche bei  $39 \text{ nm}^2$ . Die Nukleation der Wasserinseln auf der mit Li bedeckten Oberfläche findet dabei nicht nur an den Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion, sondern bei höherer Li-Bedeckung an allen Li-Ionen auf der Oberfläche (vgl. Abb. 4.2.1e und 4.3.2b), statt. Als viertes unterscheidet sich die Höhe und die Verteilung der Höhe der Wasserinseln auf beiden Oberflächen (vgl. Abb. 4.3.2a und 4.3.2b). Dabei ist die Verteilung der Höhe der Wasserinseln auf mit Li bedeckten Oberfläche breiter als auf der reinen Oberfläche (Abb. 4.3.2d). Die Höhe erstreckt sich dabei zwischen 0,17 nm und 0,43 nm und ist damit deutlich breiter, als die uniforme Höhe der Wasserinseln auf der reinen Oberfläche zwischen 0,23 nm und 0,29 nm. Diese grundsätzlich unterschiedliche Verteilung der Höhen zeigt den unmittelbaren Einfluss von Li auf die Struktur von Wasser. Sogleich bricht das Li-Ion die Bilagenstruktur von Wasser, sodass unter seinem Einfluss Wasserinseln zerklüfteter Struktur und unterschiedlichster Höhe entstehen. Das ist somit der erste Beweis im Realraum, dass und vor allem wie sich Li-Ionen auf die Struktur von Wasser auswirken.

Da die TDS Experimente ergeben haben, dass alle Wassermoleküle bei der Wasser-

bedeckung von 0,03 BL von Li beeinflusst werden, ist das Wasser bei der Adsorptionstemperatur von  $(115 \pm 5)$  K mobil und nukleiert an Li-Ionen (vgl. Abb. 4.3.1a). Eine Nukleation zu größeren Wasserinseln, wie sie bei Wasserinseln auf der reinen Au(111)-Oberfläche stattfindet (vgl. Abb. 4.1.5), findet auf der mit Li bedeckten Oberfläche in einem viel geringeren Ausmaß statt. Dieses erklärt, warum sich auf der mit Li bedeckten Oberfläche viele kleinere Wasserinseln bilden.



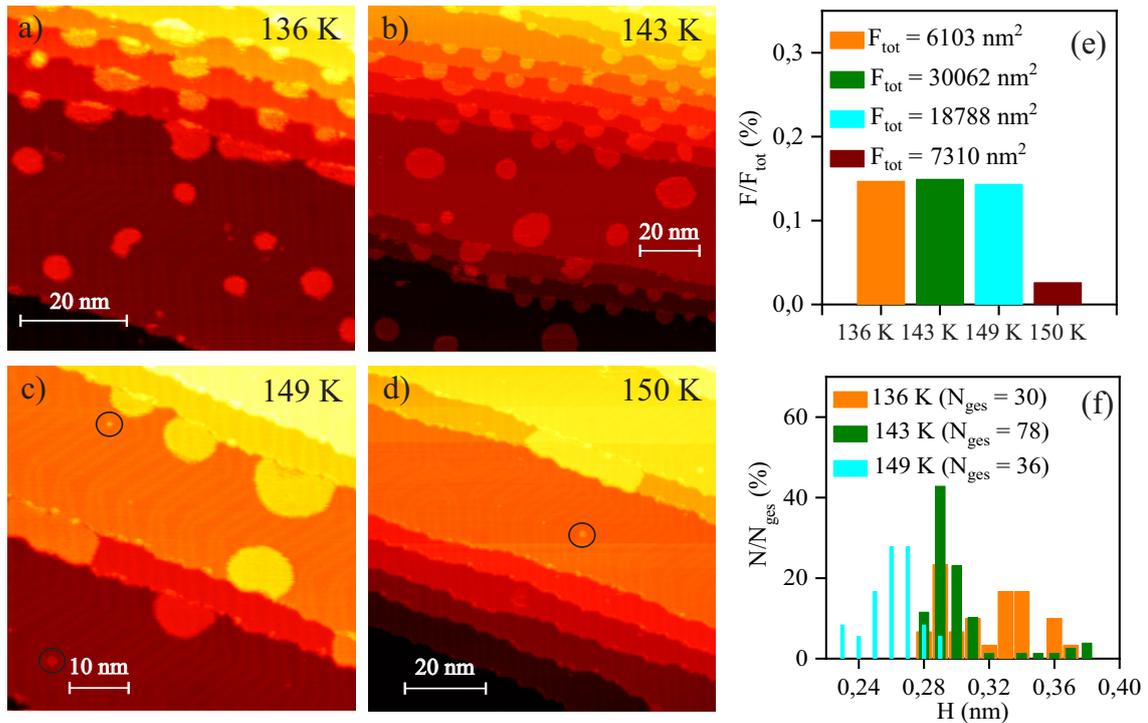
**Abbildung 4.3.4** Die Struktur von Wasser bei  $(136 \pm 1)$  K in Abhängigkeit von der Li-Bedeckung. RTM-Bilder bei (a) 0,15 % ML sichtbarer Li-Bedeckung, 0,27 BL Wasserbedeckung; 60 pA, 2360 mV (b) 0,09 % ML sichtbarer Li-Bedeckung, 0,26 BL Wasserbedeckung; 100 pA, 1580 mV.  $T_{\text{ads}(\text{D}_2\text{O})} = (115 \pm 5)$  K,  $T_{\text{ads}(\text{Li})} = (215 \pm 5)$  K.

Nachdem die Bindungsenergie des an Li gebundenen Wassers in den TDS Experimenten höher ist, als die Bindungsenergie von Wasser auf der reinen Au(111)-Oberfläche, unterscheidet sich auch das Abbilden dieser Wasserinseln mit dem RTM. Dabei können die reinen Wasserinseln nur bei Spannungen kleiner als  $\sim 300$  mV störungsfrei abgebildet werden. Im Gegensatz dazu können Wasserinseln, welche von Li beeinflusst werden, bei Spannungen von bis zu  $\sim 2,8$  V störungsfrei abgebildet werden. Dieses zeigt, dass die Stabilität der Wasserinseln durch Li signifikant erhöht wird. Wie im Abschnitt 4.1 beschrieben, lassen sich Wasserinseln nicht störungsfrei bei Temperaturen nahe des Desorptionsmaximums abbilden. Wasserinseln, welche von Li beeinflusst werden, lassen sich hingegen gut bei diesen Temperaturen abbilden. Diese Eigenschaft erlaubt die Untersuchung des Desorptionsverhaltens des Wassers im Realraum. Zwischen  $(122 \pm 1)$  K (Abb. 4.3.4b) und  $(136 \pm 1)$  K (Abb. 4.3.4a) ändert sich

die Größenverteilung der Wasserinseln. Obwohl bei beiden Temperaturen eine Fläche von etwa  $80 \text{ nm}^2$  von den Wasserinseln bedeckt ist, hat sich der Mittelwert der Größe der Wasserinseln von  $11 \text{ nm}^2$  auf  $30 \text{ nm}^2$  erhöht. Da bei diesen Temperaturen keine Desorption stattfindet (vgl. TDS Abb. 4.3.1), findet eine gravierende Umverteilung der Adsorbate statt. Im Vergleich von Wasserinseln bei zwei unterschiedlichen sichtbaren Li-Bedeckungen, 0,15 % ML und 0,09 % ML, fällt auf, dass sich auf beiden Oberflächen größere Wasserinseln auf den ausgedehnten Terrassen und auf den Stufenkanten ausbilden (Abb. 4.3.4a und 4.3.4b). Im Unterschied zur Au(111)-Oberfläche mit 0,15 % ML sichtbaren Li-Bedeckung (Abb. 4.3.4a), bilden sich auf der Au(111)-Oberfläche mit 0,09 % ML sichtbaren Li-Bedeckung (Abb. 4.3.4b) nur wenige kleinere Wasserinseln auf ausgedehnten Terrassen aus. Ein möglicher Grund für diese Beobachtung ist, dass Li bei geringeren Bedeckungen vorwiegend an Stufenkanten adsorbiert und weniger auf den ausgedehnten Terrassen.

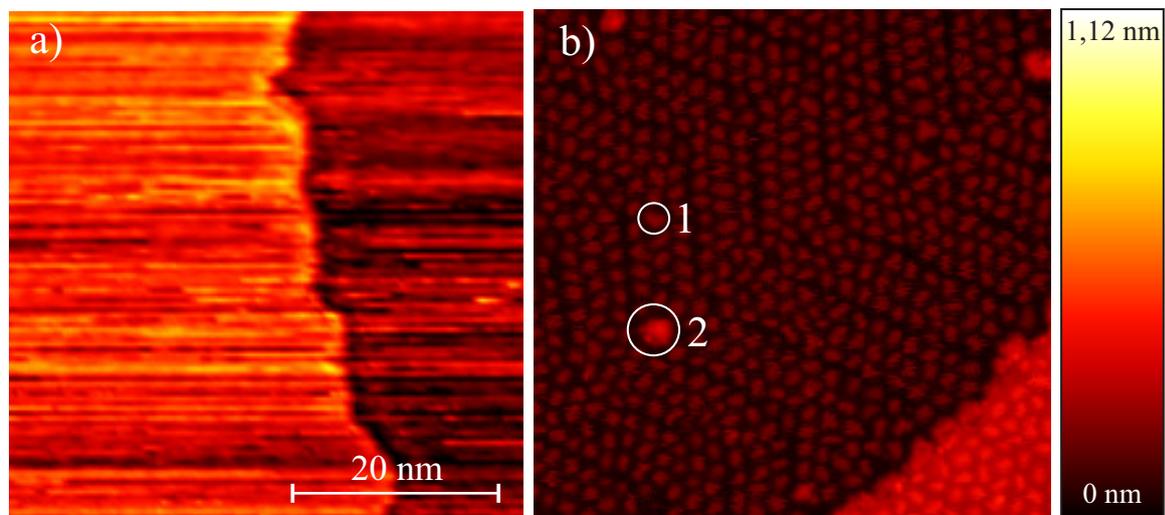
Um das Desorptionsverhalten von Wasserinseln auf der Au(111)-Oberfläche mit einer 0,09 % ML sichtbaren Li-Bedeckung zu untersuchen, wird diese zwischen 136 K und 150 K untersucht (Abb. 4.3.5a-d). Dabei existieren große Wasserinseln bis zu einer Temperatur von 149 K an den Stufenkanten und bei 150 K zwischen den Stufenkanten. Auf ausgedehnten Terrassen sind bei 150 K nur noch kleine Punkte zu sehen (vgl. Kreis in Abb. 4.3.5d). Diese kleinen Punkte sind solvatisierte Li-Ionen. Im Vergleich zu Wasserinseln auf der reinen Au(111)-Oberfläche (vgl. Abb. 4.1.6a) können Wasserinseln auf der mit Li bedeckten Oberfläche auch bei Temperaturen nahe des Desorptionsmaximums im TDS-Spektrum und bei hohen Spannungen zwischen  $\sim 1400 \text{ mV}$  und  $\sim 2800 \text{ mV}$  störungsfrei abgebildet werden. Diese Erkenntnisse bestätigen die höhere Bindungsenergie von an Li gebundenem Wasser. Wobei sich die mit Wasser bedeckte Fläche bis zu einer Temperatur von 149 K nicht ändert, verringert sich diese bei 150 K rapide (Abb. 4.3.5e). Dieses ist im Hinblick auf das Desorptionsspektrum (vgl. Abb. 4.3.1a) überraschend, da die Desorption von Wasser bei diesen Temperaturen bereits stattfindet. Bei Betrachtung der scheinbaren Höhe dieser Wasserinseln fällt jedoch auf, dass sich diese mit steigender Temperatur sukzessive verändert (Abb. 4.3.5f). Der Mittelwert der scheinbaren Höhe verändert sich von  $(0,33 \pm 0,04) \text{ nm}$  bei 136 K zu  $(0,26 \pm 0,01) \text{ nm}$  bei 149 K (Abb. 4.3.5f). Um eine stabile Abbildung der Wasserinseln zu erreichen, sind die RTM-Bilder im Experiment mit Erhöhung der Temperatur bei einer höheren Tunnelspannung aufgenommen worden. Das Erhöhen der Tunnelspannung führt bei Wasserinseln zu einer Erhöhung der scheinbaren Höhe [34]. Somit fällt die Reduzierung der scheinbaren Höhe noch stärker aus als die ermittelten Werte. Die stufenweisen Reduzierung der scheinbaren Höhe zwischen 136 K und 149 K spricht zunächst für eine Desorption von Wasser in ganzen Lagen. Dieses wird durch das Desorptionsverhalten nullter Ordnung mit einem Peakmaximum bei 154 K (vgl. Abb. 4.1.5a) unterstützt, welches für eine Desorption von Wasser in Multilagen typisch ist. Nachdem der größte Teil des Wassers desorbiert ist, verbleibt jenes Wasser, welches sich im direkten Einfluss der Li-Ionen (vgl. Kreis

in Abb. 4.3.5d). Dieses ist im Einklang mit dem Desorptionsspektrum, wobei dieses im Unterschied zu reinem Wasser zusätzlich zwei Maxima bei 164 K und bei 182 K aufweist (vgl. Abb. 4.3.1b). So ermöglicht Li auf Grund seines stabilisierenden Effekts auf Wasser, eine Unterscheidung der unterschiedlichen Desorptionsplätze von Wasser.



**Abbildung 4.3.5** Desorption von Wasser von einer mit Li bedeckten Au(111)–Oberfläche in einem Temperaturbereich zwischen 136 K und 150 K. (a–d) RTM–Bilder bei steigender Messtemperatur (a)  $(136 \pm 1)$  K (b)  $(143 \pm 1)$  K (c)  $(149 \pm 1)$  K (d)  $(150 \pm 1)$  K (e) Fläche der Wasserinseln bei 136 K, 143 K, 149 K und 150 K (f) Histogramm der scheinbaren Höhe; aufgenommen bei Tunnelspannungen von 1360 mV (136 K), 1960 mV (143 K), 2590 mV (149 K) und 2840 mV (150 K). Kreise in (c) und (d) zeigen solvatisierte Li–Ionen. Sichtbare Li–Bedeckung: 0,09 % ML;  $(T_{ads(Li)} = (215 \pm 5)$  K). Wasserbedeckung: 0,27 BL;  $(T_{ads(D_2O)} = (115 \pm 5)$  K). Tunnelparameter: (a) 20 pA, 1360 mV (b) 120 pA, 1960 mV (c) 120 pA, 2590 mV (d) 130 pA, 2840 mV.

Um die Struktur von solvatisierten Ionen zu ermitteln, erfolgt ihre Abbildung zunächst mitten im ersten Desorptionsmaximum bei 165 K. Auf Grund ihrer zu schnellen Bewegung, welche höher als die Scangeschwindigkeit mit 0,106 s/Linie ist, lässt sich ihre Struktur jedoch nicht abbilden (Abb. 4.3.6a). Um ihre Struktur auflösen zu können, wird die mit Li und Wasser bedeckte Au(111)–Oberfläche im TT–RTM auf 171 K geheizt und bei 7 K abgebildet (Abb. 4.3.6b). Dabei werden einzelne solvatisierte Ionen (1) entlang der Fischgräten–Rekonstruktion sichtbar, jedoch auch größere Cluster (2)



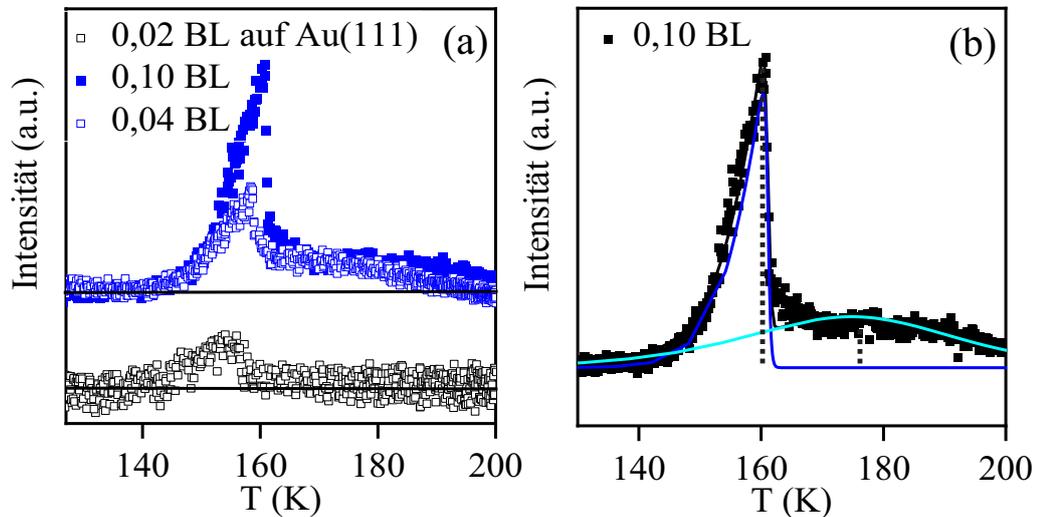
**Abbildung 4.3.6** Mobilität von solvatisierten Li-Ionen auf der Au(111)-Oberfläche nahe des ersten Desorptionsmaximums von an Li koordiniertem Wasser in Abhängigkeit von der Messtemperatur. (a) 165 K und (b) 7 K. Ionen in (b) sind zuvor bei 171 K solvatisiert worden. Kreise in (b) kennzeichnen solvatisierte Li-Ionen (1) und größere Cluster (2) in den Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion. Li-Bedeckung: (a) 0,09 % ML (sichtbar), (b) 1 % ML;  $T_{\text{ads(Li)}}$ : (a)  $(215 \pm 5)$  K (b)  $(220 \pm 5)$  K;  $T_{\text{ads(D}_2\text{O)}}$ : (a)  $(115 \pm 5)$  K (b)  $(171 \pm 1)$  K; Tunnelspannungen: (a) 1580 mV (b) 100 mV.

in den Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion. Die Struktur der solvatisierten Li-Ionen besteht auf Grund ihrer Größe nicht nur aus der ersten Solvathülle. In früheren Experimenten von Li in der flüssigen Phase wurden zwei Solvathüllen identifiziert [46]. Das TDS-Spektrum von Wasser auf der mit Li bedeckten Oberfläche unterstützt diese These, indem sich zusätzlich zum Peak bei 165 K, welcher zu durch Li beeinflusstem Wasser gehört, sich noch ein weiterer bei 182 K befindet (vgl. Abb. 4.3.1). Demnach verfügen erst solvatisierte Li-Ionen am Rande des zweiten Desorptionsmaximums von 182 K nur über die erste Solvathülle. Die Ermittlung dieser erfolgt nach einem Hochheizen auf 232 K im Realraum bei 7 K und wird im Abschnitt 4.4 behandelt.

