# Vergleichende Untersuchung der Diffusion und der Clusterbildung von Wassermolekülen auf einem Isolator und einem Metall

Cord Bertram

Masterarbeit

durchgeführt in der Abteilung Atomare und Molekulare Strukturen Institut für Festkörperphysik Fakultät für Mathematik und Physik Leibniz Universität Hannover

18. Juni 2012 (\*)

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung 1								
2	Grundlagen								
	2.1	Theori	e des Rastertunnelmikroskops	3					
	2.2	Die Pro	benoberflächen	5					
		2.2.1	Substrate	5					
		2.2.2	Natriumchlorid	6					
	2.3	Adsorp	otion von Wasser	7					
		2.3.1	Wasser auf Cu(111)	8					
		2.3.2	Wasser auf Ag(111)	10					
		2.3.3	Wasser auf NaCl(100)	11					
	2.4	Kinetik	des Wassers	12					
		2.4.1	Tracking-Diffusion	12					
		2.4.2	Diffusion von Wasser auf Oberflächen	14					
~				10					
3	Expe	erimen		19					
	3.1	Tierten		19					
	~ ~	3.1.1	messapparatur	20					
	3.2	Durcht	unrung der Experimente	21					
		3.2.1		21					
		3.2.2	Messungen der Kinetik	23					
		3.2.3	Auswertung	27					
	3.3	D <sub>2</sub> O au	Jf Cu(111)	28					
		3.3.1	Präparation	28					
		3.3.2	Kinetik	31					
	3.4	(D <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	auf Cu(111)	36					
		3.4.1	Clusterbildung	37					
		3.4.2	Kinetik	39					
	3.5	D <sub>2</sub> Ο aι	uf Ag(111)	43					
		3.5.1	Präparation	43					
		3.5.2	Clusterbildung	46					
	3.6	D <sub>2</sub> Ο aι	uf NaCl(100)	50					
		3.6.1	Präparation	51					
		3.6.2	Gitterbestimmung	54					
		3.6.3	Kinetik	57					

	3.6.4 Bindung an Defekte	63
4	Zusammenfassung und Ausblick	65
Lit	teraturverzeichnis	67
A	Eichkurven für die Heizparameter und die erreichte Temperatur im STM	73
В	Nacheichungen der piezoelektrischen Kristalle B.1 Temperaturabhängige Höheneichung	<b>77</b> 77
	B.2 Temperaturabhängige Längeneichung	78
С	Funktionsschema der Software von Christopher Zaum	79
D	Umorientierung des Trimers auf Ag(111)	81

# **KAPITEL 1**

# Einleitung

Seit Urzeiten spielt Wasser eine zentrale Rolle in der Menschheit. Es ist früher wie heute Lebensgrundlage der gesamten Menschheit. Als eines der vier Grundelemente in der Antike ist Wasser durch seine Vielseitigkeit und Allgegenwart schon immer im Blickwinkel der Forschung gewesen [1–3].

Ein Beispiel für seine Vielseitigkeit ist die gute Eigenschaft als Lösungsmittel. Obwohl der Mensch sich täglich die lösende Eigenschaft des Wassers zu nutze macht, sind noch nicht alle Fragestellungen zu den Lösungsprozessen an sich geklärt.



**Abbildung 1.1:** Photografie von zwei Menschen im Salar de Uyuni in Bolivien. In der Regenzeit ist der Salzsee von einer wenige Dezimeter dicken Schicht Wasser bedeckt, welche wie ein sehr großer Spiegel wirkt[4].

Der wohl berühmteste Lösungsprozess geschieht, wenn man Salz in Wasser gibt. Doch wenn die Konzentration des Salzes einen gewissen Wert übersteigt, dann kann das Salz unter Raumbedingungen nicht mehr in dem Wasser gelöst werden. Dieser Effekt ist deutlich im größten Salzsee der Welt zu sehen. Der größte Salzsee ist der Salar de Uyuni in Bolivien. In der Trockenzeit wirkt der See durch eine dicke Salzkruste wie zugefroren. Diese Salzdecke trägt dann sogar LKWs, die das geerntete Salz in die umliegenden Städte bringen.

In der Regenzeit ist die Salzschicht von einer wenige Dezimeter dicken Wasserschicht bedeckt, die den größten natürlichen Spiegel bildet. Dieses Naturschauspiel zeigt, dass das Salz nicht immer im Wasser gelöst sein muss, was auch qualitativ bereits von der Chemie erforscht und auf der makroskopischen Ebene verstanden ist. Dabei ist der Lösungsprozess an sich in der Molekularen Ebene noch nicht beobachtet worden.

Um die Lösungsprozesse ein wenig mehr zu verstehen zu können, wird in dieser Arbeit die Kinetik und die Clusterbildung der Wassermoleküle auf Salz betrachtet. Für eine einfache Interpretation der Ergebnisse wird diese auch auf zwei Edelmetalloberflächen gemessen und analysiert.

Als Edelmetalloberflächen werden die hexagonale Silber- und Kupferoberflächen dienen. Die Wahl fiel auf diese Oberflächen, weil man von ihnen weiß, dass das Wassermolekül intakt adsorbiert und nicht aufgespalten wird[1]. Zudem ist Kupfer ein in der Katalyse sehr beliebtes Material, da viele Proteine auf Kupfer-Liganden-Komplexen beruhen[5–8].

Um jedes Molekül individuell betrachten zu können, werden diese Messungen am Rastertunnelmikroskop durchgeführt, da die Wassermoleküle für andere Messmethoden wie Rasterkraftmikroskopie oder Rasterelektronenmikroskopie zu schwachgebunden, zu klein sind oder bei den Messungen zerfallen würden. Unter anderem wird auch die Clusterbildung auf den Metallen betrachtet um bei der Betrachtung der Lösungsprozesse in den STM-Bildern mögliche Ionen-Wasser-Komplexe von Wasser-Nanoclustern unterscheiden zu können. Wie in der Einführung klar werden wird, verhalten sich die Nanocluster auf manchen Oberflächen noch vielseitiger als das einzelne Molekül selbst[9, 10].

Ziel dieser Arbeit ist eine quantitative Vergleich der Kinetik des Wassers auf zwei leitenden und einem ionischem Substrat.

# KAPITEL 2

#### Grundlagen

In diesem Kapitel wird zuerst die Theorie des Rastertunnelmikroskops (kurz RTM oder STM für *engl. scanning tunneling microscope*) behandelt, mit dem alle Bilder dieser Arbeit aufgenommen sind. Anschließend wird auf die Substrate eingegangen, bevor ein Überblick über den Wissensstand der Oberflächen und der Adsorbate gegeben wird.

#### 2.1 Theorie des Rastertunnelmikroskops

Eine herausragende Eigenschaft des STMs ist die laterale und vertikale Ortsauflösung im pm-Bereich auf einer betrachteten Oberfläche[11, 12]. Möglich wird dies durch den quantenmechnischen Tunneleffekt, dessen theoretischer Mechanismus in Abbildung 2.1 veranschaulicht wird. Im STM tunneln hierbei abhängig von der Polarität der angelegten Tunnelspannung die Elektronen von der Oberfläche durch das Vakuum in unbesetzte Zustände der Spitze oder umgekehrt von der Spitze in Zustände der betrachteten Oberfläche. Dabei ist die Tunnelwahrscheinlichkeit und damit der Tunnelstrom  $I_{tunnel}$  von der angelegten Tunnel-Spannung  $U_{tunnel}^{-1}$  und exponentiell vom Abstand d abhängig[13]. Bei  $\kappa$  handelt es sich um die von der Austrittsarbeit  $\phi$ , der Masse eines Elektrons m und dem abhängige Abklinglänge des Zustands in das Vakuum hinein. Als  $\Psi$  dient hier die Wellenfunktion mit  $|\Psi|^2$  als Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die mit der Größe der Barriere exponentiell mit der Abklinglänge  $\kappa$  abnimmt.

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}} \tag{2.1}$$

 $\hbar$  ist das reduzierte plancksche Wirkungsquantum.

<sup>1</sup> In den Bildunterschriften der STM-Bilder wird die Tunnel-Spannung mit *U* und der Tunnelstrom mit *I* bezeichnet.



**Abbildung 2.1:** Graphische Darstellung des Tunneleffektes. Wird eine Spannung zwischen den beiden Elektroden Spitze und Oberfläche angelegt, fließt zwischen den beiden Elektroden ein Tunnelstrom, der direkt von der Tunnelwahrscheinlichkeit  $|\Psi|e^{-\kappa d}$  abhängt.

Bei der Aufnahme eines Bildes mit dem STM wird der Abstand *d* der Spitze in Abhängigkeit von der Position der Spitze über der Oberfläche aufgetragen.

Den Zusammenhang zwischen der Breite der Tunnelbarriere d, der zwischen Probe und Spitze angelegten Tunnel-Spannung  $U_{\text{tunnel}}$  und dem Tunnelstrom I für das STM stellten als erste Tersoff und Hamann her[13]:

$$I_{\text{tunnel}} = \text{konst.} \cdot U_{\text{tunnel}} \cdot R^2 e^{2\kappa(R-d)}$$
(2.2)

Bei dieser Formel handelt es sich um eine Näherung. Es werden dabei folgende Vorraussetzungen gemacht:

- Die Tunnel-Spannung  $U_{\text{tunnel}}$  befindet sich im mV-Bereich, sodass nur die Zustände in der Nähe der Fermienergie relevant sind.
- Die Spitze hat einen Abstand *d* zur Oberfläche und ist kugelförmig mit Krümmungsradius *R*.
- Die lokalen Zustandsdichten von Spitze und Oberfläche sind konstant und verschwinden nicht an der Fermienergie (keine Bandlücke).
- Die Austrittsarbeiten von Spitze und Oberfläche sind gleich.

Durch die typischerweise sehr geringe Abklinglänge  $\kappa$  und die resultierende sehr starke Abstandsabhängigkeit des Tunnelstromes befindet sich der gemessene Tunnelstrom im Bereich von 100 fA bis einigen nA bei einem Abstand zwischen Spitze und Oberfläche von etwa einem nm bei einer angelegten Tunnel-Spannung im Bereich von 10 mV bis 5 V. Bei einem mit dem STM aufgenommenen Bild handelt es sich somit nicht um ein rein geometrisches Abbild der Oberfläche, sondern um eine Abbildung der elektronischen Struktur von Oberfläche und Spitze modifiziert mit der Tunnelwahrscheinlichkeit.

# 2.2 Die Probenoberflächen

Alle Substrate im STM, auf denen getunnelt werden kann, sind metallisch oder halbleitend. Dies ist bedingt durch die verschwindene Zustandsdichte und die zu geringe Ladungsträgerkonzentration in Isolatoren im interessanten Spannungsbereich.

#### 2.2.1 Substrate

Kupfer (chemisches Zeichen: Cu) und Silber (Ag) haben beide ein kubisch flächenzentriertes Gitter (Abbildung 2.2). Es wird auch kurz fcc für die englische Bezeichnung *face centered cubic* genannt und hat außer auf den acht Eckpunkten des Würfels zusätzlich im Mittelpunkt jeder Seitenfläche ein Atom sitzen. Die in dieser Arbeit verwendete Kupfer- und Silberprobe sind beide Einkristalle.

Da sich aus den Kristallen je nach Schnitt viele verschiedene Oberflächen ergeben können, wird jede Oberfläche nach dem Material und den sogenannten Millerschen Indizes benannt. Die Millerschen Indizes ergeben sich dabei aus den Schnittpunkten der Ebene (Oberfläche) im Kristall mit den Gitterachsen. Von den Schnittkoordinaten werden die Inversen gebildet und gemeinsam mit einer ganzen Zahl zu kleinstmöglichen ganzen Zahlen multipliziert. Schneidet die Ebene eine Achse nicht, ergibt sich für den entsprechenden Millerschen Index der Wert 0[14, 15].



**Abbildung 2.2:** links: Die Einheitszelle des fcc-Kristalls. In rot sind hier die Gitterpunkte hervorgehoben, die sich in der selben (111)-Ebene befinden. Da auf jedem Gitterpunkt bei Kupfer und Silber ein Atom sitzt, kann man sich die Oberfläche entsprechend wie rechts skizziert vorstellen.

In dieser Arbeit werden Ag(111) und Cu(111) verwendet. Cu(111) dient in dieser Arbeit als Unterlage für die Diffusionsexperimente mit Wasser. Kupfer hat eine Gitterkonstante von a = 361 pm. Dadurch hat Cu(111) ein hexagonales zweidimensionales Gitter mit einer Konstante von  $a^* = 255$  pm. Zusätzlich weist Cu(111) eine Höhe der Stufenkante von 208 pm und einen Oberflächenzustand bei -0,44 eV am  $\Gamma$ -Punkt auf[16–18].

Für die gegenüber der Chemisorption schwächere Physisorption des Wasser auf den Übergangsmetall-Oberflächen sind die Elektronen des d-Bandes des Metalls verantwortlich. Durch sein sehr tief liegendes d-Band ist Ag(111) nicht so reaktiv wie Cu(111)[19]. Ag(111) ist wie Cu(111) hexagonal mit einer Gitterkonstante von  $a^* = 289$  pm. Es hat einen Oberflächenzustand bei -69 meV[18] und einer Höhe der Stufenkante von 236 pm. Ag(111) wird in dieser Arbeit als Unterlage für die Untersuchung der Bildung von Nanoclustern und als Substrat für den Isolator verwendet.

#### 2.2.2 Natriumchlorid

Als Isolatormaterial wird in dieser Arbeit Natriumchlorid (NaCl) auf Ag(111) aufgebracht. Natriumchlorid ist der Hauptbestandteil im häuslichen Kochsalz. Der Hauptanteil auf der Erde ist gelöst in den Weltmeeren. Es ist eines der für den Menschen lebenswichtigen Elektrolyte, kann den Menschen durch eine Überdosis aber auch töten[20, 21].

Natriumchlorid ist ein Modellsystem für einen Isolator mit einfach-kubischer Kristallstruktur mit zweiatomiger Basis. Die Basis besteht aus jeweils einem Na<sup>+</sup>- und einem Cl<sup>-</sup>- Ion. Im Volumen hat der Kristall eine Bandlücke von 8,97 eV [22] und fällt durch den Unterschied der Elektronegativität der beiden Bindungspartner in die Gruppe der ionisch gebundenen Kristalle.



Abbildung 2.3: Schematische Darstellung einer NaCl-Doppellage. Der Volumenkristall hat eine Gitterkonstante (a) von 399 pm.

Der Volumenkristall hat eine Gitterkonstante von a = 399 pm[23]. Die zweiatomige Basis des kubisch-flächenzentrierten Raumgitters besteht zudem aus je einem Chlor- und Natrium-Ion an (0,0,0) und  $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})a$ . Auf Ag(111) wird das NaCl in ultradünnen Schichten aufgebracht. Für dieses System bedeutet das, dass die Konzentration des NaCl auf der Oberfläche so gewählt wird, dass es Inseln mit zwei oder drei Lagen bildet, wie schematisch für zwei Lagen in Abbildung 2.3 gezeichnet ist. Diese Inseln sind zudem rechteckig und kristallin mit (100)-Orientierung[24].

Durch das heteroepitaktische Aufwachsen des NaCl auf Ag(111) wird das Gitter des NaCl in den Doppellagen gestaucht oder gestreckt<sup>1</sup>[24, 25]. Trotz des "Schachbrettmusters" von Anionen und Kationen sind im STM nur die Cl<sup>-</sup>-Anionen zu sehen, sodass die Inseln in hochauflösenden Bildern mit einfach quadratischem Gitter ohne zweiatomiger Basis erscheinen[26].

# 2.3 Adsorption von Wasser

Bei früheren Untersuchungen wurde auf Cu(111) ein ähnliches Verhalten wie auf anderen Edelmetall(111)-Oberflächen wie beispielsweise Ag(111) und Pt(111) beobachtet[1]. Diese Arbeit schließt an die im Folgenden noch erläuterte Untersuchung auf Cu(111) und Ag(111) an und daher wird die Diffusion und Clusterbildung auf Cu(111) und Ag(111) gemessen[27].

Das auf das NaCl und die Metalloberflächen aufgebrachte Wasser ist Deuteriumoxid ( $D_2O$ ) - das sogenannte schwere Wasser. Deuterium (D) ist neben Wasserstoff das einzige stabile Wasserstoff-Isotop bestehend aus einem Proton und einem Neutron. Es hat daher auch die selben chemischen Eigenschaften. In der Natur kommt das Deuterium mit einem Anteil von 0,016 % aller Wasserstoffisotope nur äußerst selten vor [28]. Es wird beispielsweise in Kernreaktoren als Moderator oder in der Medizin als Tracer eingesetzt[29, 30].

Unterschiede gibt es zwischen  $H_2O$  und  $D_2O$  beispielsweise dort, wo sich die unterschiedliche Masse bemerkbar macht. Das sind zum Beispiel die Bindungslänge innerhalb des Moleküls, der Schmelzpunkt und der Siedepunkt[31], was auch gerne in der Chemie und Biochemie ausgenutzt wird [32, 33]. Einige dieser Eigenschaften sind in der Tabelle 2.1 zusammengetragen.

 $D_2O$  hat aber auch gegenüber  $H_2O$  für diese Arbeit den Vorteil, dass es fast gar nicht in dem Restgas der Kammer vorkommt. Daher kann man sehr leicht per Massenspektrometrie das Präparationsgas ( $D_2O$ ) vom Restgas in der Kammer (enthält  $H_2O$ ) unterscheiden.

In der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wird in der Regel  $H_2O$  anstatt von  $D_2O$  betrachtet. Das freie  $H_2O$ -Dimer, das aus zwei über eine Wasserstoffbrückenbindung aneinander gebundenen  $H_2O$ -Molekülen besteht, hat eine berechnete Distanz zwischen den beiden

<sup>1</sup> ob gestaucht oder gestreckt und in welchem Maße, ist unseres Wissens nach noch nicht bekannt

	$D_2O$	$H_2O$
Gewicht (amu)	20,0276	18,0153
Schmelzpunkt (°C)	3,82	0,00
Siedepunkt (°C)	101,42	99,98
Gitterkonstante I <sub>h</sub> (nm)	0,4526	0,4521
Bindungslänge O-D/H (pm)	96,99	102,89

Tabelle 2.1: Vergleich  $D_2O$  und  $H_2O$  [21, 28]

Sauerstoff-Atomen von 297 pm[1]. Die beiden Moleküle binden über die Wasserstoffbrückenbindung, in dem eines der Wassermoleküle ein Wasserstoffatom für die Bindung bereit stellt (Donator) und das andere Wassermolekül mit dem Sauerstoff daran bindet (Akzeptor).

#### 2.3.1 Wasser auf Cu(111)



**Abbildung 2.4:** DFT-Berechnungen für  $H_2$ O-Nanocluster auf Cu(111). Die Oberfläche ist in grau und die  $H_2$ O-Molekülen in den Clustern rot-weiß abgebildet. **a)** Aufsicht und Seitenansicht des Hexamers. Die Zahlenangaben sind in Å **b)-d)** Aufsicht des Heptamers, Oktamers und Nonamers[27].

Theoretische Rechnungen zeigen, dass das einzelne Wassermolekül auf Cu(111) mit einem Abstand von 0,23 nm über den Kupferatomen mit einer sehr geringen Abweichung vom on-top-Platz adsorbiert[1, 34, 35].

Auf Cu(111) konkurriert die Wasserstoffbrückenbindung (0,2 - 0,3 eV) mit der schwachen Wechselwirkung zwischen dem Molekül und der Oberfläche (0,24 eV). Dadurch ist es energetisch für Wassermoleküle attraktiver, sich an andere Wassermoleküle zu binden als an die Oberfläche. Sie maximieren die Anzahl von Bindungspartnern. Daher bilden sich dreidimensionale Cluster anstatt einer Benetzungsebene. Dieses Wachstum nennt man Inselwachstum. Es wird ein nichtbenetzendes (engl. *non-wetting*) Verhalten des Wassers erwartet[1, 36].

Wenn man D<sub>2</sub>O auf Cu(111) aufbringt, bildet das D<sub>2</sub>O bei hohen Bedeckungen oder Aufdampfraten abhängig von der Aufdampftemperatur verschiedene Cluster auf der Oberfläche. Theoretische Berechnungen haben gezeigt, dass sich Wasser auf *benetzenden* Oberflächen in sogenannten Bilagen anordnet[35], was in Abbildung 2.4a für das H<sub>2</sub>O-Hexamer bis -Nonamer schon angedeutet ist. Sie heißen deshalb Bilagen, weil die Sauerstoff-Atome zwei verschiedene Höhen innerhalb einer Lage über der Oberfläche einnehmen, die sich um etwa 76 pm unterscheiden.

Das Hexamer (Abb. 2.4a) besteht aus drei Dimeren, in denen das tiefer angeordnete Wassermolekül (mit einem "L" gekennzeichnet) fungiert dabei als Proton-Donator und das höher angeordnete Molekül (mit einem "H" gekennzeichnet) als Akzeptor einem jeweils anderem Wassermolekül. Der Proton-Donator benutzt das freie Elektronen-Paar an der wasserstoffabgewandten Seite des Sauerstoffes dazu, um sich in der ersten Bilage an das Metall zu binden (Abbildung 2.4a rechts). Dieser Effekt wird *buckling* genannt [1] und beginnt bereits bei der Bildung des Wasser-Dimers ( $(D_2O)_2$ ).

Mit dem STM wurden schon die in Abbildung 2.4 berechneten Nanocluster aus  $D_2O$ -Molekülen beobachtet (Abbildung 2.5): Monomere, Hexamere, Heptamere, Oktamere und Nonamere wurden identifiziert. Die Nanocluster mit zwei bis fünf  $D_2O$ -Molekülen konnten hingegen nicht gefunden werden[27]. Weitere DFT-Rechnungen zeigen aber, dass es stabile





Abbildung 2.5: STM-Aufnahmen von  $D_2O$ -Hexameren, -Oktameren und -Nonameren auf Cu(111). Die Cluster sind als helle und blaue Erhebungen auf der dunklen und roten Oberfläche zu sehen. Sie sind mit der entsprechenden Anzahl der Wassermoleküle im jeweiligen Cluster im oberen Bild gekennzeichnet. Das Inset im unteren Bild zeigt die Anordnung der Kupferatome der Oberfläche. Zusätzlich ist hier das Hexamer im unteren Bild abgebildet (Tunnelparameter: oben U = 74 mV, I = 11 pA; unten U = 20 mV, I = 11pA)[27]. Konfigurationen für das Dimer bis Pentamer geben müsste. Diese DFT-Rechnungen sind in Abbildung 2.6 schematisiert[37].



