

Kapitel 3

Wechselwirkungen von atomarem Sauerstoff auf Ru(0001)

In diesem Kapitel werden Wechselwirkungen von atomarem Sauerstoff auf der Ru(0001)-Oberfläche bei Raumtemperatur als Beispiel für Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen untersucht. Die Messungen dazu wurden mit Hilfe eines speziellen schnellen Rastertunnelmikroskops durchgeführt, da die Sauerstoffatome einerseits bei einer Bedeckung¹ von weniger als einer viertel Monolage auf dieser Fläche bei Raumtemperatur schon so mobil sind, daß sie bei einer herkömmlichen Rastertunnelmikroskop²-Aufnahme während der Dauer der Aufnahme mehrmals hüpfen, so daß ein STM-Bild keine Momentaufnahme der atomaren Konfiguration mehr darstellt. Andererseits wird die Datenmenge erst bei Benutzung eines solchen schnellen STM-Systems groß genug, um durch statistische Auswertung der Konfigurationen signifikante quantitative Aussagen über die Wechselwirkung treffen zu können. Solche statistischen Auswertungen von STM-Daten sollen der Gegenstand dieser Arbeit sein.

Das schnelle STM wird, nach einer kurzen Einführung und Motivation, im zweiten Abschnitt dieses Kapitels zusammen mit den experimentellen Details und den verwendeten Methoden der Bildverarbeitung kurz vorgestellt. Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt auf der Untersuchung der lateralen Wechselwirkung der Sauerstoffatome auf der Ru(0001)-Fläche. Dazu werden im dritten Teil die Experimente zur Bewegung einzelner Sauerstoffatome dargestellt, und im vierten Teil schließlich werden durch Vergleich des Verhaltens von Paaren von Sauerstoffatomen mit dem der einzelnen Atome Rückschlüsse auf die laterale Wechselwirkung gezogen.

Im Anschluß daran wird untersucht, welchen Einfluß die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen auf die Diffusion in der Adsorbatschicht, also auf die Bewegung des gesamten

¹Bedeckungen werden im Folgenden immer relativ zur Zahl der Substratome der obersten Lage angegeben; so entspricht eine vollständige 2×2 -Überstruktur einer Bedeckung von $\Theta = 0.25$, also einer viertel Monolage (ML)

²scanning tunneling microscope, STM

Teilchenensembles hat. Dazu werden zwei verschiedene Ansätze verfolgt.

Zum einen wird im fünften Teil dargestellt, welche Ergebnisse die Analyse der *Fluktuationen der Teilchenzahl* in einem beobachteten Gebiet liefert. Diese Art der Auswertung der Daten ist analog zu Messungen mit dem Feldemissionsmikroskop (FEM) [18]. Eine Analyse der Teilchenzahl-Korrelationsfunktion eröffnet die Möglichkeit, auch aus Gleichgewichtsmessungen zu Aussagen über den chemischen Diffusionskoeffizienten zu kommen, einer Größe, die eigentlich Transportprozesse, also Nichtgleichgewichtsphänomene, beschreibt.

Zum anderen erlaubt das im dritten Teil dieses Kapitels dargestellte Verfahren zur Teilchenverfolgung natürlich nicht nur die Bestimmung der Bewegung der einzelnen Teilchen zwischen zwei Bildern, sondern auch die *Verfolgung der Trajektorien* über längere Zeitintervalle. Damit können prinzipiell über die Beziehungen (2.11) und (2.12) wieder sowohl der chemische als auch der Tracerdiffusionskoeffizient bestimmt werden. Eine entsprechende Analyse der experimentell gewonnenen Teilchentrajektorien wird im sechsten Teil durchgeführt.

3.1 Einführung

3.1.1 Allgemeines

Die Wechselwirkungen zwischen Teilchen, die auf Oberflächen adsorbiert sind, ist eines der zentralen Konzepte der Oberflächenphysik. Industriell bedeutsame Prozesse wie heterogen katalysierte Reaktionen oder das Wachstum von Kristallschichten werden maßgeblich von der lateralen Wechselwirkung der Adsorbate beeinflusst. Darüberhinaus hängen mehr oder weniger alle Oberflächenprozesse, wie Adsorption, Desorption oder Oberflächendiffusion vom Bedeckungsgrad der Oberfläche ab [28], was auf einen Einfluß der lateralen Wechselwirkung auf praktisch alle Oberflächenphänomene hinweist.

Durch die Wechselwirkung mit einer Einkristalloberfläche bewegt sich ein Adsorbatteilchen in einer Potentialhyperfläche, die zunächst die Periodizität der Oberfläche aufweist³. In der Nähe eines anderen adsorbierten Teilchens wird dieses periodische Potential durch die Wechselwirkung mit diesem Teilchen verzerrt; wie stark diese laterale Wechselwirkung die Oberflächenprozesse beeinflusst, hängt also von der Stärke dieser Verzerrung relativ zur Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung ab. Diese Verzerrung des Potentials durch die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung, untersucht

³Durch die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung nimmt ein chemisorbiertes Adsorbat meist einen bestimmten Platz in der Einheitszelle des Substratgitters ein, so daß man von wohldefinierten, diskreten Plätzen für die Adsorbate sprechen kann (sog. *lokalisierte Adsorption*); atomare Adsorbate besetzen meist einen hochkoordinierten Platz.

am Beispiel der diffusiven Bewegung von auf Ru(0001) adsorbiertem atomarem Sauerstoff, ist der Gegenstand dieses Kapitels.

Die Wechselwirkung zwischen den Adsorbateilchen kann grob in folgende Klassen eingeteilt werden [8]:

- Die *Pauli–Repulsion* ist sehr kurzreichweitig (meist mit $\sim r^{-12}$ angesetzt) und u.a. mitverantwortlich für die Platzblockierung.
- Die *van–der–Waals–Wechselwirkung* ist wegen ihrer vergleichsweise geringen Stärke nur für physisorbierte Adsorbate von Bedeutung (z.B. Edelgase oder physisorbierte Moleküle). Sie klingt mit der sechsten Potenz der Entfernung ab.
- Die *elektrostatische Wechselwirkung* und hier insbesondere die *Dipol–Dipol–Wechselwirkung* $U_{d-d} = 2\mu_a\mu_b r^{-3}$ [29] ist neben der Platzblockierung oft die dominante Wechselwirkung bei Entfernungen bis zu einigen Gitterkonstanten. μ_a und μ_b sind die Dipolmomente der beiden Adsorbateilchen; für gleiche Adsorbate ist sie immer repulsiv.
- Die *substratvermittelte elektronische Wechselwirkung* [30, 31, 32] beruht auf der Kopplung der Adsorbatenwellenfunktionen mit denen des Substrates. Diese Wechselwirkung kann als Funktion des Abstandes oszillieren, und es gibt sowohl theoretisch [32] als auch experimentell [33] Hinweise, daß sie relativ langreichweitig sein kann (mehrere 10 Å).
- Die *indirekte Wechselwirkung über Gitterverzerrungen* [34] verläuft wie die Dipol–Dipol–Wechselwirkung mit r^{-3} , ist aber in der Regel deutlich kleiner.

Daneben sind noch andere Mechanismen denkbar (etwa Wechselwirkungen über die Substratphononen), die jedoch in ihrer Stärke kleiner sein dürften als die genannten und somit experimentell noch schwieriger zu detektieren.

Als Verfahren zur Messung der lateralen Wechselwirkung können einerseits makroskopische Verfahren benutzt werden. Wie eingangs erwähnt, hängen fast alle Oberflächenphänomene vom Bedeckungsgrad des Adsorbates ab. Um quantitative Aussagen zu lateralen Wechselwirkung zu erhalten, kann man nun versuchen, etwa durch Monte–Carlo–Simulationen, in die diese lateralen Wechselwirkungen als Parameter eingehen, das Verhalten z.B. der Diffusionskonstanten als Funktion der Bedeckung zu modellieren [27]. Dies ist relativ schwierig, weil entropische Kräfte die eigentlichen physikalischen Wechselwirkungen überlagern und so nur sehr dominante Wechselwirkungen zu detektieren sind. Ein ähnlicher Ansatz ist die Modellierung der Temperaturabhängigkeit des

Ordnungs–Unordnungs–Überganges einer geordneten Überstruktur [35], aber auch hieraus sind Aussagen nur über die dominanten Wechselwirkungen ableitbar; an geeigneter Stelle wird dies noch näher diskutiert werden.

Neben diesen Verfahren, die jeweils über ein großes Ensemble von Adsorbaten mitteln, gibt es mittlerweile auch einige Verfahren, die vermöge ihrer atomaren Auflösung eine feinere Unterscheidung der Effekte ermöglichen. So ist es gelungen [8], mit Hilfe des Feldionenmikroskops für eine Reihe von Metall–auf–Metall–Systemen ein Paarwechselwirkungspotential über einen relativ großen Entfernungsbereich abzuleiten; auch hierauf wird später noch näher eingegangen werden. In jüngerer Zeit konnten ähnliche Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop auch an nichtmetallischen Adsorbaten durchgeführt werden [36].

Da die Bewegung der einzelnen Teilchen immer eine stochastische Komponente hat, ist ein experimentelles Problem bei den atomar auflösenden Verfahren, daß zur Auswertung immer über viele Beobachtungen gemittelt werden muß; um signifikante Ergebnisse zu erhalten, muß die Zahl der Beobachtungen möglichst hoch sein; andererseits ist die Zeitauflösung der atomar auflösenden Verfahren meist nicht besonders hoch, so daß die Beobachtungszeit, die man benötigt, um die notwendigen Datenmengen zu sammeln, gerade bei der Beobachtung mehrdimensionaler Prozesse sehr lang ist. Eine Lösung dieses Problems für STM–Beobachtungen der diffusiven Bewegung wird im Folgenden dargestellt.

Dazu werden in diesem Kapitel zunächst einige schon bekannte Fakten zum System O/Ru(0001) zusammengestellt, um anschließend den verwendeten experimentellen Aufbau und das zur Auswertung der Daten benutzte Verfahren vorzustellen. Der Schwerpunkt dieses Kapitels, die Diskussion der Ergebnisse, ist in zwei Abschnitte aufgeteilt; im ersten wird auf die Bewegung isolierter, d.h. nicht mit anderen Adsorbateilchen wechselwirkender O-Atome eingegangen, im zweiten werden die Daten in Bezug auf die laterale Wechselwirkung analysiert. Abschließend wird dann die Beziehung zu aus der Literatur bekannten Ergebnissen hergestellt.

3.1.2 Zum System O/Ru(0001)

Für die Diffusionsmessungen mit dem schnellen STM fiel die Wahl auf das System O/Ru(0001). Ruthenium war in jüngerer Zeit als mögliches Katalysatormaterial Gegenstand sehr intensiver Forschung. Bezüglich der Ammoniaksynthese wurden mit Ruthenium auch Erfolge erzielt [37]; als Katalysator für die CO–Oxidation eignet es sich dagegen schlecht, was mit der hohen Bindungsenergie des atomar gebundenen Sauerstoffs zu tun hat [38]. (Neuere Messungen zeigen allerdings

ein komplexeres Adsorptionsverhalten von Sauerstoff, wobei bestimmte Adsorptionszustände eine merkliche Reaktivität aufweisen; s. [39] und die darin enthaltenen Referenzen.)

Im Zusammenhang damit wurde auch das System O/Ru(0001) experimentell und theoretisch relativ gut untersucht. Dieses System ist für die Messungen aber auch als Modellsystem sehr gut geeignet, da die Beweglichkeit der auf Ru(0001) adsorbierten Sauerstoffatome gerade im für die Messungen interessanten Bereich liegt. Denn um möglichst viele sinnvolle Daten in der für ein Experiment zur Verfügung stehenden Zeit⁴ aufzunehmen, muß zum einen die Aufnahmezeit der Daten gesteigert werden; zum anderen benötigt man ein System, dessen Dynamik gerade auf der passenden Zeitskala abläuft. Für die Datenerfassung sollte nun ein schnelles Rastertunnelmikroskop mit einer Bildrate von ca. 25 Hz verwendet werden. Als zu beobachtendes System bot sich Sauerstoff auf Ru(0001) an, da aus anderen Messungen abgeschätzt werden konnte, daß die Sauerstoffatome auf dieser Fläche bei Raumtemperatur ca. 15mal pro Sekunde hüpfen, so daß es möglich sein sollte, diese diffusive Bewegung der Sauerstoffatome mit dem schnellen Rastertunnelmikroskop zu verfolgen. Im folgenden werden zunächst einige bisher bekannte Fakten über das System O/Ru(0001) dargelegt, bevor im nächsten Abschnitt auf den Meßaufbau eingegangen wird.

Es ist bekannt, daß O₂-Moleküle beim Auftreffen auf die Ru(0001)-Oberfläche bei Temperaturen von mehr als 100 K dissoziativ chemisorbieren [40] (eine molekular adsorbierte Spezies ist in der Literatur nicht bekannt); der Anfangshaftkoeffizient liegt bis 880 K nahe 1, d.h. praktisch alle auf die Oberfläche auftreffenden Moleküle dissoziieren dort sofort, und der Haftkoeffizient nimmt auch mit der Bedeckung bis $\Theta = 0.25$ nicht wesentlich ab [41]. Der energetisch günstigste Adsorptionsplatz mit einer Adsorptionsenergie von 4.4 . . . 5.6 eV [40, 41, 42, 43] ist der hcp-Platz. Bei Bedeckungen von $\Theta < 0.25$ ist dies im Temperaturbereich bis ca. 700 K der ausschließlich gefundene Adsorptionsplatz; bei höheren Bedeckungen und Temperaturen nimmt möglicherweise ein Teil der adsorbierten Sauerstoffatome den energetisch um ca. 0.3 . . . 0.5 eV höher liegenden fcc-Platz [44, 42, 43] ein. In dieser Arbeit steht das Verhalten von O-Atomen bei Raumtemperatur und Bedeckungen von $\Theta \leq 0.25$ zur Diskussion, wo also ausschließlich hcp-Plätze eingenommen werden.

Das Phasendiagramm von Sauerstoffschichten auf Ru(0001) im Submonolagenbereich wurde ebenfalls relativ ausführlich sowohl theoretisch wie experimentell untersucht [35]. Danach bildet sich bei einer Bedeckung von $\Theta = 0.25$ ML eine 2×2 -Überstruktur, die bei 754 K einen Ordnungs-

⁴Diese Zeit wird in einem Ultrahochvakuumsystem durch den Restgasdruck begrenzt. Bei einem Restgasdruck von 10^{-9} Torr ist nach 10^3 s im Schnitt auf jeden Adsorptionsplatz der Probe ein Restgasteilchen gestoßen; bei einem Haftkoeffizienten von 0.1 wäre nach ca. 3 Stunden die Oberfläche vollständig kontaminiert

Unordnungs-Übergang durchläuft [44]. Bei Raumtemperatur findet man bei geringen Bedeckungen ein Gittergas aus einzelnen oder gering koordinierten Atomen. Erhöht man die Bedeckung, so findet man daneben Inseln der 2×2 -Struktur, deren Größe mit der Bedeckung zunimmt [16]. Es gibt also bei Raumtemperatur einen Phasenübergang bei einer gewissen Bedeckung Θ_c , unterhalb derer nur einzelne oder gering koordinierte Sauerstoffatome (Cluster aus zwei oder drei Atomen) zu finden sind und oberhalb derer Bildung von 2×2 -Inseln einsetzt [35]; siehe dazu auch die (gerechneten) Phasendiagramme in Abb. 3.18 auf S. 54. In Abbildung 3.1 sind als Beispiele STM-Bilder von typischen Konfigurationen bei verschiedenen Sauerstoffbedeckungen bei Raumtemperatur zu sehen, die im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden.

Bei Bedeckungen $\Theta > 0.25$ ML bilden sich verschiedene andere Überstrukturen, zunächst eine 2×1 -Struktur [45] mit einer Bedeckung von $\Theta = 0.5$. Diese ist zugleich die dichteste Struktur, die man durch Dosieren von O_2 erhalten kann. Jenseits von $\Theta = 0.5$ können noch eine 2×2 - $3O$ -Struktur mit $\Theta = 0.75$ [46] und eine 1×1 -Struktur [47] mit $\Theta = 1$ erzeugt werden; zur Präparation der beiden letztgenannten muß allerdings mit NO_2 dosiert werden. Die Erhöhung der Packungsdichte geht mit einer erheblichen Verzerrung der obersten Substratlagen einher [47].

Die Tatsache, daß sich schon bei geringeren Bedeckungen als 0.25 ML Inseln einer 2×2 -Struktur bilden, deutet darauf hin, daß für O-Atome der Abstand $2a_0$ ($a_0 = 0.2705$ nm ist der Gitterabstand der Ru-Substratome) attraktiv ist. Die tatsächlich gefundenen Wechselwirkungen werden, auch im Vergleich mit Literaturdaten, am Ende dieses Kapitels diskutiert werden.

Von Seiten der Dichtefunktionaltheorie (DFT) existieren nur Berechnungen zur 2×2 -Struktur und zu den dichteren Strukturen [43], die dort allerdings die Bindungsabstände und -energien in sehr guter Übereinstimmung mit den zitierten LEED-Experimenten voraussagten. Ein Vergleich mit berechneten Werten zu weniger dicht gepackten Strukturen (im Idealfall zu einzelnen O-Atomen), aus denen auf theoretische Werte für die Energie und die Ladungsumverteilung einer $2a_0$ -Bindung geschlossen werden könnte, ist also nicht möglich⁵.

3.2 Experimenteller Aufbau und Datenverarbeitung

In diesem Abschnitt wird zunächst der verwendete experimentelle Aufbau des Video-STM-Systems beschrieben. Neben der Aufnahme möglichst vieler Daten ist aber natürlich auch deren Auswertung wichtig. Bei einer großen Menge gleichartiger Daten bietet sich die computergestützte Aus-

⁵Eine DFT-Berechnung von Strukturen mit größeren Einheitszellen als 2×2 erwies sich als numerisch zu aufwendig, da mit der Größe der Strukturen auch die Größe der Superzelle wächst, die für diese Berechnung herangezogen werden muß.

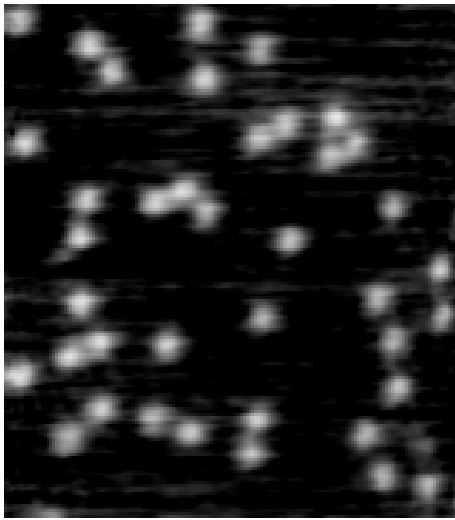
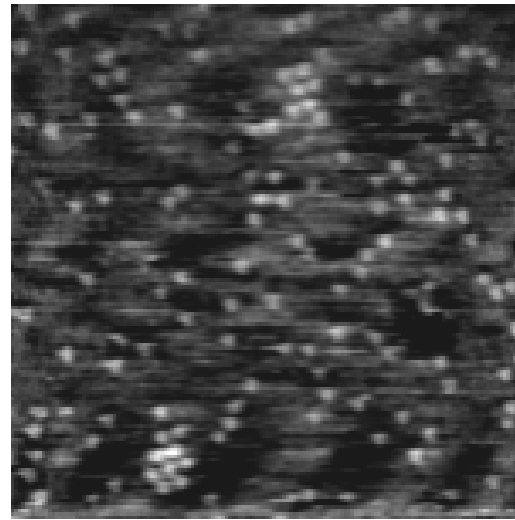
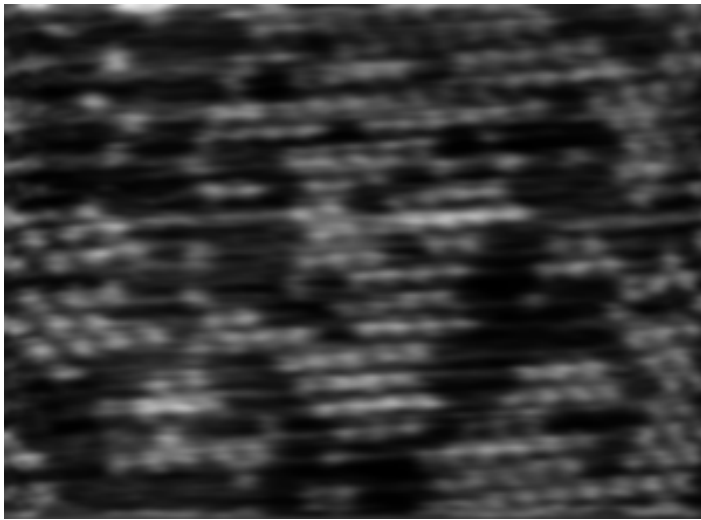
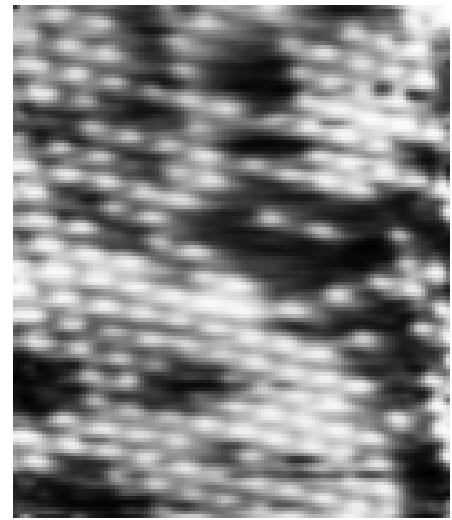
(a) $\Theta = 0.02$, $75\text{\AA} \times 80\text{\AA}$ (b) $\Theta = 0.025$, $200\text{\AA} \times 200\text{\AA}$ (c) $\Theta = 0.05$, $110\text{\AA} \times 120\text{\AA}$ (d) $\Theta = 0.15$, $70\text{\AA} \times 95\text{\AA}$

Abbildung 3.1: Verschiedene Sauerstoffbedeckungen auf Ru(0001) bei Raumtemperatur, aufgenommen mit dem Rastertunnelmikroskop. Die weißen Erhebungen sind die Sauerstoffatome. Während man bei sehr niedrigen Bedeckungen von $\Theta \approx 0.2$ und weniger (3.1(a)) nur niedrig koordinierte Atome (also Atome mit wenigen $2a_0$ -Nachbarn) findet, gibt es schon bei Bedeckungen von $\Theta \approx 0.3$ (3.1(b)) kleine Inseln, die mit zunehmender Bedeckung größer werden (3.1(c) und 3.1(d)).

wertung an. Das für diesen Zweck geschriebene Programm wird im letzten Teil dieses Abschnittes kurz beschrieben.