### 4.3.2 Einfluss von Cäsium-Ionen auf adsorbiertes Wasser

Um den Einfluss von Cs-Ionen auf Wasser zu untersuchen, wird zunächst ihr Einfluss auf die Bindungsenergie von Wasser ermittelt. Dazu werden TDS-Spektren von bei 110 K adsorbiertem Wasser auf der reinen Au(111)-Oberfläche mit denen auf der mit Cs bedeckten Au(111)-Oberfläche verglichen (Abb. 4.3.7a).

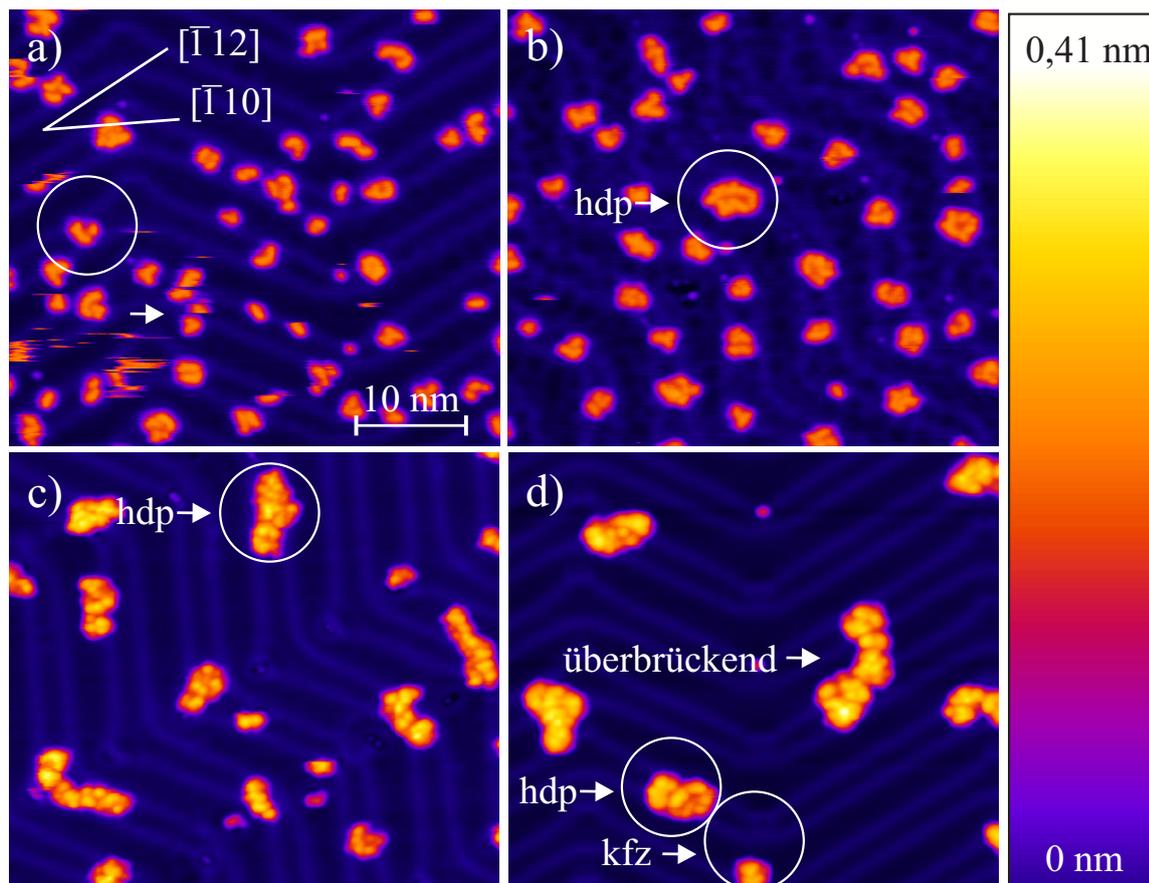
Bei allen untersuchten Bedeckungen von Cs auf der Au(111)-Oberfläche konnten keine Hydroxyl-Ionen in den TDS-Spektren nachgewiesen werden. Demnach erfolgt keine Reaktion von Wasser mit den Cs-Ionen, sondern, ähnlich wie auf der mit Li bedeckten Au(111)-Oberfläche, eine molekulare Adsorption.



**Abbildung 4.3.7** TDS-Spektren von bei 110 K adsorbiertem Wasser auf der mit Cs bedeckten Au(111)-Oberfläche bei unterschiedlichen Wasserbedeckungen. (a) 0,04 BL (weiße Quadrate mit blauem Rand) und 0,06 BL (blaue Quadrate) im Vergleich zu 0,02 BL Wasser auf der reinen Au(111)-Oberfläche (weiße Quadrate mit schwarzem Rand), (b) 0,10 BL (schwarze Quadrate) mit drei Fits (durchgezogene türkis, blaue und pinke Linie); schwarze Linie ist die Summe der vier Fits. Vertikale gestrichelte Linien kennzeichnen durch Peak-Anpassung ermittelte Peakmaxima. Bedeckung: Cs 0,4 % ML ( $T_{\text{ads(Cs)}} = (220 \pm 5) \text{ K}$ ).

Die TDS-Spektren von Wasser bei einer Bedeckung von 0,04 BL verfügt über zwei Maxima (A. 4.3.7a; oben). Dabei ist das erste Maximum bei 158 K und das zweite Maximum bei etwa 171 K. Das TDS-Spektrum von der höheren 0,10 BL Wasserbedeckung verfügt ebenfalls über zwei Maxima, bei 160 K und bei 174 K. Im Vergleich dazu, wird im TDS-Spektrum von 0,02 BL Wasser auf der Au(111)-Oberfläche (Abb. 4.3.7a; unten) nur ein Maximum bei 154 K detektiert. Daraus lässt sich schließen, dass der Peak bei 158 K, beziehungsweise bei 160 K, zu Wasser gehört, welches nicht von Cs beeinflusst wird, jedoch das Maximum bei der höheren Temperatur zu Wasser gehört, welches von Cs-Ionen beeinflusst wird. Um dieses nachzuprüfen wird das TDS-Spektrum von 0,10 BL Wasser auf der mit Cs bedeckten Au(111)-Oberfläche angenähert (Abb. 4.3.7b). Die Summe dieser beiden Fits, mit Maxima bei 156 K (blaue Linie) und bei 174 K (türkise Linie), stimmt mit den experimentellen Daten überein (schwarze Linie). Dabei weist der Fit mit dem Maximum bei 156 K, ähnlich zu Wasser auf der reinen Au(111)-Oberfläche, einen asymmetrischen Verlauf auf und kann durch eine Desorption nullter Ordnung beschrieben werden (vgl. Abb. 4.1.5a). Im Gegensatz dazu zeigt der Fit mit dem Maximum bei 174 K einen symmetrischen Verlauf, wie es für eine Desorption erster Ordnung charakteristisch ist. Dabei adsorbiert Wasser

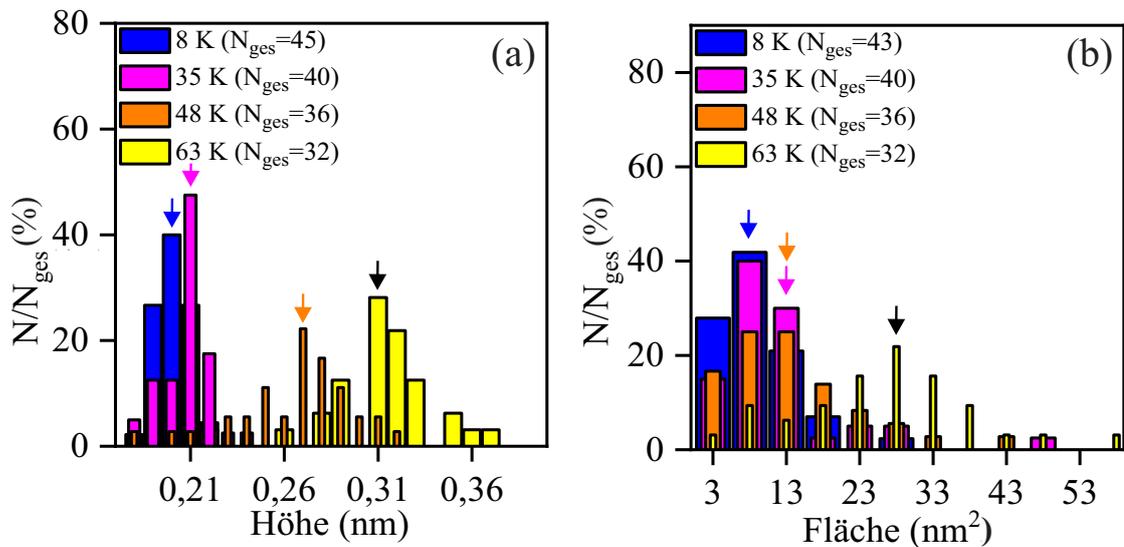
auf der mit Cs bedeckten Au(111)-Oberfläche molekular. Darüber hinaus, deutet eine Verschiebung des Desorptionsmaximums zu höheren Temperaturen, im Vergleich zu reinem Wasser, auf eine stärkere Bindung des Wasser hin. Daraus ergibt unter Anwendung der Redhead-Formel 2.2.7 bei einer Differenz von 20 K zwischen 154 K und 174 K für 0,10 BL Wasser auf der mit Li bedeckten Au(111)-Oberfläche für die Desorptionsenergie ein Unterschied von  $(5,8 \pm 0,3)$  kJ/mol oder 0,060 eV [93].



**Abbildung 4.3.8** Einfluss von Cs auf die Struktur von Wasser. TT-RTM-Aufnahmen bei 7 K von auf unterschiedliche Temperaturen geheizten Wasserclustern: (a)  $(8 \pm 2)$  K (b)  $(35 \pm 1)$  K (c)  $(48 \pm 1)$  K (d)  $(63 \pm 1)$  K. Bedeckung: Cs 1,3 % ML ( $T_{\text{ads}(\text{Cs})} = (215 \pm 5)$  K), Wasser 0,18 BL ( $T_{\text{ads}(\text{D}_2\text{O})} = (8 \pm 2)$  K); Verhältnis Cs:D<sub>2</sub>O von 1:9. Tunnelparameter: (a) 4,1 pA, 108 mV (b) 5,1 pA, 130 mV (c) 9 pA, 114 mV (d) 11 pA, 102 mV.

Nachdem der Einfluss von Cs auf die Bindung von Wasser untersucht worden ist, wird sein Einfluss auf das Wasser mikroskopisch in einem Temperaturbereich zwischen 8 K und 63 K untersucht (Abb. 4.3.8). Dabei beträgt die Bedeckung von Cs 1,3 % ML und von Wasser 0,18 BL, welches ein Verhältnis von Cs:D<sub>2</sub>O von 1:9 ergibt. Dazu werden zunächst Aufnahmen der gleichen Größe und Höhe verglichen. Dabei ist ersichtlich,

dass die Struktur von Wasser, welches von Cs beeinflusst wird, sich zwischen 8 K und 63 K stark verändert. Dabei bilden sich bei den niedrigeren Temperaturen zwischen 8 K bis 35 K kleine Wassercluster (Abb. 4.3.8a,b), welche zwischen 48 K und 63 K zu größeren Agglomeraten nukleieren (Abb. 4.3.8c,d). Die Wassercluster bei 8 K zeigen sich im RTM-Bild als unregelmäßige Erhebungen und sind teilweise entlang der Fischgräten-Rekonstruktion angeordnet (Abb. 4.3.8a; markiert in Kreisen). Ihre Struktur lässt sich nur schwer störungsfrei abbilden, da die Wassermoleküle stark mit der Spitze interagieren (Abb. 4.3.8a; markiert durch Pfeile). Obwohl die Wassercluster bei 35 K ebenfalls als Erhebungen abgebildet werden, unterscheiden sie sich in drei Punkten von den Wasserclustern bei 8 K. Zum ersten, adsorbieren sie bevorzugt in der hdp-Domäne. Zum zweiten, sind sie teilweise größer (Abb. 4.3.8b; markiert in Kreisen). Zum dritten, lässt sich diese störungsfrei abbilden. Im Gegensatz zu den Wasserclustern bei 8 K und bei 35 K, welche eine kompakte Struktur aufweisen, ist diese von einigen Wasserclustern bei 48 K größer und länglich (Abb. 4.3.8c; markiert durch Pfeile). Der Trend setzt sich bei 63 K fort, indem die Wassercluster größer werden und länglich sowohl in der hdp- und kfz-Domäne vorliegen, als auch sich überbrückend zwischen den Domänen ausdehnen (Abb. 4.3.8d; Position markiert durch Pfeile).



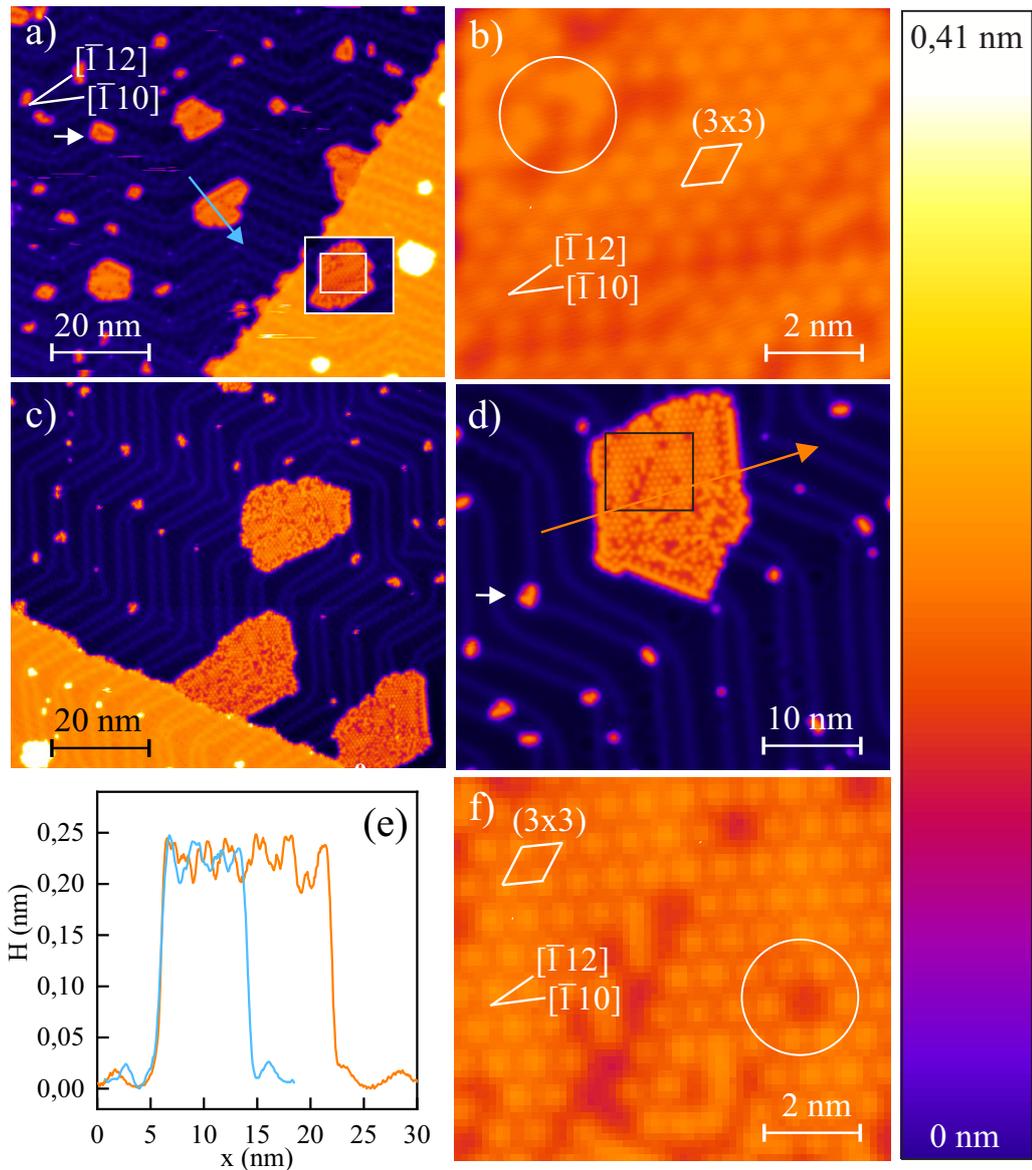
**Abbildung 4.3.9** Geometrische Charakterisierung von Wasserclustern auf der mit Cs bedeckten Au(111)-Oberfläche. (a) Histogramm der scheinbaren Höhe; Pfeile markieren Mittelwerte (b) Histogramm der Fläche; Pfeile markieren Mittelwerte. Wassercluster bei unterschiedlichen Temperaturen: 8 K (blau); 35 K (pink), 48 K (orange); 63 K (gelb). Tunnelspannungen sind zwischen 100 und 150 mV.  $T_{\text{mess}} = (7 \pm 1)$  K.