**Abbildung 2.6:** Mit DFT berechnete Strukturen von  $H_2O$ -Dimeren (a), -Trimeren (b), -Tetrameren (c) und - Pentameren (d) auf Cu(111). Der Pfeil am Dimer weist auf die ständige Akzeptor-Rotation um den Donator herum hin, da die Energiebarriere hierfür nur 2 meV beträgt. In a), c) und d) ist oben die Draufsicht und unten die Seitenansicht mit den Nanoclustern über der Oberfläche zu sehen[37].

Das Dimer in Abbildung 2.6a adsorbiert auf Cu(111) mit einer Adsorptionsenergie von 320 meV für jedes Molekül. Der Donator (mit "D" gekennzeichnet) liegt mit 220 pm etwas niedriger über der Oberfläche als das Monomer (230 pm) allein. Da die Adsorptionsenergie für den Brückenplatz nur 2 meV höher ist als für den on-top-Platz des Akzeptors (mit "A" gekennzeichnet), rotiert dieser dauerhaft um den Donator. Der Akzeptor befindet sich 300 pm über dem on-top-Platz der Oberfläche. Der Abstand der beiden Sauerstoffatome beträgt 274 pm und ist damit gegenüber dem freien Dimer (297 pm) stark gestaucht.

Das Trimer (Abbildung 2.6b) hat auf Cu(111) zwei Adsorptionsanordnungen mit gleicher Adsorptionsenergie von 370 meV pro Molekül. Obwohl sich die Wassermoleküle eines freien Trimers in einem Dreieck anordnen, sind auf der Oberfläche mit 50 meV Energiedifferenz präferierten Anordnungen kettenförmig.

In Abbildung 2.6c und Abbildung 2.6d sind die Formen des Tetramers und des Pentamers abgebildet. Die Stauchung des Abstandes der beiden Sauerstoffatome des Dimers und energetisch begünstigte kettenförmige Anordnung des Trimers betonen den Einfluss der Geometrie des Substrates auf die Adsorptionsgeometrie trotz der gegenüber anderen Oberflächen relativ geringen Wechselwirkung mit Cu(111). Somit muss die Geometrie des Substrates in der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden.

#### 2.3.2 Wasser auf Ag(111)

Auch auf Ag(111) ist die Bindungsenergie zwischen dem Wasser und der Oberfläche mit etwa 0,15 eV kleiner als die intermolekulare Wasserstoff-Brückenbindung zwischen den Wassermolekülen (ca. 0,2 - 0,3 eV) [1].



**Abbildung 2.7: links:** Darstellung DFT-Berechnungen der Bilagen[1]. Wie auf Cu(111) ordnen sich die Wassermoleküle (rot-weiß) auch hier in Bilagen über der Oberfläche (grau) an. **rechts:** STM-Messungen von Hexamer (markiert mit der 6 in a) als runde Erhebung, Heptamer (**b**) als runde Erhebung mit einer zusätzlichen kleineren Erhebung, Oktamer (**c**) als Heptamer mit einer zusätzlichen Erhebung und Nonamer (**d**) als Oktamer mit der dritten zusätzlichen Erhebung (Tunnelparameter: a) U = -55 mV, I = 11 pA; b) U = 11 mV, I = 2 nA; c) U = -21 mV, I = 2 nA; d) U = 11 mV, I = 2 nA) [27]

Einzelne Wassermoleküle ordnen sich theoretisch etwa 0,27 - 0,28 nm über dem Silberatomen an[10, 19, 35]. In hochauflösenden STM-Bildern konnten bereits die Nanocluster mit sechs bis neun Molekülen (Hexamer bis Nonamer) identifiziert werden (Abbildung2.7 rechts). Dabei wurde das Hexamer direkt und das Heptamer bis Nonamer durch die Addition jeweils von Monomeren gefolgert, da die zusätzlichen Monomere im Cluster als zusätzliche Erhebungen sichtbar sind[27].

#### 2.3.3 Wasser auf NaCl(100)

Einzelne D<sub>2</sub>O-Moleküle auf NaCl(100) wurden unseres Wissens nach bisher noch nicht mit Methoden im Realraum betrachtet. Theoretische Arbeiten und spektroskopische Messungen beschäftigen sich schon länger mit einzelnen Wassermolekülen auf einem NaCl-Volumenkristall und haben sich schon gegenseitig bei der Berechnung des Adsorptionsplatzes widersprochen[38–42]. Es wurde die Position über dem Natrium-Ion als ein möglicher Absorptionsplatz von der Mehrheit der Arbeiten vorhergesagt[38, 39]. Das Ergebnis einer dieser Arbeiten sind in Abbildung 2.8 dargestellt. Dort ist über der gestrichelten Linie eine Seitenansicht und unter der gestrichelten Linie die Draufsicht des Ergebnisses der Messungen zu sehen. Die Chlorione sind grün und die Natriumione blau als Unterlage für das rot-weiße H<sub>2</sub>O-Molekül dargestellt. Diese Berechnung sieht das Molekül nach der Adsorption 224 pm über dem Natriumion, wobei das Molekül nicht direkt über dem Natriumion, sondern 83 pm in Richtung des Nachbar-Natriumions adsorbiert (beide Abstände in rot eingezeichnet), um mit den partiell-positiv geladenen Wasserstoffatomen an die



Abbildung 2.8: Berechneter Adsorptionsplatz des  $H_2$ O-Monomers auf dem NaCl(100). Oben befindet sich die Seitenansicht und unten die Draufsicht. Natriumionen sind in blau und Chlorionen in grün dargestellt. Über den Natriumionen befindet sich 83 pm in Richtung des nächsten Natrium-Ions versetzt das Wassermolekül. Es adsorbiert 224 pm über der Oberfläche[38].

nächsten negativen Chlorionen zu binden. Mit dem partiell-negativ geladenen Sauerstoffatom bindet es an das positive Natriumion. Es wurde eine Adsorptionsenergie von 329 meV berechnet[38].

# 2.4 Kinetik des Wassers

Generell gibt es zwei verschiedene Arten von Diffusion, die Vielteilchen-Diffusion und die sogenannte Tracking-Diffusion. Die beiden Diffusionstypen unterscheiden sich in der Teilchenzahl. Während in der Vielteilchen-Diffusion Ensembles von ununterscheidbaren Teilchen betrachtet werden, die untereinander wechselwirken, betrachtet man in der Tracking-Diffusion einzelne Teilchen, die sich unterscheidbar und (fast) wechselwirkungsfrei auf der Oberfläche bewegen. Dies ist der Fall, wenn die Konzentration des Adsorbates so gering gewählt wird, dass zu jeder Zeit jedes Adsorbat seinem eigenen Diffusionspfad zugeordnet werden kann.

### 2.4.1 Tracking-Diffusion

Da in dieser Arbeit einzelne Moleküle betrachtet werden, kann näherungsweise davon ausgegangen werden, dass sich die Moleküle unabhängig von einander bewegen, weil die Wechselwirkung mit anderen Molekülen auf Grund des mittleren Abstandes viel zu schwach ist.

Die Diffusion macht sich auch nicht mehr durch einen messbaren Strom von sich bewegenden Teilchen bemerkbar, sondern durch die Geschwindigkeit des "random walk" der einzelnen Moleküle auf dem jeweiligen Substrat. Unter dem "random walk" versteht man eine Bewegung des Teilchens über das Substrat, bei der sich im statistischen Mittel das Teilchen effektiv nicht von der Stelle bewegt. Da sich das Teilchen außer an Defekten nicht in das Substrat hinein bewegt und auch nicht desorbiert, handelt es sich bei der Diffusion um eine zweidimensionale Bewegung.

Aus dem vorangegangenem Abschnitt 2.3 über das theoretische Adsorptionsverhalten des Wassers ist nun bereits bekannt, dass das in dieser Arbeit betrachtete Wasser auf den Substraten ein zweidimensionales periodisches Potential vorfindet und dort in den Potentialmulden adsorbiert. Aus der Menge aller Potentialmulden ergibt sich das Diffusionsgitter.

Zwangsläufig muss das Wassermolekül eine gewisse Potentialbarriere überwinden, um in die nächste Potentialmulde zu gelangen.

Eine vielverbreitete Theorie zur Dynamik einzelner Teilchen ist das Arrhenius Gesetz. Das Arrheniusgesetz legt den Zusammenhang zwischen Diffusionsbarriere  $E_D$ , Temperatur T und Diffusivität D fest [44–46]:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\rm D}}{k_{\rm B}T}\right) \tag{2.3}$$

Dabei ist  $\mathbf{k}_{\mathrm{B}}$  die Boltzmann-Konstante. Der Vorfaktor  $D_0$  wird zu

$$D_0 = \frac{k_B T}{h} \frac{n l_0^2}{2\alpha} \exp\left(\frac{\Delta S_D}{k_B}\right)$$
(2.4)

bestimmt. In der Formel ist h das plancksche Wirkungsquantum, *n* ist die Anzahl der Möglichkeiten der Bewegungsrichtung und  $l_0$  die Bewegungsweite beziehungsweise die Gitterkonstante des Diffusionsgitters. Bei  $\alpha$  handelt es sich um die Dimensionalität der Bewegung<sup>1</sup>. Für einzelne Atome kann die Temperaturabhängigkeit (*T*) und die Entropiedifferenz  $\Delta S_D$  der Übergangszustände vernachlässigt werden, da die Änderung der



Abbildung 2.9: Schema eines "random walk". Für das Wassermolekül (blau-rot) ist beispielhaft ein Weg über das hexagonale Gitter (Kreise) mit Pfeilen markiert (nach [9, 43]).

<sup>1~</sup> Da die Teilchen sich auf der Oberfläche bewegen, ist die Dimensionalität2~

Zustandssummen zwischen Grund- und Übergangszustand gleich sind. Damit wird der Vorfaktor  $D_0$  häufig mit der Formel

$$D_0 = v_0 \cdot l_0^2 \tag{2.5}$$

angenähert. Dabei ist  $v_0$  die Frequenz, mit der das Teilchen versucht, die Diffusionsbarriere zu überwinden und  $l_0$  die Strecke bis zum nächsten Potentialminimum - also die sogenannte Bewegungsweite. Ob diese Näherung für das D<sub>2</sub>O auf den Oberflächen noch angenommen werden kann, gilt es unter anderem noch zu klären. Die Versuchsrate  $v_0$  ist eine Naturkonstante und liegt im Bereich von etwa  $10^{12} - 10^{13}$  Hz.

Bestimmt wird die Diffusivität für eine freie Bewegung ("random walk") über den Erwartungswert der Schrittweite in einer bestimmten Zeit mit der Einsteinrelation

$$D = \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{2\alpha \cdot \Delta t} \tag{2.6}$$

und dem Erwartungswert der Schrittweite

$$<\Delta r^2 >= N \cdot l_0^2 \tag{2.7}$$

pro Zeit  $\Delta t$ . *N* ist die Anzahl der Schritte pro Zeiteinheit  $\Delta t$ .

Aus dieser Annahme kann man bereits für die Bewegungen, die man beobachten möchte, Folgerungen schließen. Zum Einen wird man wegen der Reibung und des Fehlens eines metastabilen Übergangszustandes nur Bewegungen von einem Platz in den Nächsten erwarten. Das bedeutet, dass man den Übergang selbst nicht zu sehen erwartet. Zum anderen kann man durch Einsetzen in die Gleichungen (2.5) und (2.3) und aus beispielsweise theoretischen Rechnungen bekannter Energiebarriere  $E_D$  sowie einer Zeit zwischen zwei Bewegungen von  $\Delta t$  die Temperatur berechnen, bei der man nach dem theoretischen Modell diese Art der Bewegung erwarten würde:

$$T_{\text{expected}} = \frac{E_{\text{D}}}{k_{\text{B}}} \cdot \left[ \ln \left( 2\alpha \nu_0 \cdot \Delta t \right) \right]^{-1}$$
(2.8)

#### 2.4.2 Diffusion von Wasser auf Oberflächen

Da nun die Theorie hinter der Tracking-Diffusion verstanden ist, aber bisher keine Erfahrungen zu Diffusionsmessungen auf Cu(111) und Ag(111) bekannt sind, werden nun die Diffusion und Clusterbildung von den Wasser-Molekülen auf zu Cu(111) und Ag(111) ähnlichen Oberflächen betrachtet. Die Dynamik von Wassermolekülen wurde bereits auf zwei verschiedenen Übergangsmetall-(111)-Oberflächen betrachtet[9, 47].

Auf Pt(111) (Platin) wurde die durch inelastisch tunnelnde Elektronen induzierte Diffusion mit ihren Barrieren analysiert. Für das Monomer führt demnach die Anregung der Pt-O-H-Biegeschwingung und bei dem Dimer die H-O-H-Scherschwingung zur Bewegung[47].



**Abbildung 2.10:** Diffusion von Wasser auf Pd(111). **a)** STM-Messungen von Monomeren (A), die sich zu einem Dimer (C) verbinden. Das Dimer bewegt sich so schnell, dass es von dem STM nicht mehr vollständig dargestellt werden kann. Es folgt die Trimer- (D) und Pentamerbildung (F) (U = -100 mV; I = 150 pA; T = 40 K; Größe: 18 nm × 18 nm)[9]; **b)** Mögliche Erklärung der schnellen Bewegung des Dimers über das Donor-Akzeptor-Austauschtunneln (links: Seitenansicht, rechts: Draufsicht), aufgeteilt in sechs Teilschritte ((1)–(6))[10].

Auf Pd(111) (Paladium) wurden Diffusionsmessungen zwischen 40 K und 52 K durchgeführt und die Clusterbildung von Dimer, Trimer und Pentamer direkt beobachtet. Bei der Clusterbildung steigt die Mobilität der Nanocluster gegenüber dem Monomer um mehrere Größenordnungen bis zur Pentamerbildung (Abbildung 2.10a)[9]. Die Diffusionsrate für das Dimer wurde auf  $\geq 50 \text{ Å}^2 \text{s}^{-1} = 0,5 \text{ nm}^2 \text{s}^{-1}$  und für das Trimer auf  $1,02 \text{ Å}^2 \text{s}^{-1} = 0,01 \text{ nm}^2 \text{s}^{-1}$  abgeschätzt. Das Dimer und das Trimer bewegen sich dabei so schnell, dass im STM-Bild teilweise nur einzelne Linien von einer Position erkennbar sind. Das ist in Bild C sehr deutlich zu erkennen.

Die Diffusionsbarriere für das Monomer wurde zu  $(126 \pm 7)$  meV bestimmt. Der Sprung der Mobilität bei der Dimerbildung wird durch das Donator-Akzeptor-Austausch-Tunneln (im folgenden mit DAAT bezeichnet) erklärt (Abbildung 2.10b). Die für diesen Mechanismus wichtigsten Bewegungen sind die nahezu freie Rotation des Akzeptors um den Donator und die Wippbewegung (engl. *"wagging motion"*) des Akzeptors, was zur kurzzeitigen Bindung des Akzeptors an die Oberfläche führt und die Wasserstoff-Brückenbindung löst. Damit besteht nun für beide Moleküle die Möglichkeit, Akzeptor oder Donator im Dimer zu werden. Somit wird eine sehr hochenergetische Diffusionsbewegung in vielen niederenergetischen Teilbewegungen durchgeführt [10].

Durch die deutlich schwächere Wechselwirkung von Cu(111) (240 meV) und Ag(111) (180 meV) mit den Wassermolekülen im Vergelich zu Pd(111) mit einer Adsorptionsenergie von 330 meV ist demnach eine niedrigere Temperatur als 40 K für die Monomerdiffusion zu erwarten[19].



**Abbildung 2.11:** Verschiedene Diffusionsmöglichkeiten [38]: In blau sind die Na<sup>+</sup>ionen und in grün die Cl<sup>-</sup>ionen dargestellt.**a)** "parallel translation"; **b)** "O-flip"; **c)** "OH-flip"; **d)** "H-flip"; **e)** "parallel rotation".

Etwas komplexer gestaltet sich die Bewegung des D<sub>2</sub>O-Monomers auf einer ionischen Kristalloberfläche wie NaCl(100). Die mittels DFT ermittelten Bewegungen sind in Abbildung 2.11 zu finden. Auf der linken Seite (Abbildung 2.11a und Abbildung 2.11b) sind die Bewegungen abgebildet, wobei das Wassermolekül das Natriumion als Bindungspartner wechselt. Rechts sind alle Wechsel von mindestens einem Chlorion als Bindungspartner dargestellt.

Für das polare Wassermolekül bieten sich zwei unterschiedlich geladene Bindungspartner (Na<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup>), wodurch die Bindung and das Substrat zwar verstärkt, aber auch Übergangzustände möglich sein können. Somit kann sich das Wassermolekül durch verschiedene Mechanismen auf dem Substrat bei Überwindung der zugehörigen Energiebarriere bewegen[38]:

#### "parallel translation":

Das Molekül bewegt sich von einer Potentialmulde zur Nächsten, ohne dabei seine

Orientierung zur Oberfläche zu verändern (Abbildung 2.11a). Das Molekül muss hierfür die zu  $E_D = 312$  meV berechnete Energiebarriere überwinden, da es alle Bindungen lösen muss.

#### "O-flip":

Das Molekül rollt über die Bindung der Wasserstoffatome zu den Chlor-Ionen zum nächsten Natrium-Ion herüber (Abbildung 2.11b). Dieser Vorgang hat eine Energiebarriere von  $E_D = 140$  meV, da das Molekül im Vergleich zur "parallel translation" nur die Bindung zum Natriumion löst.

#### "OH-flip":

Das Molekül rollt sich über eine der beiden Wasserstoff-Chlor-Bindungen und dreht sich so um das Natrium-Ion um 90°. Diese Bewegung hat eine Energiebarriere von 72 meV (Abbildung 2.11c).

#### "H-flip":

Das Molekül rollt sich über das Natrium-Ion auf dessen andere Seite (Abbildung 2.11d). Die H-Rolle ist mit einer berechneten Energiebarriere von 149 meV die Drehbewegung um das Natriumion mit der höchsten Barriere.

#### "parallel rotation":

Das Molekül dreht sich in zwei 135° Schritten um das Natrium-Ion herum (Abbildung 2.11e). Für die parallele Rotation muss das Molekül eine Energiebarriere von 91 meV überwinden.

An der Drehung um das Natriumion herum können nur der "OH-flip", der "H-flip" und die "parallel rotation" beteiligt sein, weil die anderen beiden Bewegungen zu einem Wechsel des Natriumions als Bindungspartner führen. Von diesen Rotationen ist die "OH-flip" mit einer Höhe der Diffusionsbarriere von 72 meV bei niedrigen Temperaturen die bevorzugte Drehung.

Für den "random walk" an sich kommen damit nur der "O-flip" und die "parallel translation" in Frage, weil das Molekül sich nur bei diesen Mechanismen über die gesamte Oberfläche bewegen kann. Laut der Theorie erwartet man daher in den Messungen eine klar präferierte Diffusion mittels des "O-flip" mit der Energiebarriere von 140 meV. Die Bewegungsweiten der beiden Bewegungen unterscheiden sich nach der Theorie um 166 pm, denn bei der O-Rolle befindet sich das Molekül dann auf der anderen Seite des nächsten Natrium-Ions, wodurch die zurückgelegte Strecke um die doppelte Verschiebung des Moleküls vom Zentrum des Natriumions verkürzt wird.

Durch die Höhendifferenz der Energiebarrieren zwischen dem "OH-flip" und dem "O-flip" von 68 meV erwartet man aber bei den Diffusionsexperimenten keinen Unterschied in der Bewegungsstrecke zu erkennen, denn das Molekül wird bei thermischer Aktivierung des Diffusionsprozesses dauerhaft um das Natriumion drehen, wenn der "O-flip" thermisch aktiviert wird.

Setzt man diese Energiebarriere für die Diffusion in Gleichung (2.8) für die Temperaturabschätzung ein, dann erhält man für einen für die Messungen typischen Zeitabstand zwischen zwei Positionsänderungen von  $\Delta t^* = 300 \text{ min} = 18000 \text{ s}$  eine erwartete Temperatur von  $T_{\text{expected}} = 39,51 \text{ K}.$ 

Zudem ist in dieser theoretischen Betrachtung noch nicht berücksichtigt, dass das NaCl(100) in ultradünnen Schichten auf Ag(111) aufgebracht wird und daher die NaCl-Inseln, wie schon in Abschnitt 6 erwähnt, gestreckt oder gestaucht werden. In Abschnitt 2.3.1 ist anhand der DFT-Rechnung die Stärke des Einflusses des Substrates auf die Adsorptionsgeometrie beschrieben. Selbst eine Änderung als Verzerrung oder Stauchung des Substrates kann also die Adsorptionsgeometrie ändern. Das ist bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen.

# KAPITEL 3

## Experimente

In diesem Kapitel werden die kinetischen Messungen der Moleküle mit einem Tieftemperaturrastertunnelmikroskop vorgestellt. Nach einer kurzen Beschreibung der Messapparatur in Abschnitt 3.1 wird einmal in Abschnitt 3.2 die generelle Vorgehensweise von Präparation bis zur Messung erläutert. In den Abschnitten 3.3-3.6 werden dann nur noch die Details für das jeweilige System betrachtet und sich auf die Ergebnisse und die zugehörige Diskussion konzentriert.