3.2.1 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau ist schon mehrfach beschrieben worden, besonders ausführlich in [48], so daß hier der allgemeine Aufbau nur kurz dargestellt werden soll und in größerer Tiefe lediglich auf die Veränderungen eingegangen wird, die für die spezielle Führung der Experimente erforderlich waren.

Das System besteht aus einer kupfergedichteten Edelstahl-Kammer, in der Ultrahochvakuum (UHV) mit einem Basisdruck $< 10^{-11}$ mbar erzeugt wird. Für die Analyse stehen an dieser Kammer ein Augerelektronen-Spektrometer (AES; Fa. Perkin Elmer), ein System zur Beugung niederenergetischer Elektronen (low energy electron diffraction, LEED; Fa. Varian) sowie ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS; Fa. Balzers) zur Verfügung; zur Präparation dienten eine Sputter-Kanone (Fa. Varian) sowie eine Elektronenstoßheizung (für Details dazu siehe [49]). Die Druckmessung geschah mit einem Ionisationsmanometer der Firma Varian. Für die aufgezählten Analysemethoden existieren etablierte Lehrbücher [50, 51], so daß auf sie hier nicht näher eingegangen wird.

Zur Präparation der Ruthenium-Probe wurde eine Methode angewendet, wie sie ähnlich in verschiedenen Gruppen benutzt wird. Dazu wurde, nach gelegentlichem Sputtern der Probe mit 1 keV-Ar⁺-Ionen bei einem Argon-Druck von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr und anschließendem Heizen auf ca. 1750 K für mehrere Minuten, die Probe durch wiederholte Zyklen aus schnellem Heizen bis ca. 1600 K und anschließendem Oxidieren ($5 \cdot 10^{-6}$ Torr O₂ für 20 s) von Kohlenstoffkontaminationen gereinigt; die Reinheit der Probe wurde dabei mit AES überprüft. Für die Messungen wurde die Probe zunächst durch schnelles Heizen bis 1750 K von allen Adsorbaten befreit, und nach Abkühlen der Probe wurde dann die gewünschte Dosis Sauerstoff adsorbiert. Wie bereits oben erwähnt, ist die konkrete Temperatur der Probe bei der Adsorption von Sauerstoff im Bereich zwischen 300 K und 600 K weitestgehend ohne Einfluß, da der Haftkoeffizient bei den geringen Bedeckungen, mit denen im vorliegenden Fall gearbeitet wurde, in diesem Temperaturbereich immer praktisch 1 ist.

Die Rastertunnelmikroskopie ist mittlerweile ebenfalls eine weit verbreitete Standardtechnik, die auch theoretisch recht gut verstanden wird [52, 53], so daß für eine Darstellung der Grundlagen hier auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen werden kann (z.B. [54, 55]). Auch der hier verwendete STM-Aufbau ist im Rahmen der Dissertation von WINTERLIN entstanden und von TROST erweitert worden; der Aufbau ist in [48] ausführlich beschrieben. Es handelt sich dabei um einen Aufbau, bei dem die Piezokeramiken ein Dreibein bilden (vgl. Abb. 3.2). Bei der konventionellen Methode werden dabei an die zwei lateralen (also ungefähr parallel zur Probe liegenden)

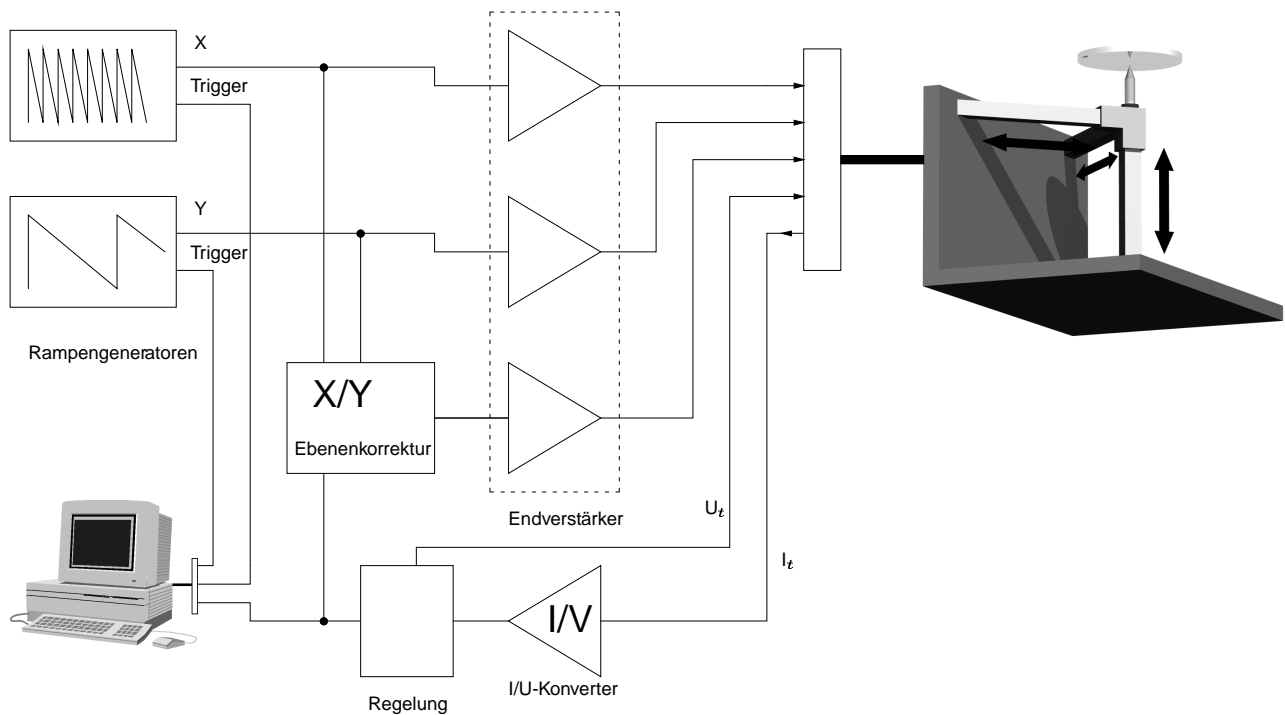


Abbildung 3.2: Schema des STM–Aufbaus. Die Signale für die nächste Bildzeile bzw. für das nächste Bild werden von den Rampengeneratoren mit erzeugt, der Pixeltakt wird vom Meßcomputer intern generiert.

Piezokeramiken elektrische Sägezahn– bzw. Dreiecksspannungen angelegt, so daß sich die Spitze (ähnlich dem Elektronenstrahl beim Fernsehbild) in einer Rasterbewegung über die Probe bewegt; dabei wird der Abstand der Spitze zur Probe mit Hilfe des Tunnelstromes zwischen Spitze und Probe über eine elektronische Regelung und entsprechendes Nachführen der Spitze durch die senkrechte Piezokeramik konstant gehalten (Konstantstrommodus, „constant current mode“). Der Tunnelstrom im Piko– oder Nanoamperebereich wird dazu über einen I/U–Konverter (Strom–Spannungs–Konverter) mit einer Konversion von ca. 10^8 V/A in eine Spannung umgewandelt, die dann von einer analogen Regelung weiter verarbeitet wird. Für die Regelung des Tunnelstroms wird ein Sollwert vorgegeben; aufgezeichnet wird die Höhe der Spitze (die Spannung der senkrechten Piezokeramik) als Funktion ihrer lateralen Position (der Spannung der parallelen Piezokeramiken).

Die Geschwindigkeit eines solchen konventionellen Verfahrens wird durch zwei Probleme begrenzt. Das erste sind mechanische Schwingungen. Die im herkömmlichen STM–Aufbauten verwendeten Dreieck– und insbesondere Sägezahnsignale haben sehr hohe Frequenzkomponenten, so daß, speziell an den Umkehrpunkten der Spitzenbewegung (dort wird ein mechanischer Impuls auf die Spitze übertragen), mechanische Schwingungen des Systems angeregt werden, die sich dem zu messenden Oberflächenprofil überlagern. Mechanische Schwingungen des Systems können

ebenfalls angeregt werden, wenn die Höhe der Spitze (etwa über periodischen Strukturen) nachgeführt wird. Zwar ist aufgrund der Tatsache, daß alle drei Piezokeramiken mit einem Ende fest eingespannt sind, ein Dreibein–Aufbau mechanisch deutlich stabiler als der heutzutage weiter verbreitete sog. BESOCKE–Aufbau (s. [56]); dennoch ist die mechanische Steifigkeit letztlich der begrenzende Faktor bei der Steigerung der Bildraten. Das andere Problem ist die Geschwindigkeit der Elektronik und Datenerfassung; die Verstärker für die Spannungen für die Piezokeramiken, der I/V–Konverter und insbesondere die Regelung der Spitzenhöhe sowie auch die Elektronik zur Datenerfassung haben nur eine begrenzte Bandbreite.

Einer Erhöhung der Bildrate stand als erstes die Geschwindigkeit der Regelung der Spitzenhöhe im Wege. Daher wurde die Meßmethode dahingehend verändert, daß über die Regelung nur noch sehr langwellige Höhenveränderungen ausgeglichen wurden (etwa Schräglage der Probe), um eine Berührung zwischen Spitze und Probe zu vermeiden, und als Meßsignal dann nicht mehr die — dann praktisch konstante — Höhe der Spitze, sondern der Tunnelstrom verwandt wurde. In diesem Modus wird der Strom ja nicht mehr auf einen konstanten Wert geregelt; und ist durch seine exponentielle Abhängigkeit vom Abstand s zwischen Spitze und Probe ein Maß für die aktuelle Höhe der Oberfläche; bei kleinen Abständen und Spannungen gilt näherungsweise

$$I_T \sim U_T e^{-As\sqrt{\bar{\Phi}}}, \quad (3.1)$$

worin I_T und U_T Tunnelstrom und –spannung bedeuten, A ist eine Konstante und $\bar{\Phi}$ ist die mittlere Höhe der Potentialbarriere zwischen den Elektroden [54]. Die Messung geschieht also nicht mehr im Konstantstrom–, sondern im Konstanthöhenmodus („constant height mode“).

Durch den veränderten Abbildungsmodus ändert sich die Abbildung der Sauerstoffatome durch das STM. Im Konstantstrommodus werden Sauerstoffatome als Vertiefungen abgebildet [16]. Dies steht qualitativ im Einklang sowohl mit theoretischen Berechnungen auf der Basis des Jellium–Modells [57] als auch mit STM–Beobachtungen auf anderen nicht rekonstruierten Metalloberflächen wie Al(111) [58] oder Ni(100) [59]. Der Grund dafür ist eine lokale Reduktion der Zustandsdichte des Metalls am Fermi-niveau an der Stelle des stark elektronegativen Sauerstoffatoms; gemäß der Hamann–Tersoff–Theorie [52] wird dadurch bei sonst gleichem Abstand der Strom zwischen Spitze und Probe geringer, die Spitze muß dichter an die Probe herangeführt werden, damit der gleiche Strom fließen kann. Dieser Mechanismus ist unabhängig von der Polarität der Spannung zwischen Spitze und Probe. Im Konstanthöhenmodus liegen die Verhältnisse etwas anders. Wird eine positive Spannung an die Probe angelegt (die Spitze wird immer auf Massepotential gehalten), so fließt ein positiver Strom. An der Stelle des Sauerstoffatoms wird nun der Betrag

des Stromes kleiner, das Atom wird wie im Konstantstrommodus als Vertiefung abgebildet. Ist die Spannung an der Probe dagegen negativ, so fließt ein negativer Strom; dessen Betrag wird an der Stelle des Sauerstoffatoms ebenfalls kleiner, insgesamt wird damit der Strom aber „positiver“, das Atom wird als Erhöhung abgebildet. Im Konstanthöhenmodus hängt die Abbildung eines Sauerstoffatoms also, anders als im Konstantstrommodus, von der Polarität der angelegten Spannung ab. Darüberhinaus waren im Konstanthöhenmodus meist höhere Tunnelströme (geringere Abstände zwischen Probe und Spitze) in der Größenordnung von 1 bis 10 nA notwendig, um eine akzeptable Bildqualität, also ein vernünftiges Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen. Dies liegt wahrscheinlich an der Charakteristik des I/U-Konverters. Das Rauschniveau eines Operationsverstärkers nimmt generell mit der Frequenz zu; durch eine höhere Meßgeschwindigkeit wird aber natürlich auch das Meßsignal zu höheren Frequenzen hin verschoben, so daß das Signal-Rausch-Verhältnis verschlechtert wird. Darüberhinaus nimmt die Konversion mit zunehmender Frequenz ab, so daß auch das eigentliche Nutzsignal kleiner wird, was zu einer weiteren Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses führt.

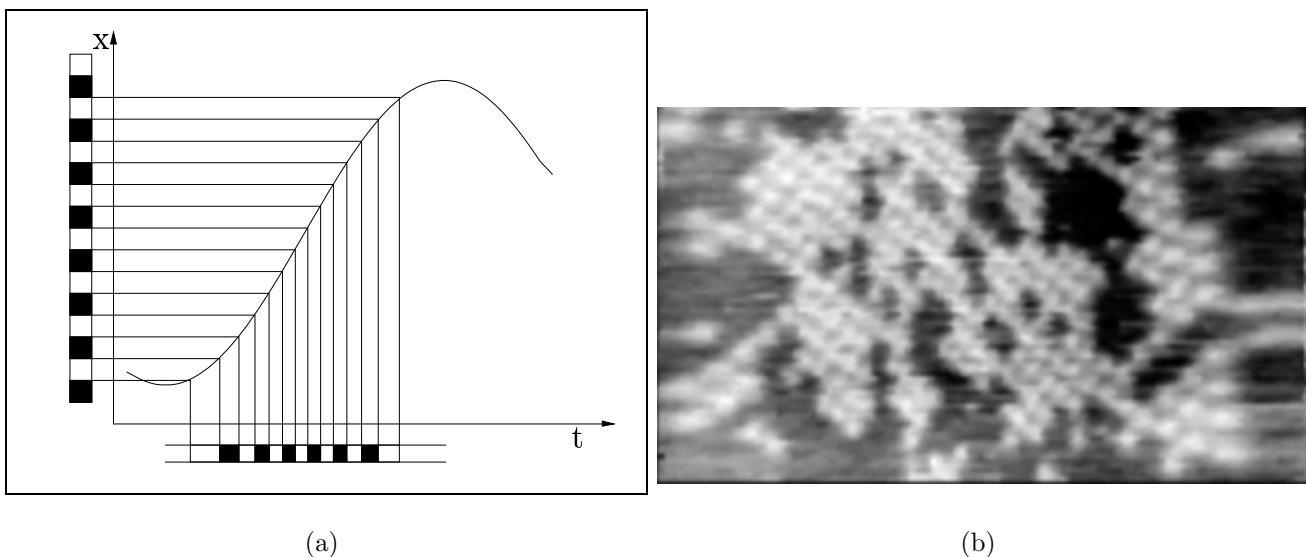


Abbildung 3.3: Bildverzerrung durch Verwendung von Sinusschwingungen. Eine periodische Struktur (in der Skizze links durch die regelmäßige schwarz-weiße Teilung an der x -Achse angedeutet) wird durch die Abbildung verzerrt; wenn entlang der t -Achse mit einer konstanten Pixelfrequenz gerastert wird, entsteht ein verzerres Bild, wie rechts zu sehen. Um dies zu vermeiden, muß der Pixeltakt entsprechend angepaßt werden.

Neben der Abbildung im Konstanthöhenmodus wurde zur Vermeidung der Schwingungen an den Umkehrpunkten für die schnelle Rasterbewegung (Zeilen) keine Sägezahnspannung mehr verwendet, sondern eine Sinusspannung; Daten wurden nur auf einer Halbwelle ausgelesen. Die höher-

en Frequenzen der Ansteuerspannungen machten darüberhinaus Hochspannungsverstärker mit höherer Bandbreite erforderlich⁶⁷. Diese wurden eigens zu diesem Zwecke am FHI entwickelt [60].

Aus der Tatsache, daß für die schnelle Rasterbewegung keine Sägezahn-, sondern eine Sinusspannung verwendet wird, ergibt sich eine Verzeichnung des aufgenommenen Bildes, wenn man die Bildpunkte nach wie vor in konstantem zeitlichen Abstand aufnimmt, s. Abb. 3.3. Wenn für den Weg der STM-Spitze die Beziehung

$$x(t) = x_0 \sin(\omega t + \phi_0)$$

gilt, also

$$dx = x_0 \omega \cos(\omega t + \phi_0) dt,$$

so bedeutet dies, daß, falls man die Bildpunkte in konstantem *räumlichen* Abstand Δx aufzeichnen will, die Impulse für die Bildpunkte einen *zeitlichen* Abstand der Form

$$\Delta t \approx \frac{\Delta x}{\omega x_0 \cos(\omega t + \phi_0)} \quad (3.2)$$

haben müssen. Gemäß dieser Formel kann man die Bilder nun entweder mit einem konstanten Pixeltakt Δt aufnehmen und bei der Weiterverarbeitung rechnerisch entzerren, oder man kann den Pixeltakt variabel generieren, um die Bilder gleich unverzerrt aufzunehmen. Für letztere Lösung wurde in Zusammenarbeit mit der Elektronikwerkstatt im Hause eine elektronische Schaltung entwickelt, die die Sinusschwingung zusammen mit dem Pixeltakt gemäß (3.2) generiert [61].