Um die Änderung der Struktur von Wasserclustern zu charakterisieren erfolgt die Analyse ihrer Höhen- und Flächenverteilung zwischen 8 K und 63 K (Abb. 4.3.9). Aus dem

Histogramm der scheinbaren Höhe wird ersichtlich, dass die Wassercluster zwischen 8 K und 63 K in ihrer Höhe wachsen (Abb. 4.3.9a). Für Wassercluster bei 8 K zeigt das Histogramm der scheinbaren Höhe eine Verteilung zwischen 0,18 nm und 0,22 nm, wobei sich ihr Mittelwert bei  $(0,20 \pm 0,01)$  nm befindet (Abb. 4.3.9a; blauer Pfeil). Ähnlich wie bei 8 K, verteilen sich die Höhen der Wassercluster bei 35 K zwischen 0,18 nm und 0,24 nm und haben einen Mittelwert bei  $(0,21 \pm 0,01)$  nm (Abb. 4.3.9a; pinker Pfeil). Im Gegensatz zu den schmalen Höhenverteilungen von Wasserclustern bei 8 K und 35 K, zeigt sich bei 48 K eine breite Höhenverteilung zwischen 0,18 nm und 0,32 nm. Der Mittelwert der Höhe dieser Wassercluster liegt mit  $(0,27 \pm 0,03)$  nm (Abb. 4.3.9a; oranger Pfeil) um etwa 0,06 nm höher als bei der niedrigeren Temperatur von 35 K. Es erfolgt ein weiteres Wachstum in der Höhe von den Wasserclustern bei 63 K, wobei sich die Höhen zwischen 0,22 nm und 0,37 nm erstrecken und der Mittelwert der Höhe mit  $(0,31 \pm 0,03)$  nm (Abb. 4.3.9a; schwarzer Pfeil) um 0,04 nm höher liegt als zuvor. Daraus wird ersichtlich, dass sich die Höhe der Wassercluster zwischen 8 K und 35 K nur geringfügig ändert, jedoch sowohl zwischen 35 K und 48 K, als auch zwischen 48 K und 63 K signifikant.

Im Einklang mit dem Wachstum in die Höhe, wachsen die Wassercluster auch in ihrer Fläche (Abb. 4.3.9b). Bei 8 K liegt die Fläche der Wassercluster zwischen  $3 \text{ nm}^2$  und  $26 \text{ nm}^2$  und hat ihren Mittelwert bei  $9 \text{ nm}^2$  (Abb. 4.3.9b; blauer Pfeil). Bei den höheren Temperaturen von 35 K verteilt sich die Fläche über einen größeren Bereich von  $3 \text{ nm}^2$  bis  $46 \text{ nm}^2$  und hat ihren Mittelwert bei  $12 \text{ nm}^2$  (Abb. 4.3.9b; pinker Pfeil). Eine ähnliche Flächenverteilung weisen die Wassercluster bei 48 K auf, von  $3 \text{ nm}^2$  bis  $42 \text{ nm}^2$ , sodass ihr Mittelwert ähnlich wie zuvor bei  $13 \text{ nm}^2$  liegt (Abb. 4.3.9b; oranger Pfeil). Im Gegensatz dazu weist die Flächenverteilung von Wasserclustern bei 63 K eine breitere Verteilung zwischen  $4 \text{ nm}^2$  und  $57 \text{ nm}^2$  auf, sodass sich ihr Mittelwert um  $14 \text{ nm}^2$  auf  $27 \text{ nm}^2$  erhöht (Abb. 4.3.9b; schwarzer Pfeil). Dieses bedeutet, dass die Mehrzahl der Wassercluster eine größere Fläche aufweisen als zuvor. Zusammenfassend wachsen die Wassercluster zwischen 8 K und 35 K nur geringfügig in ihrer Höhe und Breite. Ihr Wachstum wird durch eine deutliche Erhöhung ihrer Höhe bei 48 K initiiert (vgl. Farbänderung der Wassercluster von orange nach gelb in 4.3.8b,c). Ihr Wachstum erfolgt weiterhin bei 63 K mit einer abermaligen Erhöhung ihrer Höhe und einem deutlichem Wachstum in ihrer Fläche (vgl. deutliche Gelbfärbung der Wassercluster und Ausbildung größerer Strukturen 4.3.8c,d).

Im Vergleich zu der amorphen Struktur von Wasserclustern zwischen 8 K und 63 K, bilden sich bei 80 K ausgedehnte kristalline Wasserinseln (Abb. 4.3.10a; erhöhter Kontrast im Rechteck). Dieses wird aus der gleichmäßigen Färbung der Wasserinseln ersichtlich und aus der kristallinen  $(3 \times 3)$ -Struktur auf ihrer Oberfläche (Abb. 4.3.10a,b). Nur wenige kleine Wassercluster sind in den Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion, bzw. in der näheren Umgebung solcher, verblieben und haben sich nicht zu den großen Wasserinseln angeschlossen (Abb. 4.3.10a; Position markiert durch Pfeile). Das spricht für besonders stabile Adsorptionsplätze.

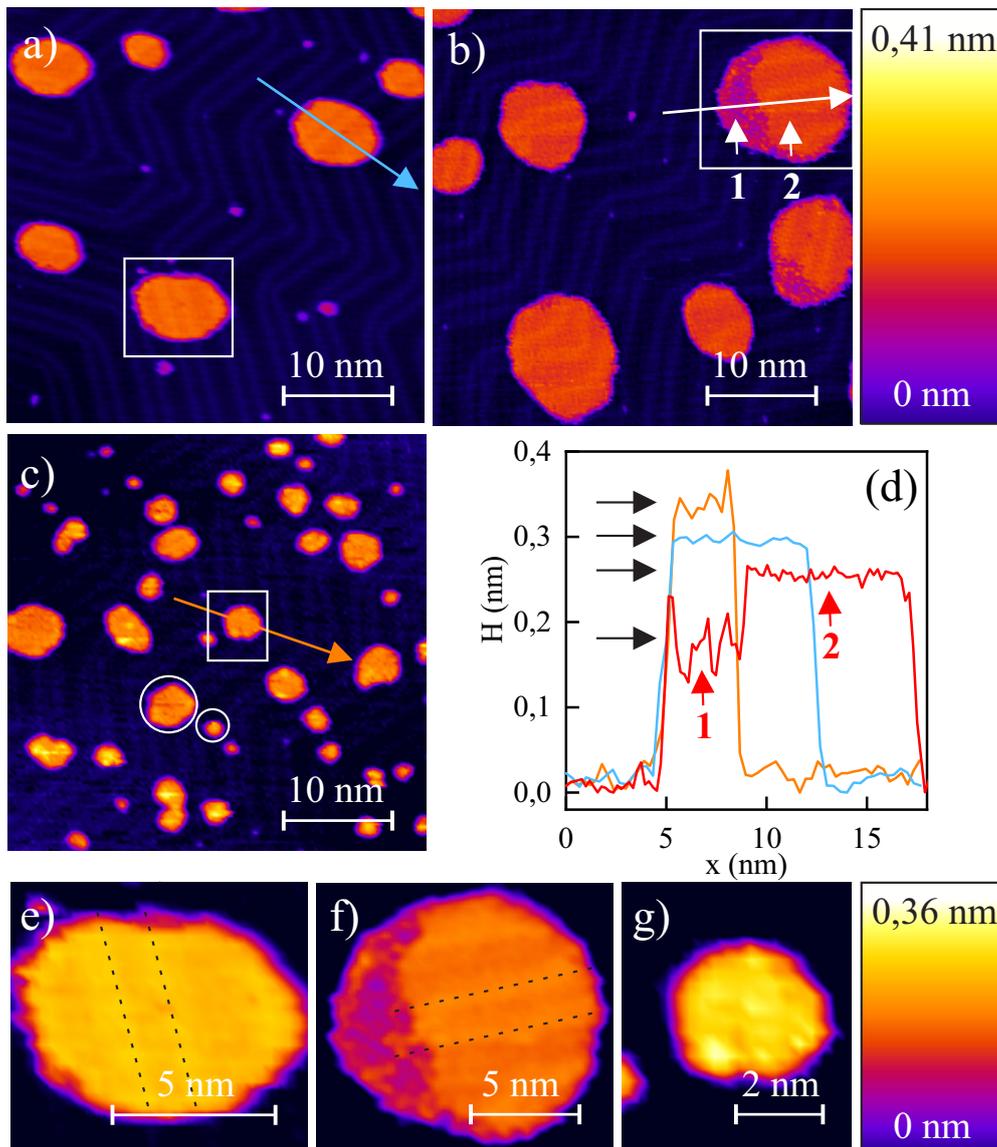


**Abbildung 4.3.10** Kristalline Wasserinseln auf der mit Cs bedeckten Au(111)–Oberfläche. (a) Übersichtsbild bei  $(80 \pm 1)$  K; erhöhter Kontrast in Rechteck (b) vergrößerter Bereich aus (a), (c) Übersichtsbild bei  $(125 \pm 1)$  K (d) Detailbild bei  $(125 \pm 1)$  K; Pfeil markiert Wassercluster in den Ellbogen der Fischgräten–Rekonstruktion; Kreise kennzeichnen Defekte in der kristallinen Struktur (e) Höhenprofile der Wasserinseln bei 80 K (hellblau) und 125 K (orange) eingezeichnet in (a,d), (f) vergrößerter Bereich aus (d). Bedeckung: Cs 1,3 % ML ( $T_{\text{ads}}(\text{Cs}) = (220 \pm 5)$  K), Wasser 0,20 BL ( $T_{\text{ads}}(\text{D}_2\text{O}) = (8 \pm 2)$  K); Verhältnis Cs:D<sub>2</sub>O von 1:10. Tunnelparameter: alle 0,1 V und (a,b) 13 pA (c) 11pA (d,e) 8,9 pA.

Bei 125 K setzt sich der Trend fort, sodass die Wasserinseln größer werden als bei 80 K (Abb. 4.3.10c). Bei näherer Betrachtung weisen die Wasserinseln die gleiche kristalline Struktur von  $(3 \times 3)$  wie bei Wasserinseln bei 80 K und kleinere Wassercluster überwiegend in den Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion verbleiben (Abb. 4.3.10d; Position markiert durch Pfeile). Das bedeutet, dass die Wasserinseln sich als Ganzes über die Au(111)-Oberfläche bewegen, um zu größeren Wasserinseln zu verschmelzen. Dieses ist ähnlich zu den reinen Wasserinseln möglich (vgl. 4.1.3). Zur Charakterisierung der Wasserinseln bei 80 K und 125 K werden ihre Höhenprofile verglichen (Abb. 4.3.10e; Höhenprofile entlang der angezeigten Linien in Abb. 4.3.10a,d). Aus beiden Höhenprofilen ist ersichtlich, dass die Oberfläche der Wasserinseln unregelmäßig ist. Der Grund für diese Unregelmäßigkeit liegt in Defekten der kristallinen Lage (vgl. dunkle Stellen in Abb. 4.3.10b,f; beispielhaft markiert im Kreis).

Nach der Untersuchung des Einflusses von Cs auf die Struktur von Wasser, werden Wasserinseln auf der unbedeckten Au(111)-Oberfläche mit denen auf der von Li und Cs bedeckten verglichen. Dazu werden Wasserinseln auf der reinen Au(111)-Oberfläche bei 127 K, auf der mit Cs bedeckten bei 129 K und auf der mit Li bei 122 K untersucht. Wasserinseln auf der mit Cs bedeckten Au(111)-Oberfläche unterscheiden sich von Wasserinseln auf der unbedeckten und mit Li bedeckten Au(111)-Oberfläche (Abb. 4.3.11a,b,c).

Die Wasserinseln auf der unbedeckten Au(111)-Oberfläche bei 127 K sind gleich hoch und verfügen über eine kompakte Form (Abb. 4.3.11a), jedoch sind die Wasserinseln auf der mit Cs bedeckten Au(111)-Oberfläche bei einer ähnlichen Temperatur von 129 K nicht alle kompakt, sondern innerhalb mancher Wasserinseln aus unterschiedlichen Bereichen aufgebaut (Abb. 4.3.11b; Bereich 1 und 2 mit Pfeil markiert). Im Gegensatz dazu sind die Wasserinseln auf der mit Li bedeckten Au(111)-Oberfläche bei 122 K unterschiedlicher Höhe und Form (Abb. 4.3.11c; markiert in Kreisen). Der Vergleich von scheinbarer Höhe der Wasserinseln zeigt deutliche Unterschiede (Abb. 4.3.11d). Bei einer ähnlichen Wasserbedeckung von 0,26 BL, 0,30 BL und 0,27 BL sind die Wasserinseln auf der unbedeckten Au(111)-Oberfläche 0,29 nm hoch, auf der mit Cs 0,25 nm hoch und auf der mit Li bedeckten 0,33 nm hoch. Zu beachten ist jedoch, dass die verwendeten Tunnelspannungen zum Abbilden der Wasserinseln mit 280 mV, 1680 mV und 1790 mV, unterschiedlich sind und die scheinbare Höhe von dieser abhängt. Wobei die scheinbare Höhe von Wasserinseln bei niedrigen Tunnelspannungen am niedrigsten ist, steigt diese mit steigender Tunnelspannung linear um  $0,058 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$  bis 2,4 V für amorphe, aber nur um  $0,04 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$  bis etwa 2 V für kristalline Wasserinseln auf Cu(111) [34]. Amorphe Wasserinseln auf der mit Li bedeckten Au(111)-Oberfläche mit einer scheinbaren Höhe von 0,33 nm bei etwa 1,8 V wären demnach bei 0,3 V etwa 0,24 nm hoch. Entsprechend wären 0,25 nm hohe kristalline Wasserinseln bei etwa 1,7 V auf der mit Cs bedeckten Au(111)-Oberfläche, bei 0,3 V etwa 0,19 nm hoch.



**Abbildung 4.3.11** Einfluss von Cs und Li auf die Struktur von Wasser. VT-RTM-Aufnahmen bei unterschiedlichen Au(111)-Oberflächen: (a) unbedeckt (entnommen aus Abb.) (b) mit Cs bedeckt (c) mit Li bedeckt (entnommen aus Abb.). (d) Höhenprofile von Wasserinseln auf den jeweiligen Au(111)-Oberflächen; angezeigt in (a-c); unbedeckt (hellblau), mit Li bedeckt (orange), mit Cs bedeckt (rot); Pfeile markieren Höhe der Wasserinsel. Vergrößerte Bereiche eingezeichnet (e) in (a), (f) in (b), (g) in (c). Wasserbedeckung: (a) 0,26 BL, (b) 0,30 BL, (c) 0,27 BL.  $T_{\text{ads}(\text{Ion})} = (215 \pm 5) \text{ K}$ ,  $T_{\text{ads}(\text{D}_2\text{O})} = (115 \pm 5) \text{ K}$ ; Verhältnis Cs:D<sub>2</sub>O von 1:180, Li:D<sub>2</sub>O von 1:130. Tunnelparameter: (a,e) 30 pA, 280 mV (b,f) 80 pA, 1680 mV (c,g) 70 pA, 1790 mV. Messtemperatur: (a,e)  $T_{\text{mess}} = (127 \pm 1) \text{ K}$  (b,f)  $T_{\text{mess}} = (129 \pm 1) \text{ K}$  (c,g)  $T_{\text{mess}} = (122 \pm 1) \text{ K}$ .

Somit sind die Wasserinseln auf der mit Cs bedeckten Oberfläche am niedrigsten. Wenn ihre scheinbare Höhe mit der scheinbaren Höhe von kristallinen Wasserinseln auf Cu(111) verglichen wird, wobei 0,16 nm 1 BL und 0,24 nm 2 BL entsprechen [34], beträgt diese 1,6 BL Wasser. Bei Betrachtung der Struktur von Wasserinseln auf der mit Cs bedeckten Au(111)-Oberfläche sind zwei unterschiedlichen Bereiche zu sehen, ein niedrigerer und höherer Bereich (Abb. 4.3.11b,d; markiert als 1 und 2). Zur näheren Untersuchung ihrer Struktur, wird ihre Oberfläche mit den anderen beiden verglichen (Abb. 4.3.11e,f,g). Im Vergleich zu den reinen Wasserinseln mit einer ebenmäßigen Struktur und denen von Li beeinflussten unstrukturierten Wasserinseln, bestehen Wasserinseln auf der mit Cs bedeckten Oberfläche aus einem ebenmäßigen und einem unstrukturierten Bereich (Abb. 4.3.11f; markiert als 1 und 2). Dabei erscheint auf dem ebenmäßigen Bereich im Einklang mit den reinen Wasserinseln die Fischgräten-Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche (Abb. 4.3.11e,f; markiert durch gestrichelte Linien). Dieses spricht dafür, dass diese Wasserinseln ähnlich zu den reinen Wasserinseln über einen lagenweisen Aufbau verfügen und zumindest in der oberen Lage kristallin sind. Aus Experimenten von Wasserinseln bei 125 K auf der mit Cs bedeckten Oberfläche, welche bei einer tiefen Temperatur von 7 K aufgenommen wurden, ist bekannt, dass die obere Lage eine hexagonale (3×3)-Struktur mit Defekten aufweist (Abb. 4.3.10c,d,f). Diese kristalline Struktur ist aus Cs-Ionen aufgebaut, da Wassermoleküle auf kristallinen Wasserinseln bei Messtemperaturen zwischen 7 K und 150 K nicht atomar aufgelöst werden können. Zudem lassen sich reine Wasserinseln nur bei niedrigen Tunnelspannungen von wenigen hundert Millivolt störungsfrei abbilden, hier jedoch bei etwa 1,7 V. Entsprechend besteht die untere Lage dieser Wasserinseln aus amorphem Wasser, da nur diese durch die Spitze während des Scannen bei 1,7 V beeinflusst wird (Abb. 4.3.11b). Eine solche Anordnung wurde in einer früheren Studie für das Chloridion beobachtet, wobei dieses auf der Oberfläche von Wasserclustern sitzt [94]. Folglich interagieren Cs-Ionen mit den Wassermolekülen aus der darunterliegenden Lage und stabilisieren diese, sodass das Cs nur durch eine Solvathülle solvatisiert wird.

Das Wachstum der von Cs-Ionen beeinflussten Wasserinseln unterscheidet sich in vier Punkten von denen von Li beeinflussten. Erstens ermöglichen die Cs-Ionen im Vergleich zu Li-Ionen ein besonders ausgedehntes Wachstum in der Fläche von Wasserinseln, welches aus der Größe dieser ersichtlich wird. Zweitens ist das Wachstum in der Höhe bei von Cs beeinflussten Wasserinseln nicht bevorzugt. Drittens weisen die von Cs-Ionen beeinflussten Wasserinseln zum Teil eine kristalline, jedoch jene mit Li eine amorphe Struktur auf. Viertens bestehen die von Cs-Ionen beeinflussten Wasserinseln aus zwei unterschiedlichen und die vom Li-Ion nicht aus erkennbaren Lagen.