### 3.1 Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop

Das Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop ist innerhalb des Ultra-Hoch-Vakuum-Systems (UHV-Systems) von Temperaturschilden umgeben, von denen der Innere wiederum mit einem Helium-Tank (Helium-Kryostaten) und der Äußere mit einem Stickstoff-Kryostaten verbunden ist und das auf 5 K heruntergekühlte STM vor Wärmestrahlung von außen schützen. Aufgrund des Kryoeffektes<sup>1</sup> herrscht innerhalb der Schilde ein Druck von etwa  $10^{-14}$  mbar, wodurch aus dem Restgas der Kammer eine Monolage in  $10^8$  s > 3 a aufwächst<sup>2</sup>. Somit bleibt die Probe innerhalb des STM während der Messungen, die im Zeitraum von mehreren Monaten stattfanden, sauber[48].

Von der Messapparatur wird im Folgenden nur das für die Experimente Wesentliche vorgestellt. Eine detaillierte Beschreibung kann in verschiedenen Dissertationen nachgelesen werden [49–51].

<sup>1</sup> Der Kryoeffekt beschreibt die Eigenschaft eines gekühlten Körpers, mit Kondensation des Gases einer Kammer an ihm selbst die Kammer zu pumpen und abhängig von seiner Temperatur so sehr niedrige Drücke zu erzeugen. Der Körper dient dann als Speicherpumpe.

<sup>2</sup> Dabei wird ein Aufwachsen von einer Monolage bei  $10^{-6}$  mbar in 1 s angenommen

#### 3.1.1 Messapparatur

Ein Foto des STM ist in Abbildung 3.1 abgedruckt. Um diese Ansicht zu ermöglichen, werden die beiden Kühlschilde mitsamt des Transfershutters entfernt. In Blickrichtung wird die Probe in das STM hereintransferiert. Das STM besitzt an ihrer Unterseite eine Basisplatte. Darüber befindet sich die Kontaktplatte, auf der die Probe zum Vermessen aufgelegt wird. Die Kontaktplatte hat an ihrer Vorderseite sechs Federn (Kontaktfedern), über die die Probe kontaktiert werden kann.



**Abbildung 3.1:** Foto des STM. In Blickrichtung wird die Probe in das STM eingesetzt. Markiert sind die Kontaktfedern an der Kontaktplatte, die Basisplatte, eine der vier Zehnerdioden, die Messspitze, die Bedrahtung des Kühlfingers, einer der drei äußeren piezoelektrischen Kristalle (Piezo) und der Optikring[52].

Am Rand auf der Basisplatte ist eine Diode<sup>1</sup> zur Temperaturmessung des STM befestigt. Mit Hilfe dieser Diode kann die aktuelle Temperatur an der Basisplatte während der Messungen bestimmt werden. Über eine Nacheichung mit Hilfe einer Testprobe, die eine Diode an ihrer Oberfläche hat, wird daraus auf die Temperatur der Probenoberfläche mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1$  K bis  $\pm 0,3$  K im Bereich zwischen 5 K und 50 K geschlossen. Dafür ist die Oberflächentemperatur an verschiedenen Messpunkten nachgeeicht worden, da die Temperaturleitfähigkeit der verschiedenen verbauten Materialien wie beispielsweise Kupfer, Saphir (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Molybdän nichtlinear ist. Die Eichkurve befindet sich in Anhang A.

<sup>1</sup> Bei der Diode handelt es sich um eine Temperaturdiode des Typs DT470-SD der Firma Lake Shore

Zusätzlich befinden sich außen auf der Basisplatte gleichmäßig verteilt vier Zehnerdioden, die zum Heizen des STM benutzt werden.

Gekühlt wird das STM über den Kühlfinger. Der Kühlfinger besteht aus einem Kupferstab, der über ein Bündel aus verdrillten Kupferdrähten mit dem inneren Kryostaten verbunden ist. Er leitet gut Wärme zu dem Kryostaten ab.

Über der Probenoberfläche ist die Messspitze an einem piezoelektrischen Kristall befestigt, wodurch die Spitze mit einer relativen Präzision von einigen pm von oben an die Oberfläche heran bewegt und wieder zurückgezogen werden kann. Dieser piezoelektrische Kristall ist wiederum an einer Rampe befestigt, die über drei Saphirkugeln auf je einem piezoelektrischen Kristall aufliegt. Darüber wird die Spitze in x- und y-Richtung lateral bewegt und zum Annähern der Spitze in den Tunnelkontakt in z-Richtung gedreht.

Somit ist es möglich, die Oberfläche im Tunnelregime zu kontaktieren und mit sowohl lateraler als auch vertikaler Auflösung im Pikometerbereich abzurastern[53].

# 3.2 Durchführung der Experimente

Die Präparation findet in der STM-Kammer und in der Hauptkammer des UHV-Systems, der sogenannten Präparationskammer, statt.

#### 3.2.1 Präparation

Jede Präparation wird in zwei bis drei Schritten in der hier aufgelisteten Reihenfolge durchgeführt. Der Basisdruck vor jeder Präparation beträgt weniger als  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar in dem UHV-System.

**Reinigung der Oberfläche:** Die Oberfläche wird zuerst durch Ionen-Ätz-Heizzyklen mit Neon gereinigt. Dabei wird das für den Ätzvorgang verwendete Neon über ein Feindosierventil in die Hauptkammer gelassen. Die an der Ionenkanone ionisierten Neonatome werden über eine Beschleunigungsspannung im Kilovolt-Bereich auf die Probe beschleunigt. Durch das Heizen der Oberfläche restrukturiert sich die Oberfläche wieder und das während des Ätzprozesses implantierte Neon desorbiert.

Nach dem Ausheilen der Oberfläche und anschließender Kontrolle mit dem STM wird die Probe für das Aufbringen der D<sub>2</sub>O-Moleküle dort belassen beziehungsweise für das Aufbringen des NaCl noch einmal aus dem STM heraustransferiert.

Aufbringen von NaCI: Um das NaCl von Verunreinigungen wie beispielsweise Wasser zu befreien, wird es in dem Tiegel mit einer Heizleistung von 1,5 Watt über zwei bis drei Tage ausgegast[54]. Während der Präparation befindet sich die Probe auf dem Manipulator in der Präparationskammer. NaCl wird mittels eines Elektronenstoßverdampfers auf der Oberfläche deponiert. Das NaCl<sup>1</sup> wird darin in einem Tiegel mit einem Elektronenstrahl mit einer Energie von mehreren hundert Elektronenvolt und einem Strom von einem bis zwei Nanoampere verdampft. Der NaCl-Strahl wird mit verschiedenen Blenden vor dem Austritt aus dem Verdampfer kollimiert und anschließend auf die Oberfläche gerichtet.



**Abbildung 3.2:** Skizze der beiden Positionen der Probe (hütchenförmig) innerhalb der Schilde (innerer und äußerer Zylinder). In der Mitte des inneren Schildes ist die Öffnung des Transfershutters angedeutet. Blickrichtung ist die Richtung der Moleküle während des Aufdampfvorganges.

a) Messposition: Die Probe befindet sich oberhalb der Öffnung des Transfershutters (gestrichelt).
b) Transferposition: Die Probe befindet sich auf Höhe der Öffnung und damit im Strahl des D<sub>2</sub>O.

Aufdampfen von  $D_2O$ : Das Aufdampfen der  $D_2O$ -Moleküle im STM hat den einfachen Grund, dass der mit Helium-Durchfluss gekühlte Manipulator die Oberfläche während der Durchführung der Experimente nicht unter 46 K herunterkühlen konnte. Bei dieser Temperatur sind die Wassermoleküle auf der Oberfläche so mobil, dass sich bereits während des Aufdampfens Cluster bilden.

Vor der Präparation wird mit Hilfe eines Quadrupolmassenspektrometers das  $D_2O^2$  auf seine

<sup>1</sup> Hergestellt von der Firma Fluka Chemika mit der Artikelnummer 71379 und einer Reinheit von größer gleich 99,5 %

<sup>2</sup> Hergestellt von der Firma Sigma-Adrich mit der Artikelnummer 423459-1PAK und einem Anteil an Deuterium von allen Wasserstoff-Isotopen von mindestens 99,96 %

Reinheit hin überprüft und gegebenenfalls gereinigt. Dies geschieht über das Einfrieren des flüssigen  $D_2O$  im an dem UHV-System angeschlossenen Vorratsbehälter mit flüssigem Stickstoff und das Abpumpen des Restgases. Dabei werden das Ventil und die im UHV-System weiterführenden Wände erhitzt, um diese zu reinigen und ein dortiges Anlagern der Verunreinigungen zu verhindern.

Ist diese Reinigungsprozedur nach mehrmaligem Reinigen nicht erfolgreich, dann ist das  $D_2O$  kontaminiert und muss ausgetauscht werden. Nach dem Austausch wird das  $D_2O$  mehrfach gereinigt.

Der Partialdruck des D<sub>2</sub>O im Moleküleinlass wird mit Hilfe eines Ionisationsvakuummeters mit Kaltkathode bei zugeschalteter Turbopumpe auf  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar geregelt. Da das Wasser an sich bei Raumtemperatur einen Dampfdruck von etwa 27,8 mbar hat[55], geschieht dies durch das Öffnen eines Feindosierventils zwischen dem Vorratsbehälter und dem Ultrahochvakuum.

Vor dem Aufdampfen werden alle Wärmequellen wie Ionisationsvakuummeter mit Glühkathoden (Heißkathoden), Massenspektrometer sowie die Innenbeleuchtung des UHV-Systems abgeschaltet und alle Fenster mit Aluminiumfolie abgedunkelt, um das Erhitzen des STM während der Präparation so weit wie möglich zu verlangsamen. Zusätzlich wird der Flux der auf die Oberfläche treffenden Moleküle erhöht, indem das STM vorher aus der Messposition in die Transferposition gebracht und der Shutter geöffnet wird. Denn dann liegt die Oberfläche direkt im Strahl der D<sub>2</sub>O-Moleküle, wie in Abbildung 3.2 zu sehen ist.

Als Aufdampfzeit zählt die Zeit, zu der der Shutter mindestens zur Hälfte geöffnet ist, denn der Shutter wird nach allen Vorbereitungen als Letztes zum Aufbringen der Moleküle geöffnet und als Erstes zum Beenden des Aufdampfvorganges geschlossen. Diese Aufdampfzeiten befinden sich im Bereich von 20 s bis 30 s.

#### 3.2.2 Messungen der Kinetik

In dieser Arbeit wird der thermisch angeregte Diffusionsprozess von  $D_2O$  auf Cu(111) beziehungsweise von  $D_2O$  auf NaCl(100) betrachtet. Bei diesen Experimenten wird die Temperatur in 1 K-Schritten erhöht, bis die  $D_2O$ -Monomere sich anfangen zu bewegen. Das sind in der Regel eine Bewegung etwa alle vier bis fünf Stunden pro Molekül.

Für das Einstellen der Temperatur wird aus einer Eichkurve der für die Temperatur benötigte Heizstrom ermittelt. Die Eichkurve befindet sich in Anhang A. Für jede Temperaturerhöhung um 1 K wird in etwa ein um 6 µA höherer Heizstrom benötigt. Um ein Temperaturgleichgewicht an der Basisplatte bei der gewünschten Temperatur in bereits 15 min bis 30 min zu erreichen, wird der Heizstrom jedoch vorübergehend um ein Vielfaches<sup>1</sup> erhöht, bis die gewünschte Temperatur an der Temperaturdiode erreicht ist. Damit hat sich etwa eineinhalb Stunden nach Einstellen der Temperatur an der Temperaturdiode schon soweit ein Gleichgewicht zwischen Heiz- und Kühlleistung im STM eingestellt, dass dann mit einer Drift von weniger als 10 nm/h gemessen werden kann<sup>2</sup>. Nach längerem Warten über einige Stunden reduziert sich die thermische Drift weiter bis auf unter 0,2 nm/h. Dann ist die Bilddrift nicht mehr sichtbar.

Die thermische Drift entsteht dadurch, dass sich Teile des STM (Abbildung 3.1) auf Grund der Temperaturänderung ausdehnen oder kontraktieren, was sich bei den Messungen in einer Bild-Drift und -Verzerrung bemerkbar macht. Sie ist nicht zu verwechseln mit der Zeitdehnung (engl. *creep*) der piezoelektrischen Kristalle.

Der "creep" tritt bei der Auswahl des Oberflächenausschnittes und der damit verbundenen Einstellung der an die piezoelektrischen Kristalle angelegten Spannung auf und dauert zwischen zehn und 45 Minuten abhängig von der Temperatur, des Typs und der Längenänderung der piezoelektrischen Kristalle an.

Wenn ein Bild aufgenommen wird, werden durchgehend die an die piezoelektrischen Kristalle angelegten Spannungen verändert. Der dadurch resultierende ständige "creep" verzerrt immer das STM-Bild, was die Messung von Winkeln auf eine Genauigkeit von 3° einschränkt.

Ein dritter, temperaturbedingter Effekt sind die verfälschten Längen und Höhen im STM-Bild selbst. Dieser rührt daher, dass die Höhen- und Längenangaben in den STM-Bildern nach der an den piezoelektrischen Kristallen angelegten Spannung bei 5 K geeicht sind. Die piezoelektrischen Kristalle ändern jedoch ihre Ausdehnungskoeffizienten mit einer Temperaturabweichung von den für 5 K geeichten Werten so stark, dass bereits bei einer STM-Temperatur von 20 K die Längen um 30 % und die Höhen um etwa 20 % kürzer scheinen. Die in dieser Arbeit angegebenen Längen in x- und y-Richtung und scheinbaren Höhen sind aber mit den in Anhang B.1 und B.2 gegebenen Eichkurven nachgeeicht angegeben.

Gemessen wird die Diffusion mittels der Aufnahme von Filmen, also Serien von häufig weit mehr als 100 Bildern. Die für die Messungen verwendete Software STMAFM1.0 von der Firma Createc-Fischer bietet hierfür die Funktion, Bilder mit festgelegtem zeitlichen Abstand (Zeitkonstante)  $\Delta t$  und einstellbarer Positionskorrektur (Driftkorrektur) automatisiert aufzunehmen. Als Referenzpunkte für die einstellbare Driftkorrektur dienen in den Filmen auf der Oberfläche Defekte und Verunreinigungen, die über den gesamten in dieser Arbeit

<sup>1</sup> Ein Vielfaches meint hier je nach Temperatur ein Faktor von zehn bis 20 der Stromdifferenz zwischen aktuellem und Zielwert. Ein Beispiel: Die Temperatur soll von 28,7 K auf 29,1 K erhöht werden. Die Heizparameter ändern sich damit von 184μA und 199,1 V auf 188μA und 199,0 V geändert werden. Zur Temperaturerhöhung wird 215 μA und 199,5 V eingestellt, sodass nach 20 min und 3 s die STM-Diode die Temperatur von 29,1 K anzeigt. Nach weiteren 15 min wird das Aufnehmen des nächsten Filmes bei der neuen Temperatur gestartet.

<sup>2</sup> Die thermische Drift im Normalbetrieb ohne Heizen bei 5 K beträgt 30 pm/h[53].

betrachteten Temperaturbereich von 5 K bis 55 K auf der Oberfläche völlig unbeweglich sind.

Dadurch ist es möglich, auf einem Ausschnitt der Oberfläche über mehrere Stunden gleich mehrere Moleküle parallel zu beobachten.

Die Wahl der Zeitkonstanten  $\Delta t$  ist von der Größe des Ausschnittes und der Scangeschwindigkeit abhängig. Daher wird für diese Zeitkonstante in den Messungen üblicherweise die Zeit abhängig von der Bildgröße von zwei bis vier Minuten gewählt, um die Moleküle möglichst gut abbilden zu können, aber dennoch genügend Bilder für eine gute Statistik in der Auswertung zu haben. Der gewählte Ausschnitt in den Messfilmen hat meistens eine Kantenlänge zwischen 10 nm und 30 nm.

Es ist bei den Vorbereitungen der Messungen auch darauf zu achten, dass die Messspitze für das Aufnehmen der Filme über viele Stunden sehr stabil sein muss und die Messungen durch eine Veränderung der eigenen oder der Oberflächen-Struktur nicht stört oder durch zu schnelles Abrastern verschmiert.



**Abbildung 3.3:** Schema über die Probleme beim Messen von  $D_2O$ : Unten ist eine hexagonale glatte Oberfläche gezeigt, über der sich in blau-rot die Wassermoleküle befinden. Darüber befindet sich die Messspitze, die auf die folgenden Arten mit dem  $D_2O$  interagieren kann: **a)** Laterale Manipulation **b)** Feldinduzierte Manipulation.

Einer sehr stabilen Messspitze zum Trotz ist bei STM-Messungen mit  $D_2O$  als Adsorbat aus mehreren Gründen, die in Abbildung 3.3 schematisiert sind, besondere Vorsicht geboten. In der Abbildung befindet sich unter dem  $D_2O$  (rot-blau) die Oberflächenatome (schwarz) und darüber die Spitze (grau), die über die folgenden Effekte mit dem  $D_2O$  wechselwirken kann:

- Abbildung 3.3a Wasser ist ein Isolator mit einer sehr breiten Bandlücke. Es bindet die vorhandenen Elektronen im Valenzband viel stärker an sich, wodurch das  $D_2O$  auf dem STM-Bild durch einen reduzierten Tunnelstrom gegenüber dem darunterliegenden Substrat sehr viel kleiner erscheint (scheinbare Höhe) als es tatsächlich ist (geometrische Höhe)[1]. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit einer lateralen Manipulation des  $D_2O$ stark erhöht und nimmt mit steigender Clusterhöhe zu.
- **Abbildung 3.3b** Feldinduzierte Manipulation: Die STM-Spitze aus Wolfram wirkt je nach angelegter Spannung zwischen Probe und Spitze auf das  $D_2O$  anziehend beziehungsweise abstoßend. Das kann dazu führen, dass die Spitze beim Abfahren der Probe  $D_2O$ über die Oberfläche zieht oder schiebt. Ein weiterer Effekt der Anziehung zwischen Spitze und  $D_2O$  ist, dass sich einzelne Moleküle an die Spitze anlagern und die Zustandsdichte der Spitze beispielsweise so verändern, dass die Spitze das  $D_2O$  nicht abbilden kann.

Durch die richtige Wahl der Tunnelparameter kann der Einfluss des Messvorganges auf die Prozesse auf der Oberfläche aber minimiert werden, indem bei den vermuteten optimalen Tunnelparametern ein Film eines Ausschnittes bei einer STM-Temperatur von 5 K aufgenommen wird. Wenn sich nach ca. 10 Bildern keines der Moleküle bewegt, werden die Tunnelparameter für die Messungen der Kinetik übernommen. Diese Kontrolle dient als **erstes Kriterium** für eine unbeeinflusste Messung.

Die Bewegung an sich kann nicht beobachtet werden. Die Position des Moleküls ändert sich von einem Bild zum darauffolgenden. Durch die geschickte Wahl der Tunnelparameter  $U_{\text{tunnel}}$ ,  $I_{\text{tunnel}}$  und der Zeitkonstanten  $\Delta t$  ist es aber sehr unwahrscheinlich, dass ein Molekül direkt unterhalb der Spitze bewegt. Die Messungen bestätigen dieses deutlich, denn es wird unter der Spitze weniger als eine Bewegung alle 100 Bewegungen insgesamt bei der Temperatur von 28,3 K auf Cu(111) beobachtet.

Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 3.4 zu betrachten. Das  $D_2O$ -Molekül ist das kleinere der beiden zu sehenden hellen Erhebungen. Im mittleren Bild (Abbildung 3.4b) bewegt es sich genau unter der Spitze. Die betroffene Scanlinie, bei sich das Molekül bewegt, ist mit gelben Pfeilen angedeutet.

Um endgültig sicher zu stellen, dass die richtige Zeitkonstante und Tunnelparameter verwendet werden, werden sogenannte Kontrollfilme als **zweites Kriterium** angefertigt, dass die Messungen unbeeinflusst sind. Bei Kontrollfilmen wird eine deutlich höhere Zeitkonstante gewählt. Alle anderen Tunnelparameter bleiben gleich. Dadurch verlängert sich die Zeit zwischen dem Ende des letzten Bildes und dem Start des nächsten Bildes deutlich. Um keine Positionsänderungen in dem Kontrollfilm zu übersehen, werden die Kontrollfilme üblicherweise bei noch sehr niedrigen Temperaturen aufgenommen, wo sich die Moleküle zwar schon bewegen, aber dieses noch mit Bewegungsraten von etwa einer Bewegung in einer halben Stunde tun. Die in diesen Kontrollfilmen gemessene Diffusivität darf sich innerhalb des Messfehlers nicht von der in den anderen Filmen bei gleicher Temperatur gemessenen Diffusivität unterscheiden. Nur dann sind die Messungen



Abbildung 3.4: Bewegung unterhalb der Spitze. In grau ist die Oberfläche und als helle Erhebungen rechts ein  $D_2O$ -Molekül sowie links als etwas breitere Erhebung ein Nanocluster. In **a**) ist mit einem roten Pfeil die Zeilenweise Scanrichtung (langsame Scanrichtung) angedeutet. Der mit zwei gelben Pfeilen angedeutete Schnitt durch das mittlere  $D_2O$ -Molekül in **b**) zeigt den Zeitpunkt auf, an dem sich das Molekül bewegt hat (U = 25 mV; I = 20 pA;  $\Delta t = 70 \text{ s}$ ; T = 28,3 K).

unbeeinflusst, denn bei einem Einfluss der Spitze auf die Bewegungsrate erhöht sich bei höherer Bilderzahl in der selben Zeit auch die Diffusivität.

#### 3.2.3 Auswertung

Die Auswertung der gemessenen Daten geschieht mittels einer von Christopher Zaum geschriebenen Software. Die Software verarbeitet die nach Messfilmen sortierten Messbilder und gibt die für die Auswertung nötigen Daten zur Bewegung der einzelnen Moleküle nach Spezies sortiert aus.

Aus den Daten der Software erhält man Informationen über das Diffusionsgitter und die Diffusionsbarriere. Für eine detailiertere Beschreibung des Ablaufs und der Funktionsweise der Software sei auf Anhang C verwiesen.