Nach dem konventionellen Verfahren im constant-current-Modus werden bis zu etwa 20 Zeilen pro Sekunde abgerastert; bei einer Bildgröße von 200 Zeilen ergibt dies eine Bildrate von einem Bild in 10 Sekunden; die üblichen Bildraten liegen bei etwa einem Bild pro Minute, oft auch darunter. Die Datenaufnahme bereitet bei solchen Rasterfrequenzen noch kein Problem; bei den besagten 20 Zeilen pro Sekunde ergeben sich bei 200 Bildpunkten pro Zeile 4000 Punkte pro Sekunde, was für übliche Analog-Digital-Wandler (ADC) und Computer kein Problem darstellt. Nach den oben dargestellten Modifikationen war es jedoch möglich, im constant-height-Modus bei Zeilenfrequenzen bis ca. 5 kHz über 30 Bilder pro Sekunde aufzunehmen; die anfallende Datenrate

⁶Wegen der Bauart des STM werden die Piezokeramiken mit ± 1000 V angesteuert

⁷Ein Endverstärker mit einer größeren Bandbreite hat darüberhinaus noch einen weiteren Vorteil. Die Sinusspannung für die schnelle Rasterbewegung wird zusammen mit einem Triggersignal erzeugt, durch das der Meßrechner veranlaßt wird, eine neue Bildzeile anzufangen. Die Phasenverschiebung durch den Endverstärker sorgt nun dafür, daß dieser Anfang der Bildzeile nicht mehr mit dem tatsächlichen Anfang einer Zeile der Rasterbewegung des STM zusammenfällt, was sich als Verzerrung im Bild äußert. Eine höhere Bandbreite führt bei Verstärkern nun gleichzeitig zu einer niedrigeren Phasenverschiebung bei einer gegebenen Frequenz und minimiert also die damit verbundene Verzerrung

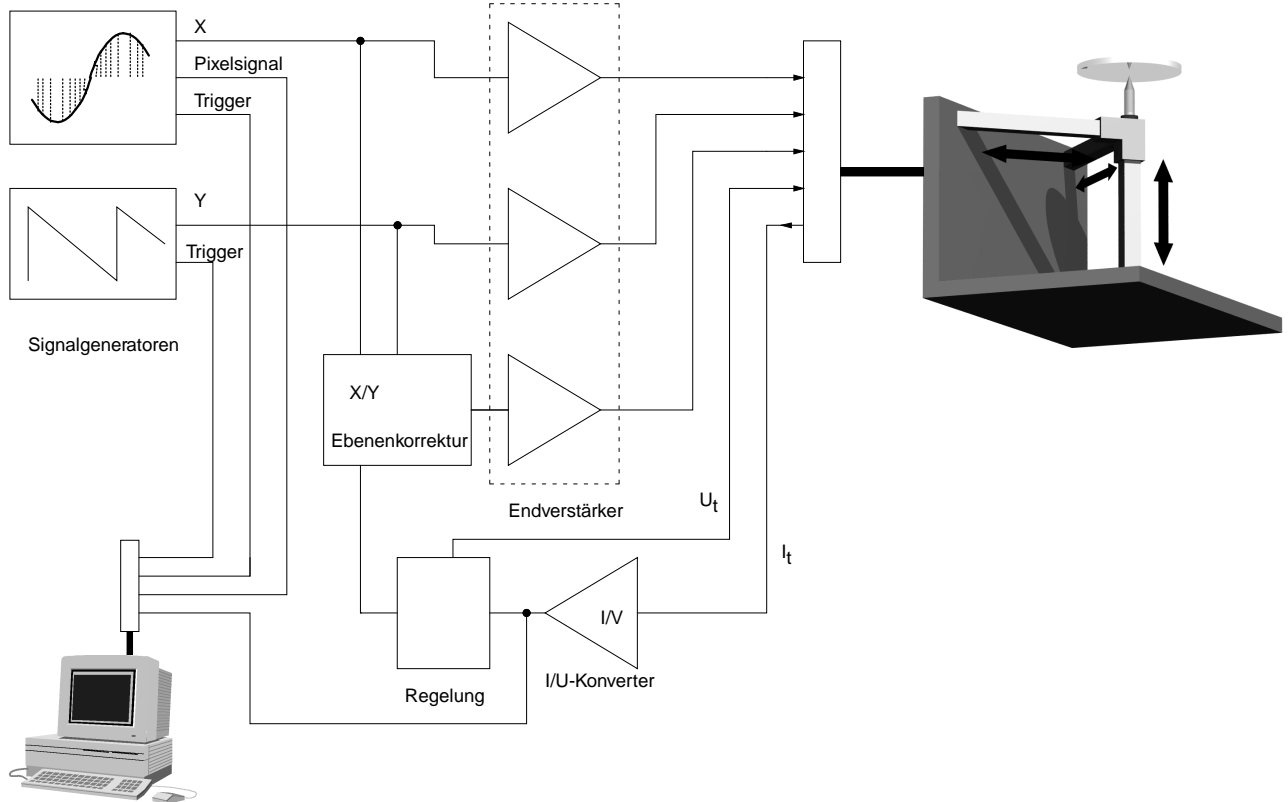


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Video-STM-Systems. Das Sinussignal für die schnelle Scanbewegung wird zusammen mit dem Pixel- und dem Zeilenvorschubsignal von einer separaten Schaltung erzeugt.

liegt dann bei etwa 2 MHz. Mit einer solchen Datenrate war das Computersystem, das für die Datenerfassung im Konstantstrommodus benutzt wurde, überfordert. Ursprünglich wurde daher zur Aufzeichnung der Daten ein Videorecorder benutzt. Dazu wurden die konvertierten Tunnelstromwerte zusammen mit den Pixel-, Zeilen- und Bildtakten an den Bildspeicher eines digitalen Videoverarbeitungssystem geleitet, welches den Inhalt des Bildspeichers periodisch als Videosignal ausgab; dieses Videosignal konnte dann mit einem Videorecorder analog aufgenommen werden. Eine Verarbeitung der Daten in dieser Art und Weise hat jedoch gravierende Nachteile:

- Bilder werden (unabhängig von der Bildrate des STM) mit einer konstanten Rate von 25 Hz ausgegeben.
- Es werden zwei verschränkte („interlaced“) Halbbilder hintereinander ausgegeben.
- Für eine digitale Weiterverarbeitung der Bilddaten müssen die Videodaten erst wieder digitalisiert werden. Dies wird dadurch erschwert, daß die STM-Bildfrequenz nicht mit der

Videofrequenz synchronisiert ist⁸.

- Durch wiederholte Analog–Digital– und Digital–Analog–Wandlung wird das Signal–Rausch–Verhältnis verschlechtert.
- Durch die Video–Bildrate von 25 Hz ist auch die STM–Bildrate auf 25 Hz beschränkt; bei höheren Bildraten geht Information verloren.

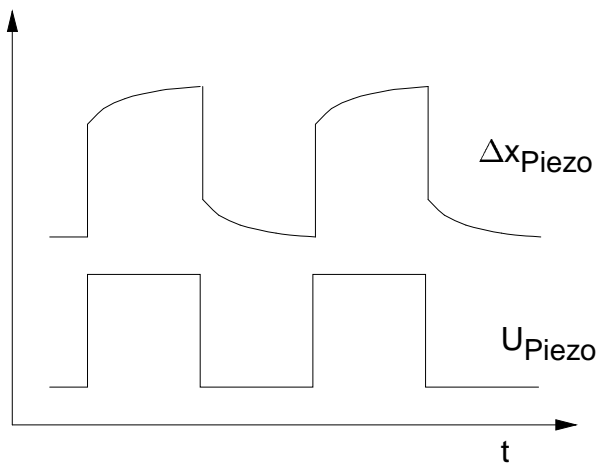


Abbildung 3.5: Längenänderung einer Piezokeramik bei Anlegen eines Spannungspulses

Um diese Probleme zu umgehen, wurde im Hause eine rechnergestützte Lösung entwickelt [62]. Dabei wird der vom STM gelieferte Tunnelstrom über einen schnellen A/D–Wandler digitalisiert und dann digital weiterverarbeitet und gespeichert; in Abb. 3.4 ist der Aufbau schematisch dargestellt. Die Archivierung der anfallenden Datenmengen (typischerweise mehrere 100 Megabyte pro Messung!) kann günstig und bequem über beschreibbare CD–ROM’s geschehen.

Ein weiteres Problem für dynamische STM–Messungen resultiert daraus, daß die Piezokeramiken nach einer Änderung der angelegten Spannung nicht instantan ihre endgültige neue Länge annehmen, sondern noch eine Zeitlang weiter expandieren oder kontrahieren (s. Abb. 3.5); diese Erscheinung wird „Drift“ oder „Kriechen“ genannt. Dieses „Kriechen“ wird in guter Näherung durch $\Delta L(t) \approx \Delta L_0(1 + \gamma \log_{10}(t/0.1))$, beschrieben [63], worin ΔL_0 die durch eine Spannungsänderung verursachte sofortige Längenänderung ist, γ ist ein materialabhängiger Kriechfaktor, und $\Delta L(t)$ ist die Längenänderung, die sich zur Zeit t eingestellt hat. Für die periodische Rasterbewegung stellt dies kein Problem dar, da nach wenigen Perioden ein stabiler Zustand erreicht wird; bei einem Wechsel des Beobachtungsausschnittes ist die Drift jedoch (bei dem verwendeten Material für die Piezokeramiken) noch nach mehreren Minuten zu beobachten und muß gegebenenfalls bei der Auswertung berücksichtigt werden.

3.2.2 Verarbeitung der Bilddaten

Die einzelnen Messungen mit dem im vorletzten Abschnitt beschriebenen STM–System haben typischerweise eine Dauer von einigen Minuten bei Bildfrequenzen von 5 s^{-1} bis 20 s^{-1} , so daß

⁸Bei einer Rate der STM–Bilder von 12.5 Hz wird während eines Videobildes nur die Hälfte des Bildspeichers vom STM neu beschrieben, so daß aus zwei aufeinanderfolgenden Bildern ein komplett neues STM–Bild zusammengesetzt werden kann.

zu einer zusammenhängenden Sequenz einige hundert bis einige tausend Einzelbilder gehören. Zur Auswertung derartiger Datenmengen ist ein Computerprogramm zwingend erforderlich. Ein solches Programm wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Die Verarbeitung gliedert sich grob in drei Schritte

1. Ermittlung der Position der Sauerstoffatome in den einzelnen Bildern,
2. Zuordnung der Atome in aufeinanderfolgenden Bildern und
3. Auswertung der zwischenzeitlichen Bewegung.

Ermittlung der Atompositionen

Der erste, gleichwohl entscheidende Schritt ist die Abstraktion des Bildes in eine Liste der aufgefundenen Atome und deren Positionen. Hierzu wurden verschiedene Ansätze ausprobiert. Der beste Erfolg wurde mit Benutzung der *Mutual Correlation Function* (MCF), einer Modifikation der Kreuzkorrelationsfunktion (*Cross Correlation Function*, CCF), erzielt.

Der übliche Ansatz zum Auffinden von Mustern in einem Bild ist die Verwendung der Kreuzkorrelationsfunktion. Sei etwa $f(\vec{r})$ das Bild (Grauwert als Funktion der Pixelkoordinate) und $g(\vec{r})$ die Referenz (vgl. Abb. 3.6), so ist die Kreuzkorrelationsfunktion definiert als Faltung der beiden Funktionen

$$\text{CCF}(\vec{r}) = f(\vec{r}) * g(\vec{r}) = \int f(\vec{a})g(\vec{a}-\vec{r})d\vec{a}, \quad (3.3)$$

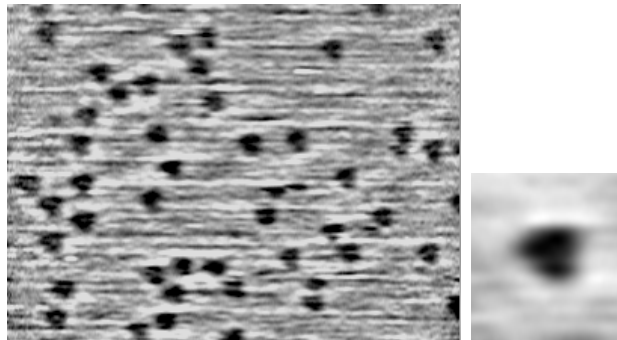


Abbildung 3.6: STM-Bild von 0.04 ML O auf Ru(0001) (ca. $80 \times 90 \text{ \AA}^2$, $U_T = -0.63 \text{ mV}$, $I_T = 3 \text{ nA}$); daneben (vergrößert) das Referenzatom für die Auswertung der Sequenz.

wobei sich die Integration über das gesamte Bild erstreckt. Die Maxima der CCF repräsentieren dann die Stellen, an denen im Bild $f(\vec{x})$ die Referenz $g(\vec{x})$ am besten „paßt“.

Eine direkte Berechnung der CCF nach (3.3) ist jedoch nicht praktikabel, da dabei für jeden Punkt eines zweidimensionalen Gebietes ein zweidimensionales Integral ausgeführt werden müßte. Deshalb wird die Tatsache ausgenutzt, daß einem solchen Faltungsintegral im Realraum eine einfache Multiplikation im Fourierraum entspricht, d.h. man bildet vermöge des numerischen Verfahrens der schnellen Fouriertransformation (FFT, siehe z.B. [64]) die Fouriertransformierten der Originalbilder $\hat{f}(\vec{\omega}) = \mathcal{F}[f(\vec{r})]$ und $\hat{g}(\vec{\omega}) = \mathcal{F}[g(\vec{r})]$, bildet dann das Produkt $\hat{f}(\vec{\omega}) \cdot \hat{g}^*(\vec{\omega})$,

transformiert dieses mit der inversen FFT wieder zurück in den Realraum und erhält so die CCF. Nun wurde bei der Analyse von Elektronenmikroskopiebildern [65] festgestellt, daß in den fourier-transformierten Bildern meist die langwelligen Bildkomponenten stark dominieren und dadurch die Maxima der CCF sehr unscharf werden, was eine genaue Positionsbestimmung erschwert. Dies kann nun nach [65] verbessert werden, indem aus den Amplituden der einzelnen Fourierkomponenten die Wurzel gezogen wird (vor oder nach der Multiplikation); dadurch werden starke Frequenzkomponenten überproportional gedämpft (prinzipiell kann dazu jede Funktion verwandt werden, die konvex und monoton steigend ist, z.B. auch der Logarithmus). Man verwendet also statt der Funktion $\hat{f}(\vec{\omega}) = A(\vec{\omega}) \exp(i\Theta(\vec{\omega}))$ die Funktion $\hat{f}_{ASR}(\vec{\omega}) = \sqrt{A(\vec{\omega})} \exp(i\Theta(\vec{\omega}))$; ASR steht dabei für „Amplitude Square Root filtered“. Das in den Realraum zurücktransformierte Produkt $\hat{f}_{ASR}(\vec{\omega}) \cdot \hat{g}_{ASR}(\vec{\omega})$ ist die MCF von f und g ; die lokalen Maxima dieser MCF sind, wie schon bei der CCF, die Stellen, an denen die beste Übereinstimmung zwischen Original und Referenz herrscht. Im Vergleich zur CCF sind jedoch die Maxima der MCF deutlich schärfer, bei einem hinreichend guten Signal-Rausch-Verhältnis.

Die lokalen Maxima dieses Korrelationsbildes entsprechen also, wie schon bemerkt, den Atompositionen; die Höhe des Maximums ist dabei ein Maß für die Korrelation, d.h. je größer der Wert des Maximums, desto besser entspricht das gefundene Atom dem Musteratom. Da jedoch die absolute „Höhe“ des Bildes mit in die MCF eingeht, gilt dies nur, solange der Hintergrund für diese absolute Höhe keine Rolle spielt; d.h. wenn die Terrasse z.B. „schief“ liegt, etwa oben höher abgebildet wird als unten, sind die Werte der MCF ebenfalls oben höher als unten. Aufgrund der Charakteristik des schnellen STM und der Messung im Konstanthöhenmodus ist dies allerdings für die Bilder dieses Meßaufbaus kein Problem (die langwelligen Fourierkomponenten werden durch die Regelung der Spitzenhöhe eliminiert), zur Auswertung von STM-Bildern, die im Konstantstrommodus aufgenommen wurden, müßte eine entsprechende Korrektur (etwa Fourierfilterung der langwelligen Komponenten) vorgenommen werden.

Im vorliegenden Fall wurde ein Atom dann als erkannt angesehen, wenn im MCF-Bild ein lokales Maximum mit einer Höhe $f > f_p$ („positive“ Erkennung; an dieser Stelle ist mit Sicherheit ein Adsorbatatom) bzw. $f > f_n$ („negative“ Erkennung; an dieser Stelle befindet sich möglicherweise ein Adsorbatteilchen) vorlag, wobei die Schwellwerte f_p und f_n für jede Sequenz extra bestimmt wurden. Die exakte Größe dieser Schwellwerte ist jedoch über einen gewissen Bereich relativ unkritisch, wie Abb. 3.7 zeigt. Die Histogramme der Höhen der Maxima zeigen bimodale Verteilungen, die beiden Zentren sind durch ein deutliches Minimum voneinander getrennt. Die

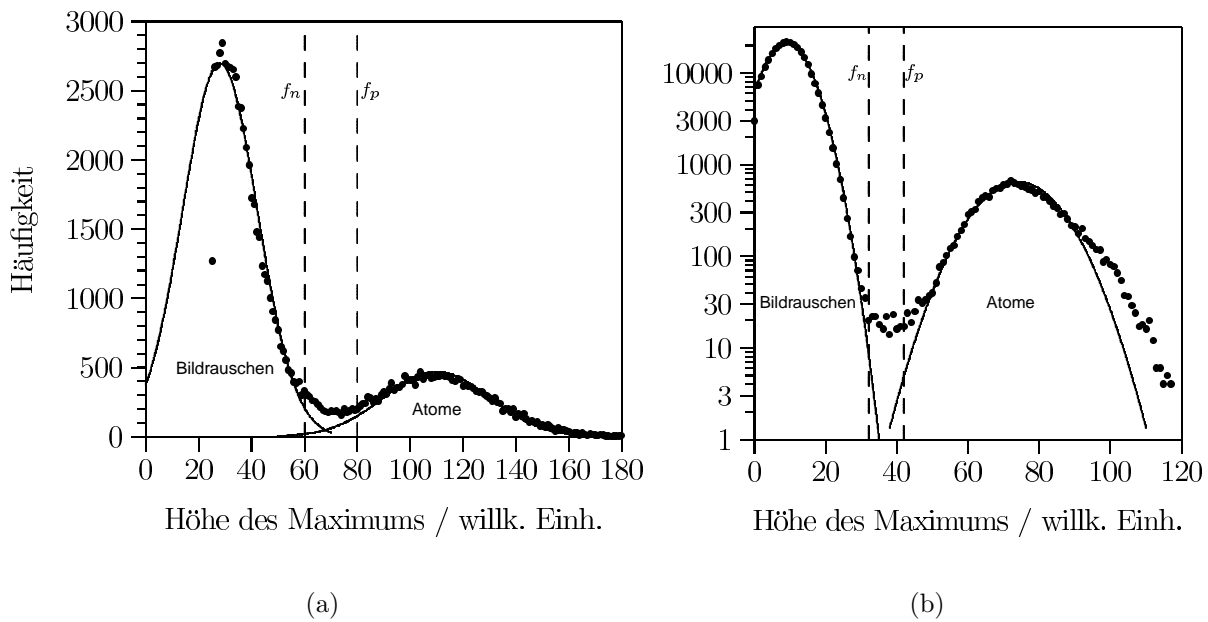


Abbildung 3.7: Histogramme der Maxima der MCF für zwei verschiedene Sequenzen. Die bimodale Verteilung ist gut zu erkennen, zur Führung sind jeweils noch Gaußkurven mit eingezeichnet; zu Beachten ist die logarithmische Teilung der y-Achse im rechten Bild. Ebenfalls mit angegeben sind die Schwellwerte für positive und negative Erkennung der Atome. Während sich im linken Histogramm beide Verteilungen signifikant überlappen, ist die Trennung im rechten Histogramm sehr viel besser, so daß die Unterscheidung in positive und negative Erkennung eigentlich unnötig ist. Durch diese Unterscheidung kann die Sprungratenanalyse jedoch auch für die zum linken Histogramm gehörige Sequenz durchgeführt werden.

hohen Maxima (also im Histogramm rechts) sind die tatsächlichen Adsorbateilchen, während die flachen Maxima dem Hintergrundrauschen entsprechen. f_p muß nun so gewählt werden, daß der Fuß der Verteilung der Rauschmaxima möglichst ausgeschlossen wird, also daß alle Maxima, die keinem Adsorbatom entsprechen, nicht gezählt werden, wogegen f_n so gewählt werden muß, daß der Fuß der Verteilung der Adsorbateilchenmaxima mit eingeschlossen wird, d.h. daß auch schlecht abgebildete Adsorbateilchen mitgezählt werden.

Die Bestimmung des Schwellwertes wurde für jede Sequenz zusammen mit der Erzeugung der Referenz (des „Musteratoms“) vorgenommen. Dazu wurden ein Atom aus einem Bild ausgeschnitten und als Musteratom verwendet. Das Programm versuchte dann mit interaktiv gegebenem Schwellwert, aus einigen Bildern der Sequenz die Atome zu erkennen, die Erkennung wurde visuell überprüft, korrekt erkannte Atome wurden interaktiv bestätigt und das Programm bildete den Mittelwert dieser korrekt erkannten Atome. Dieses gemittelte Muster wurde dann wieder als Erkennungsmuster in das Programm eingespeist, evtl. wurde der Schwellwert korrigiert und damit die Erkennung erneut versucht. Dieser Lernprozeß wurde solange wiederholt, bis die Erkennung

hinreichend gut funktionierte, d.h. bis keine Unterschiede mehr zur visuellen Erkennung auftraten (normalerweise nach ca. 50...100 gegebenen Mustern). Mit dem auf diese Art gebildeten Muster und Schwellwert wurden nun in allen Bildern einer Sequenz die Atome gesucht, d.h. es wurde die lokalen Maxima der MCF zwischen dem Musteratom und dem Bild bestimmt. Das Ergebnis ist eine Liste, in der zu jedem Bild die Positionen der Adsorbatatome in Pixeln stehen, zusammen mit den jeweiligen MCF-Werten, um zwischen positiv und negativ erkannten Atomen zu unterscheiden.