Nach Ermittlung des starken Einfluss vom Li-Ion auf mehrere ungeordnete, jedoch auf nur eine beim Cs-Ion, wird der Frage nach ihrer Definition als kosmotropes und chaotropes Ion behandelt. Nach ihrer Definition erhöhen kosmotrope Ionen die Anzahl von Wasserstoffbrücken außerhalb der ersten Solvathülle und reduzieren chaotrope Ionen die Anzahl von Wasserstoffbrücken außerhalb der ersten Solvathülle im Vergleich zu reinem Wasser [26]. Auf Grund der Solvatation vom Li-Ion durch mehrere ungeordneten Lagen Wassermoleküle erhöht sich auch die Anzahl von Wasserstoffbrücken außerhalb der ersten Solvathülle, sodass das Li-Ion als ein kosmotropes Ion klassifiziert werden kann. Im Gegensatz dazu wird die Bildung von Wasserstoffbrücken außerhalb der ersten Solvathülle in der amorphen Lage durch die darüber liegenden Cs-Ionen verhindert, sodass sich ihre Anzahl im Vergleich zu den reinen Wasserinseln reduziert und das Cs-Ion als ein chaotropes Ion klassifiziert werden kann. Obwohl das bisher nur für das chaotrope Kaliumion auf Pt(111) nachgewiesen wurde [15], brechen beide die Bilagenstruktur von Wasser auf.

### 4.3.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend wurde die stärkere Bindung von Wasser, welches von Li- oder Cs-Ionen beeinflusst wird, mittels TDS, mit ihrer veränderten Struktur auf der Au(111)-Oberfläche mittels RTM in Verbindung gebracht. Das TDS-Spektrum von Wasser auf der mit Li-Ionen bedeckten Au(111)-Oberfläche zeigt zusätzlich zu den asymmetrischen Desorptionspeaks bei 157 K und 159 K von unbeeinflussten Wassermolekülen, zwei symmetrische Desorptionspeaks bei 165 K und 182 K von molekular gebundenen Wassermolekülen, welche durch die Li-Ionen beeinflusst werden. Dagegen zeigt das TDS-Spektrum von Wasser auf der mit Cs-Ionen Au(111)-Oberfläche nur zwei Desorptionspeaks, einen asymmetrischen bei 156 K von unbeeinflussten Wassermolekülen und einen symmetrischen bei 174 K von molekular gebundenen Wassermolekülen, welche durch die Cs-Ionen beeinflusst werden. Die TDS-Spektren der beiden Ionen zeigen zwei deutliche Unterschiede. Als erstes sind die vom Li-Ion beeinflussten Wassermoleküle stärker als die vom Cs-Ion gebunden. Als zweites werden beim Li-Ion zusätzlich zur ersten auch die zweite, jedoch beim Cs-Ion nur die erste Solvathülle beeinflusst.

Abgesehen davon, dass sich der Einfluss von Li-Ionen oder Cs-Ionen auf das Wasser in den TDS-Spektren auf die ersten beiden oder nur auf die erste Solvathülle begrenzt zeigt, ist ihr Einfluss auf die Struktur von Wasser erheblich. Im Vergleich zu reinen Wasserinseln, wachsen diese unter Einfluss von Li-Ionen bei einem Li:D<sub>2</sub>O Verhältnis von 1:130 bei 122 K deutlich weniger in ihrer Fläche und weisen eine breite Höhenverteilung auf, welche zu höheren Werten verschoben ist. Im Gegensatz dazu wachsen die Wasserinseln unter Einfluss von Cs-Ionen bei einer ähnlichen Temperatur von 127 K und einem ähnlichen Cs:D<sub>2</sub>O Verhältnis von 1:180 deutlich in ihrer Fläche und geringer in ihrer Höhe. Somit bilden sich unter Einfluss von Li-Ionen kleinere amorphe Wasserinseln unterschiedlicher Höhe, ohne dass eine Bilagenstruktur aus dem

Histogramm der Höhe erkennbar ist. Bei Cs bilden sich hingegen ausgedehnte Wasserinseln aus unterschiedlichen Lagen, wobei die untere Lage aus amorphen Wasser und die obere Lage aus den hexagonal angeordneten Cs-Ionen besteht, welche durch die Wassermoleküle solvatisiert werden. Somit beeinflusst das Li-Ionen mehrere ungeordnete, jedoch das Cs-Ion nur die darunterliegende Lage aus Wassermolekülen. Dieses verdeutlicht die deutlich ausgeprägte Solvataion von Li-Ionen und die beschränkte Solvataion von Cs-Ionen auf der Au(111)-Oberfläche. Dadurch wird die Anzahl von Wasserstoffbrücken durch das Li-Ion erhöht, jedoch durch das Cs-Ion, im Vergleich zu reinen Wasserinseln, reduziert. Ein Aufbrechen der Bilagenstruktur von Wasser wird demnach durch beide Ionen hervorgerufen.

Die hier gewonnen Erkenntnisse über die grundlegend unterschiedliche Solvataion der beiden Ionen auf Wasser sind ein Meilenstein im Verständnis der Solvataion von Alkalimetall-Ionen auf hydrophoben Oberflächen. Um den Ursprung für das unterschiedliche Wachstum der Wasserinseln zu ermitteln, wird die Solvataion der beiden Ionen auf molekularer Ebene in Kap. 4.4 untersucht.

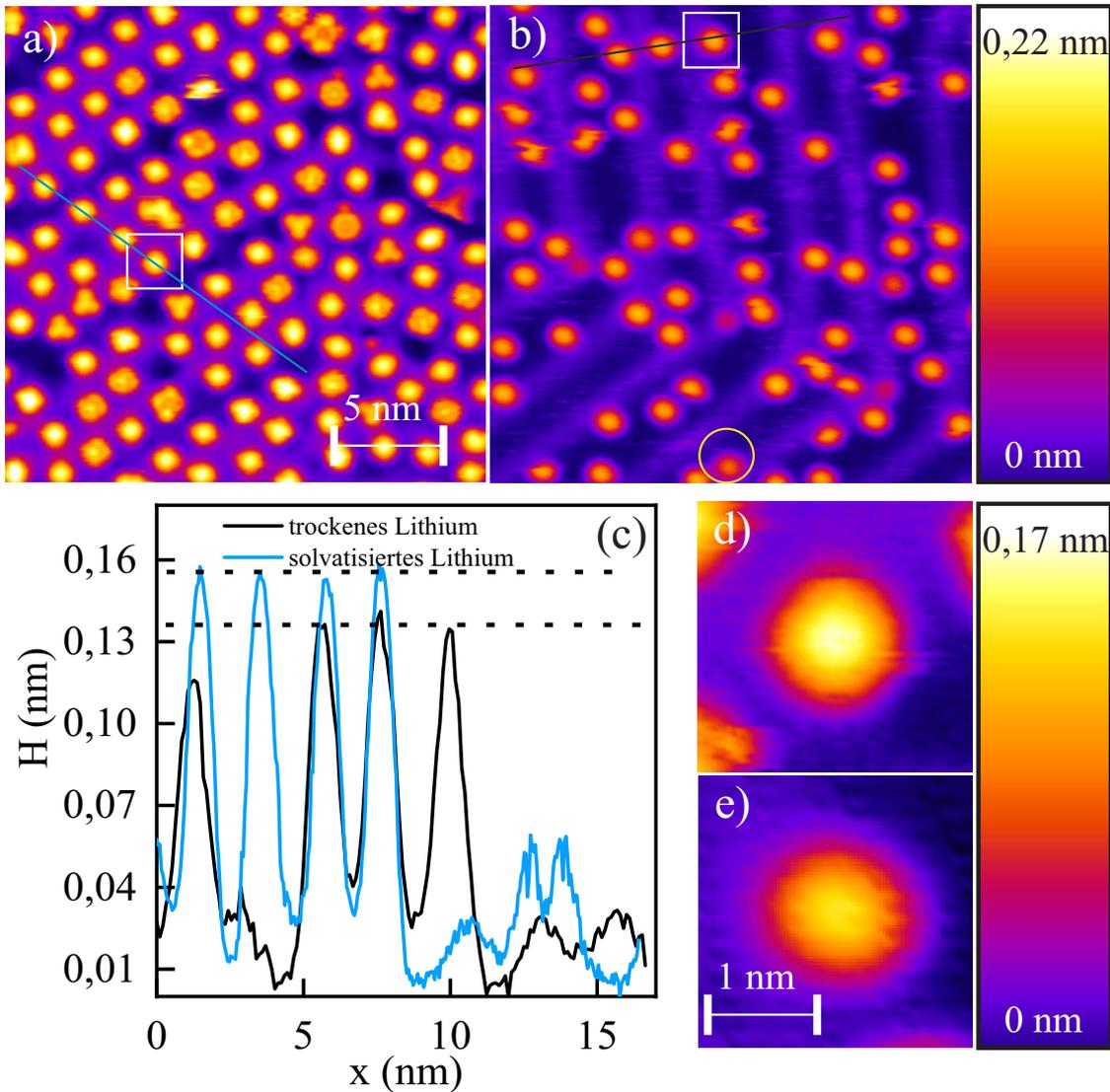
## 4.4 Solvataion von adsorbierten Lithium- und Cäsium-Ionen

Nachdem die Adsorption vom Li- und Cs-Ion, als auch ihre unterschiedliche Solvataion durch zwei Lagen Wassermoleküle für das Li-Ion und eine Lage für das Cs-Ion ermittelt wurde, erfolgt die Untersuchung ihrer Solvataion mit bis zu sechs Wassermolekülen. Je nach Ion entstehen unterschiedliche Solvatomere bei gleicher Anzahl an Wassermolekülen.

Um ein besseres Verständnis über die Solvataion von Li mit einem Wassermolekül zu bekommen, wird das monosolvatisierte Li mit dem trockenen Li verglichen (Abb. 4.4.1). Sowohl das kleinste Solvatomer von Li, als auch das trockene Li, werden im RTM als eine runde Erhebungen dargestellt (Abb. 4.4.1a,b; markiert im Quadrat; Vergrößerung in Abb. 4.4.1d,e). Dabei unterscheidet sich das monosolvatisierte Ion von dem trockenen Ion in seiner scheinbaren Höhe (Abb. 4.4.1c). Diese beträgt für das monosolvatisierte Li-Ion 0,16 nm, welche um 0,03 nm höher ist als diese von dem trockenen Li-Ion bei 0,13 nm (vgl. 4.2.3). Nach erfolgter Solvataion liegen keine kleineren Li-Ionen mit einer scheinbaren Höhe von  $(0,1 \pm 0,01)$  nm mehr vor (Abb. 4.4.1b; markiert im Kreis). Diese Tatsache bestätigt, dass es sich bei den kleineren Spezies um Li-Ionen handelt. Zur geometrischen Charakterisierung werden bei 220 K solvatisierte Li-Ionen vermessen, welche als eine runde Erhebung auf der Oberfläche vorliegen. Dabei fällt auf, dass diese eine scheinbare Höhe von 0,14 nm bis 0,17 nm haben und ihr Mittelwert bei  $(0,16 \pm 0,01)$  nm liegt (Abb. 4.4.2a; Pfeile markieren die Mittelwerte). Damit können sie von den trockenen Li-Ionen bei  $(0,13 \pm 0,01)$  nm abgegrenzt und als monosolvatisierte Li-Ionen definiert werden. Im Einklang mit der Verteilung der scheinbaren Höhe, ist die Verteilung der Breite (FWHM) unterschiedlich (Abb. 4.4.2b; Pfeile markieren die Mittelwerte). Wobei bei dem trockenen Ion eine breite Verteilung der Breite von 0,9 nm bis 1,4 nm vorliegt, ist diese deutlich schmaler für die solvatisierten Li-Ionen von 0,8 nm bis 1,1 nm. Dennoch stimmt der Mittelwert der Breite von trockenen  $(1,05 \pm 0,08)$  nm und der solvatisierten Li-Ionen  $(0,95 \pm 0,05)$  nm innerhalb ihrer Fehlergrenzen überein.

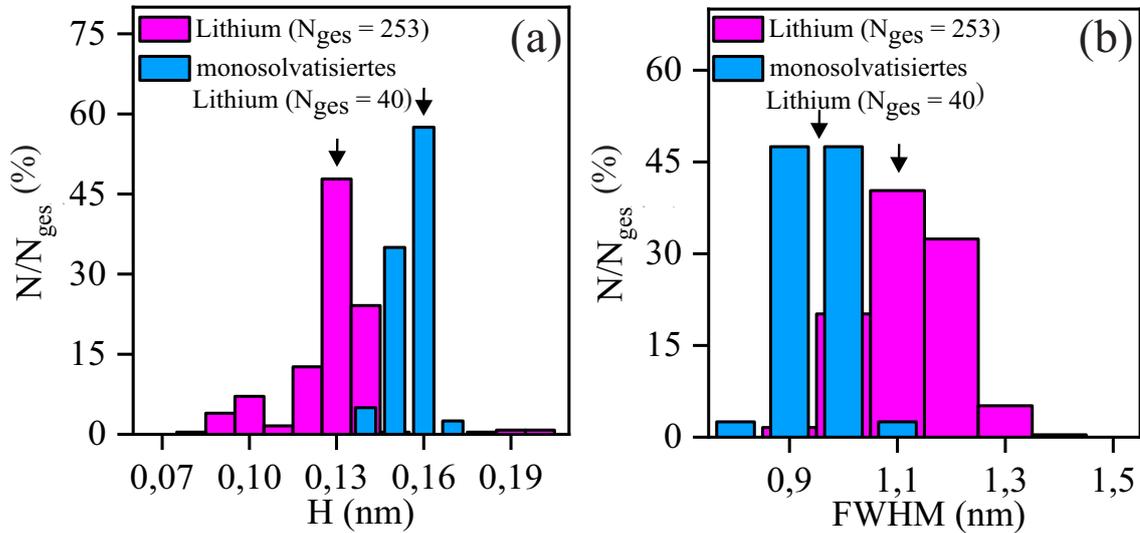
Nach der Charakterisierung des monosolvatisierten Li-Ions, wird das solvatisierte mit dem trockenen Cs-Ion verglichen (Abb. 4.4.3). Das kleinste Solvatomer von Cs wird ebenso wie das trockene Ion als eine Erhebung dargestellt (Abb. 4.4.3a,b; markiert im Quadrat; Vergrößerung in Abb. 4.4.3d,e). Dabei ist das monosolvatisierte Cs-Ion mit  $(0,19 \pm 0,01)$  nm um 0,03 nm höher als das trockene bei  $(0,16 \pm 0,01)$  nm (Abb. 4.4.3c). Auf den beiden Übersichtsbildern ist gut erkennbar, dass nur die Cs-Ionen an den Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion sichtbar sind. Das trifft auch auf die solvatisierten Spezies zu. Aufgrund dieser besonderen Lage der sichtbaren Cs-Ionen lässt sich ihr Desolvatationsprozess zwischen 160 K und 190 K beobachten.

Der Desolvatationsprozess lässt sich mit Hilfe von dem Histogramm der scheinbaren Höhe und Breite (FWHM) beschreiben (Abb. 4.4.4). Bei 160 K besitzen die solvatisierten Ionen eine Höhe zwischen 0,16 nm und 0,27 nm, bei 170 K zwischen 0,16 nm und 0,20 nm und bei 190 K zwischen 0,14 nm und 0,17 nm (Abb. 4.4.4a). Dabei sind



**Abbildung 4.4.1** Anfängliche Solvatation von Li-Ionen. Abgrenzung von monosolvatisierten (a,d) zum trockenen Li-Ion (b,e). Übersichtsbilder von den (a) bei 220 K solvatisierten (b) trockenen Li-Ionen; Kreis kennzeichnen Li-Ionen einer geringeren scheinbaren Höhe (c) Höhenprofile eingezeichnet in (a,b); Detailbilder von dem (d) solvatisierten (e) trockenen Li-Ion; markiert in (a,b). Li-Bedeckung: (a) 2,2 % ML (b) 1 % ML;  $T_{\text{ads(Li)}}$ :  $(220 \pm 5)$  K.  $T_{\text{ads(D}_2\text{O)}}$ :  $(110 \pm 1)$  K. Tunnelparameter: (a) 11 pA, 100 mV (b) 8,9 pA, -1870 mV.  $T_{\text{mess}} = (7 \pm 1)$  K.

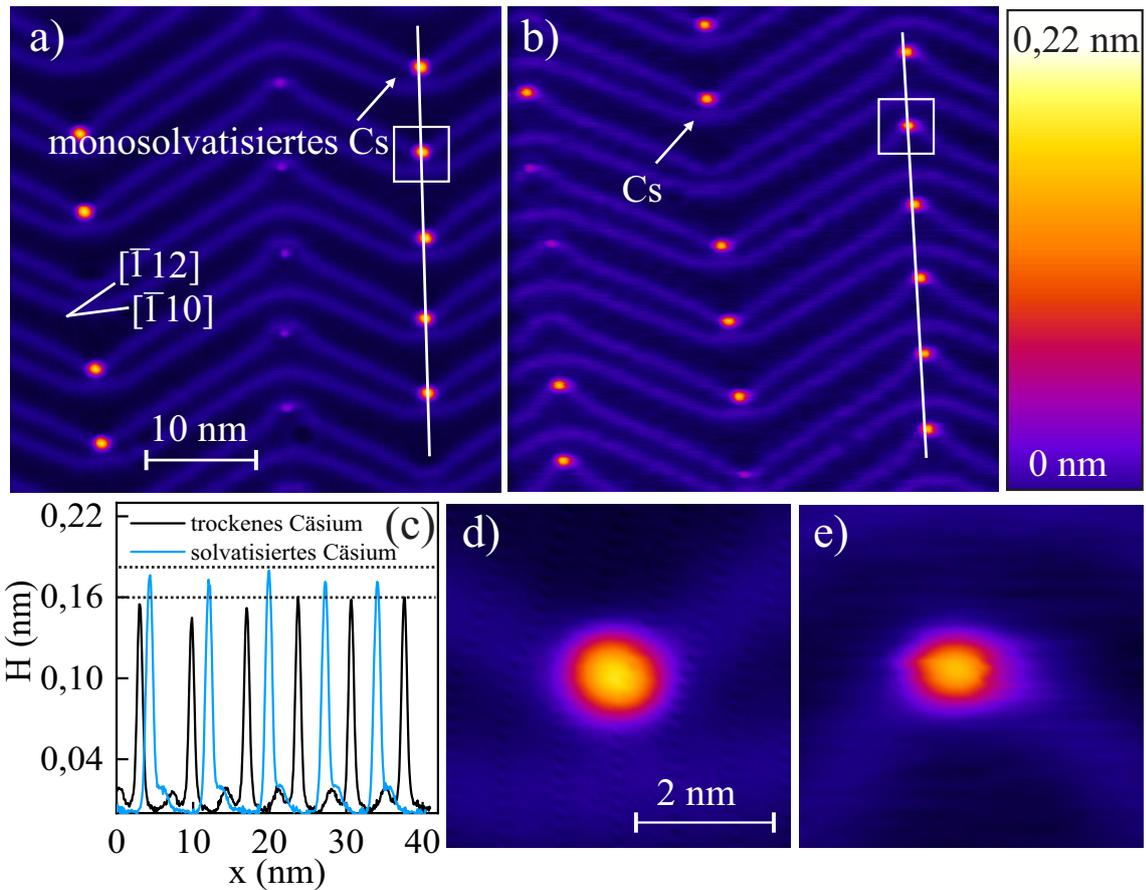
ihre Mittelwerte bei  $(0,21 \pm 0,02)$  nm, bei  $(0,19 \pm 0,01)$  nm und bei  $(0,16 \pm 0,01)$  nm. Diese sind bei 170 K und 190 K auch die Maxima, jedoch bei 160 K genau zwischen den zwei Maxima bei 0,19 nm und 0,24 nm (Abb. 4.4.4a; Pfeile markieren Maxima).