Die Informationen über das Diffusionsgitter werden aus Bewegungsrichtung und -weite ermittelt. Für die Interpretation wird das so entstandene Gitter mit der Geometrie des Substrates verglichen.

In einer Arrhenius-Darstellung wird die mit Gleichung (2.6) bestimmten Diffusivität *D* als natürlicher Logarithmus gegen  $1/k_BT$  aufgetragen. Denn dann wird das Arrhenius-Gesetz aus Gleichung (2.3) zu

$$\ln(D) = -E_{\rm D} \cdot \frac{1}{k_{\rm B}T} + \ln(D_0) \tag{3.1}$$

Es ergibt, wie in Abbildung 3.5 dargestellt, eine Geradengleichung aus der man als die negative Steigung die Höhe der Diffusionsbarriere  $E_D$  und aus dem y-Achsen-Abschnitt das Argument der Exponentialfunktion für den Vorfaktor  $D_0$  ermitteln kann. Da in dieser





Arbeit die Skaleneinteilung der Ordinate als natürlicher Logarithmus gewählt wird, ist hier der Vorfaktor  $D_0$  direkt aus dem y-Achsenabschnitt abzulesen.

Die an die Messpunkte angezeichneten Messpunkte ergeben sich aus der Ungenauigkeit der Temperaturbestimmung in x-Richtung sowie aus der Kombination von statistischem Fehler und Standardfehler in y-Richtung.

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

In dieser Arbeit werden die Kinetik sowie die Bildungsreaktionen der kleinsten Nanocluster - wie Dimere und Trimere - untersucht. In Abbildung 2.5 auf Seite 9 zeigt die Präparation auf Cu(111) bei 17K nur vereinzelt Monomere und sehr viele Nanocluster, die größer als ein Hexamer sind. Um eine Präparation mit ausschließlich Monomeren zu erhalten, wird zum Aufbringen des D<sub>2</sub>O zum Einen eine geringere Konzentration und zum Anderen eine tiefere Temperatur gewählt.

#### 3.3.1 Präparation

Das System wird wie in Abschnitt 3.2 beschrieben präpariert. Das Cu(111) wird in zwei Zyklen gereinigt. Das Ionen-Ätzen findet unter Neon-Atmosphäre von  $3 \cdot 10^{-5}$  mbar bei einer Energie von 1,3 keV und einem Ionenstrom von 2,2 bis 2,5 µA über eine Dauer von 45 min statt. Nach jedem Ionenbeschuss wird die Oberfläche jeweils 30 min bei 650 °C ausgeheilt. Nach der Reinigung bleiben auf einer 67 nm mal 67 nm großen Fläche elf Verunreinigungen zurück, was einer Konzentration von 1,4 · 10<sup>-2</sup> Atom-% entspricht<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Atom-% entspricht dem relativen Anteil von Verunreinigungen an allen Oberflächenatomen

Das  $D_2O$  wird im STM in zwei Schritten bei einer maximalen STM-Temperatur von 15 K jeweils 22 s und 23 s aufgebracht. Zwischen den beiden Aufdampfschritten wird gewartet, bis die Temperaturdiode des STMs wieder 5 K anzeigt. Die Wahl der maximalen Aufdampftemperatur hat sich aus Vormessungen ergeben, die bei 20 K noch keine Bewegungen aufgezeigt haben.



**Abbildung 3.6:** Präparation von  $D_2O/Cu(111)$ . Rechts neben dem STM-Bild befindet sich die für die Darstellung verwendete Farbskala. Es sind außer wenigen unbekannten Verunreinigungen (dunkelblaue Vertiefungen) nur  $D_2O$ -Monomere (grüne Erhebungen) abgebildet. Es sind ebenfalls die stehenden Wellen des Oberflächenzustandes zu sehen (U = 25 mV; I = 30 pA; T = 5 K).

Auf dem STM-Bild in Abbildung 3.6 ist ein Beispielbild der Präparation zu sehen. Nach der Wahl der Farbskala wir in hellblau die Oberfläche dargestellt. Als dunkelblaue Vertiefungen sind Verunreinigungen der Oberfläche und als grüne Erhebungen die aufgebrachten D<sub>2</sub>O-Moleküle dargestellt. Zur Verdeutlichung der Farbwahl ist rechts die Farbskala mit entsprechenden Höhen relativ zur Oberfläche aufgetragen. Diese Skala wird für alle Bilder auf Cu(111) benutzt.

Die D<sub>2</sub>O-Monomere weisen mit dem STM gemessen ein zweidimensionales gaussförmiges Profil auf, wie anhand eines Höhenprofils in Abbildung 3.7 gezeigt ist. Die Monomere haben eine Höhe von etwa ( $59\pm5$ ) pm und eine Halbwertsbreite (auch *FWHM* für *full width at half maximum*) von ungefähr ( $0,8\pm0,1$ ) nm. Der sehr große Fehler in der FWHM ergibt sich aus der sehr starken Abhängigkeit der Abbildung der Moleküle von der Form und der Geschwindigkeit der Spitze bei den Messungen. Wie erwartet sind die Wasserstoff-Atome mit dem STM nicht sichtbar. Mit 59 pm ist die scheinbare Höhe gegenüber der theoretisch berechneten Höhe von 230 pm um den Faktor 3,9 herunterskaliert.

Damit stimmen die Beobachtungen mit bereits bekannten Messungen auf Cu(111) überein (Abbildung 2.5 auf Seite 9)[27].



**Abbildung 3.7:**  $(D_2O)/Cu(111)$ . **a)** STM-Bild aus 3.12d) Auf der hellblauen Cu(111) sind die Monomere in grün mit gelben Zentrum dargestellt (U = 25 mV, I = 20 pA, T = 5 K). **b)** Höhenprofil<sup>1</sup> über das Monomer (rot, Anfangs- und Endpunkt in rot in a) angedeutet) und zugehörige Anpassung einer Gauss'schen Glockenkurve (blau gepunktet).

In dem Ausschnitt der Oberfläche in Abbildung 3.6 findet man 20 Moleküle auf einer Fläche von  $53,63 \cdot 53,63 \text{ nm}^2 = 2876,18 \text{ nm}^2$ . Das entspricht einer Bedeckung von  $6,95 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Molekülen}}{\text{nm}^2}$ , was ein gutes Beispiel für die durchschnittliche Bedeckung auf der Oberfläche ist, welche aber dennoch durch die geometrischen Effekte beim Aufbringen der Moleküle auf der gesamten Oberfläche sehr stark variiert, denn das D<sub>2</sub>O wird fast in streifenden Einfall auf die Oberfläche aufgebracht.

Mit einer weiteren Erhöhung der Molekülkonzentration durch ein weiteres Nachdampfen erhöht sich auch das Risiko, dass sich erste Nanocluster bilden, die noch nicht identifiziert werden können. Denn es sind schon Dimere auf der Oberfläche zu sehen. Zudem schränken weitere Monomere auf der Oberfläche das Zeitfenster ein, in dem man die Diffusion verfolgen kann, bevor die Clusterbildung einsetzt und keine freien Monomere mehr auf der Oberfläche zu finden sind. Daher wird auf weiteres Nachdampfen verzichtet und mit der Suche nach den für die Heizexperimente optimalen Tunnelparametern begonnen.

Ein Beispiel für die Bestimmung der optimalen Tunnelparameter ist in Abbildung 3.8 gezeigt. Zwischen Abbildung 3.8a und Abbildung 3.8b liegen zehn weitere Messbilder. Bei keinem der Messbilder hat sich eines der abgebildeten D<sub>2</sub>O-Moleküle bewegt. Die verwendeten Tunnelparameter sind somit für die Messfilme nach dem ersten Kontroll-Kriterium für unbeeinflusste Messungen geeignet. Ein zumindest vernachlässigbarer Einfluss auf die Messungen ergibt sich bei einer Spannung von  $U_{tunnel} \approx 25 \text{ mV}$  und einem Tunnelstrom von  $I_{\text{tunnel}} \approx 20 \text{ pA}$  bis 30 pA.

Damit sind alle Vorbereitungen für die Messung der Kinetik getroffen.

#### 3.3.2 Kinetik

Für die Heizexperimente wurde dafür eine Spannung im Bereich von 195V bis 205V angelegt und damit ein Strom zwischen  $30 \,\mu\text{A}$  bis  $300 \,\mu\text{A}$  in die Dioden eingeprägt<sup>1</sup>. Da bis zu einer STM-Temperatur von 15K aufgedampft wird und fast ausschließlich Monomere auf der Oberfläche zu finden sind, ist die niedrigste Temperatur der Diffusionsexperimente 15K.

Die Position eines Moleküls in einem Bild wird wegen der gaussförmigen Darstellung der Moleküle mit dem STM über einen zweidimensionalen Gaussfit bestimmt. Dabei dient das Maximum der Gausskurve als Schwerpunkt des Moleküls.



**Abbildung 3.8:** Beobachtung einer Stelle: Zu sehen sind zwei Bilder aus einem Film mit einem zeitlichen Abstand von 30 min. In dieser Zeitspanne wurden zehn Bilder dieses Ausschnittes der Oberfläche aufgenommen (U = 25 mV; I = 30 pA;  $\Delta t = 180 \text{ s}$ ; T = 5 K).

<sup>1</sup> Die genauen Werte sind in Anhang A aus der Eichkurve zu entnehmen.



**Abbildung 3.9:** Eine beobachtete Bewegung. Zur Veranschaulichung der Bewegung ist in **a**) um den Schwerpunkt eines der Moleküle ein rotes Quadrat gezeichnet. Dieses befindet sich relativ zu den anderen beiden Molekülen in **b**) an der selben Stelle auf der Oberfläche. Die beiden  $D_2O$ -Moleküle rechts oben bewegen sich zwischen den Bildern nicht (U = 25 mV; I = 20 pA;  $\Delta t = 170 \text{ s}$ , T = 21,4 K).

Die ersten Bewegungen von D<sub>2</sub>O-Molekülen wurden bei  $(21,4 \pm 0,3)$  K beobachtet (Abbildung 3.9). Ab dieser Temperatur beginnt somit der für die Auswertung interessante Temperaturbereich, der sich im Rahmen dieser Arbeit bis  $(28,9 \pm 0,4)$  K erstreckt. Bei höheren Temperaturen erreichen die Bewegungen der D<sub>2</sub>O-Moleküle die Auflösungsgrenze des STM. Innerhalb diesen Bereiches wird die Temperatur in nur 0,3 K bis 0,6 K-Schritten erhöht und jeweils die Diffusivität gemessen.


Abbildung 3.10: Sprungweitenhistogramm des  $D_2O$ -Monomers auf Cu(111). In rot sind die Intervalle mit einer Breite von 20 pm dargestellt. Mit einer blauen Linie ist der Fit aus einer Summe aus mehreren Gausskurven. Die für das hexagonale Cu(111)-Gitter erwarteten Maxima sind mit Zahlenwerten in den Farben des entsprechenden Gitters gezeichnet markiert. Die Gesamtzahl der Werte beträgt N = 224716. Oben rechts in dem Kasten ist eine Darstellung des Gitters in verschiedenen Farben eingeblendet. Die jeweiligen Bewegungsweiten vom Mittelpunkt (schwarz) aus gesehen sind als Vielfache der Gitterkonstanten (a<sup>\*</sup>) entsprechend der im Histogramm passenden Positionen nach der Bewegung eingefärbt.

In Abbildung 3.9 ist eine solcher Bewegung markiert. Dargestellt sind die beiden STM-Bilder vor (Abbildung 3.9a) und nach (Abbildung 3.9b) der Positionsänderung mit der Farbskala wie in Abbildung 3.6. Um den Schwerpunkt eines der Monomere in Abbildung 3.9a ist ein rotes Quadrat gezeichnet. An der gleichen Position auf der Oberfläche befindet sich das Quadrat in Abbildung 3.9b. Innerhalb der Zeit  $\Delta t = 170$  s zwischen den Bildern ist das Molekül einen Gitterplatz weiter bewegt, was man an der Distanz zwischen Mitte des Quadrates und Schwerpunkt des Moleküls sehen kann. Die Software gibt für diesen Sprung eine Weite von (255 ± 20) pm aus, was der Gitterkonstante von Cu(111) (255 pm) entspricht.

Das Sprungweitenhistogramm der D<sub>2</sub>O-Monomere befindet sich in Abbildung 3.10. Die Daten hierfür werden aus Zwischenergebnissen der Auswertesoftware ('\*rawobj'-Dateien in Abbildung C.1 im Anhang C) entnommen. Die Intervalle sind mit einer Breite von 20 pm in rot eingezeichnet, das Histogramm erstreckt sich bis 1000 pm. Die Intervallbreite wurde aus der in den Messungen gewählten Auflösung mit etwa 20 pm/pxl übernommen.

Der Null-Maximum ragt deutlich aus dem Histogramm heraus, aber mit dieser Skalierung sind die vier nächsten gaussförmigen Fits deutlich zu erkennen. Die Anzahl der Messpunkte jedes in dieser Arbeit gezeigten Sprungweitenhistogramme hat weit über 20000 Werte und die Höhen der Maxima haben mindestens 200 Zähler. Daher wird auf eine Angabe des statistischen Fehlers verzichtet und anstatt dessen mit einer Addition von Gausskurven in blau gefittet.

Oben rechts in dem Kasten sind die nächsten Gitterplätze auf dem hexagonalen Cu(111) farbig markiert und die erwarteten Werte für die Bewegungsdistanzen mit entsprechenden Farben in das Histogramm eingetragen. Nach den Fits mit Gaussfunktionen ergibt sich für das erste Maximum ganz links eine Nullbewegung mit einer Distanz von 7,2 pm. Die Genauigkeit bestimmt sich aus der Breite der Intervalle mit 20 pm, wie sich in der kürzesten Bewegungsdistanz (blau) zeigt. Der erste Sprung hat somit eine Distanz von (249 ± 20) pm. Das stimmt innerhalb des Fehlers mit der bekannten Gitterkonstante Cu(111) von 255 pm überein. Dementsprechend sind die nächsten Maxima die weiter entfernten Gitterplätze des hexagonalen Gitters mit (434 ± 20) pm  $\approx \sqrt{3} \cdot 249$  pm, (499 ± 20) pm  $\approx 2 \cdot 249$  pm und (660 ± 20) pm  $\approx \sqrt{7} \cdot 249$  pm. Das Oberflächengitter ist in dem Kasten oben rechts schematisiert. Pfeile mit den entsprechenden Farben deuten die Distanzen zu den nächsten möglichen Positionen auf dem Gitter an.

Da der on-top-Platz als einzig bekannter Adsorptionsplatz im Diffusionsgitter enthalten sein muss (siehe Abschnitt 2.3.1 auf Seite 8), müsste man für die Muldenplätze auch Distanzen bei  $\sqrt{\frac{3}{4}}a^* = 221 \,\mathrm{pm}$  und für die Brückenplätze  $\frac{1}{2}a^* = 128 \,\mathrm{pm}$  als Bewegungsdistanzen im Histogramm sehen. Doch dort sind zwischen dem Null-Maximum und dem Maximum für den ersten Sprung kein Maximum mehr zu sehen. Daher kann durch die Übereinstimmung der Sprungweiten mit dem Gitter des Cu(111) kein Brücken- oder Muldenplatz mehr im Diffusionsgitter enthalten sein.

Somit ist die Vermutung bestätigt, dass die  $D_2O$ -Monomere von on-top-Platz des Cu(111) zum nächsten on-top-Platz bewegen, wo sie ausschließlich auch adsorbieren.

Mit diesem Wissen kann die Software nun die Daten für den Arrheniusplot berechnen. Denn dafür verwendet die Software das bekannte Diffusionsgitter und setzt alle Positionsänderungen darauf, um die Diffusivität nach Gleichung (2.6) zu bestimmen.

In Abbildung 3.11 ist die Arrhenius-Darstellung für die hier betrachteten  $D_2O$ -Monomere abgebildet. Als natürlicher Logarithmus ist die nach Gleichung (2.6) bestimmte Diffusivität D gegen  $1/k_BT$  aufgetragen. Die gemessene Diffusivität reicht über vier Größenordnungen. Der Fehler in y-Richtung ist bei vielen Messpunkten auf Grund des großen Wertebereiches der y-Skala nicht sichtbar. Es wird hier der Standardfehler und der statistische Fehler mit der Methode für die Fehlerfortpflanzung geometrisch addiert.



Abbildung 3.11: Arrhenius-Darstellung der Diffusivität des D<sub>2</sub>O-Monomers auf Cu(111). Die nach Gleichung (2.6) bestimmte Diffusivität D (schwarze Quadrate) ist hier als natürlicher Logarithmus gegen 1/k<sub>B</sub>T aufgetragen. In rot ist der Fit nach dem Arrheniusgesetz eingezeichnet. Es ergibt sich eine Energiebarriere der Diffusion von  $E_D = (85, 4 \pm 0, 3)$  meV und ein Vorfaktor von  $D_0 = 1,63 \cdot 10^{12\pm0,25}$  nm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> für Werte oberhalb von  $D = 8 \cdot 10^{-14}$  nm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>.

Als rote Quadrate sind die Kontrollfilme markiert. Die Werte weichen nicht signifikant vom Verlauf des Graphen ab und damit ist auch das zweite Kriterium für unbeeinflusste Messungen erfüllt.

Eine besondere Grenze scheint die Diffusivität von  $e^{-16} nm^2 s^{-1}$  bis  $e^{-13} nm^2 s^{-1}$  zu bilden, da die Messpunkte scheinbar nicht mehr in das geradlinigie Verhalten der ersten zehn Messpunkte passen. Eine genauere Betrachtung der Diffusivität ergibt, dass eine Diffusivität von  $D = e^{-14} nm^2 s^{-1} = 8,32 \cdot 10^{-7} nm^2 s^{-1}$  bei einer Versuchsfrequenz von  $v_0 = 10^{13}$  Hz auf dem Cu(111) bei Vernachlässigung sämtlicher Entropieeffekte  $\Delta S_D$  nach Formel (2.5) einer Bewegungsrate von einer Bewegung alle 22 Stunden entspricht. In dieser Zeit werden zwischen 325 und 650 Bilder aufgenommen. Bei solchen Bildzahlen lässt sich ein Einfluss der Messungen auf diese eine Bewegung nicht ausschließen. Es kann aber dafür auch eine Mischung mit anderen Effekten wie z.B. Tunneln durch die Diffusionsbarriere oder laterale oder feldinduzierte Diffusion in Frage kommen.

Daher werden alle Messpunkte, die eine Diffusivität von weniger als  $e^{-13,5}$  nm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> (grün gestrichelte Linie) haben, aus dem Fit mit dem Arrheniusgesetz ausgeschlossen.

Das Arrhenius-Gesetz ist als rote Asymptote durch die übrigen Punkte gefittet. Bei dieser

Darstellungform bildet das Arrheniusgesetz eine Gerade. Ihre Formel hier lautet

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\rm D}}{k_{\rm B}T}\right)$$

mit

$$D_0 = 1.61 \cdot 10^{12 \pm 0.25} \,\mathrm{nm}^2 \mathrm{s}^{-1}$$
,  $E_{\mathrm{D}} = (85.4 \pm 0.3) \,\mathrm{meV}.$  (3.2)

Der Fehler bei der Bestimmung aus dem Fit entsteht alleinig durch den Fit des Arrhenius-Gesetzes in Formel (2.3). Die Unsicherheit der Temperaturmessung lässt eine relativ große Parallelverschiebung der Fit-Geraden in y-Richtung zu, was den Schnittpunkt mit der y-Achse auf Grund der logarithmischen Skala exponentiell verschiebt. Trotzdem liegt der Fehler in dem Größenbereich, wie er auch in der Literatur häufig zu finden ist[56]. Die Energiebarriere bleibt aber in jedem Fall gleich, daher ist der Fehler hier recht klein.

Aus dem Fit errechnet sich nach Gleichung (2.5) eine Versuchsfrequenz von  $v_0 = 2,51 \cdot 10^{13\pm0,27}$  Hz, womit dieser Wert schon sehr gut innerhalb der Erwartungen aus der Theorie in Abschnitt 2.4.1 liegt. Daraus kann gefolgert werden, dass das System D<sub>2</sub>O/Cu(111) die Vernachlässigung von Entropieeffekten zulässt.

Mit dem Wert von  $(85,4 \pm 0,3)$  meV liegt die Energiebarriere des D<sub>2</sub>O-Monomers deutlich unter der eines Wassermoleküls auf Pd(111) mit 126 meV und der einer über Schwingungen angeregten Diffusion des Wasser-Monomers auf Pt(111) mit 120 meV.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Adsorptionsenergie, die für einzelne Wassermoleküle auf Cu(111) mit 240 meV wesentlich kleiner als auf Pd(111) mit 330 meV ist[1].

Cu(111) zeigt somit den Vorteil gegenüber diesen Materialien, dass es bereits bei sehr niedrigen Temperaturen sehr mobil ist. Somit kann zum Beispiel rein theoretisch ein gewisser Lösungsprozess in Teilschritten oder nach Aspekten unterteilt mit dem Tieftemperatur-STM genau analysiert werden, weil die Aktivierungsbarrieren für Teile der Reaktion eventuell noch nicht erreicht sind.

Ein Beispiel als eine der einfachsten Reaktionen ist die Lösung von Salz in Wasser. In Abschnitt 3.6 wird die Diffusion von  $D_2O$ -Molekülen auf NaCl(100) betrachtet. Das  $D_2O$  diffundiert über das NaCl(100)-Substrat, ohne das NaCl zumindest teilweise zu lösen.

#### 3.4 $(D_2O)_2$ auf Cu(111)

Während der Diffusion der Monomere kommt es früher oder später zwangsläufig dazu, dass zwei Monomere aufeinanderstoßen. Durch die Wasserstoffbrückenbindung als attraktive Wechselwirkung zwischen den Molekülen verbinden sie sich zu einem Cluster. Daher wird an verschiedenen Stellen die Clusterbildung aus zwei Monomeren beobachtet.