Wie bereits bemerkt, ist bekannt, daß O-Atome auf Ru(0001) bei geringer Bedeckung und Raumtemperatur ausschließlich hcp-Plätze besetzen. Dies bedeutet, daß der Vektor ihres gegenseitigen Abstandes immer ein Element des Ru-Grundgitters sein muß. Wenn also die Atomerkennung zuverlässig funktioniert, dürfen im Histogramm der gegenseitigen Abstände der Atome (jeweils in einem Bild) nur Gittervektoren vorkommen, d.h. das Histogramm muß das Grundgitter widerspiegeln. In den Abbildungen 3.8 und 3.9 sind solche Histogramme für zwei verschiedene Sequenzen dargestellt. Man sieht sehr gut die Maxima an den Stellen der Gittervektoren; die Breite der Peaks liegt hauptsächlich an

der Verzerrung der Bilder (hauptsächlich verursacht durch das im vorigen Abschnitt erwähnte „Nachkriechen“ der Piezokeramiken; dies bewirkt, daß die Abstände zu Anfang der Scanzeilen, wenn diese Kriechbewegung am stärksten ist, etwas anders abgebildet werden als am Ende der Scanzeilen). Dies bedeutet, daß die Erkennung sehr zuverlässig ist (vorausgesetzt die Bilddaten weisen keine zu großen Störungen auf). Darüberhinaus sind einige Eigenschaften der O-O-Wechselwirkung bereits an diesem Histogramm qualitativ erkennbar. Der einfache Abstand tritt gar nicht und der $\sqrt{3}a_0$ -Abstand sehr selten auf; dies weist darauf hin, daß diese beiden Abstände repulsiv sein müssen, in Übereinstimmung mit Ergebnissen von LEED-Experimenten [44]. Der $2a_0$ -Abstand kommt am weitaus häufigsten vor, $3a_0$ dagegen wieder recht selten, was auf eine Attraktion des $2a_0$ -Abstandes relativ zum $3a_0$ -Abstand hinweist. Darüberhinaus sieht man in Abb. 3.8, daß neben den $2a_0$ -Abständen auch noch die nächsten Abstände der 2×2 -Struktur

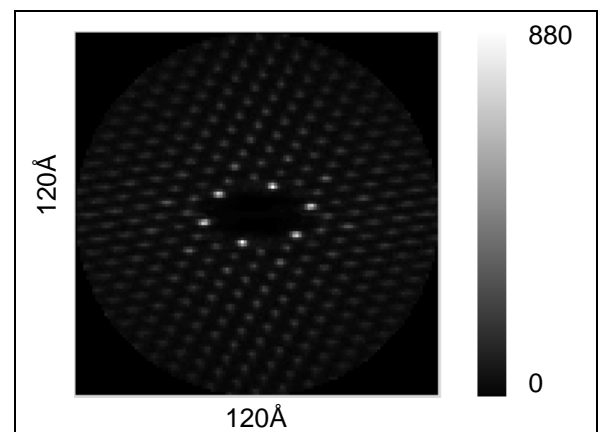


Abbildung 3.8: Grauwertdarstellung des Histogramms der gegenseitigen Abstände für die zum linken Histogramm aus Abb. 3.6 gehörige Sequenz. Die Abstände sind bis zu einer Entfernung von 60 Pixel ausgewertet. Am häufigsten treten die doppelten Gitterabstände auf.

vermehrt auftreten; das weist auf Inselbildung hin. An dieser Stelle sei nur kurz bemerkt, daß diese Histogramme die *gleichzeitige*⁹ räumliche Korrelationsfunktion der Teilchen darstellen; im Abschnitt 3.4.3 wird weiter darauf eingegangen werden. Vorerst wird über diese Histogramme nur das Grundgitter kalibriert; diese Kalibrierung wird dann bei den Sprungvektoren für die Umrechnung in Gittervektoren benötigt.

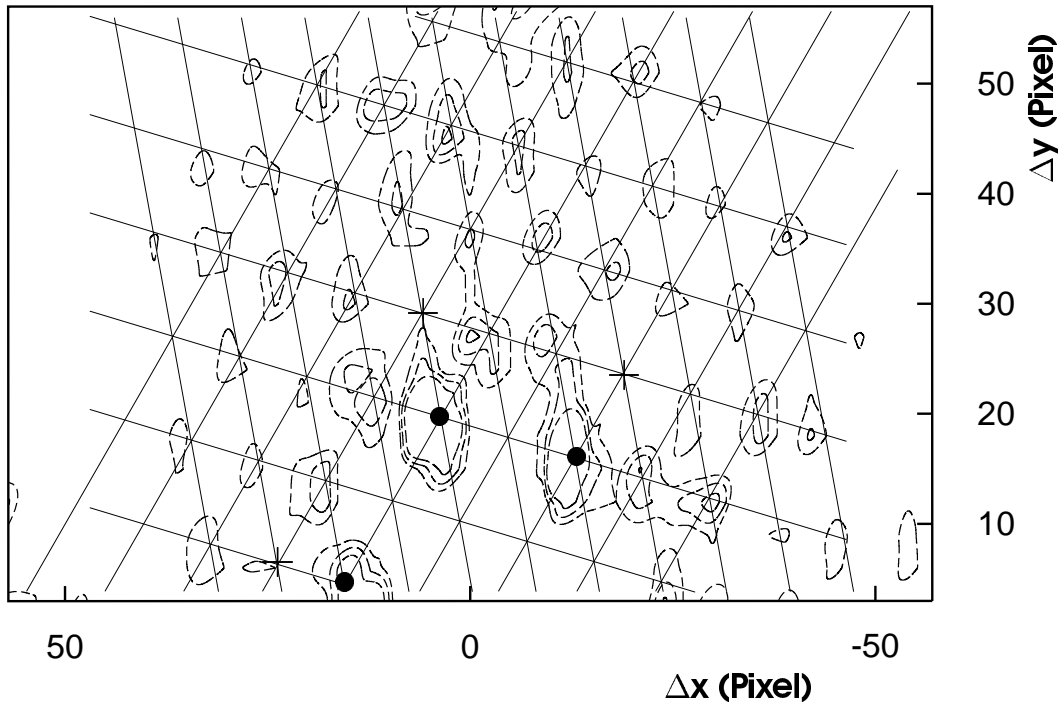


Abbildung 3.9: Konturplot des Histogramms der gegenseitigen Abstände der Adsorbatatome für eine Sequenz von ca. 2200 Bildern. Die Abstände werden mit $x \geq 0$ gezählt. Das aus diesem Histogramm rekonstruierte Grundgitter ist mit eingezeichnet. Die scheinbar sehr breiten Maxima bei den $2a_0$ -Abständen (mit • markiert) sind tatsächlich deutlich höher als die anderen Maxima; die Breite resultiert daraus, daß hier die Kontur an der „Basis“ eingezeichnet ist, um den Vergleich mit den anderen Maxima zu haben. Sowohl die dazwischen liegenden $\sqrt{3}a_0$ -Abstände als auch die $3a_0$ -Abstände (mit + markiert) treten selten auf; $1a_0$ -Abstände werden nicht beobachtet.

Zuordnung der Atome in aufeinanderfolgenden Bildern

Der nächste Schritt ist die Antwort auf die Frage, wo sich welches Atom im jeweils nächsten Bild befindet, also die Zuordnung der Atome in aufeinanderfolgenden Bildern. Bei den hohen Aufnahme­frequenzen des Video­STM ist die Drift zwischen den einzelnen Bildern vernachlässigbar gering (im Bereich von ein bis zwei Pixeln), so daß die einfache Zuordnung eines Atoms im ersten Bild zum geometrisch nächsten Atom im zweiten Bild schon recht zuverlässig funktioniert. Problematisch

⁹Korrelationen werden im Allgemeinen als Funktion des räumlichen und zeitlichen Abstandes angegeben. „Gleichzeitig“ soll in diesem Zusammenhang „mit einer zeitlichen Verzögerung von $\Delta t = 0$ “ heißen.

wird diese Zuordnung erst, wenn die Sprungdistanzen in die Größenordnung des mittleren Abstandes kommen; dann ist die Frage, welches Atom wohin gehüpft ist, welches Atom im ersten Bild also welchem im zweiten entspricht, nicht mehr zuverlässig zu entscheiden. Somit ergeben sich für die Messung der Bewegung einzelner Teilchen bzw. von Teilchenpaaren die experimentellen Bedingungen, daß erstens mit relativ geringen Bedeckungen zu arbeiten ist, um den mittleren Abstand zwischen den Adsorbatteilchen zu vergrößern (s. dazu auch Abschnitt 3.3), und daß zweitens mit möglichst hoher Bildrate gemessen werden sollte, um die mittlere Zahl der Sprünge zwischen den Bildern zu verringern und damit die Sprungdistanzen zu verkleinern. Darüberhinaus müssen die Sprungvektoren auf Gittervektoren abgebildet werden, so daß als dritte Bedingung hinzukommt, daß die Länge der Gittervektoren groß sein muß gegen das Pixelraster und gegen die Drift; ein Bild von ca. 300×200 Pixeln stellt also sinnvollerweise in diesen Messungen einen Ausschnitt von etwa $30a_0 \times 20a_0$, also etwa $75 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$, dar.

Der Algorithmus zur Verfolgung der Atome arbeitet danach wie folgt: Vorgegeben werden das Musteratom, die Schwellwerte für positive und negative Erkennung f_p und f_n , gewisse „Isolationsradien“ $r_{I,1}$ und $r_{I,2}$ (s.u.) sowie bei Teilchenpaaren zusätzlich die Entfernung d zwischen den beiden Teilchen. Bei der Verfolgung einzelner Atome werden nun für jedes Paar aufeinanderfolgender Bilder im ersten Bild alle positiv identifizierten Atome ($f > f_p$) gesucht, bei denen sich innerhalb des Isolationsradius $r_{I,1}$ kein weiteres negativ identifiziertes Atom ($f > f_n$) befindet und die entsprechend weit vom Bildrand entfernt liegen; diese Atome werden als isoliert betrachtet. Für jedes solcherart identifizierte Atom $a_{1,i}$ wird nun in Bild 2 das geometrisch nächste positiv identifizierte Atom $a_{2,i}$ gesucht. Wenn sich in dessen Umgebung vom Radius $r_{I,2}$ kein negativ identifiziertes Atom befindet und das geometrisch nächste Atom zu $a_{2,i}$ in Bild 1 $a_{1,i}$ ist, wird die Zuordnung akzeptiert und die Bewegung des Atoms zwischen den beiden Bildern gemessen und auf Gittervektoren umgerechnet; in allen anderen Fällen wird dieses Ereignis verworfen. Der Algorithmus für die Verfolgung von Teilchenpaaren arbeitet analog, nur werden anstelle der einzelnen Atome Paare mit einem gegenseitigen Abstand d gesucht, in deren $r_{I,1}$ - bzw. $r_{I,2}$ -Umgebung sich außer dem anderen Atom dieses Paares kein negativ identifiziertes Atom befindet.

Der Algorithmus wählt also unter allen Sprungereignissen diejenigen aus, bei denen eine Zuordnung *sicher* möglich ist. Damit erhebt sich die Frage, inwieweit diese Auswahl die gemessene Verteilung beeinflusst, d.h. ob etwa gewisse Sprungvektoren besser erkannt und zugeordnet werden als andere. Wenn es z.B. passiert, daß ein Atom in die Isolationsentfernung eines anderen Atoms hüpft, so werden beide Prozesse — das Hüpfen sowohl des einen wie des anderen Atoms —

nicht gezählt; dies kann natürlich zu einer Verschiebung des Verhältnisses der Häufigkeiten beider Prozesse führen. Um einen solchen Fall unwahrscheinlicher zu machen, wurden die beiden Isolationsentfernungen $r_{I,1}$ und $r_{I,2}$ eingeführt; man wählt $r_{I,1}$ etwas größer als $r_{I,2}$ und selektiert damit die Ausgangskonfigurationen, in denen eine solche gegenseitige „Störung“ unwahrscheinlich ist, also Konfigurationen, in denen das Atom „Platz hat“ für ungestörte Bewegung. Generell ist es (z.B. auch durch den eingeschränkten Beobachtungsbereich) so, daß die Erkennungswahrscheinlichkeit für längere Sprungdistanzen abnimmt (etwa durch Bewegung über den Rand des beobachteten Bereiches). Andererseits ist die mittlere zurückgelegte Entfernung für einen Random Walk auf einem hexagonalen Gitter proportional zur Wurzel der Zahl der Sprünge (vgl. Anhang A.1); somit sollte sich, auch wenn die Verteilung bei einer gewissen Weite „abgeschnitten“ wird, auch aus den verbliebenen inneren Punkten genügender Anhalt für die gesamte Wahrscheinlichkeitsverteilung ergeben; dies wird noch ausführlicher im Abschnitt 3.3 diskutiert werden.

Mit diesem Algorithmus erhält man Histogramme der Bewegungen verschieden koordinierter Adsorbatteilchen. Die zur Auswertung der Bewegung herangezogenen Modelle sind der Gegenstand der nächsten Abschnitte.

3.3 Bewegung isolierter Adsorbatteilchen

Im Kapitel 2 wurde festgestellt, daß die Aufenthaltsdauer eines Adsorbatteilchens auf seinem Platz exponentialverteilt ist, d.h. es ist

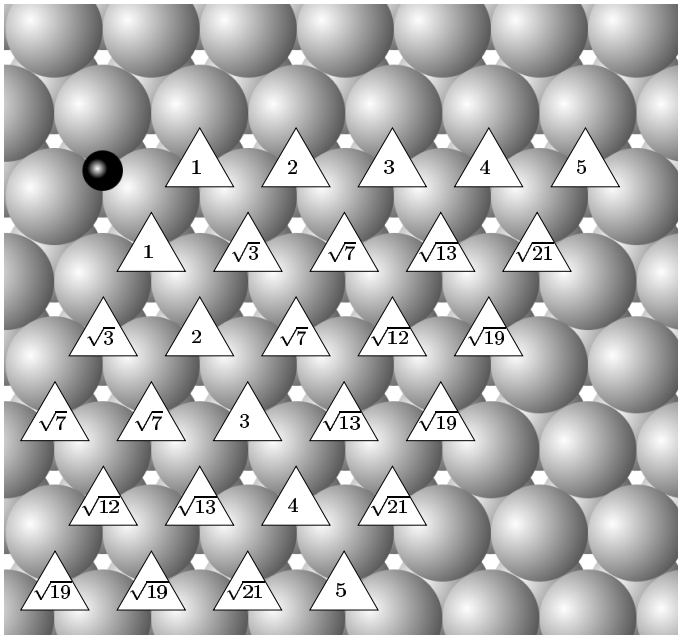
$$f(t)dt = \Gamma e^{-\Gamma t} dt \quad (3.4)$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß seine Aufenthaltsdauer auf einem Platz im Intervall $(t, t + dt)$ liegt. $\Gamma = 1/\langle t \rangle$ ist dabei die Sprungfrequenz oder inverse mittlere Aufenthaltsdauer. Fragt man davon ausgehend nun nach der Wahrscheinlichkeit $\tilde{p}_{t_0}(n)$ dafür, daß das Teilchen in einem Zeitintervall t_0 genau n mal hüpfte, so ergibt sich dafür aus (3.4) eine Poissonverteilung

$$\tilde{p}_{t_0}(n) = \frac{(\Gamma t_0)^n}{n!} e^{-\Gamma t_0}. \quad (3.5)$$

In einem STM-Experiment kann nun aber weder die Aufenthaltsdauer direkt noch die Zahl der Sprünge eines Teilchens gemessen werden, sondern es wird ein Teilchen an einem gewissen Ort in einem Bild registriert, und im nächsten Bild wird die Entfernung bestimmt, die das Teilchen in der Aufnahmedauer eines Bildes zurückgelegt hat¹⁰.

¹⁰Daraus ergibt sich ein gewisses Problem. Das Zeitintervall zwischen den Registrierungen ist nicht konstant; wenn sich das Teilchen nicht mehr am gleichen Ort befindet, ist die Zeit bis zur Registrierung im nächsten Bild



Entfernung / a_0	Zahl der Plätze
$\sqrt{1}$	6
$\sqrt{3}$	6
2	6
$\sqrt{7}$	12
3	6
$2\sqrt{3}$	6
$\sqrt{13}$	12
4	6
$\sqrt{19}$	12
$\sqrt{21}$	12
5	6
$3\sqrt{3}$	6
$2\sqrt{7}$	12
$\sqrt{31}$	12
6	6

Abbildung 3.10: Entfernungen in Gitterkonstanten a_0 für verschiedene Gitterplätze. Dargestellt sind links die Substratome der ersten und der zweiten Lage (große graue Kugeln), ein Adsorbatteilchen (kleine schwarze Kugel) auf einem hcp-Platz sowie einige weitere hcp-Adsorptionsplätze (weiße Dreiecke) mit angegebenen Entfernungen vom dargestellten Adsorbatteilchen. Rechts eine Tabelle mit den möglichen Entfernungen zwischen Adsorptionsplätzen bis $6a_0$, zusammen mit der Zahl der Plätze mit dieser Entfernung (vgl. Anhang A.2).

Um diese Sprungweitenverteilung zu erhalten, muß man neben $\tilde{p}_{t_0}(n)$ noch die Wahrscheinlichkeit $w_n(\vec{x})$ dafür bestimmen, daß ein Teilchen in n Sprüngen die Entfernung \vec{x} zurücklegt. Im Fall von Sauerstoff auf Ru(0001) besteht die Bewegung der Adsorbatteilchen aus Sprüngen zwischen den hcp-Plätzen; zur Orientierung ist in Abb. 3.10 das Substratgitter mit einem O-Atom auf einem hcp-Platz schematisch dargestellt; dazu sind die Entfernungen einiger anderer hcp-Plätze zu diesem O-Atom dargestellt. Zur Bestimmung von w_n wird zunächst angenommen, daß nur Sprünge auf einen Nachbarplatz, also keine Sprünge über mehr als eine Gitterkonstante, auftreten, die darüberhinaus, gemäß dem im letzten Abschnitt Gesagten, unkorreliert sein sollen; alle möglichen Wege mit n Sprüngen sollen also gleich wahrscheinlich sein, das Teilchen führt einen sogenannten „random walk“ aus.

Zur Auswertung der Daten wurde $w_n(\vec{x})$ hier numerisch vermöge der Rekursion

$$w_n(\vec{x}) = \sum_{\vec{x}'=\text{NN}(\vec{x})} \frac{1}{6} w_{n-1}(\vec{x}') \quad (3.6)$$

bestimmt; $\text{NN}(\vec{x})$ bezeichne hier die nächsten Nachbarn des Platzes mit dem Gittervektor \vec{x} . Diese genaugenommen etwas kürzer, wenn es sich gegen die Scanrichtung bewegt hat, bzw. etwas länger, wenn es sich in die Scanrichtung bewegt hat. Ist die Distanz jedoch klein gegen die Bildgröße, so spielt dieser Effekt keine Rolle; betrachtet man nur die zurückgelegte Entfernung und nicht die Richtung, so mittelt er sich sogar hinaus

Relation besagt einfach, daß ein Teilchen, das mit n Sprüngen die Entfernung \vec{x} zurückgelegt hat, einen Sprung vorher auf einem der Nachbarplätze von \vec{x} gewesen sein muß (da hier nur Nächste-Nachbar-Sprünge betrachtet werden); und von jedem Platz ist der Sprung zu jedem der 6 Nachbarn gleich wahrscheinlich, daher der Faktor $1/6$. Die Anfangsbedingung ist, daß sich das Teilchen zu Anfang definiert auf einem Platz (dieser sei o.B.d.A. der Ursprung $(0, 0)$) befindet:

$$w_0(\vec{x}) = \begin{cases} 1 & | \quad \vec{x} = (0, 0) \\ 0 & | \quad \text{sonst} \end{cases} . \quad (3.7)$$

Die Verteilung der Abstände $w_n(|\vec{x}|)$ ist in 3.11 für verschiedene n dargestellt; der mittlere Abstand wächst mit der Wurzel der Zahl der Sprünge. Eine genauere Analyse der Funktion w_n findet sich in Anhang A.1.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen im Zeitintervall t_0 eine Entfernung \vec{x} zurücklegt, ist nun gleich

$$\begin{aligned} p_{t_0}(\vec{x}) &= \sum_{n=0}^{\infty} \tilde{p}_{t_0}(n) w_n(\vec{x}) & (3.8) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\Gamma t_0)^n}{n!} e^{-\Gamma t_0} w_n(\vec{x}). \end{aligned}$$

Es sei noch angemerkt, daß die Funktion $w_n(\vec{x})$ nur von der Geometrie des Gitters abhängig ist; zur numerischen Auswertung von (3.8) kann man also die Funktion w_n einmal tabellieren und dann p_{t_0} für beliebige Γ ausrechnen. Im vorliegenden Fall wurde die Summe bis $n = 10$ ausgewertet und tabelliert, d.h. es wurden alle Sprungpfade mit bis zu 10 Sprüngen berücksichtigt.