**Abbildung 4.4.2** Geometrische Charakterisierung von solvatisierten Li-Ionen bei 220 K auf Au(111). (a) Histogramm der scheinbaren Höhe; Pfeile markieren Mittelwerte (b) Histogramm der Breite (FWHM); Pfeile markieren Mittelwerte. Tunnelspannungen: 100 mV für solvatisierte und -1870 mV für trockene Li-Ionen. Daten für das trockene Li entnommen aus Abb. 4.2.3.

Die scheinbare Höhe ( $0,16 \pm 0,01$ ) nm ist mit dieser von trockenen Ionen identisch (vgl. Abb. 4.2.3). Somit sind in dem Histogramm der scheinbaren Höhe eine Unterteilung in drei Bereiche sichtbar, wobei bei 190 K trockene Cs-Ionen vorliegen, bei 170 K vorrangig monosolvatisierte und bei 160 K trockene, monosolvatisierte und höher-solvatisierte Cs-Ionen koexistieren. Im Gegensatz zur Verteilung der scheinbaren Höhe, ist die Verteilung der Breite weniger aussagekräftig (Abb. 4.4.4a; Pfeile markieren Maxima). Dabei ist diese am ausgedehntesten für Spezies bei 160 K von 0,8 nm bis 1,7 nm, schmaler für Spezies bei 170 K von 0,7 nm bis 1,2 nm und am schmalsten, bis auf wenige Ausreißer, bei 190 K von 0,8 nm bis 1,0 nm. Ihr Mittelwert der Breite befindet sich bei ( $1,12 \pm 0,22$ ) nm, bei ( $0,95 \pm 0,09$ ) nm und bei ( $0,89 \pm 0,04$ ) nm. Im Vergleich dazu besitzen trockene Ionen eine Breite von ( $0,85 \pm 0,02$ ) nm. Diese Verteilung unterstreicht, dass die solvatisierten Spezies bei 160 K eine vielfältige Struktur haben. Dagegen liegen ab 170 K nur kleinere Solvatomere vor, wobei auf Grund der Halbwertsbreite nicht zwischen monosolvatisierten und trockenen Spezies unterschieden werden kann.

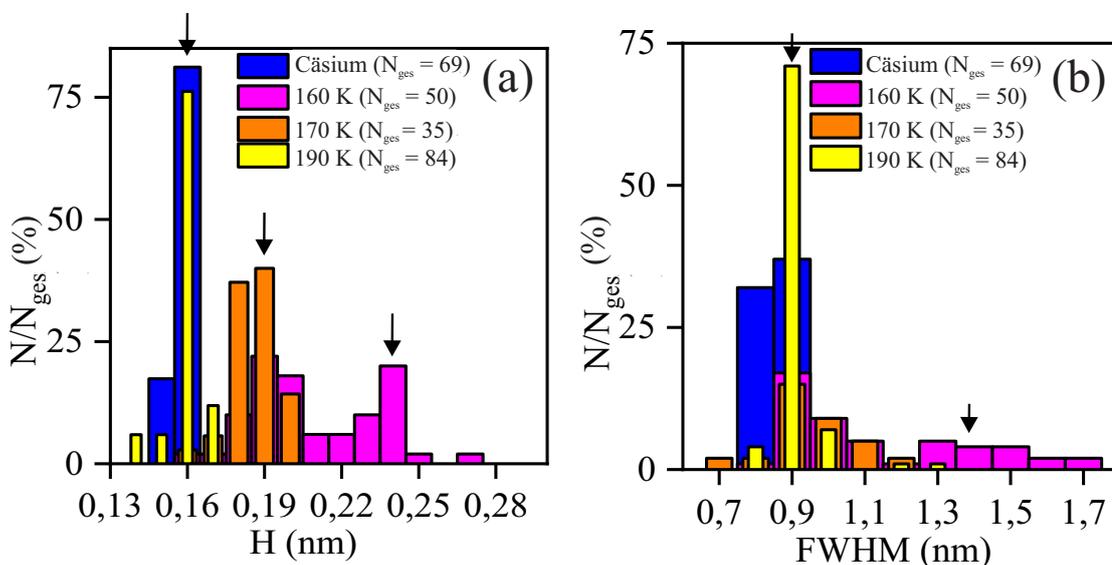
Nachdem die monosolvatisierten Li- und Cs-Ionen von den trockenen abgegrenzt wurden, werden die monosolvatisierten Ionen untereinander verglichen. Die kleinsten Solvatomere werden für beide Ionen als runde Erhebungen dargestellt (Abb. 4.4.5a,b). Dabei unterscheiden sich die beiden monosolvatisierten Ionen in ihrer scheinbaren Höhe.



**Abbildung 4.4.3** Anfängliche Solvatation von Cs-Ionen. Abgrenzung von monosolvatisierten (a,d) zum trockenen Cs-Ion (b,e). Übersichtsbilder von den (a) solvatisierten (b) trockenen Cs-Ionen (c) Höhenprofile eingezeichnet in (a,b); Detailbilder von dem (d) solvatisierten (e) trockenen Cs-Ion; markiert in (a,b). Cs-Bedeckung: (a,b) 1,3 % ML;  $T_{\text{ads}}(\text{Cs})$ :  $(220 \pm 5)$  K.  $T_{\text{ads}}(\text{D}_2\text{O})$ :  $(8 \pm 2)$  K. Tunnelparameter: (a) 14 pA, 130 mV (b) 8,9 pA, 100 mV.  $T_{\text{mess}} = (7 \pm 1)$  K.

Diese beträgt bei 0,1 V für das monosolvatisierte Li-Ion  $(0,16 \pm 0,01)$  nm, welche um 0,3 nm geringer ist als diese von dem monosolvatisierten Cs-Ion bei  $(0,19 \pm 0,01)$  nm (Abb. 4.4.5c). Im Gegensatz zur scheinbaren Höhe, ist die Halbwertsbreite für das monosolvatisierte Li bei  $(0,95 \pm 0,05)$  nm innerhalb ihrer Fehlergrenzen gleich derer von dem monosolvatisierten Cs bei  $(0,95 \pm 0,09)$  nm (Abb. 4.4.5d).

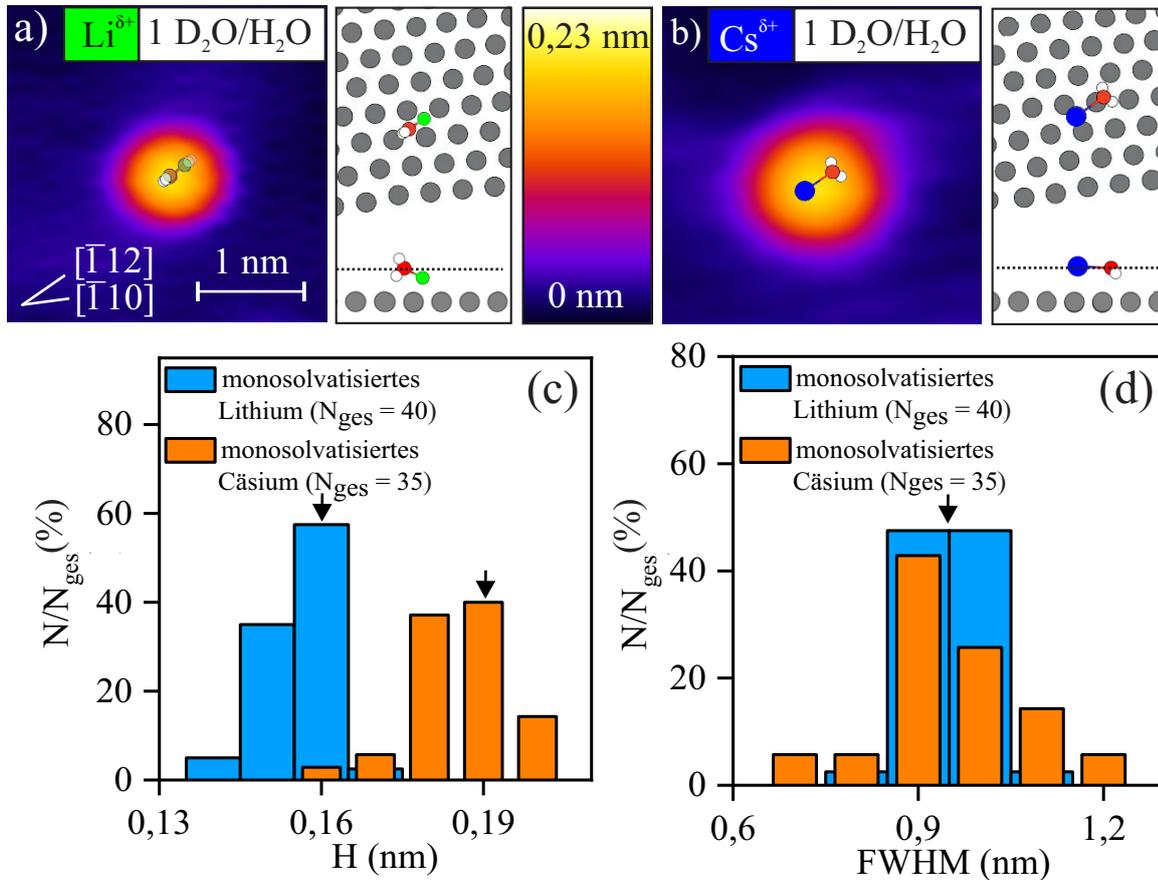
Um die Solvatation der Ionen auf der molekularen Ebene zu verstehen, werden die RTM-Aufnahmen mit den von Dr. Christopher Penschke berechneten Strukturen verglichen (Abb. 4.4.5a,b; rechts). Bei den berechneten Strukturen für die monosolvatisierten Ionen fällt auf, dass diese auf eine elliptische Form hindeuten (Abb. 4.4.5a,b; rechts). Dennoch wurde das monosolvatisierte Natrium auf Cu(110) im RTM als eine



**Abbildung 4.4.4** Desorptionsprozess von solvatisierten Cs-Ionen zwischen 160 K und 190 K auf der Au(111)-Oberfläche. (a) Histogramm der scheinbaren Höhe; Pfeile markieren Maxima (b) Histogramm der Breite (FWHM); Pfeile markieren Maxima. Tunnelspannungen zwischen 100 mV und 130 mV.

runde Erhebung abgebildet [95]. Eine mögliche Erklärung für das Abbilden der monosolvatisierten Ionen als runde Erhebung wäre eine Rotation des Wassermoleküls um das Alkalimetallion, welche durch die Tunnelspannung hervorgerufen wird (vergleiche zwei Positionen der Wassermoleküle in Abb. 4.4.5a). Diese Erklärung wurde für das monosolvatisierte Natrium angeführt [95]. Eine solche Rotation wird durch die von Dr. Christopher Penschke durchgeführten DFT-Berechnungen unterstützt, wobei eine niedrige Rotationsbarriere von 0,03 eV für die Rotation eines Wassermoleküls ermittelt wurde. Dadurch wird das Wassermolekül bei den verwendeten Tunnelspannungen von etwa 100 mV zur Rotation angeregt. Die berechneten Positionen der Alkalimetallionen zur Oberfläche passen gut zu den ermittelten scheinbaren Höhe der beiden Ionen (vergleiche die gleiche Höhe vom Sauerstoff des Wassers zur Oberfläche; markiert durch gestrichelte Linien in Abb. 4.4.5a,b). Die Wassermoleküle der monosolvatisierten Ionen weisen in den berechneten Strukturen eine unterschiedliche Höhe zur Oberfläche auf, wobei diese beim Li-Ion höher (87 pm) als beim Cs-Ion (16 pm) adsorbieren (Abb. 4.4.5a,b; rechts).

Um die Solvatation der Ionen auf der Au(111)-Oberfläche im Detail zu verstehen, wird die Änderung der Höhe des solvatisierten Ions  $\Delta h$  im Bezug auf das trockene Ion verglichen (Tab. 4.4.1). Dabei erhöht sich die Höhe der monosolvatisierten Li-Ionen um 13 pm und Cs-Ionen um 10 pm, wobei die Höhe der trockenen Ionen bei 204 pm und 311 pm liegt. Das bedeutet eine Änderung von 6 % für das monosolvatisierte



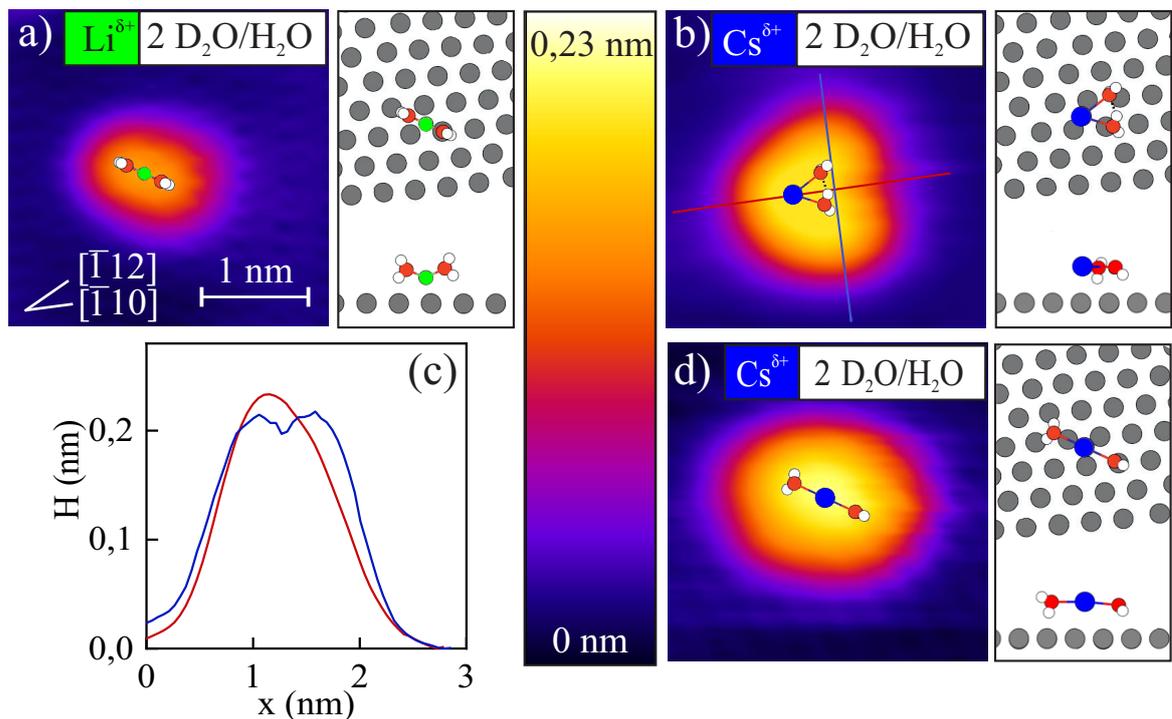
**Abbildung 4.4.5** Monosolvatisierte Li- und Cs-Ionen auf Au(111). Die RTM-Aufnahmen (links) und berechnete Strukturen (rechts) sind von identischer Größe, wie in (a) markiert. Monosolvatisiertes (a) Li-Ion (b) Cs-Ion (c) Histogramm der scheinbaren Höhe; Pfeile markieren Mittelwerte (d) Histogramm der Breite (FWHM); Pfeile markieren Mittelwerte. Tunnelparameter: 0,1 V und (a) 9,3 pA (b) 12 pA. Tunnelspannungen (c), (d) sind zwischen 100 mV und 130 mV. Daten entnommen aus Abb. 4.4.2 und Abb. 4.4.4.

$N_{D_2O}$	1	2	3	4	5	6
$\Delta h_{Li}$ ( $\Delta h/h$ )	13 (6)	29 (14)	83 (41)	105 (51)	115 (56)	109 (53)
$\Delta h_{Cs}$ ( $\Delta h/h$ )	10 (3)	20 (6)	21 (7)	39 (13)	27 (9)	26 (8)

**Tabelle 4.4.1** Berechnete Unterschiede in der Höhe  $\Delta h$  im Bezug auf die trockenen Ionen in pm (Prozent) für ein Solvatomer mit  $N_{D_2O}$  Wassermolekülen.

Li-Ion, jedoch nur 3 % für das monosolvatisierte Cs-Ion.

Im Gegensatz zu den monosolvatisierten Ionen, sind die Strukturen der bisolvatisierten Ionen in den RTM-Aufnahmen unterschiedlich (Abb. 4.4.6a,b). Dabei besitzt das bisolvatisierte Li-Ion eine elliptische, jedoch das bisolvatisierte Cs-Ion eine trianguläre



**Abbildung 4.4.6** Bisolvatisierte Li- und Cs-Ionen auf Au(111). Die RTM-Aufnahmen (links) und berechnete Strukturen (rechts) sind von identischer Größe, wie in (a) markiert. Bisolvatisiertes (a) Li-Ion (b,d) Cs-Ion (c) Höhenprofile eingezeichnet in (b). Tunnelparameter: 0,1 V und (a) 9,3 pA (b) 5,8 pA (d) 11 pA.