## 3.4.1 Clusterbildung



**Abbildung 3.12:** Dimerbildung: Mit gelben Pfeilen sind die beiden beteiligten Monomere ( **a**),**b**) ) und das aus der Reaktion entstandene Dimer (**c**),**d**) ) gekennzeichnet (U = 25 mV; I = 20 pA;  $\Delta t = 170 \text{ s}$ ; T = 23,3 K).

In der Serie aus den vier STM-Bildern in Abbildung 3.12 ist eine Dimerbildung direkt zu beobachten. Als Referenzpunkt sieht man in jedem Bild in dunkelblau in der rechten oberen Ecke einen Defekt als Referenzpunkt. Die an der Reaktion beteiligten Monomere in Abbildung 3.12a und Abbildung 3.12b und das aus der Reaktion hervorgegangene Dimer in Abbildung 3.12c und Abbildung 3.12d sind jeweils mit einem gelben Pfeil gekennzeichnet. Nach Abbildung 3.12b sind beide Monomere, die einen Abstand von  $(1,1 \pm 0,1)$  nm haben, nicht mehr zu sehen und stattdessen befindet sich eine andere, etwas größere kreisförmige Erhebung genau an der Stelle auf der Oberfläche in Abbildung 3.12c, wo sich vorher in Abbildung 3.12b das obere der Monomere befindet. Die Monomere haben sich offensichtlich zu einem Dimer vereinigt. Eventuelle Übergangszustände werden mit dem STM nicht beobachtet.



**Abbildung 3.13:**  $(D_2O)_2/Cu(111)$ . **a)** STM-Bild aus Abbildung 3.12d) Auf der hellblauen Cu(111) ist das Dimer wie die Monomere in grün mit gelben Zentrum dargestellt (U = 25 mV, I = 20 pA, T = 23,3 K). **b)** Höhenprofil über das Dimer (rot, Anfangs- und Endpunkt in rot in a) angedeutet) und zugehörige Anpassung einer Gauss'schen Glockenkurve (blau gepunktet).

Das Dimer hat, wie in dem Höhenprofil in Abbildung 3.13b zu sehen, wie das Monomer ein gaussförmiges Profil (Gauss'sche Glockenkurve blau gepunktet). Es hat eine scheinbare Höhe von  $(74 \pm 5)$  pm und eine FWHM von  $(0,95 \pm 0,1)$  nm. Die Monomere sind mit einer scheinbaren Höhe von  $(59 \pm 5)$  pm sowohl kleiner, als auch mit einer FWHM von  $(0,8 \pm 0,1)$ nm innerhalb des Messfehlers gleich. Das Dimer wird mit einer scheinbaren Höhe von 74 pm gegenüber der theoretisch berechneten Höhe des Akzeptors von 300 pm um den Faktor 4,1 kleiner dargestellt[37]. Damit sind die Verhältnisse zwischen scheinbarer und theoretisch berechneter Höhe für Monomer (3,9) und Dimer (4,1) sehr ähnlich, was die These unterstützt, dass das Dimer mit dem STM gemessen als etwas größere kreisförmige Erhebung erscheint.

Die kreisförmige Erscheinung des Dimers stützt eine theoretische Rechnung, die schon in Abschnitt 2.3.1 und Abbildung 2.6 erwähnt wird. Der Proton-Akzeptor rotiert ständig um den Proton-Donator bei einer Energiebarriere dieser Rotation von nur 2 meV [37], was bei dieser Temperatur von 23,3 K einer Drehfrequenz im Bereich von 10<sup>11</sup> Hz entspricht. Diese Bewegung kann mit dem STM nicht aufgelöst werden, denn die maximale Frequenz, mit der Prozesse mit dem STM in diesen Messfilmen aufgenommen werden können, liegt im Bereich von maximal 0,1 Hz.

In Tabelle 3.1 sind alle Werte noch einmal aufgeführt. Die Messungen mit dem STM (mit '(STM)' beschriftet) sind mit  $D_2O$  und die theoretischen Rechnungen ('(DFT)') mit  $H_2O$  durchgeführt.

	$D_2O$	(D <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
FWHM(STM) (nm)	$(0,8\pm0,1)$	$(0,95\pm0,1)$
Höhe(STM) (pm)	$(59 \pm 5)$	$(74 \pm 5)$
Höhe(DFT) (pm)	230	300
$E_{ads}(DFT)$ (meV)	240	320

**Tabelle 3.1:** Vergleich zwischen Monomer und Dimer in Messungen mit dem STM '(STM)' und in theoretischen Rechnungen '(DFT)'. Verglichen werden die Höhe und die Adsorptionsenergie  $(E_{ads})$  pro  $H_2O$ -Molekül.

Ab einer Temperatur von 25,7 K, also ein wenig oberhalb der Anfangstemperatur der aufgezeichneten Bewegungen der Monomere (21,4 K), werden auch die ersten Bewegungen der Dimere registriert.

## 3.4.2 Kinetik

Die Betrachtung und Analyse der Dimerbewegungen auf Cu(111) erfolgt analog zur Auswertung der Monomere auf Cu(111) in Abschnitt 3.3.2. Die Positionsbestimmung erfolgt ebenso wie bei den Monomeren mittels des Maximums des 2D-Gauss-Fits im STM-Bild.

Um das Diffusionsgitter zu analysieren, wird das Sprungweitenhistogramm in Abbildung 3.14 ausgewertet. In dem Histogramm sind in rot wieder die Intervalle mit einer Breite von 20 pm und in blau der zugehörige Gauss-Fit eingezeichnet. Wieder wird die Genauigkeit des Fits durch die Breite der Intervalle begrenzt. Der Fehler entspricht damit wie bei den Monomeren 20 pm. Damit stimmt die Weite für den einfachen Sprung bei ( $250 \pm 20$ ) pm sehr gut mit der Gitterkonstante des Cu(111) von 255 pm überein. Es gibt keine weiteren statistisch signifikanten Maxima. Eine Aussage über das Diffusionsgitter wird in Kombination mit dem Weg getroffen, den ein Dimer zurücklegt. Dieser ist in Abbildung 3.15 in ein STM-Bild eingefügt.



**Abbildung 3.14:** Sprungweitenhistogramm des  $D_2O$ -Dimers auf Cu(111) mit Gauss-Fit. Die Intervallbreite beträgt wie in dem Histogramm der Monomere auflösungsbedingt 20 pm. Damit liegt das erste Maximum bei (250 ± 20) pm. Die Gesamtzahl der Messpunkte für das Histogramm ist N = 21702. Oben rechts in dem Kasten ist eine Darstellung des Gitters eingeblendet. In rot ist der die kürzeste Bewegungsdistanz vom Mittelpunkt (schwarz) aus gesehen in Gitterkonstanten (a<sup>\*</sup>) gefärbt.

In dem Bild aus einem der Zwischenschritte der Auswertesoftware ('Track-Objects.vi' in Abbildung C.1) ist jede gemessene Position des Dimers mit der vorherigen Position über eine orangene Strecke verbunden. Dadurch ist die Bewegungsrichtung und -distanz auf der Oberfläche zu erkennen. Das so entstandene Muster enthält im oberen Teil fast ausschließlich Dreiecke, die auf ein hexagonales Diffusionsgitter wie das Gitter des Cu(111) schließen lassen. Die Dimere bewegen sich von on-top-Platz zu on-top-Platz.

Da Laut der theoretischen Berechnung des Dimers (Abbildung 2.6 auf Seite 10) der Proton-Donator als Mittelpunkt des Dimers auf dem on-top-Platz des Cu(111) adsorbiert und das Dimer über die Zeit aller Messungen kreisrund ist, kann hier mit der selben Argumentation wie beim Monomer auf Cu(111) das Cu(111) als Diffusionsgitter gefolgert werden. Gestützt wird diese These noch durch die Beobachtung, dass sich der Schwerpunkt des Dimers an der Stelle eines der beiden Monomere von vorher befindet.



Abbildung 3.15: a) Pfad eines Dimers. In orange ist der Pfad eines Dimers während eines Filmes über die Oberfläche nachgezeichnet. In dem Muster sind viele Dreiecke zu erkennen.
b) Schema des hexagonalen Gitters. In orange sind einige Zentren von nächsten Nachbarn verbunden. Das Muster ergibt eine Aneinandereihung von Dreiecken, die auch in a) zu sehen sind.

Der Arrhenius-Darstellung ist in Abbildung 3.16 aufgetragen. Zu sehen ist wie in der Arrhenius-Darstellung in Abbildung 3.11 die mit logarithmischer Skalierung aufgetragene Diffusivität *D* gegen  $1/k_BT$ . Die roten Messpunkte stellen die Messungen aus den Kontrollfilmen dar. Die Kontrollfilme zeigen keinen Einfluss der Spitze auf die Messungen, da die Messwerte in den Verlauf der anderen Punkte hineinpassen. Alle Messpunkte mit einer Diffusivität oberhalb von e<sup>-13,5</sup> nm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> (grün gestrichelte Linie) werden mit dem Arrhenius-Gesetz zu

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\rm D}}{k_{\rm B}T}\right)$$

mit

$$D_0 = 1,33 \cdot 10^{12\pm0,29} \,\mathrm{nm}^2 \mathrm{s}^{-1}$$
 ,  $E_{\mathrm{D}} = (91,3\pm0,4) \,\mathrm{meV}$  (3.3)

gefittet. Der Vorfaktor entspricht einer Versuchsfrequenz  $v_0 = 2,3 \cdot 10^{13\pm0,31}$  Hz. Damit sind die Versuchsfrequenz der Dimere und der Monomere auf Cu(111) mit 2,51  $\cdot 10^{13\pm0,27}$ Hz innerhalb des Fehlers identisch. Auch die Energiebarriere für die thermisch induzierte Diffusion liegt mit (91,3±0,4) meV nur knapp oberhalb der des Monomers mit (85,4±0,3) meV. Das Ergebnis wird von der Tatsache gestützt, dass die ersten Bewegungen der Dimere nur wenige Kelvin oberhalb der der Monomere beobachtet wurden.



**Abbildung 3.16:** Arrhenius-Darstellung des  $D_2$ O-Dimers auf Cu(111). Dargestellt sind die Messungen der Diffusivitäten als schwarze Quadrate. Die roten Quadrate sind die Kontrollfilme. Die Diffusivität ist hier auch wieder als natürlicher Logarithmus gegen  $1/k_BT$  aufgetragen. Die Messpunkte oberhalb der grün gestrichelten Grenze werden wieder durch das Arrhenius-Gesetz linear in rot gefittet. Der Fit ergibt eine Diffusionsbarriere von  $E_D = (91, 3 \pm 0, 4)$  meV und einen Vorfaktor von  $1, 33 \cdot 10^{12\pm0,29}$  nm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>.

Davon abgesehen ist es erstaunlich, dass die Diffusivität des Dimers auf Cu(111) nicht größer als die des Monomers ist. Die Diffusivität des Dimers ist aber dennoch auf Cu(111) größer als auf Pd(111). Da auf Pd(111) die Diffusionsbarriere für das Dimer nicht bestimmt ist, werden die Diffusivitäten folgendermaßen verglichen.

Unter der Annahme des exponentiellen Wachstums steigt die Diffusivität bei der Temperatur von 40 K auf 4,3 nm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, was eine Größenordnung größer als die Abschätzung der Diffusivität für das Dimer auf Pd(111) von  $\geq$  0,5 nm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> ist.

Was bleibt ist aber die Frage nach dem Phänomen des DAAT<sup>1</sup>, welches auf Pd(111), aber nicht messbar auf Cu(111) beobachtet wird.

Eine mögliche Erklärung ist, dass der Akzeptor durch die deutlich niedrigere Gitterkonstante von Cu(111) von 255 pm gegenüber der Gitterkonstante von Pd(111) mit 275 pm und

<sup>1</sup> zur Erinnerung: Die Abkürzung DAAT wurde im Einführungskapitel als Abkürzung für das Donator-Akzeptor-Austausch-Tunneln definiert.

dem damit einhergehenden Abstand zur Oberfläche zu weit von der Oberfläche entfernt ist, um über die "wagging motion" an die Oberfläche zu binden. Dieser große Abstand des Akzeptors zu Cu(111) führt schließlich auch zur nahezu freien Rotation des Akzeptors um den Donator (siehe Abbildung 2.6 auf Seite 10).

Eine andere Möglichkeit, die in Betracht zu ziehen ist, ist die elektronische Struktur von Cu(111). Im Gegensatz zu Pd(111) hat Cu(111) besetzte Zustände im s-Band. Dadurch ist die Kopplung der Orbitale zwischen des D<sub>2</sub>O-Moleküls an die Metalloberfläche schwächer, wodurch die Bindungsenergie auch geringer ist als auf dem Pd(111). Der Akzeptor bindet sich nur sehr schwach an die Oberfläche. Die Bindungsenergie ist nicht genug für ein Lösen der Wasserstoffbrückenbindung im DAAT.

# 3.5 D<sub>2</sub>O auf Ag(111)

Ag(111) hat mit 289 pm eine größere Gitterkonstante als Cu(111) mit 255 pm und Pd(111) mit 275 pm und ist damit näher an dem Abstand der beiden Sauerstoff-Atome des freien Dimers mit 297 pm. Zudem hat Ag(111) eine zu Cu(111) sehr ähnliche elektronische Struktur mit besetzten Zuständen im s-Band. Daher kann Ag(111) dabei helfen, die Frage nach der Abhängigkeit von der Gitterkonstante des DAAT zu klären.

Zeigt das Dimer auf Ag(111) ein ähnliches Verhalten wie das Dimer auf Cu(111), dann ist ein Einfluss der elektronischen Struktur wahrscheinlich. Zeigt es aber ein ähnliches Verhalten wie auf Pd(111), dann kann die Gitterkonstante dafür verantwortlich sein.

#### 3.5.1 Präparation

Die Adsorptionsenergie von  $D_2O$  auf Ag(111) ist mit 180 meV kleiner als die Adsorptionsenergie von  $D_2O$  auf Cu(111) mit 240 meV[1]. Darum ist es wahrscheinlich, dass bei gleicher Temperatur das  $D_2O$  auf Ag(111) eine höhere Diffusivität als auf Cu(111) aufweist. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes wird das  $D_2O$  auf Ag(111) ebenfalls im STM deponiert, um die Bewegungen der Moleküle während der Präparation so weit wie möglich einzuschränken.

Vor der Deposition wird die Oberfläche mit einem vom Cu(111) abweichenden Rezept gereinigt, weil die Probe noch neu ist. Daher beinhaltet der Einkristall noch viele Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess. Um die oberflächennahen Schichten des Einkristalls von Verunreinigungen auszudünnen, wird die Oberfläche elf mal hintereinander zuerst mit einem Neonionen-Strom von 2 - 3  $\mu$ A mit einer Energie von 1,31 keV bei einem Druck von 3,0 - 3,5  $\cdot$  10<sup>-5</sup> mbar mit Ionen beschossen und anschließend bei 650 °C für 20 Minuten mit einem Heizstrom von 2,9 A und einer Heizspannung von 6,3 V ausgeheilt. Als letztes wird die Oberfläche noch einmal mit einem Ionenstrom von 1,42  $\mu$ A bei einer Energie von 0,3 keV und einer Neon-Druck in der Kammer von 5  $\cdot$  10<sup>-5</sup> mbar beschossen und auf 340

°C kürzer als 1 s geheizt<sup>1</sup>. Nur so ist es möglich, die neue Probe hinreichend sauber zu bekommen. Die Oberfläche hat nach der Reinigung eine Verunreinigungs-Konzentration von etwa etwa 2,4 · 10<sup>-2</sup> Atom-%, was merklich über der Konzentration an Verunreinigungen auf Cu(111) von 1,4 · 10<sup>-2</sup> Atom-% liegt.

Die  $D_2O$ -Moleküle werden wie auf Cu(111) (wie auf Seite 23 in Abschnitt 3.2.1 beschrieben) in zwei Schritten von 22 s und 20 s aufgebracht. Da die Adsorptionsenergie der Monomere auf Cu(111) 60 meV höher ist als auf Ag(111), werden die Moleküle auf Ag(111) bis zur niedrigst möglichen und sinnvollen<sup>2</sup> Temperatur von 11 K aufgedampft.



**Abbildung 3.17:** Falschfarbenbild von  $D_2O/Ag(111)$ . **a)** Die Oberfläche ist in hellblau, alle Defekte in dunkelblau und die  $D_2O$ -Monomere in grün dargestellt (U = 40 mV, I = 20 pA, T = 5 K). **b)** Höhenprofil über eines der Monomere (rot, Anfangs- und Endpunkt in rot in a) angedeutet) und zugehörige Anpassung einer Gauss'schen Glockenkurve (blau gepunktet).

Das Ergebnis der Präparation ist in Abbildung 3.17 zu sehen. In hellblau ist Ag(111) zu sehen. In dunkelblau sind die Defekte auf der Oberfläche als Vertiefungen und die  $D_2O$ -Monomere als grüne Erhebungen eingefärbt.

Das Höhenprofil des Monomers ist gaussförmig, was die blau gepunktete Anpassung einer Gauss'schen Glockenkurve verdeutlicht. Die Monomere haben eine scheinbare Höhe von  $(33\pm4)$  pm und eine FWHM von  $(1,2\pm0,1)$  nm. Damit erscheint das Monomer auf Ag(111) um 44 % niedriger als das auf Cu(111) mit  $(59\pm5)$  pm. Das steht im Widerspruch zu den in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen DFT-Rechnungen, die vorhersagen, dass das Monomer auf Ag(111) mit 278 pm gegenüber dem Monomer auf Cu(111) mit 225 pm um 53 pm

<sup>1</sup> Dabei wird die Probe mit maximaler Heizleistung von 18,9 W solange geheizt, bis sie die Temperatur (hier 340°C) erreicht hat, danach das Heizen abgestellt.

<sup>2</sup> Der größte Temperatursprung ergibt sich durch das Öffnen des Tranfershutters, wobei sich das STM innerhalb von etwa 5 s auf 8 K aufheizt.

höher über der Oberfläche bindet. Die größere Bindungsabstand zur Oberfläche sollte also durch eine geringere elektronische Struktur oder eine kleinere Tunnelwahrscheinlichkeit überkompensiert werden. Für letzteres kann die geringere Kopplung des Wassermoleküls an die Oberfläche bei Ag(111) im Gegensatz zu Cu(111) verantwortlich sein und damit der Tunnelstrombeitrag des Monomers durch den doppelten Tunnelvorgang der Elektronen sinken.



**Abbildung 3.18:** Hohe Mobilität der Monomere auf Ag(111). Eine Bewegung bei einer STM-Temperatur von 5 K. In a) ist um das Zentrum des rechten  $D_2O$ -Monomers ein rotes Quadrat gezeichnet. Ein weiteres rotes Quadrat befindet sich an der selben Position wie in a) in b), um den Positionswechsel des Monomers zu verdeutlichen (U = 40 mV, I = 20 pA,  $\Delta t = 90$  s).

Bemerkenswert ist, dass die Monomere sich selbst auch bei sehr niedrigen Tunnelparametern schon bei einer STM-Temperatur von 5 K bewegen. Zu sehen ist eine solche Bewegung in Abbildung 3.18. Dort sind zwei STM-Bilder dargestellt, die an der gleichen Stelle mit einem zeitlichen Abstand von 90 s aufgenommen sind. In Abbildung 3.18a ist um das Zentrum des rechten Monomers ein rotes Quadrat gezeichnet. Das gleiche Quadrat mit der selben Position im Bild befindet sich in Abbildung 3.18b. Deutlich ist eine Positionsänderung des Moleküls von ca.  $(1,5 \pm 0,5)$  nm zwischen den beiden Bildern zu erkennen.

Von den drei Monomeren wurden 221 Bilder aufgenommen. Zwischen jedem Bild des Films bewegt sich mindestens eines der drei Moleküle. Nach drei Bildern (zusammen 270 s) hat sich somit im Schnitt jedes Molekül mindestens einmal (in Abbildung 3.18 sogar weiter als eine einfache Gitterkonstante) bewegt. Dadurch kann die Höhe der Diffusionsbarriere zusammen mit der Tunnel-Spannung während der Messungen abgeschätzt werden. Bei dieser Abschätzung wird wie auf Cu(111) eine vernachlässigbare Entropieänderung angenommen. Mit einer Versuchsfrequenz von  $v_0 = 1 \cdot 10^{13}$  Hz und einer Bewegung auf dem hexagonalen Ag(111) alle 270 s erhält man eine zugehörige Diffusionsbarriere von ungefähr 15 meV. Da die Bilder mit einer Tunnel-Spannung von 40 mV aufgenommen sind, könnte die in Abbildung 3.18 zu sehende Diffusion auch elektroneninduziert und damit die Höhe der Diffusionsbarriere als ungefähr kleiner gleich 40 meV abgeschätzt werden, sofern nicht eine laterale Manipulation (siehe Abbildung 3.3 auf Seite 25) vorliegt.

Bei dieser Abschätzung ist zu berücksichtigen, dass einige Defekte in der Nähe der diffundierenden Moleküle befinden, die die Diffusivität in unbekanntem Maß beeinflussen können. Weitere Messungen mit weiter reduzierten Tunnelparametern und möglichst geringer Tunnelspannung können hier eventuell schon für fundierte Angaben ausreichen.

#### 3.5.2 Clusterbildung

Durch die sehr hohe Mobilität der  $D_2O$ -Moleküle auf der Oberfläche werden verschiedene Clusterbildungen bei 5 K beobachtet. Zwei der gebildeten Nanocluster können wie in der Arbeit von Mitsui und seinen Kollegen durch Addition der beteiligten  $D_2O$ -Moleküle identifiziert werden [9].