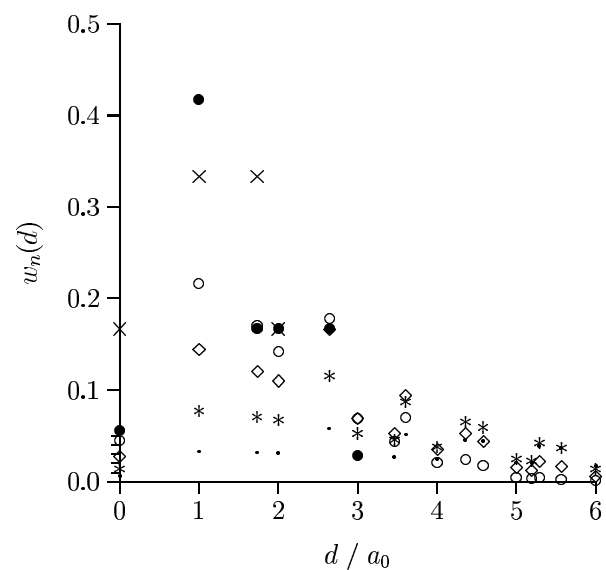


Abbildung 3.11: Abstandsverteilung $w_n(|\vec{x}|)$ für $n = 2$ (\times), $n = 3$ (\bullet), $n = 6$ (\circ), $n = 10$ (\diamond), $n = 20$ ($*$) und $n = 50$ (\cdot).

In der Literatur ist eine weitere, sehr elegante Methode zur Berechnung der Weitenverteilung (3.8) beschrieben [66]. Diese macht Gebrauch von der Theorie stochastischer Prozesse, insbesondere von der Master-Gleichung (s. dazu Abschnitt 3.4.1 und Anhang A.2) und der Technik der erzeugenden Funktionen und liefert analytische Ausdrücke für die Verteilung $p_{t_0}(\vec{x})$ (s. Anhang A.2). Diese sind jedoch numerisch relativ schwierig zu handhaben (es handelt sich um Summen über modifizierte Bessel-Funktionen), so daß im vorliegenden Fall Gl. (3.8) mit tabellierter Funktion w_n verwendet wurde. Die Methode nach [66] hat allerdings den Vorteil, daß Sprünge über

zwei Gitterkonstanten relativ einfach berücksichtigt werden können; dies ist mit der hier beschriebenen kombinatorischen Methode wesentlich schwieriger. Zur Kontrolle, ob im zur Diskussion stehenden Fall solche „weiten“ Sprünge vorliegen, wurde hier die im Abschnitt 3.4.1 vorgestellte Methode der direkten Integration der Master-Gleichungen benutzt, die formal äquivalent ist mit der Methode in [66] und sich nur im etwaigen numerischen Fehler unterscheidet (numerische Integration eines Gleichungssystems bzw. numerische Auswertung einer Summe aus modifizierten Besselfunktionen).

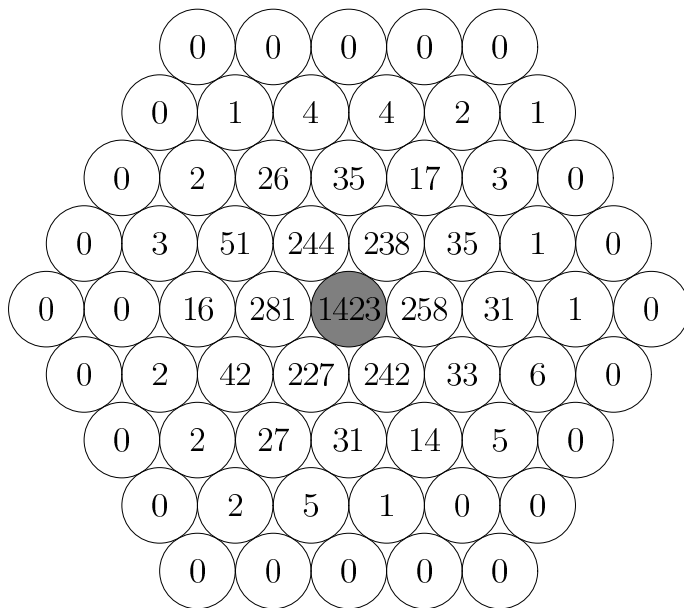


Abbildung 3.12: Histogramm der Sprungvektoren für die im Text besprochene Sequenz; Kreise stellen Adsorptionsplätze dar (Substratatome sind nicht gezeigt; zur Orientierung siehe Abb. 3.10), der ursprüngliche Platz (entsprechend einer Sprungweite von 0) ist schraffiert dargestellt.

Man möchte also einen möglichst großen Abstand zum nächsten Adsorbatteilchen haben. Andererseits will man in akzeptabler Zeit möglichst viele Ereignisse beobachten; darüberhinaus wächst mit längerer Beobachtungszeit und geringerer Bedeckung die Wahrscheinlichkeit, daß sich auf der Oberfläche Kontaminationen aus dem Restgas ansammeln, die dann die Messung verfälschen würden. Für die Messung, die im Folgenden vorgestellt wird, wurde daher eine Bedeckung von $\Theta = 0.014$ ML gewählt; wenn man für den mittleren Abstand zwischen den Teilchen $\bar{d} = 1/\sqrt{\Theta}a_0$ annimmt, ergibt dies einen mittleren Abstand von $\bar{d} \approx 8a_0$. Entscheidend ist hier jedoch der Abstand zum *nächsten* Teilchen, und dieser ist bedeutend geringer. Entsprechend wurde eine Isolationsentfernung (vgl. Abschnitt 3.2.2) von $4a_0$ gewählt, d.h. ein Teilchen wurde als isoliert betrachtet, wenn das nächste Adsorbatteilchen weiter als $4a_0$ entfernt war. In

Zur Auswertung der experimentellen Daten kann nun die Sprungweitenverteilung mit der im Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Technik ermittelt und mit der hier dargestellten theoretischen Verteilung verglichen werden. Dazu ist es aus experimenteller Sicht zunächst günstig, geringe Bedeckungen zu wählen, da man ja Sprungereignisse zählen möchte, die unbeeinflusst von anderen Adsorbatteilchen stattfinden.

einer Sequenz von 2364 Bildern wurden dabei 3319 Sprungereignisse registriert. Eine Vergrößerung der Isolationsentfernung auf $5a_0$ brachte eine Reduzierung der Zahl der Ereignisse auf 1557; die relative Verteilung änderte sich dabei nicht.

Das Histogramm der Sprungweiten ist in Abb. 3.12 dargestellt. Die Häufigkeit für äquivalente Plätze ist in guter Näherung gleich groß, es gibt bei den Sprüngen also keine Vorzugsrichtung, wie es zu erwarten wäre, wenn die Bewegung der Teilchen von der STM-Spitze beeinflusst wäre; darüberhinaus funktioniert offenbar auch die Atomerkenkung und -zuordnung in alle Richtungen gleich gut.

Zur weiteren Auswertung wird in dieser Verteilung über alle Plätze mit gleicher Entfernung summiert. An diese Sprungweitenverteilung wird dann die — entsprechend summierte — Verteilung (3.8) nach einem Levenberg–Marquardt–Verfahren [64] gefittet und somit die Sprungfrequenz Γ ermittelt. Die Verteilung ist zusammen mit dem Fit in Abb. 3.13 dargestellt. Der absolute Fehler in jedem Datenpunkt wurde dabei zu \sqrt{m} angesetzt, wobei m die Zahl der beobachteten Sprünge für die entsprechende Weite war. Als Sprungfrequenz ergibt sich $\Gamma = 0.92 \pm 0.04 t_0^{-1} = 16.6 \pm 0.8 \text{ Hz}$ bei einer Bildfrequenz von 18.1 Bildern pro Sekunde. Dies bedeutet, daß der weitaus größte Teil der Atome zwischen zwei Bildern höchstens $2a_0$ zurücklegt, so daß das Abschneiden der gemessenen Verteilung durch eine Vorgabe einer Isolationsentfernung von $4a_0$ oder $5a_0$ keine wesentliche Einschränkung darstellt; die Wahrscheinlichkeit für größere Weiten ist ohnehin sehr gering. Darüberhinaus ist auch das Abschneiden der Summe in (3.8) bei 10 Sprüngen gerechtfertigt; damit ist das Verfahren in sich konsistent.

In jüngerer Zeit wurde die Möglichkeit von Mehrfachsprüngen, also einzelnen Sprungereignissen, bei denen die vollständige Dissipation der Anregung nicht in einem nächsten Nachbarplatz erfolgt, sondern das Teilchen gleichsam „weiterrutscht“¹¹, sowohl theoretisch [25, 24, 67, 21, 68] als auch experimentell für Pd/W(211) bei Temperaturen von 114 K. . . 133 K [69], für Pb/Pb(110) bei 500 K. . . 550 K [70] und Pt/Pt(110) [9] im Temperaturbereich 294 K. . . 385 K berichtet; diese Möglichkeit muß also auch im vorliegenden Fall in Betracht gezogen werden. Wie bereits erwähnt, ist eine Erweiterung von (3.8) dafür sehr schwierig, so daß für einen entsprechenden Fit die Methode der numerischen Integration der Master–Gleichungen, in denen Sprünge über 2 Gitterkonstanten mit einer gewissen Rate zugelassen wurden (s. dazu Abschnitt 3.4.1), zur Anwendung kam. Fitparameter waren entsprechend die Raten für Einfach- und Doppelsprünge. Man erhält für das Verhältnis der Rate der Doppelsprünge Γ_d zur Rate der Einfachsprünge Γ_e $\Gamma_d/\Gamma_e = 3 \cdot 10^{-5} \pm 0.04$;

¹¹Dies kann auch als Folge von korrelierten Einfachsprüngen betrachtet werden, also als Bewegung aus *Einfachsprüngen*, die jedoch *nicht mehr unkorreliert sind*

es sind also ausschließlich Einzelsprünge zu beobachten. Dies ist auch in Abb. 3.13 zu sehen; ein signifikanter Anteil von Doppelsprüngen würde einen höheren Anteil von Teilchen mit einer Entfernung von $2a_0$ relativ zum Anteil von $1a_0$ - und $\sqrt{3}a_0$ -Sprüngen bewirken. Gerade bei $\sqrt{3}a_0$ und $2a_0$ stimmt das Modell mit den experimentellen Daten jedoch sehr gut überein.

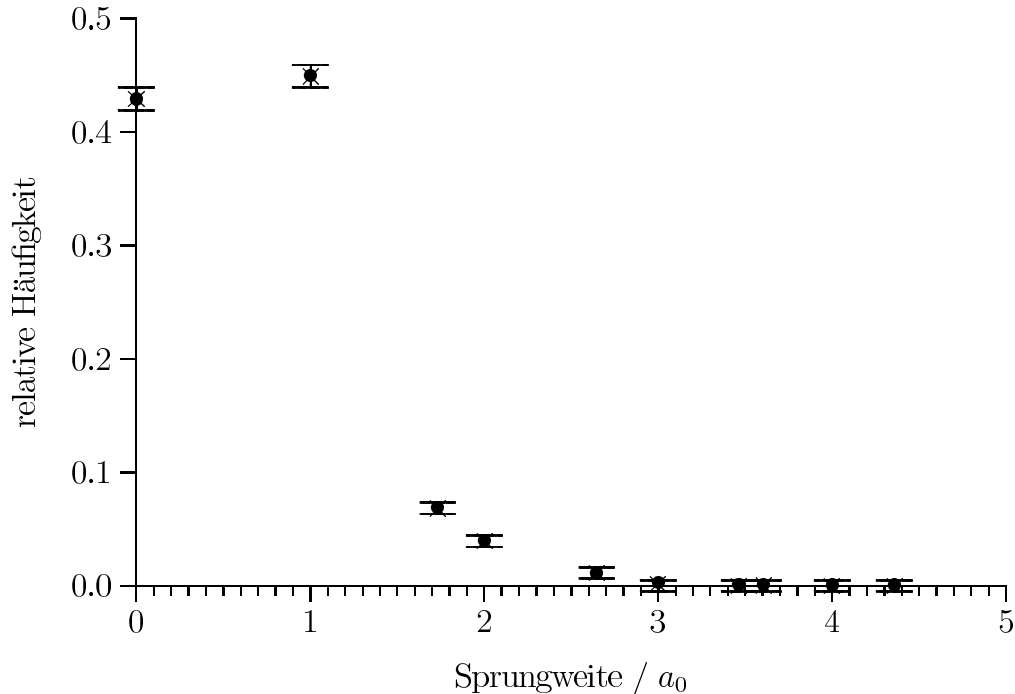


Abbildung 3.13: Sprungweitenverteilung; experimentelle Werte: \times (mit Fehlerbalken; s. Text), gefittete Werte: \bullet .

Insgesamt kann man konstatieren, daß das dem Fit zugrundeliegende Modell die experimentellen Ergebnisse sehr gut beschreibt, d.h. die Bewegung von Sauerstoff-Monomeren besteht aus unkorrelierten Sprüngen zwischen benachbarten Adsorptionsplätzen, wobei die Aufenthaltsdauer auf einem Adsorptionsplatz im für STM-Experimente zugänglichen Zeitbereich exponentialverteilt ist. Über den Sprungprozeß selbst, etwa eine eventuelle „Totzeit“ unmittelbar nach dem Sprung, kann jedoch aus diesen Messungen nichts ausgesagt werden, da dazu die Zeitauflösung des STM-Systems von einigen Millisekunden viel zu grob ist; wie weiter oben dargelegt, dürfte sich der Sprungprozeß auf einer Pikosekunden-Zeitskala abspielen. Mit großer Sicherheit können jedoch Mehrfachsprünge bei Raumtemperatur ausgeschlossen werden. Dies ist vielleicht etwas überraschend angesichts der Ergebnisse von Besenbacher *et al.* [9], die für die Bewegung von Pt auf Pt(110) Mehrfachsprünge nachweisen konnten. Man würde erwarten, daß die Energiedissipation für gleichschwere Teilchen (also Platin auf Platin) effizienter funktioniert als bei einem System mit einem großen Massenunterschied wie O (Massenzahl 18) auf Ru (Massenzahl 101), da dort der

Impulsübertrag, also die Streuung an Phononen, größer ist. Andererseits sind sowohl die W(211)– und die Pb(110)– als auch die Pt(110)–Flächen¹² anisotrop; die Bewegung der Adatome verläuft in Kanälen, ist also eindimensional. Damit ist es vorstellbar, daß die Ankopplung der Adsorbatbewegung an die Phononen mit der entsprechenden Richtung uneffektiv ist oder daß die Dissipation eine kollektive Bewegung der Substratteilchen erfordert, die energetisch oder entropisch ungünstig ist. Auf der dicht gepackten Ru(0001)–Fläche könnte dies wegen der Entartung der Phononenmoden in den verschiedenen Richtungen¹³ anders sein.

Die hier gefundene Sprungfrequenz der Sauerstoffatome von ca. 17 Hz deckt sich mit einer Abschätzung aus früheren Experimenten, die am selben System mit einem konventionellen Aufbau durchgeführt wurden [16]. Dabei wurde ein STM–Bild mit einer Zeilenfrequenz von ca. 5 Hz aufgenommen, d.h. ein komplettes Bild in ca. 1 Minute. Bei diesen Experimenten wurden die O–Atome nicht mehr vollständig, sondern nur in einigen Scanzeilen (als „Striche“) abgebildet. Ausgewertet wurde die Verteilung der Anzahlen der Scanzeilen, mit denen ein Adatom abgebildet wurde, also die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen während n Scanzeilen am selben Ort bleibt. Dabei wurde eine Sprungfrequenz von ca. 14 Hz abgeschätzt, in sehr guter Übereinstimmung mit dem hier erhaltenen Ergebnis. Aus der Sprungfrequenz kann man eine Diffusionskonstante [12] $D^*(\Theta \rightarrow 0) = 1/4a_0^2\Gamma = 3,1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bei 300 K angeben.

Zur Bestimmung der Diffusionsbarriere E_d wäre eine Messung bei verschiedenen Temperaturen notwendig (siehe dazu ausführlich Kapitel 4). Dies ist mit dem hier verwendeten STM nicht möglich. Man kann jedoch E_d abschätzen, indem man für den Vorfaktor einen für nichtmetallische chemisorbierte Adsorbate auf Metalloberflächen typischen Wert, etwa $D_0 = 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [12], ansetzt, was einer Sprungfrequenz von $\approx 10^{13}$ Hz entspricht (vgl. dazu Abschnitt 4.4.1). Damit ergibt sich eine Diffusionsbarriere von ≈ 0.7 eV, in recht guter Übereinstimmung mit einer Molekülorbitaltheorie–Rechnung [42], die eine Diffusionsbarriere von ca. 0.8 eV angibt. Für die Adsorptionsenergie von O auf Ru(0001) werden in der Literatur sowohl theoretisch [42, 43] als auch experimentell [40, 41] Werte von 4.4... 5.6 eV angegeben; d.h. der hier geschätzte Wert für die Diffusionsbarriere würde auch gut zu der häufigen Beobachtung passen, daß die Diffusionsbarriere

¹²Nach einer neueren Interpretation [11] handelt es sich bei der Bewegung von Pt auf Pt(110) gar nicht um echte Doppelsprünge, sondern um eine Bewegung entlang der (111)–Mikrofacetten der (1×2) –*missing row*–Rekonstruktion der Oberfläche.

¹³Die Energiedissipation geschieht vermutlich in erster Linie durch Anregung von Substratphononen. Bei den Oberflächen mit Kanälen wird durch das springende Adatom eine Substratschwingung in eine bestimmte Richtung angeregt, die vielleicht nicht in eine andere Richtung gestreut werden kann und so das Teilchen weiter stößt. Bei einer glatten hcp(0001)–Fläche können die Phononen möglicherweise schnell in verschiedene Richtungen gestreut werden, so daß die Energie schnell in mehrere Phononen in unterschiedliche Richtungen verteilt wird und so keine korrelierte Weiterbewegung des Teilchens ermöglicht.

ca. 10%...20% der Adsorptionsenergie beträgt.

Um den Einfluß des Meßvorganges auf die gemessene Hüpftrate zu prüfen, wurden STM-Messungen der Hüpftrate unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Variiert wurden dabei die Tunnelparameter (Tunnelspannung und Tunnelstrom) sowie die Aufnahme­frequenz und die Bedeckung. Wenn die Bewegung der Atome durch die Spitze lokal beeinflußt wäre, etwa durch „Schieben“ oder „Ziehen“ des Teilchens mit der Spitze, so würde man eine Variation der Sprung­frequenz mit der Zeilenfrequenz des STM erwarten. Dies ist jedoch nur bei extrem niedrigen Tunnelwiderständen ($R_T = U_T/I_T < 10^{-6}\Omega$) zu beobachten¹⁴. Bei größeren Tunnelwiderständen findet man keine Veränderung der Sprungfrequenz mit der Scanrate bei STM-Zeilenfrequenzen zwischen 500 Hz und 4 kHz; nimmt man die oben kurz beschriebene „Strichzählmethode“ dazu, findet man keine Veränderung der Sprungfrequenz bei einer Variation der Scanrate um 3 Größen­ordnungen. Darüberhinaus würde man bei einer Beeinflussung durch die Spitze erwarten, daß die Teilchenbewegung mit der Bewegung der Tunnel­spitze korreliert ist, d.h. es wäre eine Vorzugs­richtung im Histogramm 3.12 zu erwarten; diese ist jedoch nicht zu beobachten, was ein weiteres Indiz dafür ist, daß die Bewegung der Sauerstoffatome nicht durch die Tunnel­spitze beeinflußt wird.