Struktur. Die scheinbare Höhe des bisolvatisierten Li-Ions ist  $(0,14 \pm 0,01)$  nm bei 0,1 V, wobei diese geringer ist als vom monosolvatisierten Li-Ion. Dagegen ist die scheinbare Höhe des bisolvatisierten Cs-Ions  $(0,24 \pm 0,01)$  nm, wobei diese höher ist als vom monosolvatisierten Cs-Ion. Die Breite (FWHM) der bisolvatisierten Ionen besteht aus den Abmessungen für die kürzeste und für die längste Ausdehnung. Dabei beträgt diese für das bisolvatisierte Li-Ion  $(0,88 \pm 0,05)$  nm und  $(1,13 \pm 0,04)$  nm, was etwa 50 % kleiner ist als diese für das bisolvatisierte Cs-Ion mit  $(1,36 \pm 0,10)$  nm und  $(1,55 \pm 0,08)$  nm.

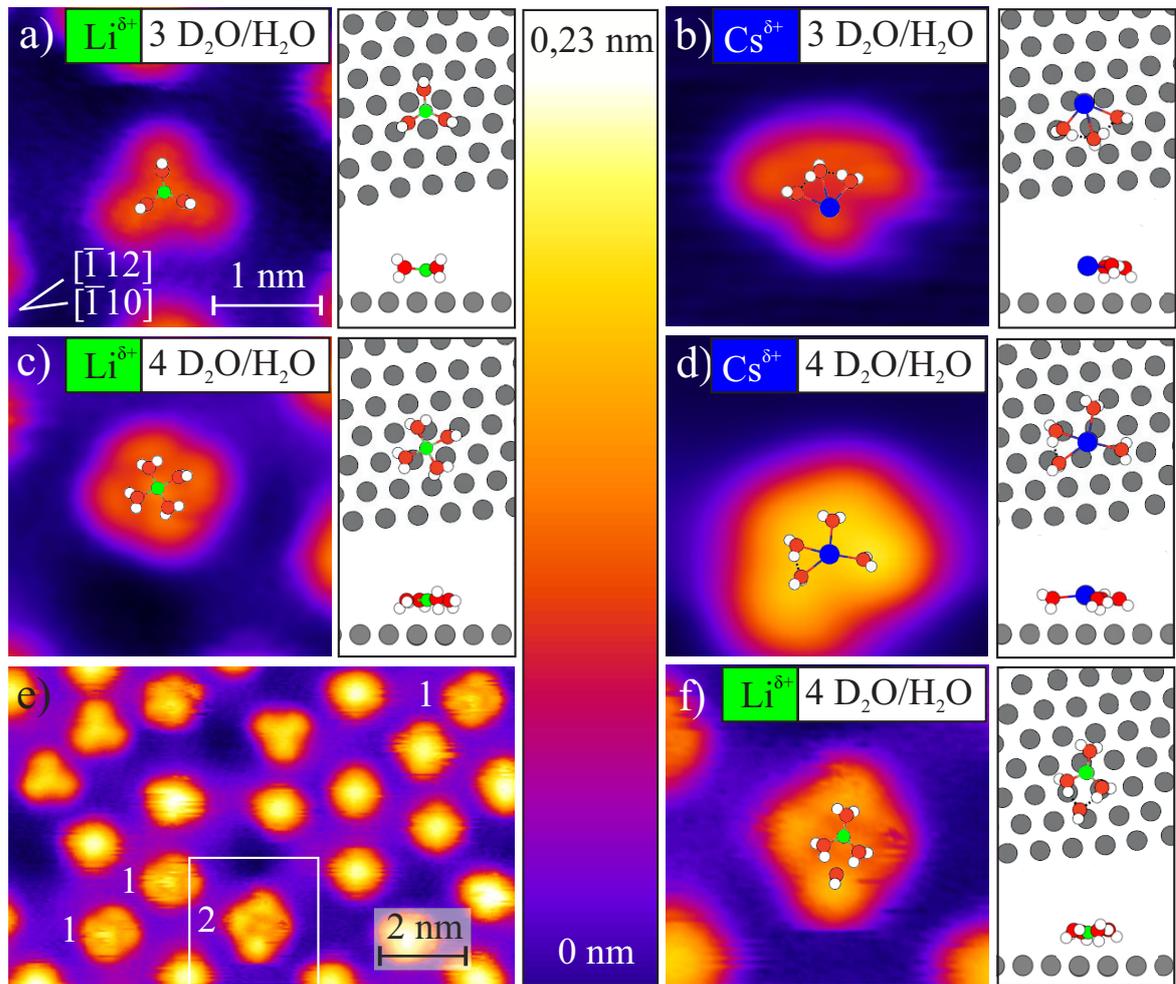
Die elliptische Struktur entspricht einem Li-Ion in der Mitte und zwei Wassermolekülen an gegenüberliegenden Seiten des Ions (Abb. 4.4.6a; links). Im Gegensatz dazu sind die Wassermoleküle bei dem bisolvatisierten Cs-Ion auf einer Seite etwa  $60^\circ$  voneinander entfernt und bilden eine Wasserstoffbrücke (Draufsicht in Abb. 4.4.6b; Tab. 4.4.2). Es ist zu beachten, dass die elliptische Struktur des bisolvatisierten Cs-Ions nur um 40 meV pro Wassermolekül weniger stabil ist, als die triangulare Struktur. Diese koexistiert auf der Au(111)-Oberfläche (Abb. 4.4.6d). Bei allen Strukturen trägt die Orientierung von Wassermolekülen, welchen nicht über Wasserstoffbrücken wechselwirken, nicht zur Energie der Solvatomere bei.

$N_{D_2O}$	1	2	3	4	5	6
Li: $N_{OH}$	0	0	0	0	2	4
Cs: $N_{OH}$	0	1	2	1	3	5
$N_{Li-O}$	1	2	3	4	4	4
$N_{Cs-O}$	1	2	3	4	3	4

**Tabelle 4.4.2** Ermittelte Anzahl der Wasserstoffbrücken ( $N_{OH}$ ) und der Sauerstoffbindungen ( $N_{Ion-O}$ ) für die solvatisierten Ionen in Abhängigkeit von der Anzahl der Wassermoleküle ( $N_{D_2O}$ ) aus den berechneten Strukturen.

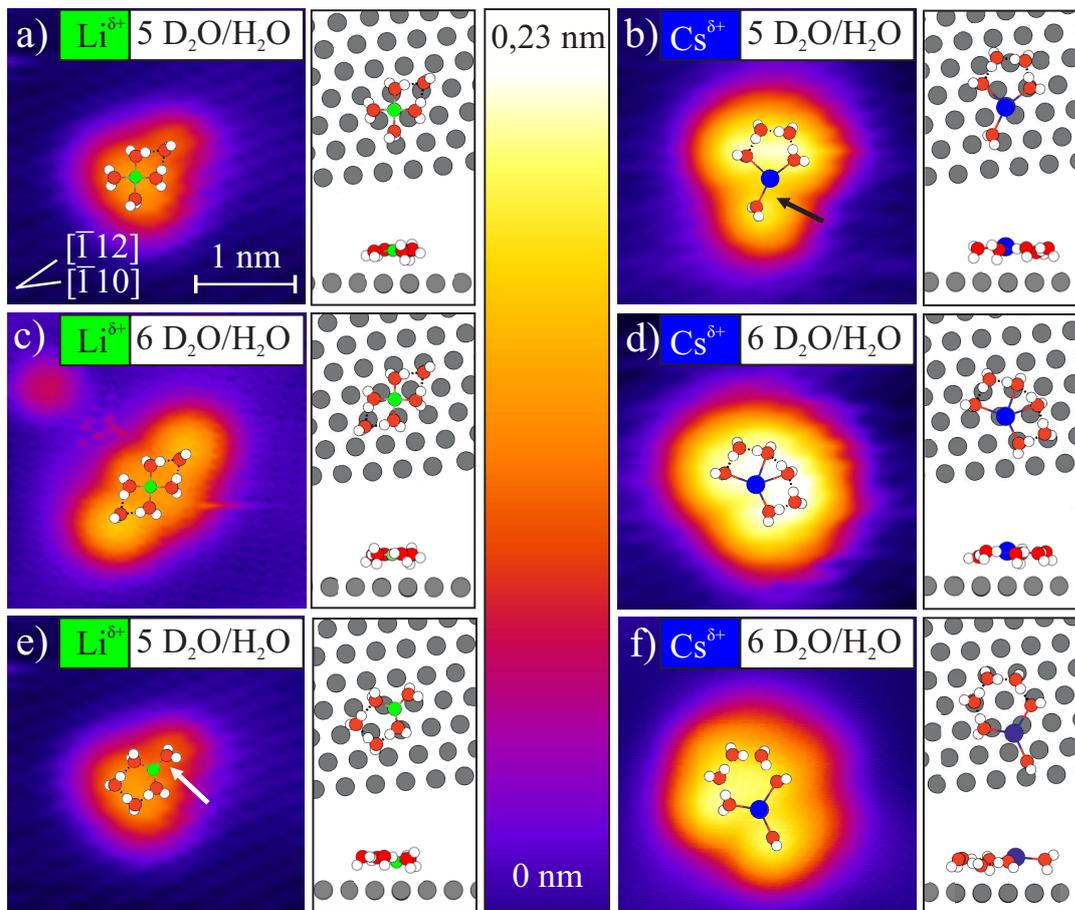
Es ist hervorzuheben, dass die Solvatomere von Li-Ionen symmetrischer sind als die von Cs-Ionen. Während das trisolvatisierte Li-Ion über eine dreizählige Symmetrie verfügt, ist das trisolvatisierte Cs-Ion unsymmetrisch (Abb. 4.4.7a,b). Dabei befindet sich das Li-Ion im Zentrum von drei Wassermolekülen, welche  $120^\circ$  Winkel untereinander ausbilden (Draufsicht in Abb. 4.4.7a). Dagegen befindet sich das Cs-Ion an einer Seite und die Wassermoleküle an der gegenüber liegenden Seite, welche  $60^\circ$  Winkel untereinander ausbilden (Draufsicht in Abb. 4.4.7b). Obwohl sich das Cs-Ion beim tetrasolvatisierten Solvatomer nicht mehr am Rand befindet, unterscheidet er sich im Vergleich zum tetrasolvatisierten Li-Ion grundlegend in seiner Symmetrie und den Bindungen (Abb. 4.4.7c,d; links). Zudem fällt auf, dass beide Solvatomere eine flache Struktur annehmen. Das trifft auch auf die höher solvatisierten Solvatomere zu. Bei dem symmetrischen tetrasolvatisierten Li-Ion befindet sich das Li-Ion im Zentrum und die Wassermoleküle bilden  $90^\circ$  Winkel untereinander aus. Im Gegensatz dazu bilden die Wassermoleküle um das Cs-Ion unterschiedliche Winkel von  $55^\circ$ ,  $80^\circ$ ,  $95^\circ$  und  $130^\circ$  aus, welche die Bildung einer Wasserstoffbrücke ermöglichen. Aufgrund der hohen Diversität von Solvatomeren des Cs-Ions mit ähnlicher Energie, konnte nur das gezeigte Solvatomer experimentell beobachtet werden. Dieser Polymorphismus ist beim deutlich Li-Ion weniger ausgeprägt, da die Energien zwischen den Strukturen sich deutlich unterscheiden. Jedoch, wurde beim Li-Ion ein weiteres koexistierendes tetrasolvatisiertes Solvatomer experimentell ermittelt (Abb. 4.4.7e; markiert als 2). Dabei weist dieses tetrasolvatisierte Solvatomer eine asymmetrische Struktur auf (Abb. 4.4.7f; links). Das Li-Ion befindet sich im Zentrum von drei Wassermolekülen und ein weiteres Wassermolekül ist über Wasserstoffbrücken gebunden. Obwohl es über eine höhere Energie von 50 meV pro Wassermolekül verfügt, kommt es auf der Oberfläche nur selten vor (vgl. Abb. 4.4.7, Solvatomer wie aus (c) als 1). Im Gegensatz dazu, ist diese Struktur das dominierende Konformer in der Gasphase [44]. Das tetrasolvatisierte Li-Ion in der Flüssigphase ist ein Tetraeder [50, 52] und nicht planar wie auf einer Oberfläche.

Nachdem die kleineren Solvatomere charakterisiert wurden, erfolgt die Charakterisierung von pentasolvatisierten und hexasolvatisierten Solvatomeren (Abb. 4.4.8). Auf den ersten Blick ähneln sich die RTM-Aufnahmen der pentasolvatisierten Solvatomere (Abb. 4.4.8a,b). Dennoch unterscheiden sich die Strukturen deutlich in ihrer Symme-



**Abbildung 4.4.7** Fortschreitende Solvatation. Tri- (a,b) und tetrasolvatisierte (c,d,f) Li-Ionen (a,c,f) und Cs-Ionen (b,d) auf der Au(111)-Oberfläche. Die RTM-Aufnahmen (a-d,f) (links) und berechnete Strukturen (rechts) sind von identischer Größe, wie in (a) markiert. (e) Übersichtsbild mit Struktur aus (c) und (f); markiert als 1 und 2. (f) Detailaufnahme aus (e). Tunnelparameter: (a-c,e-f) 0,1 V (d) 0,13 V und (a,c,e,f) 11 pA (b) 16 pA (d) 12 pA.

trie und Bindung (Abb. 4.4.8a,b; links). Während das Li-Ion sich im Zentrum von vier planar angeordneten Wassermolekülen befindet, ist das Cs an nur drei Wassermolekülen koordiniert. Dabei bildet sich beim Cs ein zyklischer Ring aus Wassermolekülen. Diese Struktur wurde für das Cs-Ion bereits in der Gasphase ermittelt [44]. Die beiden Strukturen haben zur Folge, dass sich beim pentasolvatisierten Cs-Ion drei, jedoch beim Li-Ion nur zwei Wasserstoffbrücken ausbilden. Es ist zu beachten, dass zu der RTM-Aufnahme in Abb. 4.4.8a eine weitere berechnete Struktur passt



**Abbildung 4.4.8** Weiter voranschreitende Solvataion. Penta- (a,b,e) und hexasolvatisierte (c,d,f) Li-Ionen (a,c,e) und Cs-Ionen (b,d,f) auf der Au(111)-Oberfläche. Die RTM-Aufnahmen (a-f) (links) und berechnete Strukturen (rechts) sind von identischer Größe, wie in (a) markiert. Tunnelparameter: (a-e) 0,1 V (f) 0,14 V (a,e) 9,3 pA (b,d) 8,6 pA (c) 7,8 pA (f) 11 pA.

(Abb. 4.4.8e). Jedoch ist diese unwahrscheinlicher, weil diese eine Umordnung der Wassermoleküle vom tetrasolvatisierten zum pentasolvatisierten Solvatomer erfordern würde (vgl. Abb. 4.4.7c, Abb. 4.4.8e). Des Weiteren spricht gegen diese Struktur, dass diese mit einem zyklischen Ring aus Wassermolekülen bislang in der Gasphase nur für das Cs-Ion, aber nicht für das Li-Ion gefunden wurde [44]. Im Fall von den hexasolvatisierten Solvatomeren unterscheiden sich die Strukturen immens (Abb. 4.4.8c,d). Während das hexasolvatisierte Li-Ion eine symmetrische Struktur aufweist, ist diese vom hexasolvatisierten Cs-Ion, dem Trend folgend, unsymmetrisch. Das Li-Ion befindet sich im Zentrum eines planaren Tetraeders aus Wassermolekülen, wie es bereits beim tetrasolvatisierten und pentasolvatisierten Solvatomer der Fall war. Dabei spannen die Wassermoleküle Winkel von  $90^\circ$  untereinander auf. Zusätzlich sind an das

Tetraeder, welches die erste Solvathülle darstellt, zwei Wassermoleküle über Wasserstoffbrücken koordiniert (Draufsicht in Abb. 4.4.8c). Im Gegensatz dazu sind die sechs Wassermoleküle um das Cs-Ion alle untereinander über Wasserstoffbrücken verbunden (Draufsicht in Abb. 4.4.8d). Zusätzlich zum stabilsten hexasolvatisierten Cs-Ion, existiert eine andere um 20 meV weniger stabile Struktur (Abb. 4.4.8f). Diese ist dieser vom pentasolvatisierten Cs ähnlich, wobei der zyklischer Ring aus fünf statt vier Wassermolekülen besteht und ebenso ein zusätzliches Wassermolekül an dem Ion koordiniert ist. Dabei bilden sich im zyklischen Ring vier Wasserstoffbrücken. Es lässt sich für beide Ionen eine unterschiedlichen Tendenz erkennen Wasserstoffbrücken auszubilden. Während Li Wasserstoffbrücken erst nach abgeschlossener erster Solvathülle ab einer Koordinationsnummer von fünf ausbildet, bilden bereits zwei an Cs-Ion koordinierte Wassermoleküle untereinander eine Wasserstoffbrücke.

$N_{D_2O}$	1	2	3	4	5	6
Li	-1,01	-0,97	-0,90	-0,83	-0,80	-0,78
Cs	-0,64	-0,64	-0,62	-0,59	-0,60	-0,61

**Tabelle 4.4.3** Berechnete Adsorptionsenergie (eV) pro Wassermolekül für ein Solvatomer mit  $N_{D_2O}$  Wassermolekülen im Bezug auf die trockenen Ionen.