**Dimerbildung:** In Abbildung 3.19 sind die mit einem zeitlichen Abstand von  $\Delta t = 90$  s aufgenommenen STM-Bilder zu sehen. Mit gelben Pfeilen sind die beiden beteiligten Monomere und das daraus entstandene Dimer gekennzeichnet. In rot ist die zeilenweise Scanrichtung (langsame Scanrichtung) angedeutet. Auf Grund der hohen Tunnelspannung sind die Moleküle noch mobiler als bei niedrigeren Spannungen. Damit handelt es sich in diesem Fall um eine induzierte Clusterbildung. Während der Aufnahme des STM-Bildes in Abbildung 3.19c geschieht die Dimerbildung. Im oberen Teil des Bildes ist noch die Form des Monomers deutlich zu erkennen. Beim Abrastern der nächsten Zeilen verschwimmt die äußere Form des Monomers und es sind die auch für das Dimer auf Pd(111) beobachteten Schlieren beim Abbilden des Dimers (Abbildung 2.10a auf Seite 15) zu sehen. Im nächsten Bild (Abbildung 3.19d) sind beide Monomere nicht mehr sichtbar und es wird nur noch eine Erhebung abgebildet, die der in Abbildung 2.10a gezeigten äußeren Form des Dimers auf Pd(111) ähnelt.

Damit ist das Dimer auf Ag(111) wie in der Arbeit auf Pd(111) identifiziert [9]. Das Dimer weist dasselbe Phänomen wie das Dimer auf Pd(111) auf: Die Mobilität steigt bei gleicher Temperatur gegenüber dem Monomer auch bei induzierter Diffusion auf Ag(111) stark an. Dieses Ergebnis steht im starken Gegensatz zu den Beobachtungen auf Cu(111), worauf vom Dimer nach der Bildung eine etwas geringere Diffusivität als das Monomer beobachtet worden ist.

Die elektronische Struktur und die Bindung der Monomere zwischen Ag(111) und Cu(111) sind ähnlicher als zwischen Ag(111) und Pd(111) [1, 19]. Die Gitterkonstante zwischen Pd(111) mit 275 pm und Ag(111) mit 289 pm sind beide näher an dem Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand des freien Dimers. Damit unterstützt die Beobachtung auf Ag(111) die These des sehr starken Einflusses der Geometrie des Substrates auf die Mobilität des Dimers, was schon auf Pd(111) beobachtet wurde, auch bei sehr schwacher Bindung an die Oberfläche. Es kann aber auch sein, dass es sich auf Ag(111) um einen bisher unbekannten Mechanismus handelt. Dabei könnte die gegenüber Cu(111) und Pd(111) schwächere



**Abbildung 3.19:** Dimerbildung auf Ag(111). Mit gelben Pfeilen sind die beiden beteiligten Monomere (**a**)-**c**) und das entstandene Dimer (**c**),**d**) gekennzeichnet. Der rote Pfeil deutet die langsame Scanrichtung an (U = 113 mV, I = 15 pA, T = 5 K,  $\Delta t = 90 \text{ s}$ ).

Bindung der einzelnen Monomere an die Oberfläche eine Rolle spielen. Im Rahmen dieser Arbeit kann das aber nicht geklärt werden.



**Abbildung 3.20:** Trimerbildung auf Ag(111). Mit gelben Pfeilen sind das beteiligte Monomer und das beteiligte Dimer gekennzeichnet aus denen sich dann das Trimer bildet. Der rote Pfeil deutet wieder die langsame Scanrichtung an(U = 100 mV, I = 10 pA, T = 5 K,  $\Delta t = 90$  s).

**Trimerbildung:** Einer der beiden möglichen Mechanismen<sup>1</sup> zur Trimerbildung ist in Abbildung 3.20 dargestellt. Mit gelben Pfeilen sind wie bei der Bildung des Dimers das beteiligte Monomer, das Dimer und das aus der Reaktion hervorgehende Trimer gekennzeichnet. In rot ist die langsame Scanrichtung angedeutet. Im Gegensatz zum Trimer auf Pd(111)

<sup>1</sup> Der zweite mögliche Mechanismus wäre das gleichzeitige Aufeinandertreffen von drei Monomeren. Aufgrund der geringen Moleküldichte und der hohen Mobilität des Dimers besteht die wahrscheinlichste Form der Trimerbildung aus dem Zusammentreffen eines Dimers mit einem Monomer.

(Seite 15, Abbildung 2.10a D und E) kann das Trimer auf Ag(111) mit dem STM stabil aufgelöst werden.



**Abbildung 3.21:**  $(D_2O)_3/Ag(111)$ . **a)** Die  $D_2O$ -Monomere sind wie das Trimer in grün mit einem gelben Zentrum als Maximum dargestellt (U = 100 mV, I = 10 pA, T = 5 K). **b)** Höhenprofil über das Trimer quer zur Längsachse (Anfangs- und Endpunkt in rot in a) angedeutet).

Das Trimer hat eine scheinbare Höhe von  $(46 \pm 4)$  pm und eine FWHM von  $(1,4 \pm 0,1)$  nm (Abbildung 3.21). Seine Diffusivität ist etwas niedriger als die Diffusivität des Monomers. Die eben diskutierten Daten sind noch einmal in Tabelle 3.2 zusammengetragen.

Molekül/Oberfläche	Cu(111)	Pd(111)	Ag(111)	freies (D <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> [57]
Gitterkonstante/O-O-Abstand	255 pm	275 pm	289 pm	297 pm
Diffusionsbarriere Monomer	85,4 meV	126 meV	$\leq 40 \text{ meV}$	—
Diffusionsbarriere Dimer	91,3 meV	> Cu(111)	≲ Cu(111)	—
Dimer vs. Monomer	≈	>>	>>	—
Trimer vs. Monomer		>>	~	

**Tabelle 3.2:** Vergleich von Wasser-Eigenschaften auf Cu(111), Pd(111), Ag(111) mit dem freien Dimer, sortiert nach Gitterkonstante/O-O-Abstand.

Die Oberflächen sind nach Gitterkonstante aufsteigend sortiert. Cu(111) zeigt mit kleinster Gitterkonstante den Effekt des DAAT nicht merklich. Auf Pd(111) und Ag(111) ist der Effekt auf die Diffusivität des Dimer gegenüber dem Monomer vergleichbar.

Für das Trimer ist die Mobilität nicht mit der Gitterkonstante korreliert, denn das Trimer ist auf Ag(111) gegenüber dem Monomer vergleichbar mobil auf der Oberfläche, während es auf Pd(111) deutlich mobiler ist. Der genaue Bewegungsmechanismus des Trimers ist aber noch gänzlich unbekannt.

Das Trimer auf Ag(111) ist etwas weniger mobil als das Monomer auf der Oberfläche,

aber es sind dennoch Positionsänderungen und Änderungen der Orientierung relativ zur Scanrichtung zu beobachten. In Abbildung D.1 in Anhang D, denn die Form der Spitze lässt für die betroffenen Bilder keine ausreichende Genauigkeit der Winkelbestimmung zu.

Damit ist der Effekt der Mobilitätserhöhung des Dimers relativ zum Monomer stärker als auf Cu(111). Eine mögliche Erklärung könnte die Differenz der Gitterkonstante zum Pd(111) sein, denn sie beträgt zwischen Ag(111) und Pd(111) nur 14 pm und zwischen Cu(111) und Pd(111) schon 20 pm. Der Abstand des freien Dimers zwischen den beiden Sauerstoffatomen beträgt 297 pm. Die Gitterkonstante von Ag(111) liegt mit 289 pm somit auch näher an der Distanz der beiden Sauerstoffatome des freien Dimers von 297 pm (siehe Tabelle 3.2).

## 3.6 D<sub>2</sub>O auf NaCl(100)

Ein unseres Wissens nach noch nicht mit dem STM betrachtetes System stellt  $D_2O$  auf ultradünnen ionischen Kristallschichten dar. NaCl interagiert als ionischer Kristall auch anders als die Metalloberflächen mit dem polaren Wassermolekül. Derzeit existieren nur theoretische Vorhersagen zur Adsorption und zu Diffusionsmechanismen einzelner Wassermoleküle auf NaCl[38, 40, 41]. Die Adsorption der Moleküle ist auf dem Natriumion theoretisch vohergesagt, experimentell aber noch nicht bestätigt.

Das Wissen um die Adsorptionsgeometrie ist unter Anderem nötig, um die Diffusion auszuwerten. Es könnte nämlich sein, dass sich verschiedene Bewegungstypen mit jeweils anderen Distanzen bei gleicher Temperatur überlagern (siehe Abbildung 2.11 auf Seite 16). Das würde das Arrheniusgesetz aus Gleichung (2.3) verkomplizieren. Somit weiß man auch nichts über mögliche Entropieänderungen und ob die in Abschnitt 2.4.1 gemachten Näherungen auf den Metalloberflächen in diesem System noch gemacht werden können. Aus diesem Grund wird in diesem Abschnitt nach der Beschreibung und Darstellung der Präparation zuerst das Gitter in den NaCl(100)-Inseln mittels atomarer Auflösung betrachtet und daraufhin die Heizexperimente mit Clusterbildung behandelt.

## 3.6.1 Präparation



**Abbildung 3.22:** NaCl auf Ag(111). Zu sehen sind in die rechteckig geformten NaCl(100)-Inseln in hell und die Oberfläche in dunkel. Eine intrinsische Ag-Stufenkante ist markiert (a) U = 195 mV, I = 47 pA, T = 5 K; b) U = 195 mV, I = 20 pA, T = 5 K). Auf einer Insel ist ein einzelner Defekt in orange eingekreist.

Analog zu den zuvor vorgestellten Präparationen wird für die Präparation dieses Systems zuerst die Oberfläche gereinigt. Danach werden das NaCl und das  $D_2O$  nacheinander deponiert.

Im letzten Ionenätz-Heizzyklus wird ein Ionenbeschuss mit einem Ionenstrom von 1,42  $\mu$ A und einer Energie von 0,3 keV in einer Neon-Atmosphäre bei 5 $\cdot$ 10<sup>-5</sup> mbar und ein Ausheilen von unter einer Sekunde bei 340 °C verwendet.

Auf die gesäuberte Probe wird NaCl in zwei Schritten, zum Einen für fünf Minuten bei  $(20 \pm 1)$  °C und zum Anderen für sieben Minuten bei  $(30 \pm 1)$  °C, mit einem Flux von 0,02 Monolagen/Minute auf die Probe deponiert.

Das auf Ag(111) aufgebrachte NaCl bildet rechteckige, kristalline Inseln mit (100)-Orientierung (Abbildung 3.22). Die Inseln wachsen entlang der Stufenkanten, über die Stufenkanten (Abbildung 3.22a) und auf den Terrassen. Die Inseln auf den Terrassen (Abbildung 3.22b) haben eine scheinbare Höhe von  $(374 \pm 3)$  pm. Die scheinbare Höhe stimmt in etwa mit der auf Cu(311) mit dem STM gemessenen scheinbaren Höhe von 300 pm der Bilage bei niedrigen Tunnel-Spannungen überein[16]. Die Inseln haben eine Kantenlänge zwischen 10 nm und 80 nm. Die Inseln wachsen als NaCl(100)-Doppellagen[24]. Wie man in Abbildung 3.22a und 3.23a sieht, scheinen manche Inseln aus mehreren Rechtecken zu bestehen, was auf die beginnende Koaleszenz einiger Inseln hindeutet. Ebenso ist auf einigen Inseln bereits die dritte Lage mit einer scheinbaren Höhe von etwa 100 pm über der zweiten Lage als hellere Erhebung zu erkennen. Sie sind mit "2. ML" und "3. ML" in Abbildung 3.23a



markiert. Auf Cu(311) ist eine Differenz der scheinbaren Höhe zwischen der zweiten und der dritten Lage von 130 pm gemessen worden[16].

**Abbildung 3.23:** Präparation von  $D_2O/NaCl(100)/Ag(111)$ . **a)** Das Übersichtsbild zeigt verschieden große NaCl(100)-Inseln nach dem Aufdampfen des  $D_2O$ . **b)** In der Vergrößerung der in a) rot umrahmten Insel sind sehr deutlich die  $D_2O$ -Moleküle auf der Insel als helle Punkte zu sehen. Ag(111) und NaCl(100) sind in grün gekennzeichnet. Ein eindimensionales Moiré-Übergitter als Überlagerungseffekt des Oberflächen- und des Insel-Gitters ist in ebenen Wellen ebenfalls sichtbar (U = 502 mV, I = 30 pA, T = 5 K).

Mit Inseln von der Größe wie in Abbildung 3.22b bietet die Präparation für die einzelnen Wassermoleküle eine Bewegungsfläche von etwa 400 nm<sup>2</sup>. Da jede Insel im Schnitt einen Defekt besitzt, beträgt die freie Bewegungsfläche bei genügend Abstand von diesem Defekt immer noch ungefähr 300 nm<sup>2</sup>. Bei einer typischen Bildgröße von 20 nm mal 20 nm während der Messung bieten die Inseln genügend Platz, um zwischen 10 und 20 Moleküle getrennt voneinander aufzubringen und zu untersuchen. Damit ist die Präparation dafür geeignet, die Diffusionsexperimente des D<sub>2</sub>O auf den NaCl(100)-Inseln durchzuführen.

Die  $D_2$ O-Moleküle werden im nächsten Schritt auf die im STM befindliche Probe genauso auf die Oberfläche wie auf Cu(111) und auf Ag(111) aufgebracht, nur dieses mal insgesamt 55 Sekunden bis zu einer maximalen Temperatur von 11 K. Das Ergebnis der Präparation ist in Abbildung 3.23b einzusehen.

In 3.23a ist ein Übersichtsbild der Präparation nach der Deposition der Moleküle zu sehen. Die Vergrößerung (Abbildung 3.23b) des in rot eingerahmten Bereiches zeigt, dass sich auf den verschiedenen Inseln nun neben vereinzelten Punktdefekten auch zahlreiche D<sub>2</sub>O-Monomere als helle Erhebungen befinden. Es ist nur eine Spezies auf den Inseln zu erkennen, die vor der Deposition der Moleküle nicht zu sehen war. Aufgrund der sehr gering gewählten Aufdampftemperatur und Molekülkonzentration wird im folgenden davon ausgegangen, dass es sich hierbei um D<sub>2</sub>O-Monomere handelt.



**Abbildung 3.24:**  $D_2O/NaCl(100)$ . **a)** Ein Teil einer NaCl/Insel mit 8 Monomeren (U = 100 mV, I = 20 pA, T = 46,2 K) **b)** Höhenprofil über eines der Monomere (rot) und die Anpassung einer Gaussfunktion (blau gepunktet) (Anfangs- und Endpunkt in rot in a) angedeutet).

Das Moiré-Übergitter ist ein Überlagerungseffekt der Gitter der Oberfläche und der Insel und ergibt auf allen Inseln ein Muster aus ebenen Wellen mit einer scheinbaren Maximumzu-Minimum-Höhendifferenz von zwischen 2 und 4 pm. In anderen Systemen wurde auch schon auf Grund der anderen Substratsymmetrie ein zweidimensionales Moiré-Übergitter beobachtet[58]. Auf Grund der besseren Auflösung ist das eindimensionale Moiré-Übergitter in dieser Arbeit in allen Bildern zu sehen, was bei älteren Arbeiten teilweise nicht der Fall ist [24, 59, 60].

Es lässt sich auf den ersten Blick auch kein bevorzugter Adsorptionsplatz der Moleküle auf dem Moiré-Übergitter erkennen, denn die Monomere liegen sowohl in den Maxima als auch in den Minima des Übergitters. Das Profil eines D<sub>2</sub>O-Moleküls befindet sich in Abbildung 3.24. Die Monomere sind kreisförmig und haben ein gaussförmiges Höhenprofil.

Die Anpassung der Gaussfunktion an das Höhenprofil ist blau gepunktet eingezeichnet. Die Monomere haben eine scheinbare Höhe von  $(42\pm5)$  pm und eine FWHM von  $(0,86\pm0,11)$  nm. Sie erscheinen damit etwas kleiner als auf Cu(111) mit 59 pm, aber größer als auf Ag(111) mit 33 pm. Auch auf NaCl(100) werden die D<sub>2</sub>O-Moleküle kleiner abgebildet als ihre geometrische Höhe mit berechneten 224 pm über dem Natriumion[38].

#### 3.6.2 Gitterbestimmung

Um das Diffusionsgitter zu bestimmen, ist es nötig, die Positionen der Na<sup>+</sup>- und Cl<sup>-</sup>-Ionen in der NaCl-Insel zu bestimmen.

Mit dem STM sind nur die Positionen der Chlorionen in der Insel durch eine entsprechende Anpassung der Tunnelparameter sichtbar[26]. Dieser Vorgang nennt sich atomare Auflösung einer Insel. Ein STM-Bild in atomarer Auflösung einer NaCl-Insel befindet sich in Abbildung 3.25.

Um das Cl<sup>-</sup>-Gitter möglichst gut darzustellen, wird für die Bestimmung des Gitters eine geeignetere Farbpalette gewählt.

Unter Verwendung der gewählten Farbpalette erscheint Ag(111) in schwarz und die NaCl-Insel in dunkelrot. Sehr deutlich wird im mittleren Teil des Bildes das Cl<sup>-</sup>-Gitter als zweidimensionale Anordnung roter Punkte sichtbar. Eines ist mit einem gelben Pfeil gekennzeichnet. In den schwarzen Bereichen zwischen oberem und mittleren sowie mittlerem und unterem Teil werden die Tunnelparameter soweit verändert, dass die hellroten Moleküle im oberen und unteren Teil nicht manipuliert werden. Die atomare Auflösung wird mit einer Tunnel-Spannung von etwa 20 mV und einem Tunnelstrom von 0,6 nA aufgenommen, während die D<sub>2</sub>O-Moleküle bei einer Tunnel-Spannung von 502 mV und einem Tunnelstrom von 35 pA nicht manipuliert werden (siehe Abbildung 3.3a auf Seite 25).



Abbildung 3.25: Atomare Auflösung einer NaCl-Insel. Deutlich zu erkennen ist das Cl<sup>-</sup>-Gitter, in dem die Chlorionen in rot dargestellt werden. Der obere, der mittlere und der untere Teil des Bildes sind durch schwarze Balken unterteilt. Zwischen den Bereichen wurden die Tunnelparameter geändert, um die Moleküle nicht zu manipulieren. Im mittleren Teil wird das NaCl atomar aufgelöst (normale Tunnelparameter: U = 502 mV, I = 35 pA; atomare Auflösung:  $U \approx$ 20 mV,  $I \approx 0,6$  nA).

Über das Cl<sup>-</sup>-Gitter wird in Abbildung 3.26 folgendermaßen ein Gitter gelegt:

Es wird über eine lange Reihe von Chlorionen eine gelbe Linie gezogen. Dasselbe passiert für die nächste parallele Reihe von Chlorionen. Der Abstand zwischen den beiden Parallelen wird auf das gesamte Gitter übertragen und auf die Fehlstellung von der dortigen Linie aus Chlorionen hin überprüft. Falls die Parallelen nach vielen Gitterkonstanten nicht mehr genau auf die Reihe der Chlorionen fallen, werden alle Parallelen gelöscht und die Gitterkonstante somit iterativ bis auf einen optimalen Wert angepasst. So entsteht das gelbe Cl<sup>-</sup>-Gitter in Abbildung 3.26.

Das Gitter besteht per Definition durch die Art der Bestimmung aus Parallelogrammen

mit den Innenwinkeln von  $(87,5 \pm 3)^{\circ}$  und  $(92,5 \pm 3)^{\circ}$  und Seitenlängen von  $(390 \pm 6)$  pm und  $(381 \pm 6)$  pm. Gemittelt über einige Inseln ergibt sich eine durchschnittliche Cl<sup>-</sup>Gitterkonstante von  $(381 \pm 10)$  pm.

An dem obigen Beispiel ist zu sehen, dass die NaCl-Inseln auf Ag(111) mit dieser durchschnittlichen Gitterkonstante gegenüber der Gitterkonstanten des Volumenkristalls um 18 pm gestaucht sind. Innerhalb des Fehlers lässt sich aber keine signifikante Aussage über die Geometrie des Gitters wie eine mögliche Verzerrung oder Abweichung von der quadratischen Form machen, da die Winkelbestimmung nicht genau genug ist und die Längen der Gitterkonstanten immer innerhalb des Fehlers gleich sind. Diese Einflussfaktoren sind aber wichtig, um eventuelle Abweichungen der Kintetik von sämtlichen Erwartungen erklären zu können.



**Abbildung 3.26:** Gitterbestimmung. Über die Reihen aus Chlorionen sind gelbe Geraden mit konstantem Abstand gelegt (normale Tunnelparameter: U = 502 mV, I = 35 pA; atomare Auflösung:  $U \approx 20$  mV,  $I \approx 0.6$  nA).

#### 3.6.3 Kinetik

Ab einer Temperatur von etwa 45,7 K ist die Diffusion der  $D_2O$ -Monomere auf NaCl(100) mit dem STM beobachtbar. Damit liegt die Temperatur gegenüber auf Cu(111) mit 21,4 K mehr als doppelt so hoch. Eine Bewegung ist in Abbildung 3.27 verdeutlicht.



**Abbildung 3.27:** Bewegung des  $D_2O$  auf NaCl(100). In grau ist die NaCl(100)-Insel im Hintergrund dargestellt. Schwach ist in etwas heller als die Oberfläche die Maxima des Moiré-Übergitters zu erkennen. Im Zentrum des gelben Quadrates in **a**) befindet sich das  $D_2O$ -Molekül. Das gelbe Quadrat dient zur Verdeutlichung der Molekülbewegung und ist deshalb mit der gleichen Position wie in a) auch in **b**) zu sehen(U = 100 mV, I = 20 pA, T = 45,7 K,  $\Delta t = 85$ s).

Das NaCl(100)-Substrat ist in grau dargestellt. Auf dem NaCl ist in etwas heller das Moiré-Übergitter mit einem gelben Pfeil markiert und als runde, fast weiße Erhebung das  $D_2O$ -Monomer zu erkennen. Um den Schwerpunkt des Monomers in Abbildung 3.27a ist ein gelbes Quadrat gezeichnet. In Abbildung 3.27b ist das Quadrat an der selben Stelle erneut eingezeichnet, um die Positionsänderung auf der Oberfläche zu verdeutlichen.

Mit dem Moiré-Übergitter auf dem NaCl als Effekt einer elektronischen Überstruktur oder einer Strukturmodulation zwischen Substrat und NaCl muss überprüft werden, ob das einen Einfluss auf die Diffusion der  $D_2$ O-Moleküle hat[61, 62].