Es ist im Prinzip denkbar, daß durch die Messungen die Metalloberfläche auf einer Längenskala beeinflußt wird, die größer ist als der beobachtete Bereich; ein solcher Einfluß wäre durch STM-Experimente allein schwer nachweisbar, wenn sie nicht deutlich von Tunnel­spannung oder -strom abhängt. So kann bei STM-Experimenten auf Halbleit­eroberflächen das elektrische Feld der Tunnel­spitze in den Halbleiter eindringen, was zu einem sogenannten „spitzeninduzierten Quantentopf“ führt, d.h. das Potential eines gewissen Gebietes unter der Spitze ist gegen die Umgebung abge­senkt, es entstehen lokalisierte Zustände in diesem Quantentopf. Für eine InAs(110)-Oberfläche wurde mit einer Wolframspitze ein solcher Quantentopf mit einer lateralen Ausdehnung von ca. 300 nm, einer vertikalen Ausdehnung von ca. 30 nm und einer maximalen Tiefe von etwa 100 meV nachgewiesen [71]. Ein solcher Mechanismus existiert bei Metalloberflächen wegen der im Metall in hoher Konzentration vorhandenen freien Ladungsträger nicht. Auch eine lokale Erwärmung der Oberfläche scheidet aus, denn eine einfache Abschätzung zeigt [49], daß die elektrische Leistung, die durch den Tunnelkontakt auf die Probe übertragen wird, bei metalltypischen Wärmeleit­koeffizienten nicht für eine meßbare Erwärmung ausreichen würde. In der Literatur ist für die Selbst-

¹⁴Bei Tunnelwiderständen $< 10^{-6}\Omega$ kann es, abhängig vom Spitzenzustand, dazu kommen, daß die Atome innerhalb weniger Bilder aus dem beobachteten Bereich verdrängt werden. Vergrößert man dann den Tunnelwiderstand über den kritischen Wert, findet man die Atome am Rand des vorher beobachteten Bereiches konzentriert. Auf diese Art und Weise könnte man im Prinzip Konzentrationsgradienten in der Adsorbatschicht herstellen, jedoch ist aufgrund des dann sehr geringen Abstandes zwischen Spitze und Probe von wahrscheinlich weniger als 1 Å eine Veränderung des Spitzenzustandes durch Kontakt mit der Probe sehr wahrscheinlich.

diffusion von Pt auf Pt(111) bekannt [72], daß die per STM bestimmten Diffusionsparameter von den Tunnelbedingungen (insbesondere von der Entfernung zwischen Spitze und Probe) abhängen; die Ursache dieses Effektes ist unklar. Im Fall von O/Ru(0001) wurde keine Veränderung der Sprungfrequenz mit den Tunnelbedingungen festgestellt; vollständig ausgeschlossen werden kann ein ähnlicher Effekt jedoch nicht.

3.4 Bewegung von Adsorbatteilchen unter dem Einfluß benachbarter Adsorbatteilchen

In diesem Abschnitt wird analysiert, wie sich der Einfluß der Adsorbatteilchen aufeinander in der diffusiven Bewegung äußert. Eine solche Analyse geschieht zweckmäßig im Formalismus der Master-Gleichungen; diese Gleichungen beschreiben ganz allgemein die zeitliche Entwicklung einer Klasse stochastischer Prozesse. Dazu wird zunächst dieser Formalismus kurz eingeführt und dann zur Illustration gezeigt, wie sich die im letzten Abschnitt behandelte Bewegung isolierter Adsorbatteilchen in diesem Formalismus darstellt und wie die dort benutzten kombinatorischen Formeln in diesem Formalismus abgeleitet werden können. Anschließend wird die Bewegung zweier völlig unabhängiger Teilchen untersucht, um mit der so gewonnenen Interpretation der entsprechenden Master-Gleichungen ein physikalisch sinnvolles Modell für die Bewegung zweier wechselwirkender Adsorbatteilchen aufzustellen. Mit diesem Modell werden dann die experimentellen Daten zur Bewegung von Paaren von Sauerstoffatomen auf Ru(0001) analysiert und die Ergebnisse diskutiert.

3.4.1 Ein kinetisches Modell für die Bewegung von Teilchenpaaren

Die Bewegung eines einzelnen Adsorbatteilchens kann nach den Ergebnissen des letzten Abschnitts auf der mit dem STM beobachtbaren Zeitskala als *MARKOVscher Prozeß* angesehen werden, d.h. die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen im Zeitintervall $[t, t + dt]$ von einem Gitterplatz auf einen anderen hüpf, ist ausschließlich vom Zustand des Systems zum Zeitpunkt t abhängig, die Vorgeschichte des Systems spielt dafür keine Rolle. Entsprechend kann die Bewegung eines Teilchens mit Hilfe der aus der Theorie der stochastischen Prozesse (s. dazu z.B. [23]) bekannten Master-Gleichungen beschrieben werden [66].

Dazu seien die Plätze des zweidimensionalen hexagonalen Adsorptionsplatzgitters durch i und j indiziert, etwa wie in Abb. 3.14. Der *stochastische Prozeß* der diffusiven Bewegung eines bestimmten Teilchens wird durch eine Menge von zeitabhängigen Zufallsvariablen $p_{ij}(t)$ beschrieben; diese Variablen bezeichnen die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich das Teilchen zum Zeitpunkt t auf dem

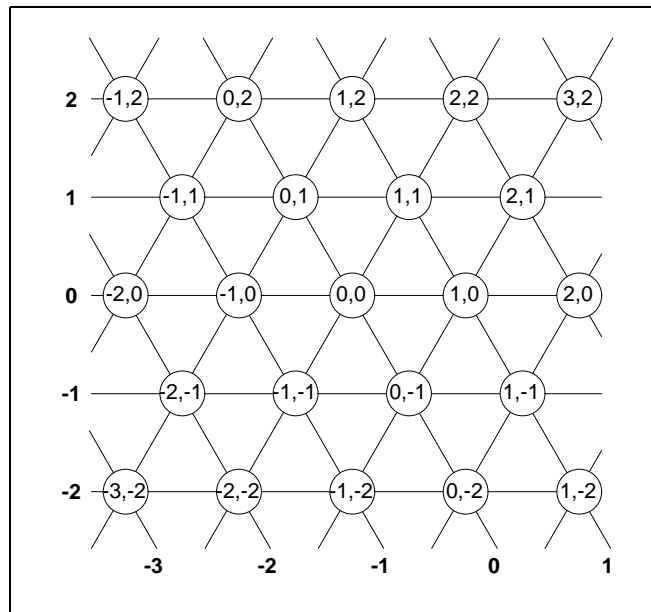


Abbildung 3.14: Die für diese Arbeit verwendete Gitter-Indizierung. Mit dieser Indizierung gilt für den Abstand des Platzes (i, j) vom Ursprung $d = \sqrt{i^2 + j^2 + ij}$

Gitterplatz (i, j) befindet; somit muß zu jedem Zeitpunkt die Konsistenzbedingung $\sum_{i,j} p_{ij}(t) = 1$ erfüllt sein, wobei die Summe über das gesamte Gitter läuft. Dieser stochastische Prozeß wird nun durch die *Übergangsraten* zwischen den Gitterplätzen charakterisiert; $\gamma(ij|i'j')$ bezeichne die Rate für den Übergang vom Platz (i', j') auf den Platz (i, j) . Ganz allgemein gilt nun für jeden MARKOVschen Prozeß ein System von Master-Gleichungen [23], im vorliegenden Fall lautet es

$$\frac{\partial}{\partial t} p_{ij}(t) = \sum_{i',j'} \gamma(ij|i'j') p_{i'j'}(t) - p_{ij}(t) \sum_{i',j'} \gamma(i'j'|ij). \quad (3.9)$$

Diese Gleichungen können anschaulich als Bilanzgleichungen interpretiert werden: Die Änderung der Wahrscheinlichkeit auf einem gewissen Platz (i, j) in einem infinitesimalen Zeitintervall dt setzt sich zusammen aus der Wahrscheinlichkeit, die aus den anderen Plätzen (i', j') „hereinfließt“, also der Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen in diesem Zeitintervall von einem anderen Platz direkt dorthin springt, minus der „abfließenden“ Wahrscheinlichkeit, d.h. der Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen in diesem Zeitintervall von diesem Platz wegspringt.

Bewegung isolierter Teilchen

Dieser Formalismus soll zunächst am Beispiel eines isolierten, also nicht wechselwirkenden Teilchens auf dem hexagonalen Gitter illustriert werden. Wenn das Teilchen keine Wechselwirkung eingeht und das Gitter keine Störungen aufweist, müssen die Sprungraten für symmetrisch äquivalente Abstandsvektoren gleich sein, insbesondere können die Raten nur vom *Abstand* der Plätze

i, j und i', j' abhängen sein. Läßt man, wie bei der kombinatorischen Analyse der Bewegung isolierter Teilchen auch, nur Sprünge zu den nächsten Nachbarplätzen zu, können die Übergangsraten folgendermaßen geschrieben werden:

$$\gamma(ij|i'j') = \begin{cases} \gamma_0 & | \text{ nächste Nachbarn} \\ 0 & | \text{ sonst} \end{cases} \quad (3.10)$$

Damit können für diesen Fall die Master-Gleichungen (3.9) umgeschrieben werden zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} p_{ij}(t) &= \sum_{i',j'=\text{NN}(i,j)} \gamma_0 p_{i'j'}(t) - p_{ij}(t) \sum_{i',j'=\text{NN}(i,j)} \gamma_0 \\ &= \gamma_0 \sum_{i',j'=\text{NN}(i,j)} p_{i'j'}(t) - 6\gamma_0 p_{ij}(t), \end{aligned} \quad (3.11)$$

wobei $\text{NN}(i, j)$ die nächsten Nachbarn von (i, j) bezeichnen soll¹⁵. Für dieses Gleichungssystem kann noch eine analytische Lösung angegeben werden, nämlich (s. Anhang A.2)

$$p_{ij}(t) = e^{-6\gamma_0 t} \sum_{k=-\infty}^{\infty} I_{i-k}(2\gamma_0 t) I_{j+k}(2\gamma_0 t) I_k(2\gamma_0 t), \quad (3.12)$$

wobei $I_k(z)$ die modifizierte Besselfunktion erster Art von der Ordnung k ist [73].

Es sei an dieser Stelle noch einmal hervorgehoben, daß dieser analytische Ausdruck völlig äquivalent zu (3.8) ist (mit $\Gamma = 6\gamma_0$, da Γ die Rate für Sprünge auf *irgendeinen* Nachbarplatz ist, wogegen γ_0 die Rate für einen Sprung auf einen *bestimmten* Nachbarplatz ist), d.h. ein Vergleich beider Ausdrücke würde die *exakte* analytische Form von $w_n(\vec{x})$ liefern. Damit kann rückwirkend auch die vielleicht etwas unmotiviert scheinende Annahme einer Exponentialverteilung für die Aufenthaltsdauer eines Teilchens auf einem Gitterplatz zurückgeführt werden auf die — physikalisch plausible — Annahme von konstanten Sprungraten zwischen benachbarten Plätzen¹⁶.

Die Erweiterung dieser Methode auf Sprünge über zwei Gitterkonstanten ist von der Methode her relativ einfach; man muß bei den Übergangsraten (3.10) einfach neben den Sprüngen zu den nächsten Nachbarplätzen mit der Rate γ_1 die Sprünge zu den $2a_0$ entfernten Plätzen zulassen. Es ist möglich, mit der im Anhang A.2 dargestellten Methode auch für diesen Fall analytische Ausdrücke zu gewinnen. Diese sind jedoch numerisch noch schwieriger zu handhaben als die Ausdrücke für

¹⁵Es sei angemerkt, daß man die Master-Gleichungen (3.11) auch als Diskretisierung einer Diffusionsgleichung auffassen kann; denn es ist

$$\gamma_0 \sum_{i',j'=\text{NN}(i,j)} p_{i'j'}(t) - 6\gamma_0 p_{ij}(t) \approx \frac{3}{2} \gamma_0 a_0^2 \nabla^2 \tilde{p}$$

mit einer gewissen in beiden Raumdimensionen kontinuierlichen Funktion \tilde{p} . Damit geht für Entfernungen $\gg a_0$ die Gleichung (3.11) in eine Diffusionsgleichung (2.4) mit $D = \frac{3}{2} \gamma_0 a_0^2 = \frac{1}{4} \Gamma a_0^2$ über.

¹⁶Die für (3.8) angenommene Poissonverteilung ist in der Tat die Verteilung, die man für die Anzahl der Ereignisse erhält, die bis zum Zeitpunkt t eingetreten sind, wobei die Wahrscheinlichkeit, daß im Intervall dt ein Ereignis eintritt, gleich γdt mit der konstanten Ereignisrate γ ist.

die Bewegung mit Einzelsprüngen. Man kann aber alternativ auch das entsprechende System der Master-Gleichungen relativ einfach numerisch integrieren. Auf diese Weise wurde der Anteil der Doppelsprünge bei der Untersuchung der Bewegung isolierter O-Atome auf Ru(0001) ermittelt.

Bewegung zweier nicht wechselwirkender Teilchen

Nachdem im letzten Abschnitt die Konsistenz der Master-Gleichungen mit der in 3.3 benutzten kombinatorischen Methode zur Analyse der Bewegung isolierter Teilchen gezeigt wurde, soll nun die Bewegung zweier Teilchen betrachtet werden. Der Zustandsraum für ein solches System aus zwei Teilchen hat nunmehr vier Dimensionen, d.h. auch die zu untersuchende Zweiteilchen-Wahrscheinlichkeitsverteilung $p^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ ist vierdimensional. Jeder der (zweidimensionalen) Vektoren \vec{x}_1 und \vec{x}_2 steht dabei für einen Gitterplatz und ersetzt damit ein Paar von Indizes (i, j) in der Notation von (3.9); der obere Index $^{(2)}$ soll andeuten, daß es um eine Zweiteilchenverteilung handelt. Der Übersichtlichkeit halber wird hier und im Folgenden das Zeitargument t fortgelassen; es sind immer gleiche Zeiten gemeint. $p^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich Teilchen 1 auf dem Gitterplatz \vec{x}_1 und Teilchen 2 auf dem Gitterplatz \vec{x}_2 befindet. Ganz allgemein muß damit für die Einteilchen-Wahrscheinlichkeitsverteilung $p^{(1)}(\vec{x}_1)$, also die Wahrscheinlichkeit, Teilchen 1 auf dem Gitterplatz \vec{x}_1 unabhängig von der Position des anderen Teilchens zu finden, die Relation

$$p^{(1)}(\vec{x}_1) = \sum_{\vec{x}_2} p^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \quad (3.13)$$

(und entsprechend auch für Teilchen 2) gelten. Um ein Beispiel für Master-Gleichungen eines Systems aus zwei Teilchen zu geben, soll zunächst die Wahrscheinlichkeitsverteilung eines Systems aus zwei unabhängigen, d.h. *nicht* (auch nicht durch Platzblockierung!) *wechselwirkenden* Teilchen untersucht werden. Aufgrund der Unabhängigkeit der Teilchen muß die Zweiteilchenverteilung dann die Form

$$p^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = p_1^{(1)}(\vec{x}_1)p_2^{(1)}(\vec{x}_2) \quad (3.14)$$

haben. Jede der Einteilchen-Wahrscheinlichkeitsverteilungen soll nun eine Master-Gleichung (3.9) erfüllen. Daraus folgt (s. Anhang A.3) auch für die Zweiteilchen-Verteilung eine Master-Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} p^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = & \sum_{\substack{\vec{x}'_1 = \text{NN}'(\vec{x}_1) \\ \vec{x}'_2 = \text{NN}'(\vec{x}_2)}} \gamma^{(2)}(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2 | \vec{x}_1, \vec{x}_2) p^{(2)}(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2) - \\ & - p^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \sum_{\substack{\vec{x}'_1 = \text{NN}'(\vec{x}_1) \\ \vec{x}'_2 = \text{NN}'(\vec{x}_2)}} \gamma^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2 | \vec{x}'_1, \vec{x}'_2), \end{aligned} \quad (3.15)$$

worin $NN'(\vec{x})$ nunmehr die nächsten Nachbarplätze von \vec{x} und den Platz \vec{x} selbst meint. Die Übergangsrate für den Zweiteilchenprozeß hängt mit denen der Einteilchenprozesse über

$$\gamma^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2 | \vec{x}'_1, \vec{x}'_2) = \gamma(\vec{x}_2 | \vec{x}'_2) \delta(\vec{x}_1, \vec{x}'_1) + \gamma(\vec{x}_1 | \vec{x}'_1) \delta(\vec{x}_2, \vec{x}'_2) \quad (3.16)$$

zusammen. Der Verbundprozeß stellt damit – wie erwartet – auch wieder einen MARKOVschen Prozeß dar, dessen Übergangsraten durch (3.16) gegeben sind.

(3.15) liefert gegenüber den Einteilchen–Mastergleichungen noch nichts Neues; Summation über \vec{x}_2 liefert die Gleichung (3.9) für Teilchen 1 und umgekehrt. Dies bedeutet insbesondere, daß es eine endliche Wahrscheinlichkeit dafür gibt, daß beide Teilchen am gleichen Platz sind, was in realen Systeme nicht möglich ist. Wichtig ist jedoch die Form der Übergangsrate mit den δ -Funktionen in jeweils einem Paar der Argumente. Damit kann die Rate anschaulich so interpretiert werden, daß sie die Summe darstellt von zwei möglichen Prozessen, in denen jeweils nur ein Teilchen springt; mit anderen Worten, die Rate dafür, daß beide Teilchen zu *exakt* dem gleichen Zeitpunkt springen, ist Null; es gibt keine kollektive Bewegung (was ja auch vorausgesetzt war). Das bedeutet aber umgekehrt auch, daß, wenn keine kollektive Bewegung beider Teilchen zugelassen werden soll, die Übergangsraten derart angesetzt werden müssen, daß sie die Summen von Raten darstellen, in denen immer ein Paar von Argumenten nur in einer δ -Funktion vorkommt¹⁷.

Die Bewegung zweier wechselwirkender Teilchen

Die Übergangsrate (3.16) soll nun so modifiziert werden, daß eine Wechselwirkung zwischen den Teilchen erlaubt sein soll. Zu diesem Zweck sei in einem Gedankenexperiment zunächst Teilchen 2 in seiner Position fixiert. Wenn Teilchen 1 weit genug entfernt ist, wird es keinen Einfluß von Teilchen 2 spüren, die Sprungraten werden also durch Teilchen 2 nicht merklich verändert werden. Kommt es jedoch nahe genug heran, werden die Sprungraten modifiziert. Die Sprungrate für einen (potentiellen) Sprung wird dann abhängen vom Abstand zum Teilchen 2 und von der Sprungrichtung, oder anders ausgedrückt, von den Abständen zwischen den Teilchen vor und nach dem Sprung, es muß also eine Sprungrate $w(\vec{x}'_1 - \vec{x}_2, \vec{x}_1 - \vec{x}_2)$ angesetzt werden. Physikalisch steht dahinter die Vorstellung, daß durch das Teilchen 2 die Energiehyperfläche für das Teilchen 1 verzerrt wird, so daß die Sattelpunkte auf den möglichen Sprungpfaden energetisch verschieden hoch liegen und dadurch die Sprungraten verändert werden.

¹⁷Etwas allgemeiner würde man die Nichtexistenz einer kollektiven Bewegung so fordern, daß die Wahrscheinlichkeit $\tilde{p}^{(2)}(\vec{x}_1, t_1 | \vec{x}_2, t_2)$ dafür, Teilchen 1 zur Zeit t_1 auf dem Platz x_1 zu finden *unter der Bedingung*, daß Teilchen 2 zur Zeit t_2 auf dem Platz \vec{x}_2 war, sich ergibt zu $\tilde{p}^{(2)}(\vec{x}_1, t_1 | \vec{x}_2, t_2) = p_1^{(1)}(\vec{x}_1, t_1) p_2^{(1)}(\vec{x}_2, t_2)$ (man läßt die Forderung nach gleichen Zeiten fallen). Dies ändert jedoch die Argumentation (insbesondere die Ableitung in Anhang A.3) nicht, solange die Übergangsraten nicht explizit zeitabhängig sind.

Wird nun die Fixierung des einen Teilchens aufgehoben, so muß für die Sprungrate des Zweiteilchenprozesses ganz allgemein Symmetrie bei Teilchenvertauschung gelten. Es soll immer noch keine kollektive Bewegung der Teilchen stattfinden, d.h. es liegt nach dem im letzten Abschnitt Gesagten nahe, für die Sprungrate den Ansatz

$$\gamma^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2 | \vec{x}'_1, \vec{x}'_2) = w(\vec{x}_2 - \vec{x}'_1, \vec{x}'_2 - \vec{x}'_1) \delta(\vec{x}_1, \vec{x}'_1) + w(\vec{x}_1 - \vec{x}'_2, \vec{x}'_1 - \vec{x}'_2) \delta(\vec{x}_2, \vec{x}'_2) \quad (3.17)$$

zu benutzen. Die Symmetrie gegen Teilchenvertauschung ist gewahrt, und nach der obigen Argumentation findet durch die δ -Funktionen keine kollektive Bewegung statt. Darüberhinaus ist die Sprungrate für jedes der beiden Teilchen so verändert, als wäre im Augenblick des Sprunges das andere Teilchen in seiner augenblicklichen Position fixiert; für die tatsächliche Sprungrate von Teilchen 1 *zum Zeitpunkt* t_0 kommt es nur auf die Lage von Teilchen 2 *zum gleichen Zeitpunkt* t_0 an; anders ausgedrückt, während des Sprunges des einen Teilchens bewegt sich das andere Teilchen nicht (da kollektive Bewegung in diesem Modell ausgeschlossen ist), und dann ist es gerechtfertigt, die Sprungrate so anzusetzen, als wäre das andere Teilchen fixiert.