Die Solvataion der beiden Ionen lässt sich klar voneinander unterscheiden. Das Li-Ion bildet eine hoch symmetrische erste Solvathülle ohne Wasserstoffbrücken, während die Wassermoleküle um das Cs-Ion ihre Symmetrie vermindern um mehr Wasserstoffbrücken untereinander auszubilden zu können. Die unterschiedliche Tendenz Wasserstoffbrücken auszubilden ist in der um 35 % stärkeren Wasser-Ion Wechselwirkung vom Li-Ion gegenüber dem Cs-Ion begründet (Tab. 4.4.3). Dadurch werden kurze Bindungen zwischen dem Li-Ion und den Wassermolekülen gebildet, was die Bildung von Wasserstoffbrücken unter den Wassermolekülen unterbindet. Zum Beispiel ist die Struktur vom Li-Ion mit zwei Wassermolekülen (analoge Struktur zu 4.4.6b), welche über Wasserstoffbrücken wechselwirken, nicht stabil und bildet in den DFT-Rechnungen kein stabiles Minimum. Stattdessen relaxieren die Wassermoleküle, sodass sich diese an gegenüberliegenden Seiten vom Li-Ion anordnen. Ähnlich ist auch das Li-Ion mit drei Wassermolekülen in einer ähnlichen Konfiguration wie vom trisolvatisierten Cs-Ion (Abb. 4.4.7b) nicht stabil, wobei sich das mittlere Wassermolekül vom Li wegbewegt. Auf Grund der symmetrischen Struktur, werden die Abstände zwischen den Wassermolekülen maximiert um eine elektrostatische Abstoßung untereinander zu verringern und mehr Platz um das Ion für Bindungen von Wassermolen zu schaffen. Dagegen ermöglicht ein größerer Abstand der Wassermoleküle zum Cs-Ion eine Ausbildung von Wasserstoffbrücken unter den dafür nötigen Bindungswinkeln. Dadurch reduziert sich die Bindungsenergie pro Wassermolekül für das Li-Ion, bleibt jedoch annähernd konstant für das Cs-Ion (Tab. 4.4.3). Die Vorliebe der Li-Ions für die Ausbildung von symmetrischen Strukturen konnte sowohl in der Gasphase [44, 52], als auch in der

Flüssigphase ([46, 52]) bereits nachgewiesen werden. Im Einklang zu der Solvataion von Cs-Ionen auf Oberflächen, bildet das Cs-Ion in der Gasphase [44] und Flüssigphase ebenfalls eine asymmetrische Solvathülle [47].

$N_{D_2O}$	1	2	3	4	5	6
Li	8	24	67	85	63	83
Cs	11	20	32	28	36	22

**Tabelle 4.4.4** Berechnete Unterschiede in der Entfernung (pm) zum nächsten Au Atom ( $\Delta d$ ) im Bezug auf das trocken Ion.

Ähnlich wie die unterschiedlichen Bindungsenergien pro Wassermolekül, ist auch der Abstand von beiden Ionen zur Oberfläche unterschiedlich. Während der Abstand zur Oberfläche für das trockene Li-Ion bei 204 pm und für das trockene Cs bei 311 pm startet, steigt dieser um 53 % oder 109 pm für das Li-Ion, und nur um 13 % oder 39 pm für das Cs-Ion (Tab. 4.4.1). Für beide Ionen ist der Abstand zur Oberfläche in einem typischen Bereich für die Physisorption, welche eine Entkopplung der Ionen von der Au(111)-Oberfläche zur Folge hat. Bei diesen Abständen ist die Präferenz für einen bestimmten Adsorptionsplatz vernachlässigbar. Somit ist keine Präferenz der Ionen für eine bestimmte Entfernung zum nächsten Au Atom erkennbar (Tab. 4.4.4). Das bestätigen die unterschiedlichen Strukturen von Solvatomeren der gleichen Größe, wobei der Adsorptionsplatz stark variiert.

#### 4.4.1 Zusammenfassung

Zusammenfassend wurden in der Untersuchung von Li-Ionen und Cs-Ionen mit bis zu sechs Wassermolekülen auf der Au(111)-Oberfläche im Realraum vier Unterschiede festgestellt. Erstens, das Li-Ion bildet symmetrische, während das Cs-Ion asymmetrische Solvathüllen aus. Zweitens, Wasserstoffbrücken bilden sich bei dem Cs-Ion ab einer Anzahl von zwei Wassermolekülen aus, jedoch bei dem Li-Ion erst nach abgeschlossener erster Solvathülle ab fünf Wassermolekülen. Drittens, die Höhe des Ions zur Oberfläche mit fortschreitender Solvataion ändert sich beim Li-Ion viel stärker als beim Cs-Ion. Viertens, die Bindungsenergie pro Wassermolekül sinkt beim Li-Ion deutlich stärker als beim Cs-Ion.

So konnte gezeigt werden, dass die Solvataion der Ionen auf einer Oberfläche ähnlichen Trends folgt wie in der Gasphase und Flüssigphase. Dennoch verfügt die Oberfläche über einen entscheidenden Einfluss auf die Ionen. Im Gegensatz zur Gasphase und Flüssigphase zwingt die Oberfläche die Solvatomere in eine favorisierte zweidimensionale Struktur. Somit liefern diese Ergebnisse ein fundamentales Verständnis über die Solvataion von Alkalimetallionen auf Grenzflächen im Realraum. Zudem können die Ergebnisse auf andere Alkalimetallionen oder auch generell Ionen ähnlicher Eigenschaften, wie z.B.  $Cl^-$  ähnlich zu  $Cs^+$  ist, übertragen werden.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sollte der Einfluss von Ionen und ihrer Solvatation auf die Struktur von Wasser in der Nähe von Oberflächen auf molekularer Ebene verstanden werden. Dies wurde durch eine Adsorption von Alkalimetallen und ihre anschließende Solvatation auf einer hydrophoben Oberfläche erreicht.

Die Alkalimetalle Li und Cs wurden als eine runde Erhebung auf der Au(111)-Oberfläche abgebildet werden. Sie adsorbieren bei jeder in dieser Arbeit verwendeten Bedeckung in einem Abstand zu einander, welches ihren ionischen Charakter auf der Au(111)-Oberfläche bestätigt. Die theoretischen Berechnungen von Dr. Christopher Penschke bestätigen das, indem für adsorbiertes Li bzw. Cs eine Ladung von +0,99 bzw. +1,06 berechnet wurde. Im Besonderen bildet das Cs-Ion bei einer Bedeckung von 2,3 % ML und 8,8 % ML eine hexagonale  $(6 \times 6)R30^\circ$ - und  $(3 \times 3)R30^\circ$ -Überstruktur. Bei 115 K adsorbierte Wassermoleküle verbinden sich zu mehrlagigen Wasserinseln auf der Au(111)-Oberfläche, welches ihren hydrophoben Charakter zeigt. Die Wasserinseln haben bei einer Bedeckung zwischen 0,26 BL und 1,02 BL eine kristalline Struktur, welche durch eine kompakte und uniforme Struktur, sowie eine ebenmäßige Oberfläche gekennzeichnet ist. Ihr Wachstum erfolgt in Lagen, sodass die Wasserinseln bei einer Bedeckung zwischen 0,26 BL und 0,32 BL von zwei auf drei Wasserbilagen wachsen. Nach erfolgtem Wachstum auf drei BL, wachsen die Wasserinseln durch Smoluchowski-Reifung, bei welcher sie als Ganzes über die Oberfläche wandern und sich zu größeren Wasserinseln verbinden, in die Breite.

Um den Einfluss von Ionen auf die Desorptionskinetik und Struktur von Wasserinseln auf der Au(111)-Oberfläche zu untersuchen wurden Erkenntnisse aus TDS-Messungen und RTM-Messungen kombiniert. Beide Alkalimetall-Ionen bewirken eine stärkere Bindung von sie umgebendem Wasser. Das TDS-Spektrum von Wasser auf der mit Li-Ionen bedeckten Oberfläche weist zusätzlich zum asymmetrischen Desorptionspeak bei 157 K und 159 K von unbeeinflusstem Wasser, zwei symmetrische Desorptionspeaks bei 165 K und 182 K von molekular gebundenen Wassermolekülen, welche durch die Li-Ionen beeinflusst werden. Im Gegensatz dazu zeigt das TDS-Spektrum von Wasser auf der mit Cs-Ionen bedeckten Oberfläche nur zwei Desorptionspeaks auf, wobei der asymmetrische Peak bei 156 K zu unbeeinflussten Wassermolekülen und der symmetrische Peak bei 174 K zu molekular gebundenen Wassermolekülen, welche durch die Cs-Ionen beeinflusst werden, gehört. Damit zeigt der Vergleich von TDS-Spektren der beiden Ionen zwei deutliche Unterschiede. Als erstes sind die Wassermoleküle an das Li-Ion stärker gebunden als an das Cs-Ion. Als zweites werden vom Li-Ion Wassermoleküle aus den ersten beiden, jedoch vom Cs-Ion nur aus der ersten Solvathülle beeinflusst.

Abgesehen vom auf die ersten beiden oder nur auf die erste Solvathülle beschränkten Einfluss von Li- oder Cs-Ionen im TDS-Spektrum, ist dieser auf die Struktur von Wasserinseln erheblich. Bei einem Li:D<sub>2</sub>O Verhältnis von 1:130 und einer Temperatur

von 122 K, wachsen die durch Li-Ionen beeinflussten Wasserinseln deutlich weniger in ihrer Fläche und weisen eine breite Höhenverteilung auf, welche zu höheren Werten verschoben ist, als die reinen Wasserinseln. Dagegen wachsen, im Vergleich zu reinen Wasserinseln, bei einem ähnlichen Cs:D<sub>2</sub>O Verhältnis von 1:180 und einer ähnlichen Temperatur von 127 K deutlich größere Wasserinseln einer geringeren Höhe. Die Struktur der Wasserinseln unter Einfluss von Li-Ionen ist amorph, welches in einer breiten Verteilung der Höhen erkennbar ist, sodass das Li-Ion die typische Bilagenstruktur von Wasser zerstört. Im Gegensatz unterstützt das Cs die Bildung von ausgedehnten Wasserinseln aus zwei unterschiedlichen Lagen, wobei die untere Lage aus amorph angeordneten Wassermolekülen besteht, welche die darüber liegenden (3 × 3) hexagonal angeordneten Cs-Ionen solvatisieren. Damit wird ersichtlich, dass das Li-Ion unterschiedlich viele ungeordnete Lagen aus Wassermolekülen beeinflussen kann, jedoch das Cs-Ion nur die darunterliegende Lage aus Wassermolekülen. Dieses verdeutlicht die ausgeprägte Solvatation von Li-Ionen mit einer erhöhten und nur eine beschränkte Solvatation von Cs-Ionen mit einer reduzierten Anzahl von Wasserstoffbrücken außerhalb der ersten Solvathülle auf der Au(111)-Oberfläche. Aus diesem Solvatationsverhalten kann das Li-Ion als ein kosmotropes und das Cs-Ion als ein chaotropes Ion identifiziert werden.

Um den Ursprung für das unterschiedliche Wachstum der Wasserinseln zu ermitteln, wird die Solvatation der beiden Ionen mit einem bis sechs Wassermolekülen im Realraum auf der Au(111)-Oberfläche untersucht. Dabei können wesentliche Unterschiede in ihrer Solvatation ausgemacht werden. Im Allgemeinen bildet das Li-Ion symmetrische, während das Cs-Ion asymmetrische, Solvathüllen aus. Weiterhin bildet das Cs-Ion bereits ab zwei Wassermolekülen, jedoch das Li erst ab abgeschlossener erster Solvathülle, welche aus vier Wassermolekülen besteht, Wasserstoffbrücken. Außerdem steigt während des Solvatationsprozesses beim Li-Ion seine Adsorptionshöhe in einem viel stärkeren Maße als beim Cs-Ion. Abschließend sinkt beim Li-Ion, jedoch kaum beim Cs-Ion, bei fortschreitender Solvatation die Bindungsenergie pro Wassermolekül deutlich.

Ausgehend von der Solvatation mit bis zu sechs Wassermolekülen kann eine Brücke zu den großen Wasserinseln geschlagen werden. Das Li-Ion koordiniert die Wassermoleküle in einem kurzen Abstand zu einander, sodass es von allen Seiten durch Wassermoleküle solvatisiert wird. Nach abgeschlossener erster Solvathülle werden weitere Wassermolekülen an diese durch Wasserstoffbrücken koordiniert. Dadurch wird das Ion noch mehr solvatisiert. Das erhöht die Wasserstoffbrücken im Vergleich zu reinem Wasser und erklärt den kosmotropen Charakter des Ions. Diese Eigenschaft auf dem molekularem Level bedingt wiederum das Wachstum von hohen amorphen Wasserinseln. Im Gegensatz dazu wird das Cs-Ion auf dem molekularen Level asymmetrisch durch sechs Wassermoleküle solvatisiert. Wie das Cs-Ion durch eine höhere Anzahl von Wassermolekülen solvatisiert wird, wurde in dieser Arbeit jedoch nicht untersucht. Dennoch geben Experimente in der Flüssigphase Aufschluss darüber, dass das

Cs-Ion durch mindestens acht Wassermoleküle asymmetrisch solvatisiert wird. Dieses könnte auch auf Oberflächen stattfinden, da sich dieser Trend bereits bei sechs Wassermolekülen abzeichnet. So könnte bei einer vollständigen Solvataion von Cs-Ionen sich das Cs an einer Seite und die Wassermoleküle an der gegenüber liegenden Seite anordnen und in Wasserinseln die selbe Anordnung annehmen. Diese Annahme wird durch die Struktur der von Cs beeinflussten Wasserinseln belegt. Dabei würden Wasser-Wasser-Wechselwirkungen die amorphe Struktur der unteren Lage stabilisieren.

Aus der Desorptionskinetik und Aufklärung der Solvatomere auf molekularer Ebene wird deutlich, warum für die Desolvataion vom Li-Ion mehr, jedoch vom Cs-Ion deutlich weniger, Energie aufgewendet werden muss. Für das Design von hochspezifische Membranen zur Desalination bedeutet es, dass diese das solvatisierte Li-Ion binden müssen, da der Energiebedarf für die Desolvataion zu hoch ist. Dabei erscheint eine Adsorptionsstelle für ein Solvatomer mit drei bis sechs Wassermolekülen als sinnvoll. Zusammenfassend wurde gezeigt, dass die Solvataion von Li- und Cs-Ionen ähnlichen Trends folgen wie in der Gas- und Flüssigphase. Dennoch ist die Anordnung der Wassermoleküle in nur zwei Dimension ein entscheidender Unterschied, welche durch das Confinement der Au(111)-Oberfläche erzwungen wird. In der Zukunft könnte eine Untersuchung von negativ geladenen Ionen erfolgen und dabei untersucht werden, ob sie auf Oberflächen ähnlichen Trends folgen wie die positiv geladenen Ionen.



## 6 Literatur

- [1] Gouaux, E.; MacKinnon, R. Principles of Selective Ion Transport in Channels and Pumps. *Science* **2005**, *310*, 1461–1465.
- [2] Lo Nostro, P.; Ninham, B. W. Hofmeister Phenomena: An Update on Ion Specificity in Biology. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2286–2322.
- [3] Ke, H.; Lisy, J. M. Influence of Hydration on Ion–Biomolecule Interactions:  $M^+(\text{Indole})(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $M = \text{Na}, \text{K}; n = 3\text{--}6$ ). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 25354–25364.
- [4] Kanan, M. W.; Nocera, D. G. In Situ Formation of an Oxygen–Evolving Catalyst in Neutral Water Containing Phosphate and  $\text{Co}^{2+}$ . *Science* **2008**, *321*, 1072–1075.
- [5] Suo, L.; Borodin, O.; Gao, T.; Olguin, M.; Ho, J.; Fan, X.; Luo, C.; Wang, C.; Xu, K. "Water–in–Salt" Electrolyte Enables High–Voltage Aqueous Lithium–Ion Chemistries. *Science* **2015**, *350*, 938–943
- [6] Boyd, S.; Augustyn, V. Transition Metal Oxides for Aqueous Sodium–Ion Electrochemical Energy Storage. *Inorg. Chem. Front.* **2018**, *5*, 999–1015.
- [7] Arijs, I. Stratospheric Ion Chemistry: Present Understanding and Outstanding Problems. *Planet. Space Sci.* **1992**, *40*, 255–270.
- [8] Tobias, D. J.; Stern, A. C.; Baer M. D.; Levin Y.; Mundy C. J.. Simulation and Theory of Ions at Atmospherically Relevant Aqueous Liquid–Air Interfaces. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 339–359.
- [9] Varma, S.; Rempe, S. B. Coordination Numbers of Alkali Metal Ions in Aqueous Solution. *Biophys. Chem.* **2006**, *124*, 192–199.
- [10] Waluyo, I.; Nordlund, D.; Bergmann, U.; Schlesinger, D; Pettersson, L. G. M.; Nilsson, A. A Different View of Structure–Making and Structure–Breaking in Alkali Halide Aqueous Solutions Through X–Ray Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **2014**, *140*, 244506.
- [11] Schienbein, P.; Schwaab, G.; Forbert, H.; Havenith, M.; Marx, D. Correlations in the Solute–Solvent Dynamics Reach Beyond the First Hydration Shell of Ions. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 2373–2380.
- [12] Blades, A. T.; Jayaweera, P.; Ikonomou, M. G.; Kebarle, P. Studies of Alkaline Earth and Transition Metal  $M^{++}$  Gas Phase Ion Chemistry. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5900.

- [13] Beyer, M. K. Hydrated Metal Ions in the Gas Phase. *Mass Spectrom. Rev.* **2007**, *26*, 517–541.
- [14] Doering, D. L.; Semancik, S.; Madey, T. E. Coadsorption of Water and Sodium on the Ru(001) Surface. *Surf. Sci.* **1983**, *133*, 49–70.
- [15] Kizhakevariam, N.; Villegas, I.; Weaver, M. J. Infrared Spectroscopy of Model Electrochemical Interfaces in Ultrahigh Vacuum: Roles of Adsorbate and Cation Double-Layer Hydration in the Pt(111)–Carbon Monoxide Aqueous System. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7677–7688.
- [16] Ito, M. Structures of Water at Electrified Interfaces: Microscopic Understanding of Electrode Potential in Electric Double Layers on Electrode Surfaces. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 329–389.
- [17] Dang, L. X.; Rice, J. E.; Caldwell, J.; Kollman, P. A. Ion Solvation in Polarizable Water: Molecular Dynamics Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2481–2486.
- [18] Krekeler, C.; Hess, B.; Site, L. D. Density Functional Study of Ion Hydration for the Alkali Metal Ions ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) and the Halide Ions ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ). *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 054305.
- [19] Rao, J. S.; Dinadayalane, T. C.; Leszczynski, J.; Sastry, G. N. Comprehensive Study on the Solvation of Mono- and Divalent Metal Cations:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ . *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12944–12953.
- [20] Mignon, P.; Ugliengo, P.; Sodupe, M.; Hernandez, E. R. Ab Initio Molecular Dynamics Study of the Hydration of  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  in a Montmorillonite Model. Influence of Isomorphic Substitution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 688–697.
- [21] Pluhařová, E.; Mason, P. E.; Jungwirth, P. Ion Pairing in Aqueous Lithium Salt Solutions with Monovalent and Divalent Counter-Anions. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 11766–11773.
- [22] Razmjou, A.; Asadnia, M.; Hosseini, E.; Korayem, A. H.; Chen, V. Design Principles of Ion Selective Nanostructured Membranes for the Extraction of Lithium Ions. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5793.
- [23] Gaines, L. The Future of Automotive Lithium-Ion Battery Recycling: Charting a Sustainable Course. *Sustain. Mater. Technol.* **2014**, *1*, 2–7.
- [24] Manalastas, W. Jr.; Kumar, S.; Verma, V.; Zhang, L.; Yuan, D.; Srinivasan, M. Water in Rechargeable Multivalent-Ion Batteries: An Electrochemical Pandora’s Box. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 379–396.