Einen Hinweis bietet die Bewegungsrichtungsverteilung der Messfilme. Ein STM-Bild aus einem Messfilm befindet sich in Abbildung 3.28a. Dort ist das Moiré-Übergitter und vereinzelt D<sub>2</sub>O-Monomere zu sehen. Der Messfilm wurde bei einer Temperatur von 47,3 K aufgenommen. Zwei der Monomere liegen auf einem Maximum des Moiré-Übergitters (rot gekennzeichnet). Ein weiterer Monomer befindet sich auf einer Flanke (blau gekennzeichnet). Allgemein befinden sich auch Monomere auf Minima des Moiré-Übergitters. Auf den



ersten Blick lässt sich somit kein präferierter Adsorptions- oder Diffusionsplatz auf dem Moiré-Übergitters erkennen.



**Abbildung 3.28:** Unabhängigkeit der Diffusivität vom Moiré-Übergitter. **a**) Ein Messbild des betrachteten Messfilmes mit Markierungen der Positionen der Monomere auf dem Moiré-Übergitter. Die rot gekennzeichneten liegen auf Maxima und die blau gekennzeichneten auf Flanken (U = 100 mV, I = 20 pA, T = 47,3 K,  $\Delta t$  = 72 s) **b**) Zugehörig gemessene Bewegungsverteilung. Das gelbe Kreuz markiert den Ursprung des Plots, die roten Punkte die gemessenen Positionsänderungen und die weißen Punkte das angenommene quadratische Diffusionsgitter. Die Orientierung der beiden Bilder ist gleich.

In Abbildung 3.28b ist die zugehörige Bewegungsrichtungsverteilung geplottet. Für die Bewegungsrichtungsverteilung ermittelt die Software die Position  $P_i = (x_i | y_i)$  eines Moleküls

in Pixel im momentanen Bild<sup>1</sup> *i* und die Position des selben Moleküls  $P_{i+1} = (x_{i+1}, y_{i+1})$  des nächsten Bildes i + 1 im Messfilm. Daraus ergibt sich die Positionsänderung des Moleküls von Bild *i* zu Bild i + 1 von  $\Delta x_i = x_{i+1} - x_i$  in x-Richtung und  $\Delta y_i = y_{i+1} - y_i$  in y-Richtung. Die Bewegungsrichtungsverteilung setzt an jedem Punkt mit den Koordinaten  $(\Delta x_i | \Delta y_i)$ , also für jede beliebige Positionsänderung, einen roten Punkt. Es werden 165 Bewegungen, was Positionsänderungen mit einer statistisch signifikanten Abweichung vom Häufungspunkt im Ursprung sind, errechnet. Diese bilden wiederum Häufungspunkte, über die ein quadratisches weißes Gitter gelegt wird. In den rechten oberen Quadranten in Abbildung 3.28 springen die Moleküle genau 40 mal. In den linken oberen Quadranten springen sie 42, in den linken unteren Quadranten 34 mal und in den rechten unteren Quadranten machen sie 49 Schritte.

Da die Positionen in jedem Bild direkt aus den Bilddaten ermittelt werden, haben das STM-Bild mit dem Moiré-Übergitter und die Bewegungsrichtungsverteilung die selbe Orientierung. Bei einem Einfluss des Moiré-Übergitters auf die Diffusivität der Moleküle würde man eine ovale Bewegungsrichtungsverteilung erwarten und daraus direkt auf den konkreten Einfluss schließen können. Die Bewegungsrichtungsverteilung ist aber innerhalb der Statistik radialsymmetrisch um den Ursprung angeordnet und daher ist kein statistisch signifikanter Einfluss des Moiré-Übergitters auf die Diffusivität zu erkennen.

Die Differenz der Diffusionsbarrieren entlang und senkrecht zum Moiré-Übergitter kann auch so gering sein, dass kein Unterschied durch die hohe thermische Aktivierung festzustellen ist. Dann sollte aber eine ungleichmäßige Bewegungsrichtungsverteilung bei niedrigeren Temperaturen wie 42 K zu sehen sein. Doch bei der Betrachtung bei Temperaturen von knapp über 42 K aufgenommenen Filmen kommt man zu demselben Ergebnis.

Bevor nun die Bewegungen dem angenommenen Diffusionsgitter zugeordnet werden, wird zusätzlich das Sprungweitenhistogramm betrachtet. Damit wird bestätigt, dass sich das auf die Häufungspunkte gelegte quadratische Gitter wirklich mit dem Gitter der NaCl-Inseln deckt. Das Histogramm befindet sich links in Abbildung 3.29. Für das Histogramm mit der Gesamtzahl der Aufzeichnungen von N = 41114 ist eine Intervallbreite von 20 pm gewählt. Das erste Maximum bei Null zeigt hier im Gegensatz zu den anderen Histogrammen eine Besonderheit. Es lässt sich durch eine Normalverteilung nur sehr ungenau fitten, weshalb in hellgrün ein weiterer Fit in der blauen Fit-Kurve enthalten ist. Dieses geschieht in mehreren Fit-Programmen unabhängig voneinander<sup>2</sup>.

Ermittelt wurde das Maximum dadurch, dass das eigentliche Maximum bei Null von dem Histogramm subtrahiert wurde. Durch einen Fit ergibt sich ein Maximum mit dem Zentrum bei (84,5 ± 20) pm und einer FWHM von (81,7 ± 14,8) pm. Er hat eine Höhe von 123 Zählern. Mit einem statistischem Fehler von  $\sqrt{123} = 11,1$  Zählern ist dieser Gaussfit statistisch signifikant gegenüber dem Offset der blauen Gauss-Fits.

<sup>1</sup> *i* ist eine natürliche Zahl

<sup>2~</sup> Es wurden die Programme fityk $^{\mathbb{G}}$  und  $\text{Origin}^{\mathbb{G}}$  verwendet.



Abbildung 3.29: Sprungweitenhistogramm des  $D_2O$  auf NaCl(100). In rot sind die Intervalle mit 20 pm Breite und in blau die Summe der Gaussfits eingezeichnet. Die Gesamtstatistik besteht aus N = 41114 Aufzeichnungen. Als Besonderheit für dieses Histogramm muss der Gaussfit in hellgrün hinzugefügt werden, damit sich die blaue Summe aller Gaussfits mit dem Histogramm deckt. Oben rechts in dem Kasten ist das quadratische Gitter eingeblendet, in dem farblich die zu erwartenden Bewegungsdistanzen vom Zentrum aus (schwarz) in dem Histogramm markiert sind.

Dabei kann ein kurzzeitiger Wechsel des Adsorptionsplatzes von einem Natriumion auf ein Chlorion mit entsprechender Drehung des Moleküls, damit die Wasserstoffe an das Chlorion bindet, ausgeschlossen werden. Dann müsste die Bewegungsdistanz einer halben Gitterkonstante entsprechen.

Die gemessene Distanz von  $(85 \pm 20)$  pm entspricht in etwa dem berechneten Abstand des Sauerstoffatoms von der on-top-Position des Na<sup>+</sup>-Gitters mit 83 pm[38]. Das könnte auf einen Einfluss der Spitze auf die Messung hinweisen, weil vielleicht das Monomer durch die Anziehung der Spitze kurzzeitig in die on-top-Position gebracht wird.

Bei dem zusätzlichen Gaussfit könnte es sich auch um einen nur selten wirklich aufgelöste Drehung um den Adsorptionsplatz, wie in Abbildung 2.11 auf Seite 16 beschrieben, handeln. Eine Untersuchung dieses Phänomens erfordert hochauflösende Bilder bei tieferen Temperaturen. Das erste vom Null-Maximum klar separierte Maximum ist das der kürzesten Bewegung bei (384 ± 20) pm. Das entspricht innerhalb der Messgenauigkeit der Gitterkonstante des Na<sup>+</sup>- und des Cl<sup>-</sup>-Gitters einer Insel. Weitere Bestätigung liefert das weitere Maximum bei (543 ± 20) pm  $\approx \sqrt{2} \cdot 384$  pm. Zur Veranschaulichung ist rechts neben dem Histogramm das quadratische Gitter schematisch gezeichnet und die verschiedenen erwarteten Distanzen vom Zentrum (schwarz) zu den nächsten Gitterplätzen in das Histogramm eingezeichnet.

Ein Diffusionsgitter aus Zwischengitter- oder Brückenplätzen lässt sich ausschließen, da in diesen Fällen auch Bewegungsdistanzen von der Länge von  $\frac{1}{2} \cdot 384 \text{ pm} = 192 \text{ pm}$  und  $\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 384 \text{ pm} = 272 \text{ pm}$  beobachtet werden müssten. Die 192 pm entsprechen einem Sprung von einem Natriumion auf ein Chlorion sowie von einem Brückenplatz zum nächsten Brückenplatz und die 272 pm einer Bewegung von dem Adsorptionsplatz auf einen Zwischengitterplatz des NaCl. Sowohl 192 pm als auch 272 pm befinden sich in der Lücke zwischen den Maxima bei Null und 384 pm. Ebenso ist auch ein Diffusionsgitter mit Plätzen sowohl auf Cl<sup>-</sup> als auch auf Na<sup>+</sup> ausgeschlossen, weil dafür wieder die Distanz von 192 pm zu sehen wäre.

Mit der Annahme, dass es genau einen Adsorptionsplatz in der Einheitszelle gibt, wird nun mittels der Software die Diffusivität ausgewertet.



Abbildung 3.30: Arrheniusplot des  $D_2$ O-Monomers auf NaCl(100). Die Diffusivität ist gegen  $1/k_BT$  aufgetragen. In rot ist die Ausgleichsgerade mit der geringsten Abweichung der Messpunkte und in blau die Ausgleichsgerade mit fest gewählter Versuchsfrequenz  $v_0 = 10^{12}$  Hz dargestellt. Die orangen gestrichelte Anpassung des Arrheniusgesetzes an die Messpunkte geschieht mit einer festgelegten Höhe der Diffusionsbarriere von  $E_D$ =138 meV.

Die zugehörige Arrhenius-Darstellung der Messwerte befindet sich in Abbildung 3.30. Wie

in jeder Arrhenius-Darstellung ist die Diffusivität als natürlicher Logarithmus gegen  $1/k_BT$  (schwarze Quadrate) aufgetragen. Der Fit trifft die Messpunkte zwar immer recht gut und bestimmt immer die zur Temperatur von 40 K bis 50 K passenden Energiebarriere von 126 - 155 meV. Die Versuchsfrequenz liegt aber mit  $2,08 \cdot 10^9$  Hz weit unter dem erwarteten Wert von  $10^{12}$  Hz bis  $10^{13}$  Hz. Wenn eine Versuchsfrequenz von  $10^{12}$  Hz annimmt, erhält man den blauen Fit.

Die erhöhte Variation der Messpunkte um die Fit-Gerade herum rührt vermutlich daher, dass es trotz größter Sorgfalt bei der Auswertung zwar einfach war, Moleküle zu filtern, die sich zu nahe an Defekten bewegen, aber es umso schwieriger ist, die bereits an Defekten gebundenen Monomere von den auf dem NaCl freien Molekülen zu unterscheiden, da sich diese nur um einige pm an Höhe unterscheiden. Die Moleküle an den Defekten sind stärker gebunden und bewegen sich bei den hier betrachteten Temperaturen noch nicht. Am schwierigsten sind diese gebundenen Moleküle herauszufiltern, wenn sich die freien Moleküle auch nur selten bewegen. Das könnte somit die Anzahl die gemessene Diffusivität fälschlicherweise verniedrigen und kommt daher als Ursache nicht in Frage, denn die Messpunkte rechts im Graphen (bei niedriger Temperatur) befinden sich über der blauen Approximation.

Eine andere Möglichkeit besteht in der etwas geringeren Statistik innerhalb der einzelnen Messpunkte und die Anzahl der Messpunkte selbst. Dadurch ist es deutlich schwieriger, die Messpunkte mit einer Gerade zu fitten.

Eine weitere Möglichkeit ist die eventuelle relativ hohe Varianz der Gitterkonstante des Substrates. Dadurch, dass das NaCl bloß in Bilagen auf Ag(111) aufgebracht sind, verspannen sich die Inseln, was zu einer durchschnittlichen Gitterkonstante von ( $381 \pm 10$ ) pm führt. Wie aus den Gleichungen (2.4) und (2.5) bekannt, hängt die Diffusivität direkt quadratisch von der Bewegungsweite  $l_0$  ab. Jede Abweichung von der durchschnittlichen Gitterkonstante  $l_0$  geht damit quadratisch in die Diffusivität ein.

Durch die Komplexität des physikalischen Systems  $D_2O$ -Molekül/NaCl(100) darf aber auch die Entropie als mögliche Ursache für die Abweichung nicht vergessen werden. Wenn die Entropieänderung nicht mehr vernachlässigbar ist, muss in Gleichung (2.4) Beispielsweise im Exponentialterm eine -5 stehen, um den Vorfaktor um zwei Größenordnungen zu verringern. Bei einer Temperatur von 5 K entspricht das einer Entropieänderung um 0,5 meV.

Unter der Voraussetzung, dass hier auch weiterhin das Arrhenius-Gesetz Gültigkeit hat, wird ein weiterer Fit in blau mit den Messwerten versucht. Bei diesem Fit wird jedoch eine feste Versuchsfrequenz  $v_0 = 10^{12}$  Hz fest vorgegeben. Die rote Anpassung ergibt eine Diffusionsbarriere von  $(126 \pm 9)$  meV. Die blaue Anpassung ergibt eine Diffusionsbarriere von  $(150 \pm 7)$  meV. Es ist leicht zu erkennen, dass beide Anpassungen die Messwerte gut repräsentieren, daher wird eine dritte Anpassung mit einer fest vorgegebenen Diffusionsbarriere von  $E_D = 138$  meV vorgenommen (orange gestrichelt). Die Wahl der Diffusionsbarriere für diese Anpassung ergibt sich als Mittelwert der beiden Diffusionsbarrieren aus den anderen

beiden Anpassungen (rot und blau). Damit ergibt sich folgendes Arrhenius-Gesetz für die  $D_2O$ -Monomere auf NaCl(100):

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\rm D}}{k_{\rm B}T}\right)$$

mit

$$D_0 = 7.9 \cdot 10^{9 \pm 0.04} \,\mathrm{nm^2 s^{-1}} \qquad E_{\rm D} = 138 \,\mathrm{meV}$$
 (3.4)

Durch die vielen Variationsmöglichkeiten der Fitgeraden wird damit die Differenz der beiden Diffusionsbarrieren von ihrem Mittelwert (138 meV) als Fehler interpretiert. Die Energiebarriere für die  $D_2O$ -Diffusion auf NaCl(100) ist damit bestimmt zu

$$E_{\rm D}({\rm D_2O/NaCl(100)}) = (138 \pm 12) \,{\rm meV}$$

bestimmt. Als qualitative Kontrolle des Ergebnisses deckt sich dieser Wert sehr gut mit den Messungen auf Pd(111), worauf die Bewegungen im ähnlichen Temperaturbereich von 40 K bis 50 K gemessen wurde und die Diffusionsbarriere zu 126 meV bestimmt wurde. Es bestätigt zudem sehr genau die Vorhersage der Theorie, die den "O-flip" des Wasser-Moleküls auf dem NaCl(100) mit 140 meV als energetisch einfachste Translation identifiziert hat[38].

#### 3.6.4 Bindung an Defekte

Während der Messungen wird es mit steigender Temperatur und der fortschreitenden Messzeit immer schwieriger, Inseln mit mehreren ungebundenen D<sub>2</sub>O-Molekülen zu finden. Dieser Effekt schränkt den Temperaturbereich der Messungen ein, denn ab einer Temperatur von 53 K ist kein freies Molekül mehr auf der Fläche einer Insel aufzufinden. Das führt dazu, dass die Messungen der Diffusivität hier nur zwischen  $e^{-12} nm^2 s^{-1}$  und  $e^{-9} nm^2 s^{-1}$  liegen. Im Gegensatz dazu wurden auf Cu(111) die Diffusivitäten zwischen  $e^{-13,5} nm^2 s^{-1}$  und  $e^{-6} nm^2 s^{-1}$  gemessen.

In Abbildung 3.31 ist der Effekt zu sehen. Es sind zwei NaCl(100)-Inseln abgebildet, die an zwei Stufenkanten gewachsen sind. Im Gegensatz zu der in Abbildung 3.23 gezeigten Präparation ist kein  $D_2O$  mehr auf der Fläche der Insel zu finden. Die Monomere befinden sich als kleine weiße Erhebungen auf der Insel nur noch an der Ag-Stufenkante oder am Rand der Insel.

Dieser Hang zur Bindung an Defekten gibt einen Hinweis darauf, dass die viel diskutierten Lösungsprozesse des NaCl in Wasser wie erwartet an Defekten des NaCl ansetzen und durch Entstehung weiterer Defekte sich der Kristall im Wasser löst.



Abbildung 3.31: Anlagerung an Defekten. NaCl-Inseln sind mit roter Schrift markiert. Auf den Innenflächen befinden sich keine  $D_2O$ -Moleküle mehr. Als kleine weiße Punkte haben sich einige an die Ag-Stufenkante angelagert. Andere befinden sich auf dem Rand der NaCl-Insel (U = 104 mV, I = 12 pA, T = 100 K).

# KAPITEL 4

# Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend wurde in dieser Arbeit die Kinetik einzelner Wassermoleküle auf Cu(111) und Ag(111) mit der auf NaCl(100) und bereits bekannten Messungen auf Pd(111) verglichen. Mit diesen Materialien wird ein Temperaturbereich von 5 K bis 50 K abgedeckt, in dem die Kinetik der Monomere mit dem STM messbar ist.

Substrat	Ag(111)	Cu(111)	Pd(111) [9]	NaCl(100)
Gitterkonstante (pm)	289	255	275	380
Bindungshöhe (pm) [1]	270-280	230	228	224
$E_{\rm D}$ (meV)	≤ 40	$(85,4\pm0,3)$	$(126 \pm 7)$	$(138 \pm 12)$
Temperaturbereich (K)	$\lesssim 10$	21 - 29	40 - 50	43 - 52
$D_1(40\text{K}) \text{ (nm}^2\text{s}^{-1})$		27,8	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$
$D_2(40 \text{K}) \text{ (nm}^2 \text{s}^{-1})$	—	4,3	≥ 0,5	—

**Tabelle 4.1:** Übersicht über alle quantitativen Vergleiche dieser Arbeit.  $E_D$  ist die Höhe der Diffusionsbarriere und  $D_1(40 \text{ K})$  die (extrapolierte) Diffusivität der Monomere und  $D_2(40 \text{ K})$  die (extrapolierte) Diffusivität der Dimere bei 40 K.

In Tabelle 4.1 sind noch einmal alle quantitativen Werte auf den betrachteten Oberflächen verglichen. Bemerkenswert ist, dass die auf Pd(111) beobachtete größere Mobilität des Dimers gegenüber dem Monomer auf Ag(111), aber nicht auf Cu(111) beobachtet wird.

Es wurde die Bildung des Dimers auf Cu(111) und des Dimers und Trimers auf Ag(111) direkt beobachtet und die Cluster entsprechend identifiziert. Es wurde kein Zerfall beobachtet.

Auf Ag(111) sind die Monomere, Dimere und Trimere schon bei einer Temperatur von 5 K bei den Tunnelparamtern von  $U_{\text{tunnel}} = 40 \text{ mV}$  und  $I_{\text{tunnel}} = 20 \text{ pA}$  sehr mobil. Weitere Messungen mit verschiedenen Tunnelparametern können hier die Frage klären, ob die Bewegungen bei 5 K elektroneninduziert oder tatsächlich kinetisch bedingt sind.

Auf Cu(111) kann der Term der Entropiedifferenzen  $\Delta S_D$  in dem Vorfaktor  $D_0$  (Gleichung 2.5) näherungsweise vernachlässigt werden. Dieses kann im Vergleich mit der Monomerdiffusion auf NaCl(100) auf dieser ionischen Oberfläche offensichtlich nicht getan werden, da der Vorfaktor von dem in der Theorie erwarteten Wert um vier Größenordnungen abweicht.

Es wird in dieser Arbeit zudem das Verständnis zur Kinetik des  $D_2O/NaCl(100)$ -Systems erweitert, da die Monomere über den "O-flip" sich über die Oberfläche bewegen. Dieses konnte in Übereinstimmung mit der Theorie belegt werden. Dabei bewegen sich die Monomere entweder über das Na<sup>+</sup>- oder über das Cl<sup>-</sup>-Gitter. Ausschlaggebend hierfür ist der Adsorptionsplatz, der noch zu bestimmen ist.

Diese Arbeit wirft aber auch durch die in ihr gemachten Beobachtungen neue Fragen auf. Es bleibt beispielsweise die Frage nach dem Effekt des Donator-Akzeptor-Austausch-Tunnelns und dem Phänomen, dass es auf Ag(111), aber nicht auf Cu(111) auftritt. Die Vermutung, dass dieses von der Geometrie des Substrates abhängt, kann durch weitere Messungen auf Pt(111) und Graphen (hexagonale Oberflächen mit anderer Gitterkonstante), sowie Ag(100) und Cu(100) (quadratische Oberfläche) bestätigt werden. Die elektronische Struktur kann als Hauptgrund für diesen Effekt ausgeschlossen werden, weil die elektronische Struktur von Cu(111) und Ag(111) sehr ähnlich ist[1].

Zum Anderen kann die Bestimmung des Adsorptionsplatzes das hier entstandene Bild der Kinetik der Monomere auf NaCl(100) vervollständigen und die DFT-Rechnungen bezüglich Adsorptionsgeometrie und Kinetik bestätigen.

Völlig ungeklärt ist auch die Frage, woher die zusätzliche Bewegung der  $D_2O$ -Monomere auf dem NaCl(100) mit einer Weite von (85 ± 14) pm kommt. Ist es ein metastabiler Adsorptionsplatz, ist der Effekt Spitzeninduziert oder ist das eine von den DFT-Rechnungen vorhergesagte Drehung um das Natriumion? Weitere STM-Messungen mit dem STM können bei niedrigen Temperaturen die eventuelle Drehung identifizieren.