Dies bedeutet in der physikalischen Vorstellung auch, daß die Verzerrung der Potentialhyperfläche instantan ist, daß sich also die Verzerrung aus Sicht des Teilchens 1 mit Teilchen 2 verzögerungsfrei mitbewegt; bei einem Sprung von Teilchen 2 verändern sich die Sprungraten für Teilchen 1 sofort, ohne daß es eine „Erinnerung“ an die vorherige Position von Teilchen 2 hat gemäß der Voraussetzung, daß sich der gesamte Prozeß als MARKOVscher Prozeß beschreiben läßt.

Mit einer solchen gegebenen Übergangsrate für den Verbundprozeß könnte nun wieder die Wahrscheinlichkeitsverteilung für jede Zeit t numerisch bestimmt werden; allerdings ist der Konfigurationsraum nunmehr *vierdimensional*, für einen Vergleich mit experimentellen Daten, aus dem dann die Paarwechselwirkung abgeleitet werden könnte, wären entsprechend viele Daten notwendig. Um die Dimensionalität zu reduzieren, soll nun die *Relativbewegung* der beiden Teilchen untersucht werden. Die entsprechende Wahrscheinlichkeitsverteilung ist

$$\tilde{p}(\vec{\Delta}) = \sum_{\vec{x}_1} p^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_1 - \vec{\Delta}) = \sum_{\vec{x}_2} p^{(2)}(\vec{x}_2 + \vec{\Delta}, \vec{x}_1), \quad (3.18)$$

es wird die Zweiteilchenverteilung über alle Konfigurationen summiert, in denen das Paar von Teilchen die Relativkoordinate $\vec{\Delta} = \vec{x}_1 - \vec{x}_2$ hat.

Es kann gezeigt werden (s. Anhang A.4), daß auch die Paar-Wahrscheinlichkeitsverteilung $\tilde{p}(\vec{\Delta})$ wieder einer Master-Gleichung genügt, nämlich

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{p}(\vec{\Delta}) = \sum_{\vec{\Delta}' = \text{NN}(\vec{\Delta})} 2w(\vec{\Delta}, \vec{\Delta}') \tilde{p}(\vec{\Delta}') + \tilde{p}(\vec{\Delta}) \sum_{\vec{\Delta}' = \text{NN}(\vec{\Delta})} 2w(\vec{\Delta}, \vec{\Delta}'). \quad (3.19)$$

Die Sprungraten für die Paarbewegung sind also exakt doppelt so groß wie die Sprungraten für die Bewegung der einzelnen Teilchen; dies ist auch plausibel, denn darin drückt sich lediglich aus, daß zur Änderung der Relativkoordinate von $\vec{\Delta}$ auf einen der nächsten Nachbarplätze $\vec{\Delta}'$ sowohl das eine Teilchen um $\vec{\Delta} - \vec{\Delta}'$ hüpfen kann als auch das andere in die entgegengesetzte Richtung $\vec{\Delta}' - \vec{\Delta}$, wobei beide Prozesse aus Symmetriegründen gleich wahrscheinlich sind.

3.4.2 Messungen zur Paarbewegung

Das System der Master-Gleichungen (3.19) kann nun bei gegebener Anfangskonfiguration und gegebenen Übergangsraten $w(\vec{\Delta}, \vec{\Delta}')$ numerisch gelöst werden. Damit ist eine direkte Messung der Beeinflussung der Sprungraten eines Teilchens durch ein anderes Teilchen möglich: Man selektiert in einer Folge von Bildern alle Teilchenpaare, die eine gewisse vorgegebene Relativkoordinate $\vec{\Delta}_0$ haben und die ansonsten isoliert sind. Man mißt dann die Relativkoordinate $\vec{\Delta}_1$ dieser Paare im jeweils nächsten Bild. An diese gemessene Entfernungsverteilung fittet man eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $\tilde{p}(\vec{\Delta}_1)$ mit der Anfangsbedingung, daß zur Zeit $t = 0$ $\tilde{p}(\vec{\Delta}) = \delta(\vec{\Delta}, \vec{\Delta}_0)$ ist, indem man die Sprungraten entsprechend anpaßt und (3.19) über die Zeitdauer eines Bildes integriert.

Als weitere Vereinfachung wird angenommen, daß die Sprungraten nur von der Entfernung vor und nach dem potentiellen Sprung abhängen und nicht von der Richtung (s. dazu die Diskussion auf Seite 57 f.); dies geschieht deshalb, damit über Konfigurationen mit gleichem Anfangs- und Endabstand summiert werden kann und somit die Signifikanz der Daten erhöht wird. Weiter unten wird diskutiert werden, inwiefern diese Annahme gerechtfertigt ist. Das Modell ist in Abbildung 3.15 veranschaulicht. Ein Abstand von $1a_0$ wird bei Raumtemperatur und geringen Bedeckungen nicht beobachtet, so daß Sprünge in den einfachen Abstand ausgeschlossen werden; die Sprungrate dorthin wird somit 0 gesetzt. In die andere Richtung, zu großen Entfernungen hin, kann mit der hier beschriebenen Methode die Veränderung der Sprungrate für Entfernungen $> 3a_0$ nicht mehr mit hinreichender Signifikanz gemessen werden, weil man dafür genügend viele Konfigurationen mit entsprechenden Anfangsentfernungen beobachten muß, bei denen keine Interferenz mit einem dritten Adsorbatteilchen auftritt. Dazu müßte man die Bedeckung noch weiter verringern, was einerseits zu Problemen mit Kontaminationen führen (das Verhältnis Adsorbatteilchen zu Kontaminationen wird schlechter, wenn die Anzahl der Adsorbatteilchen geringer wird) und andererseits auch das Modell stark verkompliziert; die Zahl der zu fittenden Sprungraten würde sich stark erhöhen. Deshalb wird für Sprünge von und nach Entfernungen $> 3a_0$ die Sprungrate $\gamma_0 = 1/6\Gamma_0$ im Einklang mit dem Befund für die Diffusion isolierter Teilchen angesetzt; dort wurde

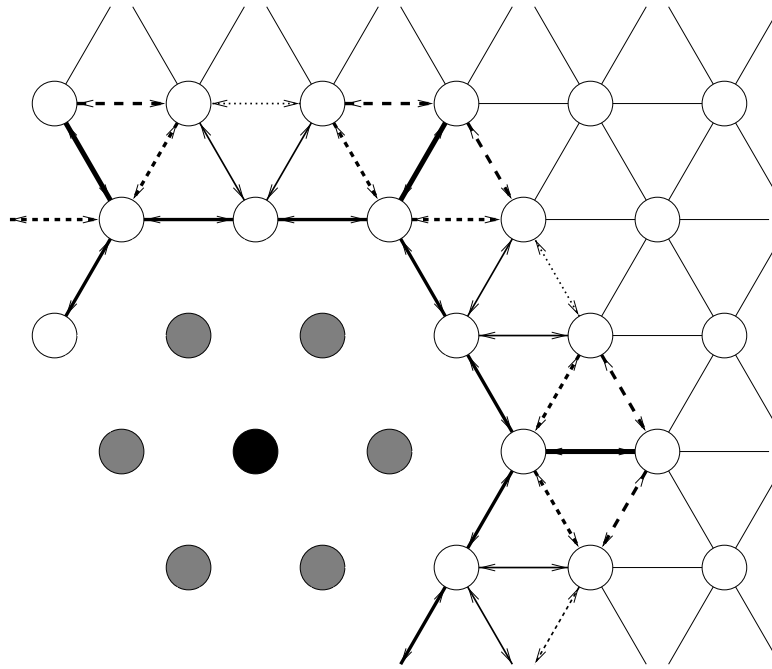


Abbildung 3.15: Modell für die Auswertung der Paar-Relativbewegung. Das Paar wird so verschoben, daß das eine Teilchen immer an der Stelle des schwarz ausgefüllten Kreises liegt (das sog. „Ankeratom“). Dessen nächste Nachbarplätze (grau schattiert) sind für andere Teilchen blockiert; die Sprungraten von außen auf diese Plätze sind 0 (angedeutet durch die fehlenden Linien dort-hin). Bei Entfernungen $> 3a_0$ wird der Einfluß des Ankeratoms vernachlässigt, dort bewegt sich das Teilchen mit der Hüpftrate der isolierten Atome (angedeutet durch dünne Linien ohne Pfeile). Entlang der durch die dicken Linien mit den Pfeilen markierten Pfade sind die Sprungraten modifiziert; gleichartige Pfeile bedeuten dabei gleiche Sprungraten.

innerhalb des Fehlers von weniger als 1 Hz kein Einfluß auf die Hüpftrate durch Teilchen in einer Entfernung $> 3a_0$ gefunden.

Es wurden Konfigurationen mit Anfangsentfernungen von $\sqrt{3}a_0$, $2a_0$, $\sqrt{7}a_0$ und $3a_0$ untersucht. Die Histogramme für die Häufigkeiten der Entfernungen im folgenden Bild sind in Abbildung 3.16 dargestellt. Aus diesen Histogrammen wurden die Sprungraten nach folgender iterativer Fitprozedur ermittelt: In jedes Histogramm gehen dominant die Sprungraten auf die nächsten Nachbarplätze der Ausgangsentfernung ein (Sprünge auf die anderen Plätze sind gleichsam „Prozesse höherer Ordnung“), also etwa im $3a_0$ -Histogramm die Übergänge auf die nächsten $2a_0$ - und $\sqrt{7}a_0$ -Plätze, mithin die Sprungraten $\gamma_{3 \rightarrow 2}$ und $\gamma_{3 \rightarrow \sqrt{7}}$; $\gamma_{d_1 \rightarrow d_2}$ bezeichnet die Sprungrate von der Entfernung d_1 in die Entfernung d_2 . Ausgehend von einem Satz von Startsprungraten werden so für jedes der vier Histogramme nacheinander die entsprechenden Sprungraten angepaßt; nach einem Durchlauf wurde jede Sprungrate einmal gefittet. Diese gefitteten Raten werden als Startsprungraten für den nächsten Zyklus verwendet; dieses Verfahren wird so lange wiederholt, bis

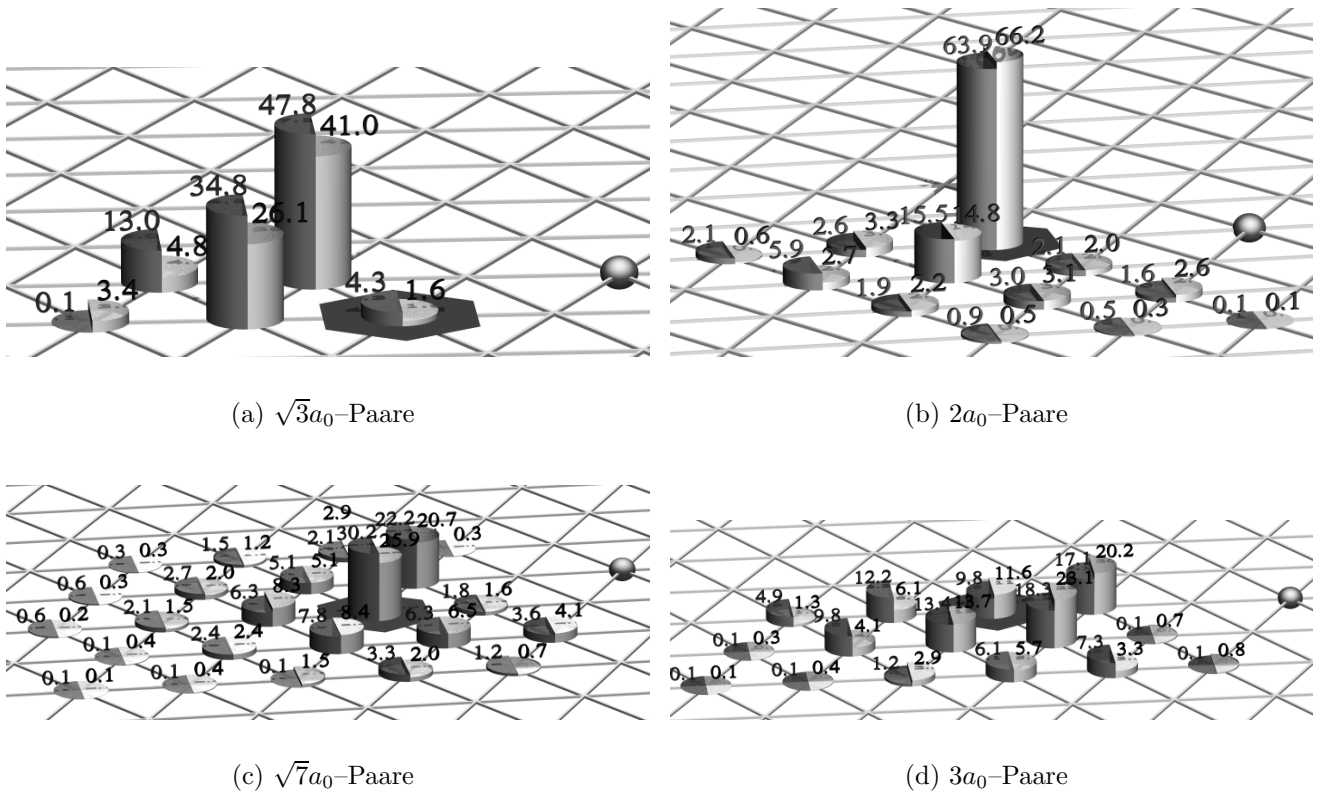


Abbildung 3.16: Histogramme der Paar-Entfernungsverteilungen für die untersuchten Anfangskonfigurationen. Der Vektor zwischen der Kugel und dem mit dem Sechseck unterlegten Platz entspricht der Ausgangsentfernung, die Vektoren zwischen der Kugel und den Histogrammbalken entsprechen den Entfernungen in der Endkonfiguration im folgenden Bild, deren Wahrscheinlichkeit durch die Balken angegeben wird. Die dunklen Balken (links) stehen für die experimentellen Ergebnisse, die hellen Balken (rechts) für die gefitteten Werte. Die Zahlen sind die relativen Häufigkeiten in Prozent. Insgesamt wurden gezählt $2a_0$: 427 Ereignisse, $\sqrt{7}a_0$: 334 Ereignisse, $3a_0$: 82 Ereignisse und $\sqrt{3}a_0$: 27 Ereignisse.

Konvergenz erreicht ist. Die gefitteten Raten sind in Tabelle 3.1 aufgeführt; die mit diesen Raten nach dem Modell ermittelten Histogramme sind in Abb. 3.16 mit eingezeichnet.

3.4.3 Diskussion der Daten

Mit den so gewonnenen Sprungraten kann man nun vermöge der Beziehung $\langle t \rangle = 1/\sum \gamma_i$ (die Summe läuft über alle Sprungraten aus dem entsprechenden Platz heraus, vgl. Anhang A.5) die mittlere Aufenthaltsdauer eines Teilchen auf einem Platz bestimmen. In Tabelle 3.2 sind die so gewonnenen Aufenthaltszeiten auf den verschiedenen Plätzen aufgeführt. Die Toleranzen stammen aus den Sprungraten; hier äußert sich die zeitliche Auflösung dieses Meßaufbaus von ca. 20 ms. Verglichen mit $\tau_\infty = 60$ ms für ein isoliertes Teilchen, ist die Aufenthaltszeit τ_2 in einer Entfernung von $2a_0$ deutlich länger, verkürzt sich aber sowohl bei einer Entfernung von $\sqrt{3}a_0$ als auch bei

	γ/s^{-1}	\pm	$\Delta E/\text{meV}$	\pm
$2 \rightarrow 3$	1.42	0.85		
$3 \rightarrow 2$	8.04	2.75	-43	24
$2 \rightarrow \sqrt{7}$	2.55	0.49		
$\sqrt{7} \rightarrow 2$	7.48	1.29	-28	9
$3 \rightarrow \sqrt{7}$	11.31	2.32		
$\sqrt{7} \rightarrow 3$	4.31	1.29	25	13
$\sqrt{7} \rightarrow \sqrt{3}$	5.25	3.28		
$\sqrt{3} \rightarrow \sqrt{7}$	42.5	98	-57	94
$2 \rightarrow \sqrt{3}$	1.32	0.58		
$\sqrt{3} \rightarrow 2$	25.7	51	-76	81
$\sqrt{7} \rightarrow \sqrt{7}$	2.12	1.68		
alle anderen Sprünge	2.79	0.14		

Tabelle 3.1: Aus den Paar-Histogrammen gefittete Sprungraten, zusammen mit den sich daraus ergebenden Energiedifferenzen der Gleichgewichtsplätze.

$3a_0$. Dies deutet bereits darauf hin, daß das Wechselwirkungspotential in der Nähe von $2a_0$ ein Minimum hat; die Entfernungen $3a_0$ und $\sqrt{3}a_0$ liegen dagegen energetisch offenbar recht hoch.

τ_∞	τ_2	τ_3
60 ms	220 ms	43 ms
± 3 ms	± 36 ms	± 6 ms
$\tau_{\sqrt{7}}$	$\tau_{\sqrt{3}}$	
66 ms	14 ms	
± 12 ms	$+18$ ms/ -10 ms	

Tabelle 3.2: Mittlere Aufenthaltszeiten bei verschiedenen Paarabständen.

Diese qualitative Argumentation läßt sich quantifizieren, indem man für die Sprungraten das übliche Arrhenius-Verhalten annimmt, also $\gamma_{i \rightarrow j} = \gamma^* \exp(-E_{ij}/k_B T)$, worin E_{ij} die Aktivierungsenergie für einen Sprung vom Platz i zum Platz j ist, also die Energiedifferenz zwischen dem Sattelpunkt der Potentialhyperfläche auf dem Sprungpfad von i nach j und dem Gleichgewichtsplatz i , und γ^* ein Frequenzfaktor sein soll, der im Wesentlichen von der Konfigurationen des Teilchens im Gleichgewichtsplatz i und im Sattelpunkt abhängt (s. dazu 4.4.1); wenn die Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen Gleichgewichtsplätzen klein sind gegen die Aktivierungsenergien, also wenn die Verzerrung des Potentials durch die Wechselwirkung klein ist gegen die Korrugation des Potentials, kann man in guter Näherung annehmen, daß diese Frequenzfaktoren für alle Gleichgewichtsplätze gleich sind [74]; auch dies wird detaillierter im Abschnitt 4.4.1 diskutiert werden. In dieser Näherung ist der Quotient zweier Raten nur von der Differenz der Aktivierungsenergien abhängig; wenn sich beide Aktivierungsenergien auf den selben Sattelpunkt beziehen, ist dies die Energiedifferenz zwischen den Gleichgewichtsplätzen:

$$\frac{\gamma_{i \rightarrow j}}{\gamma_{j \rightarrow i}} = e^{-\frac{1}{k_B T}(E_j - E_i)}, \quad (3.20)$$

worin E_i die Energie des Gleichgewichtsplatzes i ist. Diese Beziehung bleibt, wie im Anhang A.6 gezeigt, auch gültig, wenn der Sprung nicht direkt, sondern über einen Zwischenplatz erfolgt; im vorliegenden Fall wäre es plausibel, daß ein Sprung zwischen zwei hcp-Plätzen über einen dazwischenliegenden fcc-Platz erfolgt, da dieser energetisch nur ca. 300 meV... 500 meV über dem hcp-Platz liegt [42, 43] (bei einer Aktivierungsenergie von ca 700 meV); bei höheren Temperaturen und Bedeckungen wurde auch Evidenz für eine Populierung dieses Platzes gefunden [35].