- [25] Solanki, A.; Tavakoli, M. M.; Xu, Q.; Dintakurti, S. S. H.; Lim, S. S.; Bagui, A.; Hanna, J. V.; Kong, J.; Sum, T. C. Heavy Water Additive in Formamidinium: A Novel Approach to Enhance Perovskite Solar Cell Efficiency. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1907864.
- [26] Marcus, Y. Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1346–1370.
- [27] Graham, A. P.; Toennies, J. P. Helium–Atom Diffraction Study of the Submonolayer Structures of Sodium on Cu(001). *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 15378–15390.
- [28] Politano, A.; Chiarello, G.; Benedek, G.; Chulkov, E. V.; Echenique, P. M. Vibrational Spectroscopy and Theory of Alkali Metal Adsorption and Co–Adsorption on Single–Crystal Surfaces. *Surf. Sci. Rep.* **2013**, *68*, 305–389.
- [29] Simic–Milosevic, V.; Heyde, M.; Nilius, N.; Nowicki, M.; Rust, H.–P.; Freund, H.–J. Substrate–Mediated Interaction and Electron–Induced Diffusion of Single Lithium Atoms on Ag(001). *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 195416.
- [30] von Hofe, Th.; Kröger, J.; Berndt, R. Adsorption Geometry of Cu(111)–Cs Studied by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 245434.
- [31] Hamlyn, R. C. E.; Mahapatra, M.; Orozco, I.; Waluyo, I.; Hunt, A.; Rodriguez, J. A.; White, M. G.; Senanayake, S. D. Structure and Chemical State of Cesium on Well–Defined Cu(111) and Cu<sub>2</sub>O/Cu(111) Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 3107–3121.
- [32] Mehlhorn, M.; Morgenstern, K. Facetting during the Transformation of Amorphous to Crystalline Ice. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 246101.
- [33] Thürmer, K.; Bartelt, N. C. Growth of Multilayer Ice Films and the Formation of Cubic Ice Imaged with STM. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 195425.
- [34] Mehlhorn, M.; Morgenstern, K. Height Analysis of Amorphous and Crystalline Ice Structures on Cu(111) in Scanning Tunneling Microscopy. *New J. Phys.* **2009**, *11*, 093015.
- [35] Maier, S.; Lechner, B. A. J.; Somorjai, G. A.; Salmeron, M. Growth and Structure of the First Layers of Ice on Ru(0001) and Pt(111). *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3145–3151.
- [36] Hodgson, A.; Haq, S. Water Adsorption and the Wetting of Metal Surfaces. *Surf. Sci. Rep.* **2009**, *64*, 381–451.
- [37] Carrasco, J.; Hodgson, A.; Michaelides, A. A Molecular Perspective of Water at Metal Interfaces. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 667–674.

- [38] Gawronski, H.; Morgenstern, K.; Rieder, K.-H. Electronic Excitation of Ice Monomers on Au(111) by Scanning Tunneling Microscopy. *Eur. Phys. J. D* **2005**, *35*, 349–353.
- [39] Dong, A.; Yan, L.; Sun, L.; Yan, S.; Shan, X.; Guo, Y.; Meng, S.; Lu, X. Identifying Few-Molecule Water Clusters with High Precision on Au(111) Surface. *ACS Nano* **2018**, *12*(7), 6452–6457.
- [40] Corem, G.; Kole, P. R.; Zhu, J.; Kravchuk, T.; Manson, J. R.; Alexandrowicz, G. Ordered H<sub>2</sub>O Structures on a Weakly Interacting Surface: A Helium Diffraction Study of H<sub>2</sub>O/Au(111). *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 23657–23663.
- [41] Stacchiola, D.; Park, J. B.; Liu, P.; Ma, S.; Yang, F.; Starr, D. E.; Muller, E.; Sutter, P.; Hrbek, J. Water Nucleation on Gold: Existence of a Unique Double Bilayer. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15102–15105.
- [42] Džidić, I.; Kebarle, P. Hydration of the Alkali Ions in the Gas Phase. Enthalpies and Entropies of Reactions  $M^+(H_2O)_{n-1} + H_2O = M^+(H_2O)_n$ . *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 1466–1474.
- [43] Zatula, A.; Ryding, M. J.; Andersson, P. U.; Uggerud, E. Proton Mobility and Stability of Water Islands Containing Alkali Metal Ions. *Int. J. Mass Spectrom.* **2012**, *330–332*, 191–199.
- [44] Ke, H.; van der Linde, C.; Lisy, J. M. Insights into the Structures of the Gas-Phase Hydrated Cations  $M^+(H_2O)_nAr$  ( $M = Li, Na, K, Rb, \text{ and } Cs; n = 3–5$ ) Using Infrared Photodissociation Spectroscopy and Thermodynamic Analysis. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 2037–2051.
- [45] Tielrooij, K. J.; van der Post, S. T.; Hunger, J.; Bonn, M.; Bakker, H. J. Anisotropic Water Reorientation around Ions. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 12638–12647.
- [46] Mahler, J.; Persson, I. A Study of the Hydration of the Alkali Metal Ions in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 425–438.
- [47] Caralampio, D. Z.; Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Marcos, E. S. The Hydration Structure of the Heavy-Alkalines Rb<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> through Molecular Dynamics and X-Ray Absorption Spectroscopy: Surface Clusters and Eccentricity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 28993–29004.
- [48] Schwaab, G.; Sebastiani, F.; Havenith, M. Ion Hydration and Ion Pairing as Probed by THz Spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3000–3013.
- [49] Ali, Sk. M.; De, S. Microhydration of Cs<sup>+</sup> ion: A Density Functional Theory Study on Cs<sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> Clusters (n=1–10). *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 044303.

- [50] Gomaa, E. A.; Tahoon, M. A.; Negm, A. Aqueous Micro-Solvation of  $\text{Li}^+$  Ions: Thermodynamics and Energetic Studies of  $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 1-6$ ) Structures. *J. Mol. Liq.* **2017**, *241*, 595–602.
- [51] Tahoon, M. A.; Gomaa, E. A.; Suleiman, M. H. A. Aqueous Micro-Hydration of  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-7}$  DFT Study. *Open Chem.* **2019**, *17*, 260–269.
- [52] Liu, H. Y.; Zhou, Y. Q.; Zhu, F. Y.; Zhang, W. Q.; Wang, G. G.; Jing, Z. F.; Fang, C. H. Micro Hydration Structure of Aqueous  $\text{Li}^+$  by DFT and CPMD. *Eur. Phys. J. D* **2020**, *74*, 2.
- [53] Meyer, M.; Agarwal, I.; Wolf, M.; Bovensiepen, U. Ultrafast Electron Dynamics at Water Covered Alkali Adatoms Adsorbed on Cu(111). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 8441.
- [54] Peng, J.; Cao, D.; He, Z.; Guo, J.; Hapala, P.; Ma, R.; Cheng, B.; Chen, J.; Xie, W. J.; Li, X.-Z.; Jelínek, P.; Xu, L.-M.; Gao, Y. Q.; Wang, E.-G.; Jiang, Y. The Effect of Hydration Number on the Interfacial Transport of Sodium Ions. *Nature* **2018**, *557*, 701–705.
- [55] Daub, C. D.; Hänninen, V.; Halonen, L. Ab Initio Molecular Dynamics Simulations of the Influence of Lithium Bromide on the Structure of the Aqueous Solution–Air Interface. *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 729–737.
- [56] Binnig, G.; Rohrer, H. Scanning Tunneling Microscopy. *Helv. Phys. Acta* **1982**, *55*(6), 726–735.
- [57] Morgenstern, K.; Lorente, N.; Rieder, K.-H. Controlled Manipulation of Single Atoms and Small Molecules using Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Status Solidi B* **2013**, *9*, 1671–1751.
- [58] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, Ch.; Weibel, E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*(1), 57–61.
- [59] Redhead, P. A. Thermal Desorption of Gases. *Vacuum* **1962**, *12*(4), 203–211.
- [60] SAES Group. (15.06.2022). AMD Brochure.pdf. [https://www.saesgetters.com/sites/default/files/AMD%20Brochure\\_0.pdf](https://www.saesgetters.com/sites/default/files/AMD%20Brochure_0.pdf)
- [61] Suh, I.-K.; Ohta, M.; Waseda, Y. High-Temperature Thermal Expansion of Six Metallic Elements Measured by Dilatation Method and X-Ray Diffraction. *J. Mater. Sci.* **1988**, *23*, 757–760.
- [62] Rousset, S.; Repain, V.; Baudot, G.; Garreau, Y.; Lecoer. J. Self-Ordering of Au(111) Vicinal Surfaces and Application to Nanostructure Organized Growth. *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, *15*, S3363–S3392.

- [63] Barth, J. V.; Brune, H.; Ertl, G.; Behm, R. J. Scanning Tunneling Microscopy Observations on the Reconstructed Au(111) Surface: Atomic Structure, Long-Range Superstructure, Rotational Domains, and Surface Defects. *Phys. Rev. B* **1990**, *42*(15), 9307–9318.
- [64] Grillo, F.; Früchtel, H.; Francis, S. M.; Richardson, N. V. Site Selectivity in the Growth of Copper Islands on Au (111). *New J. Phys.* **2011**, *13*, 013044.
- [65] Morgenstern, K.; Nieminen, J. Imaging Water on Ag(111): Field Induced Reorientation and Contrast Inversion. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 10786.
- [66] Thiel, P. A.; Madey, T. E. The Interaction of Water with Solid Surfaces: Fundamental Aspects. *Surf. Sci. Rep.* **1987**, *7*, 211–385.
- [67] Gallagher, M. C.; Fyfield, M. S.; Bumm, L. A.; Cowin, J. P.; Joyce, S. A. Structure of Ultrathin MgO Films on Mo(001). *Thin Solid Films* **2003**, *445*, 90–95.
- [68] Covington, E. J.; Montgomery, D. J. Lattice Constants of Separated Lithium Isotopes. *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 1030–1032.
- [69] WebElements. (15.06.2022). Caesium: Crystal Structures. [https://www.webelements.com/caesium/crystal\\_structure.html](https://www.webelements.com/caesium/crystal_structure.html)
- [70] Besocke, K. An Easy Operable Scanning Tunneling Microscope. *Surf. Sci.* **1987**, *181*, 145–153.
- [71] Sabellek, A. **2009**. Rastertunnelmikroskopische und –spektroskopische Untersuchung von D<sub>2</sub>O und NaCl auf Ag(111). Bachelorarbeit, Leibniz Universität Hannover.
- [72] Weber, I.; Gerrard, N.; Hodgson, A.; Morgenstern, K. Structural Changes to Supported Water Nanoislands Induced by Kosmotropic Ions. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*(11), 6861–6868.
- [73] Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors using a Plane-Wave Basis Set. *Comp. Mater. Sci.* **1996**, *6*(1), 15–50.
- [74] Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*(16), 11169–11186.
- [75] Dion, M.; Rydberg, H.; Schröder, E.; Langreth, D. C.; Lundqvist, B. I. Van der Waals Density Functional for General Geometries. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*(24), 246401.

- [76] Klimeš, J.; Bowler, D. R.; Michaelides, A. Van der Waals Density Functionals Applied to Solids. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*(19), 195131.
- [77] Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*(24), 17953–17979.
- [78] Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*(3), 1758–1775.
- [79] Maintz, S.; Deringer, V. L.; Tchougreeff, A. L.; Dronskowski, R. Analytic Projection from Plane-Wave and PAW Wavefunctions and Application to Chemical-Bonding Analysis in Solids. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34* (29), 2557–2567.
- [80] Maintz, S.; Deringer, V. L.; Tchougreeff, A. L.; Dronskowski, R. LOBSTER: A Tool to Extract Chemical Bonding from Plane-Wave Based DFT. *J. Comput. Chem.* **2016**, *37* (11), 1030–1035.
- [81] Horcas, I.; Fernández, R. WSXM: A Software for Scanning Probe Microscopy and a Tool for Nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 013705.
- [82] Smith, R. S.; Huang, C.; Wong, E. K. L.; Kay, B. D. Desorption and Crystallization Kinetics in Nanoscale Thin Films of Amorphous Water Ice. *Surf. Sci.* **1996**, *367*, L13–L18.
- [83] Kay, B. D.; Lykke, K. R.; Creighton, J. R.; Ward, S. J. The Influence of Adsorbate–Adsorbate Hydrogen Bonding in Molecular Chemisorption: NH<sub>3</sub>, HF, and H<sub>2</sub>O on Au(111). *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 5120–5121.
- [84] Lin, C.; Avidor, N.; Corem, G.; Godsi, O.; Alexandrowicz, G.; Darling, G. R.; Hodgson, A. Two-Dimensional Wetting of a Stepped Copper Surface. *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *120*, 076101.
- [85] Yuan, C.; Smith, R. S.; Kay, B. D. Surface and Bulk Crystallization of Amorphous Solid Water Films: Confirmation of “Top-Down” Crystallization. *Surf. Sci.* **2016**, *652*, 350–354.
- [86] Fukamori, Y.; Kçnig, M.; Yoon, B.; Wang, B.; Esch, F.; Heiz, U.; Landman, U. Fundamental Insight into the Substrate-Dependent Ripening of Monodisperse Clusters. *Chem. Cat. Chem.* **2013**, *5*, 3330–3341.
- [87] Kuipers, L.; Palmer, R. E. Influence of Island Mobility on Island Size Distributions in Surface Growth. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, R7646.
- [88] Heidorn, S.-C.; Bertram, C.; Morgenstern, K. The Fractal Dimension of Ice on the Nanoscale. *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *665*, 1–5.

- [89] Haq, S.; Hodgson, A. Multilayer Growth and Wetting of Ru(0001). *J. Chem. Phys. C* **2007**, *111*, 5946–5953.
- [90] Mundt, C.; Benndorf, C. H<sub>2</sub>O Adsorption on Alkali (Li, Na and K) Precovered Ni(775). *Surf. Sci.* **1998**, *405*, 121–137.
- [91] Neugebauer, J.; Scheffler, M. Adsorbate–Substrate and Adsorbate–Adsorbate Interactions of Na and K Adlayers on Al(111). *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1992**, *46* (24), 16067–16080.
- [92] Wu, N. J.; Hu, Z. P.; Ignatiev, A. Orientational Ordering of a Cesium Monolayer on Graphite. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 3805–3808.
- [93] King, D. A. Thermal Desorption from Metal Surfaces: A Review. *Surf. Sci.* **1975**, *47*, 384–402.
- [94] Ayotte, P.; Weddle, G. H.; Johnson, M. A. An Infrared Study of the Competition between Hydrogen-Bond Networking and Ionic Solvation: Halide–Dependent Distortions of the Water Trimer in the X<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, (X = Cl, Br, I) systems. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7129–7132.
- [95] Shiotari, A.; Okuyama, H.; Hamada, I. Atomic–Scale Study of the Formation of Sodium–Water Complexes on Cu(110). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 12210–12216.

## Danksagung

Hier möchte ich allen beteiligten Personen einen besonderen Dank aussprechen, die mich bei der Anfertigung meiner Dissertation unterstützt haben.

Zunächst bedanke ich mich bei Prof. Dr. Karina Morgenstern für die Möglichkeit in eine vollkommen andere wissenschaftliche Welt, als das sonst Chemiker tun, eintauchen zu dürfen. Es war eine besondere Erfahrung die vorher nicht-sichtbare Welt der Moleküle zu visualisieren. Ich weiß es sehr zu schätzen, dass Sie mich auf meinem Weg immer mit wissenschaftlichen Rat und auch mal mit experimenteller Tatkraft unterstützt hat. Außerdem möchte ich mich bei meinem Zweitgutachter Prof. Dr. Sebastian Kruss für sein Interesse bedanken meine Dissertation, aus einer etwas anderen wissenschaftlichen Perspektive der Nanomaterialien und weichen Oberflächen, zu begutachten.

Auch möchte ich Prof. Dr. Andrew Hodgson für die Möglichkeit eines zweimonatigen Praktikums im *Surface Science Research Center* und die interessanten wissenschaftlichen Diskussionen, sowie seinen Mitarbeitern Dr. Sam Haq, Dr. Fiona McBride und Nikki Gerrard für den wissenschaftlichen Austausch und ihre experimentelle Unterstützung danken. Zugleich danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), welche meine Arbeit vier Jahre, sowie diesen Auslandslandaufenthalt, im Rahmen des Exzellenzclusters RESOLV (EXC-2033 - Projektnummer 390677874) gefördert hat.

Mein Dank gilt auch Prof. Dr. Angelos Michaelides für seine konstruktive Kritik und seine anregenden wissenschaftlichen Vorschläge, welche maßgeblich zur Verbesserung der gemeinsamen Veröffentlichung beigetragen haben und für die durchgeführten DFT-Rechnungen. Für die Durchführung der DFT-Rechnungen, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, die vielen klärenden Diskussionen und die gute Zusammenarbeit, welche in einer Veröffentlichung mündeten, danke ich Dr. Christopher Penschke.

Auch danke ich allen Mitdoktoranden für die Unterstützung, den Zusammenhalt und die gemeinsame Mittagspause. Ein besonderer Dank gilt auch allen anderen wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern, sowie den Sekretärinnen des Lehrstuhls für Physikalische Chemie I, welche den Lehrstuhl am Laufen halten.

Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mich immer in meinen Entscheidungen unterstützt haben.

Schließlich danke ich meinem Mann Ivan und meinen Kindern Leonard, Eva und Lina für ihre liebevolle Unterstützung! Ihr wart mein Halt, falls es auch mal nicht voran ging. Ich danke euch!