Als nächster Schritt nach dieser Arbeit kann aber auch der Lösungsprozess an sich statisch und eventuell auch dynamisch mit dem STM untersucht werden. Entscheidend hierfür wird sein, bei welcher Bedeckung und welcher Temperatur die Lösungsprozesse stattfinden. Ein Schlüssel hierfür wird auf jeden Fall die Restrukturierung des NaCl auf dem Substrat sein. Wenn die Ionen im Gitter mobil werden, könnte das Wasser sich an Defekte der Inseln anlagern und somit den Lösungsprozess einleiten.

Für das bessere Verständnis wäre es auch sicherlich sinnvoll, einzelne NaCl-Moleküle und die Nanocluster auf dem NaCl(100) zu kennen, um später eventuelle Komplexe von Nanoclustern aus Wasser unterscheiden zu können.

Noch ist der fundamentale Lösungsprozess von NaCl in Wasser auf molekularer Ebene noch nicht ganz verstanden, aber das ist wahrscheinlich nicht mehr lange der Fall...

## Literaturverzeichnis

- [1] A. Hodgson and S. Haq. Water adsorption and the wetting of metal surfaces. *Surface Science Reports*, 64(9):381–451, 2009.
- [2] M. A. Henderson. The interaction of water with solid surfaces : Fundamental aspects revisited. *Surface Science Reports*, 46:1–308, 2002.
- [3] P. Ball. Life's Matrix: A Biography of Water. University of California Press, 2001.
- [4] Lorena Fernandez Calvo. Photo aus http://www.flickr.com/photos/lorena/2421658576/sizes/z/in/photostream/ kopiert. Schriftliche Erlaubnis liegt vor.
- [5] G. Ghiotti and F. Boccuzzi. Chemical and physical properties of copper-based catalysts for CO shift reaction and methanol synthesis. *Catalysts Reviews: Science and Engineering*, 29(2,3):151–182, 1987.
- [6] S. N. Gacheru, P. C. Trackman, M. A. Shah, C. Y. O'Gara, P. Spacciapoli, F. T. Greenaway, and H. M. Kagan. Structural and catalytic properties of copper in lysyl oxidase. *The Journal of Biological Chemistry*, 265(31):19022–7, 1990.
- [7] M. R. Malachowski, J. Carden, M. G. Davidson, W. L. Driessen, and J. Reedijk. The preparation and catalytic properties of copper(II) complexes derived from a pyrazole containing ligand. X-ray crystal structure of [Cu(pzmhp)(BF<sub>4</sub>)](BF<sub>4</sub>). *Inorganica Chemica Acta*, 257(1):59–67, 1997.
- [8] P. G. Harrison, I. K. Ball, W. Azelee, W. Daniell, and D. Goldfarb. Nature and surface redox properties of Copper(II)-promoted Cerium(IV) oxide CO-oxidation catalysts. *Chemistry of Materials*, 12:3715–3725, 2000.
- [9] T. Mitsui, M. K. Rose, E. Fomin, D. F. Ogletree, and M. Salmeron. Water diffusion and clustering on Pd(111). *Science*, 297(5588):1850–2, 2002.
- [10] V. Ranea, A. Michaelides, R. Ramírez, J. Vergés, P. de Andres, and D. King. Density functional theory study of the interaction of monomeric water with the Ag(111) surface. *Physical Review B*, 69(20):1–9, 2004.
- [11] Joseph A. Stroscio and William J. Kaiser, editors. *Scanning Tunneling Microscopy*, volume 27. Academic Press, Inc., 1993.

- [12] H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy : a surface science tool and beyond. Surface Science, 299(300):956–964, 1994.
- [13] D. R. Hamann and J. Tersoff. Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B*, 31(2):805–813, 1985.
- [14] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag München Wien, 14th edition, 2005.
- [15] H. Ibach und H. Lüth. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 7 edition, 2009.
- [16] F. Olsson, M. Persson, a. Borisov, J.-P. Gauyacq, J. Lagoute, and S. Fölsch. Localization of the Cu(111) surface state by single Cu adatoms. *Physical Review Letters*, 93(20): 1–4, 2004.
- [17] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler. Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface. *Science*, 262(5131):218–20, 1993.
- [18] R. Paniago, R. Matzdorf, G. Meister, and A. Goldmann. Temperature dependence of Shockley-type surface energy bands on Cu(111), Ag(111) and Au(111). *Surface Science*, 336:113–122, 1995.
- [19] J. Carrasco, A. Michaelides, and M. Scheffler. Insight from first principles into the nature of the bonding between water molecules and 4d metal surfaces. *The Journal* of Chemical Physics, 130(18):184707, 2009.
- [20] U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries. Technical report, U.S. Department of the Interior, 2012.
- [21] R. C. Weast, editor. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 56th edition, 1975-1976.
- [22] F.-J. Himpsel and W. Steinmann. Angle-resolved photoemission from the NaCl(100) face. *Pysical Review B*, 17(6), 1978.
- [23] M. Straumanis and A. Ievins. Die Gitterkonstanten des NaCl und des Steinsalzes. Zeitschrift für Physik, 102:353–359, 1936.
- [24] F. Matthaei. Coulomb attraction during the carpet growth mode of NaCl. J. Phys.: Condens. Matter, 2012, im Druck.
- [25] J. Kramer, C. Tegenkamp, and H. Pfnür. The growth of NaCl on flat and stepped silver surfaces. J. Phys.: Condens. Matter, 15:6473–6483, 2003.
- [26] W. Hebenstreit, J. Redinger, Z. Horozova, M. Schmid, R. Podloucky, and P. Varga. Atomic resolution by STM on ultra-thin films of alkali halides: Experiment and local density calculations. *Surface Science*, 424(0039), 1999.
- [27] A. Michaelides and K. Morgenstern. Ice nanoclusters at hydrophobic metal surfaces. *Nature Materials*, 6(8):597–601, 2007.
- [28] F. Millero, R. Feistel, and D. Wright. The composition of standard seawater and the definition of the reference composition salinity scale. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 55(1):55–72, 2008.
- [29] H. C. Lukaski and P. E. Johnson. A simple, inexpensive method of determining total body water using a tracer dose of D<sub>2</sub>O and infrared absorption of biological fluids. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 41(2):363–70, 1985.
- [30] F. W. Cope. Nuclear magnetic resonance evidence using D<sub>2</sub>O for structured water in muscle and brain. *Biophysical Journal*, 9(3):303–19, 1969.
- [31] S. Venyaminov and F. G. Prendergast. Water (H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O) molar absorptivity in the 1000-4000 cm<sup>-1</sup> range and quantitative infrared spectroscopy of aqueous solutions. *Analytical Biochemistry*, 248(2):234–45, 1997.
- [32] G. C. Kresheck, H. Schneider, and H. Scheraga. The effect of  $D_2O$  on the thermal stability of proteins. Thermodynamic parameters for the transfer of model compounds from  $H_2O$  to  $D_2O$ . *Journ. Phys. Chem.*, 69(9):3132–44, 1965.
- [33] A. Krezel and W. Bal. A formula for correlating  $p_{K\alpha}$  values determined in  $D_2O$  and  $H_2O$ . *Journal of Inorganic Biochemistry*, 98(1):161–166, 2004.
- [34] Q.-L. Tang and Z.-X. Chen. Density functional slab model studies of water adsorption on flat and stepped Cu surfaces. *Surface Science*, 601(4):954–964, 2007.
- [35] A. Michaelides, V. Ranea, P. de Andres, and D. King. General model for water monomer adsorption on close-packed transition and noble metal surfaces. *Physical Review Letters*, 90(21):1–4, 2003.
- [36] J. Li, S. Zhu, and F. Wang. Metals supported water monomers: The bonding nature revisited. *J. Mater. Sci. Technol.*, 26(2):97–105, 2010.
- [37] A. Michaelides. Simulating ice nucleation, one molecule at a time, with the "DFT microscope". *Faraday Discussions*, 136:287–297, 2007.
- [38] P. Cabrera-Sanfelix, A. Arnau, G. R. Darling, and D. Sanchez-Portal. Water adsorption and diffusion on NaCl(100). *The Journal of Physical Chemistry*. B, 110(48):24559–64, 2006.
- [39] S. J. Peters and G. E. Ewing. Water on salt : an infrared study of adsorbed H<sub>2</sub>O on NaCl(100) under ambient conditions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 5647 (100):10880–10886, 1997.
- [40] Y. Yang, S. Meng, and E. Wang. Water adsorption on a NaCl(001) surface: A density functional theory study. *Physical Review B*, 74(24):1–10, 2006.
- [41] P. Cabrera-Sanfelix et al. Spontaneous emergence of Cl-anions from NaCl(100) at low relative humidity. *The Journal of Physical Chemistry C*, (100):8000–8004, 2007.
- [42] B. Li, A. Michaelides, and M. Scheffler. How strong is the bond between water and salt? *Surface Science*, 602(23):L135–L138, 2008.

- [43] S. C. Wang and G. Ehrlich. Diffusion of large surface clusters : Direct observations on Ir(111). *Physical Review Letters*, 79(111):4234–4237, 1997.
- [44] U. Kürpick, A. Kara, and T. S. Rahman. Role of lattice vibrations in adatom diffusion. *Physical Review Letters*, 1997.
- [45] H. P. Bonzel. Surface diffusion on metals. *Diffusion in Materials*, 3(26):717–747, 1990.
- [46] R. Gomer. Diffusion of adsorbates on metal surfaces. Reports on Progress in Physics, 53:917–1002, 1990.
- [47] K. Motobayashi, C. Matsumoto, Y. Kim, and Maki Kawai. Vibrational study of water dimers on Pt(111) using a scanning tunneling microscope. *Surface Science*, 602(20): 3136–3139, 2008.
- [48] J. Henzl. Isomerisierungsreaktionen von Azobenzolen auf Metallen und dünnen Isolatorschichten. Dissertation, Leibniz Universität Hannover, 2010. Seite 14.
- [49] H. Gawronski. Lokale Untersuchung nicht-adiabatischer Prozesse auf fcc(111)-Edelmetalloberflächen. Dissertation, Leibniz Universität Hannover, 2008.
- [50] M. Mehlhorn. Dynamik von CO und  $D_2O$  auf Cu(111): Laserinduzierte und thermisch induzierte Prozesse. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2005.
- [51] V. Simic-Milosevic. Elektroneninduzierte Manipulation von substituierten Benzolmolekülen auf (111)-Oberflächen. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2005.
- [52] M. Mehlhorn, H. Gawronski, L. Nedelmann, A. Grujic, and K. Morgenstern. An instrument to investigate femtochemistry on metal surfaces in real space. *The Review of Scientific Instruments*, 78(3):033905, 2007.
- [53] M. Mehlhorn. Dynamik von CO und D<sub>2</sub>O auf Cu(111): Laserinduzierte und thermisch induzierte Prozesse, Seite 37. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2005.
- [54] J. Henzl. Isomerisierungsreaktionen von Azobenzolen auf Metallen und dünnen Isolatorschichten. Dissertation, Leibniz Universität Hannover, 2010. Seite 17.
- [55] A. H. Harvey and E. W. Lemmon. Correlation for the vapor pressure of heavy water from the triple point to the critical point. *Journal of Physical Chemistry*, 31(1), 2002.
- [56] G. Antczak and G. Ehrlich. *Surface Diffusion: Metals, Metal Atoms, and Clusters*. Cambridge University Press, 2010. Seiten 373-401.
- [57] R. Ludwig. Water: From clusters to the bulk. Angewandte Chemie International Edition, 40(10):1808–1827, 2001.
- [58] T.A. Land, T. Michely, R.J. Behm, J.C. Hemminger, and G. Comsa. Stm investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition. *Surface Science*, 264:261–270, 1992.

- [59] F. E. Olsson, S. Paavilainen, M. Persson, J. Repp, and G. Meyer. Multiple charge states of Ag atoms on ultrathin NaCl films. *Physical Review Letters*, 98(17):98–101, 2007.
- [60] Q. Guo, Z. Qin, C. Liu, K. Zang, Y. Yu, and G. Cao. Bias dependence of apparent layer thikness and Moʻire pattern on NaCl/Cu(001). *Surface Science*, 604, 2010.
- [61] J.-f. Zhang and G.-y. Cao. STM study of Moiré patterns on HOPG. *Chinese Journal Chemical Physics*, 19(3):197–199, 2005.
- [62] K. Kobayashi. Moiré pattern in scanning tunneling microscopy: Mechanism in observation of subsurface nanostructures. *Phys. Rev. B*, 53(16), 1995.

# ANHANG A

# Eichkurven für die Heizparameter und die erreichte Temperatur im STM



Abbildung A.1: Zusammenhang zwischen Heizparametern und von der STM-Diode zurückgegebener Temperatur. Alle Werte gemessen.

Während der Heizexperimente wurde nach Erreichen des Temperaturgleichgewichts zwischen Heizleistung der Zehnerdioden an der STM-Platte und der Kühlleistung des Helium-Kryostaten die Heizspannung *U*, der Heizstrom *I* und Spannung der STM-Diode aufgezeichnet. Das Ergebnis ist Graph A.1, der diese Parameter mit der Temperatur an der Basisplatte des STM



Abbildung A.2: Im oberen Graphen ist die Kurve der nachträglich geeichten Diode abgebildet. Zusammen mit ihr und der Abbildung A.1 entsteht die untere wahre Temperatur der Oberfläche abhängig von der Heizleistung.

#### in Beziehung bringt.

Für den Rückschluss auf die Temperatur auf der Oberfläche hat Christopher Zaum verschiedene Eichversuche unternommen. Das Ergebnis ist in Abbildung A.2 zu sehen. Um die wahre Temperatur zu sehen, wurde die gemessene Spannung an der Diode mit gut definierten Temperaturen verglichen. Ein Beispiel hierfür ist die Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff von 77,36 K. Diese geeichte Diode wurde daraufhin auf die Oberfläche eines Probenträgers mit einem einfachen Kupferblock als Einkristall gelötet und somit die Temperatur, die die Diode an der Basisplatte des STMs misst, mit der Temperatur an der Oberfläche und der Heizleistung der Zehnerdioden verglichen.

## ANHANG B

# Nacheichungen der piezoelektrischen Kristalle

#### B.1 Temperaturabhängige Höheneichung

Die Nacheichung der Höhe in Abhängigkeit von der Temperatur wurde von Björn Gerss unter anderem im Rahmen seines Bachelor-Projektes durchgeführt. Er kam dabei auf folgende Formel

$$\Delta z = \Delta z' \cdot (1 + 9,17 \cot 10^{-3} K^{-1} \cdot (T - 5 K))$$
(B.1)

Diese Formel gilt in dem Temperaturbereich zwischen 5 K und 110 K.  $\Delta z$  ist dabei die geeichte Höhenmessung mit dem STM und  $\Delta z'$  mit den Eichungen für 5 K gemessene Höhe. *T* ist die aktuelle Temperatur während der Messungen in Kelvin.

## B.2 Temperaturabhängige Längeneichung



Abbildung B.1: Abhängigkeit der Piezokonstante von der Temperatur

Die Längeneichung wurde von Christopher Zaum durchgeführt. Er trägt die Piezokonstante gegen die Temperatur auf. Die Piezokonstante ist die Konstante, mit der eine in den Bilddaten enthaltene Spannung in Längen umgerechnet wird.

# ANHANG C

#### Funktionsschema der Software von Christopher Zaum

Die Diffusivität wird aus den Messdaten mittels einer von Christopher Zaum in Labview© (von National Instruments) geschriebenen Software ermittelt.

Die Anwendung und der Ablauf der Benutzung der Software ist schematisch in Abbildung C.1 (nächste Seite) in einem Flussdiagramm dargestellt. Mit blauen Pfeilen ist die Reihenfolge des Aufrufs der Sub-VI<sup>1</sup> gekennzeichnet. Die roten Pfeile markieren einen Lese-/Schreib-Zugriff auf Dateien. Der Ablauf beginnt mit dem Einlesen der Messdaten, die mit 'Make AVI' zu einem AVI-Film zusammengefügt werden. Dabei wird auch die erste Datei mit sämtlichen Messparametern und Programmeinstellungen im xml-Format erstellt. Das im Flussdiagramm nächste VI 'Correct Drift' dient der Korrektur der Bilddrift in dem Film, in dem die Bewegungen fester Objekte, wie Punktdefekte, aufgenommen werden und somit die einzelnen Bilder zum Ausgleich dieser Bewegung relativ zum ersten Bild im Film verschoben werden. Daher ist es sehr wichtig, in jedem Film mindestens einen festen Bezugspunkt zu haben. Das Sub-VI 'Track-Objects' sucht mit Hilfe von 2D-Gauss-Fits in vorgegeben Bereichen in jedem Bild des driftkorrigierten Filmes nach einem D<sub>2</sub>O-Molekül und speichert für jedes Objekt (Monomer, Dimer, Defekt) die Positionsdaten für jedes Bild in eine '\*.rawobj'-Binärdatei. Die Schwerpunktsposition der Monomere und Dimere wird hierbei über das Maximum des Gausspeaks bestimmt. Diese Daten werden mit Hilfe des Sub-VI 'Build Diffusion Database' auf Bewegungen der Objekte übertragen und nach Spezies sortiert auf ein Gitter gelegt. Damit erhält man zusätzlich die Möglichkeit, die Piezokonstanten für die höheren Temperaturen nachzueichen, wenn das Diffusionsgitter bekannt ist. Die daraus erhaltenen Daten werden nach Spezies-spezifischen '\*.diffobj'-Binärdateien geschrieben. Für jede Spezies kann dann die Diffusion analysiert werden. Ja nach Bedarf bietet das Softwarepaket mit weiteren Sub-VIs auch die Möglichkeit, die Temperatur nachzueichen oder Distanzabhängigkeiten zu anderen Objekten zu analysieren.

<sup>1</sup> VI werden alle Hilfs- und Unterprogramme innerhalb eines Projektes genannt.



Abbildung C.1: Flussdiagramm zum Ablauf der Auswertung mit der Software von Christopher Zaum. Mit blauen Pfeilen ist die Reihenfolge des Aufrufs der Sub-VI, mit roten Pfeilen das Lesen beziehungsweise Schreiben in Dateien markiert. Alles beginnt ganz oben mit den Messdaten, die mit 'Make AVI' zu einem AVI-Film zusammengefügt werden. Die '\*.xml'-Dateien beinhalten dabei alle Information über den Film. 'Correct Drift' dient der Korrektur der Drift in dem Film, damit die Positionen der verschiedenen Objekte in 'Track Objects' mit Spezies-Kennzeichnung in einer '\*rawobj'-Datei abgelegt werden. Daraus erstellt dann 'Build Diffusion Database' abhängig von der Spezies die Sprung-Daten zur Analyse der Diffusion und rekalibriert die Bilder in x- und y-Richtung.

## ANHANG D

#### Umorientierung des Trimers auf Ag(111)



**Abbildung D.1:** Änderung der Orientierung des Trimers auf Ag(111). Mit einem roten Pfeil ist die langsame Scanrichtung angedeutet. Die schnelle Scanrichtung geht senkrecht dazu von links nach rechts. **a)** Das rote Quadrat ist um das Zentrum des Trimers gezeichnet und in **b)** mit der selben Position (relativ zum Defekt mittig rechts als Fixpunkt) kopiert, um die Änderung der Orientierung des Trimers deutlicher sichtbar zu machen. Um die Drehung hervorzuheben, ist zusätzlich in gelb die Längsachse des Trimers mit Anfang- und Endpunkt angedeutet (U = 100 mV, I = 10 pA, T = 5 K).

In D.1a ist um den sichtbaren Schwerpunkt des Trimers ein rotes Quadrat gezeichnet, dass sich in D.1b relativ zum Defekt an gleicher Position auf der Oberfläche befindet. Die Längsachse des Polymers ist gelb durch zwei Begrenzungen angedeutet, um die Drehung zu verdeutlichen. Das Molekül scheint sich nicht um seinen Schwerpunkt zu drehen. Dass eine leichte Drehung zu sehen ist, lässt darauf schließen, dass das auf Ag(111) adsorbierte Trimer ebenfalls kettenförmig auf der Oberfläche angeordnet ist, wie es DFT-Rechnungen für das Trimer auf Cu(111) (Abbildung 2.6b auf Seite 10) vorhersagen. Es könnte sich somit um eine Umordnung eines der gebundenen Moleküle handeln.

#### Danksagung

Diese Masterarbeit ist die zweite wissenschaftliche Arbeit, die ich bisher verfasst habe. Das Jahr der Durchführung war für mich ein sehr ereignisreiches Jahr, in dem ich dank vieler Leute auch sehr viel Spaß an der Arbeit gefunden habe.

Als aller erstes möchte ich mich bei Professor Morgenstern und ihrer Arbeitsgruppe bedanken, die die Durchführung dieser Arbeit überhaupt erst möglich gemacht hat und mir immer als Team zur Seite standen. Ganz besonders von all diesen möchte ich meiner Betreuerin Sarah Heidorn danken, die mir alle für die Masterarbeit relevanten Fertigkeiten und ihr Wissen mit viel Geduld und Flexibilität gelehrt hat. Zu dem auch Prof. Morgenstern, die immer eine offene Tür für meine Fragen und immer ein Paper oder einen guten Ratschlag zur Hand hatte. Eine gesondert lobende Erwähnung gilt auch Christopher Zaum, der die Software zum Auswerten geschrieben hat und für das Erstellen der Arbeit die Graphen zur xy-Eichung und Temperaturdiodeneichung zur Verfügung gestellt hat.

Nicht vergessen werden soll auch Prof. Tegenkamp, der sich großzügig als Zweitgutachter meiner Ausarbeitung zur Verfügung gestellt hat und geduldig im Laufe dieses Jahres meine häufigen Fragen ertragen hat.

## Erklärung der Selbstständigkeit

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

Hannover, den 20. August 2013

Cord Bertram