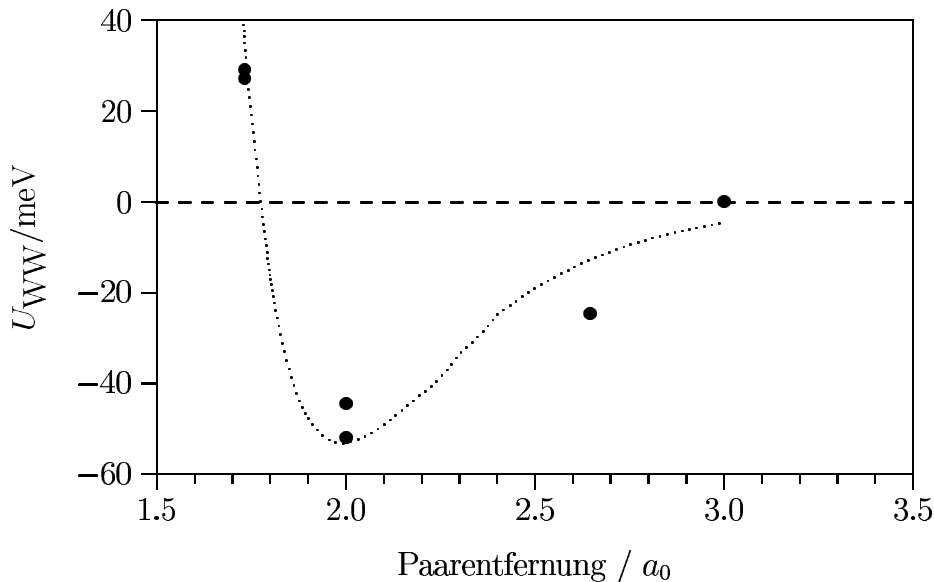


Abbildung 3.17: Paarwechselwirkungspotential, berechnet aus den Sprungraten.

Setzt man die experimentell gewonnen Sprungraten in (3.20) ein, so erhält man die Differenzen zwischen den Bindungsenergien (Energien pro Bindung) für Teilchenpaare mit Abständen zwischen $\sqrt{3}$ und 3 Gitterkonstanten; diese Differenzen sind in Tabelle 3.1 mit aufgelistet. Durch sukzessive Addition dieser Differenzen ergeben sich die absoluten Bindungsenergien, also das Paarwechselwirkungspotential, wobei die Wechselwirkung bei $3a_0$ aus den oben diskutierten Gründen Null gesetzt ist. Das so gewonnene Potential ist in Abb. 3.17 dargestellt. Es addiert sich, wie in der Einführung zu diesem Kapitel schon erwähnt, für ein Adsorbatteilchen in der Nähe eines anderen Teilchens auf das Substratpotential, das seinerseits eine Korrgation von ca. 700 meV aufweist. Da dieses Wechselwirkungspotential durch Summation der Energiedifferenzen erhalten wurde, müssen die Toleranzen ebenfalls summiert werden und sind bei den inneren Werten entsprechend groß. Allerdings gibt es für die Energien bei $2a_0$ und $\sqrt{3}a_0$ jeweils zwei unabhängige Datenpunkte, weil das Teilchen z.B. von $3a_0$ oder von $\sqrt{7}a_0$ in die Entfernung $2a_0$ hüpfen kann, und für jeden dieser Prozesse gibt es unabhängige Sprungraten. Diese Datenpunkte liegen jeweils höchstens 10 meV auseinander. Damit dürfte der summierte Fehler aus den Energiedifferenzen eine sehr pessimi-

stische Schätzung darstellen; wahrscheinlich liegt der Fehler eher in der Größenordnung dieser Differenzen, also bei 10 bis 20 meV.

Das Potential zeigt die erwartete Form mit einem Minimum bei einer Entfernung von $2a_0$ und einem steilen Anstieg zu kürzeren Distanzen; zu längeren Entfernungen flacht es langsam zu Null ab. Eine Auftragung nach Art der Abbildung 3.17 stellt allerdings eine Art radialer Näherung dar; in dieser Darstellung wird es implizit radial symmetrisch angenommen, was es nicht unbedingt ist, da z.B. eine indirekte elektronische Wechselwirkung von der Symmetrie des Substrates, mithin auch von der Richtung abhängt.

Nun stellt sich die Frage nach der physikalischen Ursache dieses Wechselwirkungspotentials. Diese Frage kann anhand der in der Einleitung zu diesem Kapitel gegebenen Klassifikation der lateralen Adsorbat–Adsorbat–Wechselwirkungen untersucht werden. Pauli–Repulsion ist bei Entfernungen größer 4.5 \AA nicht von Bedeutung, da der van der Waals–Radius von Sauerstoff nur 1.52 \AA beträgt. Auch die Dipol–Dipol–Wechselwirkung spielt bei den hier untersuchten lateralen Abständen keine Rolle, denn für das Dipolmoment eines O–Atomes auf Ru(0001) wurde aus Austrittsarbeitsmessungen bei Bedeckungen $\Theta < 0.25$ ein Wert von 0.147 debye gefunden [41]; dieser trotz der hohen Elektronegativität des Sauerstoffs sehr kleine Wert wurde damit erklärt, daß das (im Vergleich zum Ruthenium relativ kleine) Sauerstoffatom recht tief im Ruthenium liegt und daher von den Metallelektronen sehr effektiv abgeschirmt wird. Mit diesem Dipolmoment ergibt sich bei den hier untersuchten Abständen eine repulsive Dipol–Dipol–Wechselwirkung (nach [8]) von weniger als 0.2 meV . Damit kommt gemäß der Einteilung der Adsorbat–Adsorbat–Wechselwirkungen für die Erklärung der Wechselwirkung nur noch die substratvermittelte elektronische Wechselwirkung in Frage, wie sie von KOHN [32] und EINSTEIN und SCHRIEFFER [30] theoretisch vorhergesagt wurde. Diese Wechselwirkung resultiert daraus, daß die Wellenfunktionen des Adsorbates mit den Substratwellenfunktionen koppeln; der Überlapp solcher gemischter Zustände von zwei verschiedenen Adsorbatteilchen ist dann verantwortlich für diese Wechselwirkung. Je nach der Phasenlage der beiden gemischten Zustände kann diese Wechselwirkung attraktiv oder repulsiv sein, ihr Vorzeichen oszilliert also als Funktion der Entfernung. Für Entfernungen $r \gg 1/k_F$ nimmt diese Wechselwirkung die asymptotische Form

$$U(r) \sim \frac{\cos(2k_F r)}{(2k_F r)^\alpha} \quad (3.21)$$

an, worin k_F der Fermi–Wellenvektor (typischerweise $\approx 1 \dots 2 \text{ \AA}^{-1}$ [75]) ist und die Konstante α im Bereich von $1 \dots 5$ liegt, abhängig von der elektronischen Struktur des Substrates, der speziellen Kristallschnittfläche und –richtung zwischen den wechselwirkenden Teilchen [32, 8, 30].

Das hier gefundene Wechselwirkungspotential für O auf Ru(0001) ist in Stärke und Abstandsverhalten ähnlich den Paarwechselwirkungen verschiedener Metalle (Ir, Re, W) auf W(110) [8], die relativ konsistent mit einer indirekten elektronischen Wechselwirkung bei einem Exponenten für den Amplitudenabfall von $\alpha \approx 1$ erklärt werden konnten [32]. Im vorliegenden Fall kann jedoch nur die innerste Oszillation nachgewiesen werden. Ein langsam variierendes Potential, wie nach (3.21) zu erwarten, kann nicht ausgeschlossen werden; allerdings war der experimentelle Befund auch bei den schon erwähnten Arbeiten von Tsong der, daß das erste Potentialminimum bei einer Entfernung von einer oder zwei Gitterkonstanten mit Tiefen zwischen 50 meV und 100 meV das weitaus tiefste war; die weiteren Oszillationen (mit einer Wellenlänge von ca. 5 Å) hatten eine Amplitude von weniger als 10 meV. Etwaige Oszillationen im Potential für O/Ru(0001) könnten demnach, auch in Übereinstimmung mit (3.21), in ähnlicher Größenordnung liegen; der Exponent für den Amplitudenabfall könnte hier größer sein, da er von der Kristallfläche abhängt und die Experimente von Tsong *et al.* auf einer bcc(110)-Fläche und die vorliegenden Experimente auf einer hcp(0001)-Fläche gemacht wurden; dies würde einen noch schnelleren Abfall der Oszillationen bedeuten. Insgesamt scheint die indirekte elektronische Wechselwirkung als Erklärung des gefundenen Potentials plausibel; quantitative Vorhersagen von Seiten der Theorie, die auf diesen konkreten Fall anwendbar wären, gibt es jedoch nicht.

Die absolute Größe des Wechselwirkungspotentials ist in dem hier betrachteten Entfernungsbereich kleiner als 60 meV; dies bewegt sich im Rahmen dessen, was man für die erwähnten Wechselwirkungen erwarten kann, und ist andererseits tatsächlich klein gegen die Aktivierungsenergie für die Diffusion von ca. 700 meV. Damit kann man die Vorfaktoren in der Herleitung von (3.20) tatsächlich in guter Näherung gleichsetzen und ΔE über diese Gleichung ermitteln, womit die Konsistenz des hier benutzten Modells sichergestellt ist.

Vergleichbare Messungen auf atomarer Skala zur Wechselwirkung von Adsorbaten wurden, wie schon mehrfach erwähnt, von Tsong *et al.* ([33, 76], für eine Zusammenfassung siehe den Review-Artikel [8]) mittels Feldionenmikroskopie (Field Ion Microscopy, FIM) durchgeführt, was die Klasse der Systeme auf einige Metall-auf-Metall-Systeme einschränkt. Im Unterschied zu der hier vorgestellten *dynamischen* Messung der Sprungraten wird dort die *statische* Gleichgewichtsverteilung von Teilchenpaaren gemessen; auf einer Terrasse werden durch wiederholte Adsorption und Desorption genau 2 Adsorbataatome deponiert, und nach jeweils einem Zyklus aus Aufheizen auf eine Solltemperatur (ca. 300...350 K) und Abkühlen auf Beobachtungstemperatur (< 80 K) wird der gegenseitige Abstand der Adsorbataatome registriert. Wiederholt man diese Messung ent-

sprechend oft, kann man eine Gleichgewichtsverteilung für den Paarabstand $p(d)$ ermitteln. Setzt man die Zeitableitungen in den Master-Gleichungen Null und löst das entstehende lineare Gleichungssystem nach den Wahrscheinlichkeiten auf unter der Annahme, daß die Sprungraten in der — auch hier benutzten — Arrhenius-Form von der Diffusionsbarriere abhängen, kann man die Wechselwirkungsenergie nach der Gleichung

$$\frac{p(d)}{p_0(d)} = e^{-\frac{E_i(d)}{k_B T}} \quad (3.22)$$

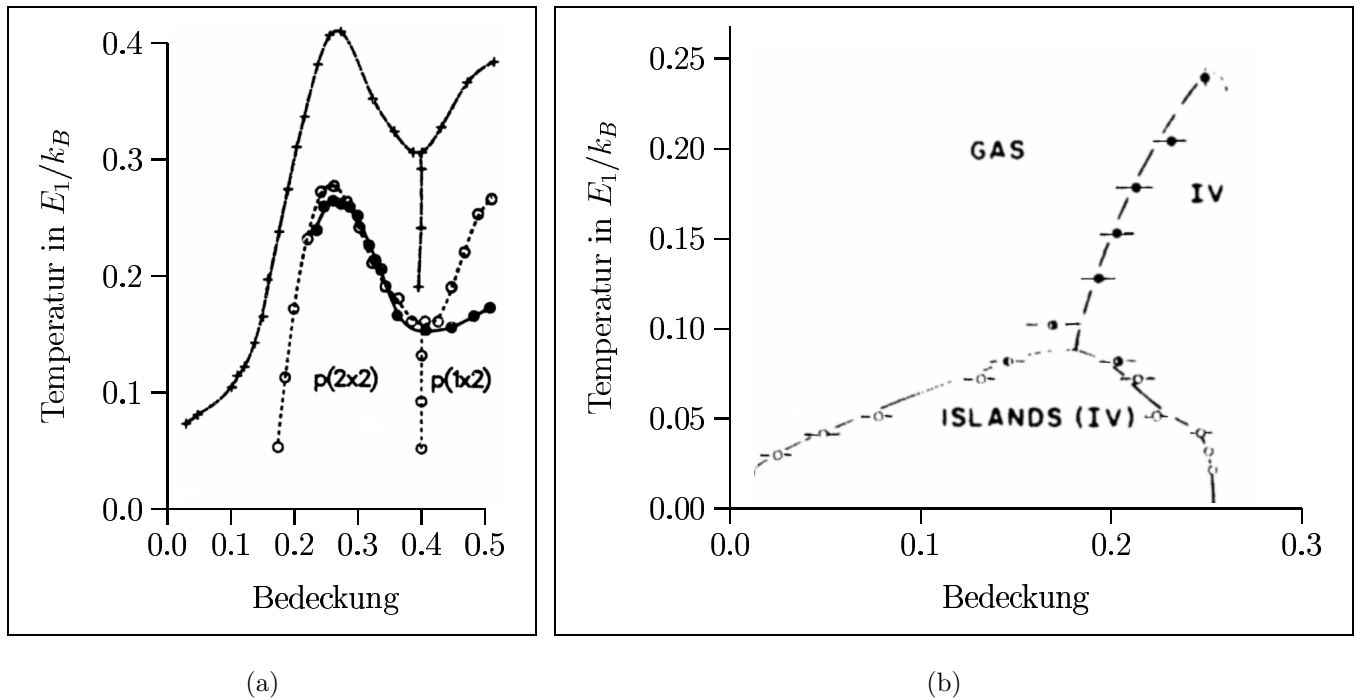
bestimmen, worin $p_0(d)$ die Wahrscheinlichkeit ist, ein Teilchenpaar mit einem Abstand d zu finden, wenn beide Teilchen nicht wechselwirken. Dieses p_0 ist nur abhängig von der Form der obersten Terrasse und davon, wie die Teilchen sich am Rand der Terrasse verhalten. Dies ist aber gleichzeitig das Problem mit dieser Methode, ihre Ergebnisse hängen sehr empfindlich von einer exakten Bestimmung dieser Geometriefunktion ab [33], so daß dieses Verfahren, obwohl im Prinzip geeignet auch für Entfernungen bis in die Größenordnung der Terrassengröße (bei FIM einige 10 Gitterkonstanten), doch nur für Entfernungen von vielleicht 5 bis 10 Gitterkonstanten verlässliche Ergebnisse liefert. Obwohl diese Methode, wie schon bemerkt, eine Gleichgewichtsmethode ist, die die statische Lösung der Master-Gleichungen benutzt, ist die Einstellung des Gleichgewichts kein ernstlicher Diskussionspunkt, solange zwischen den Beobachtungen genügend Sprünge der Adsorbatteilchen erlaubt werden. Damit sollte diese Methode eigentlich Ergebnisse liefern, die vergleichbar mit denen aus der hier vorgestellten kinetischen Methode sind; allerdings wurden sehr verschiedene System untersucht, so daß bis jetzt nur sehr qualitative Vergleiche wie die obigen möglich sind. Es sei jedoch noch angemerkt, daß, wenn man die hier beschriebene dynamische Messung der Sprungraten temperaturabhängig durchführt, eine Separation von Vorfaktor und Energiebarriere möglich ist, so daß das in dieser Arbeit beschriebene Verfahren im Prinzip auch die Energie des Sattelpunktes auf dem Sprungpfad liefern kann, was eine Gleichgewichtsmethode ihrer Natur nach nicht vermag.

Die in der vorliegenden Arbeit zur Kalibrierung des Grundgitters verwendeten Histogramme sind prinzipiell sehr ähnlich den in den Arbeiten von Tsong *et al.* erhaltenen Histogrammen für die Paarabstände, mit dem Unterschied, daß in den ersteren die Wahrscheinlichkeit eines Paarabstandes ohne Berücksichtigung anderer Atome gegeben ist. Dennoch sollte auch in diesen Histogrammen die Information über die Wechselwirkungen stecken, was schon daran zu sehen ist, daß in Abb. 3.9 die $2a_0$ -Abstände mit vergrößerter Wahrscheinlichkeit auftreten, die $3a_0$ -Abstände dagegen mit verringerter Wahrscheinlichkeit; ebenso sieht man in Abb. 3.8, daß auch die anderen Abstände der 2×2 -Struktur wahrscheinlicher sind als die dazwischenliegenden Abstände. Genaugenommen

liefern diese Histogramme die (gleichzeitige) räumliche Korrelationsfunktion der Adsorbateilchen. Für N auf Ru(0001) wurde der Versuch unternommen, aus einem solchen Histogramm durch Vergleich mit einer entsprechenden Monte-Carlo-Simulation auf das Paarwechselwirkungspotential zu schließen [49, 77]; die Monte-Carlo-Simulation ist notwendig, da man in der räumlichen Korrelationsfunktion neben der Paarwechselwirkung noch Vielteilchenbeiträge, sogenannte *entropische Kräfte* berücksichtigen muß (so bilden auch Teilchen ohne attraktive Wechselwirkungen bei höheren Bedeckungen geordnete Überstrukturen, was man als attraktive „entropische Kraft“ verstehen kann), die allein von der Platzblockade und der thermischen Bewegung herrühren und für die keine analytischen Ausdrücke bekannt sind¹⁸. Diese Berechnungen zeigten jedoch, daß der größte Teil der aus der räumlichen Korrelationsfunktion ermittelten effektiven Wechselwirkung entropischer Natur war, so daß man für das Paarwechselwirkungspotential nur relativ grobe Abschätzungen machen konnte.

Zur Wechselwirkung von Sauerstoffatomen auf Ru(0001) gibt es LEED-Untersuchungen [35, 44] des Ordnungs-Unordnungs-Überganges der (2×2) - und (2×1) -Strukturen, aus denen durch Vergleich mit Monte-Carlo-Simulationen, in die die Wechselwirkungsenergien für $1a_0$ -, $\sqrt{3}a_0$ - und $2a_0$ -Bindungen als Parameter eingingen, auf die Wechselwirkung geschlossen wurde (vgl. Abb. 3.18(a)). Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wurde für repulsive Bindungsenergie (Energie pro Bindung relativ zu 2 adsorbierten Teilchen in unendlicher Entfernung) der $1a_0$ -Bindung von 230 meV und der $\sqrt{3}a_0$ -Bindung von ca. 70 meV erreicht; zusätzlich wurde die Möglichkeit der Besetzung der fcc-Plätze und damit die Bildung von Honigwabenstrukturen zugelassen, wobei der fcc-Platz energetisch 520 meV über dem hcp-Platz angenommen wurde; die Besetzung der fcc-Plätze und damit die Bildung einer Honigwabenstruktur ist jedoch, wie in 3.18(a) ersichtlich, erst für Bedeckungen $\Theta > 0.4$ von Bedeutung. Für größere Entfernungen als $\sqrt{3}a_0$ wurden keine signifikanten Bindungsenergien gefunden. Nun geschieht der kontinuierliche Ordnungs-Unordnungs-Übergang einer solchen geordneten Struktur bei $\Theta = 0.25$ durch Bildung von Domänengrenzen (die Domänengröße fällt exponentiell mit steigender Temperatur, d.h. die Dichte der Domänengrenzen steigt [79, 80]), also durch Austausch einer Reihe von $2a_0$ -Bindungen gegen $1a_0$ - und $\sqrt{3}a_0$ -Bindungen sowie einiger längerer Bindungen; der Hauptbeitrag aus energetischer Sicht kommt jedoch aus der Differenz zwischen der $2a_0$ -Bindung einerseits und den $1a_0$ - und $\sqrt{3}a_0$ -Bindungen andererseits, da letztere stark repulsiv sind. Die 70 meV, die aus diesen Un-

¹⁸Diese Vielteilchenbeiträge fallen weg, wenn man, wie in den oben diskutierten FIM-Arbeiten geschehen, exakt 2 Teilchen auf der beobachteten Fläche deponiert hat, was jedoch bei STM-Beobachtungen schwer zu realisieren ist.



(a)

(b)

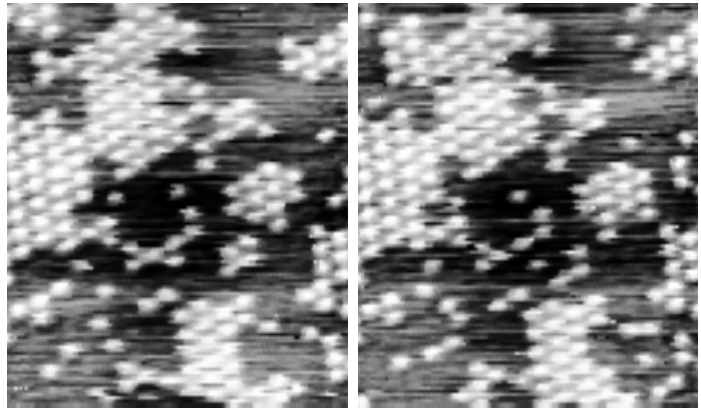
Abbildung 3.18: Phasendiagramme nach Monte-Carlo-Simulationen für O/Ru(0001). 3.18(a): Nach [35]. Offene Kreise: $1a_0$ - und $\sqrt{3}a_0$ -Wechselwirkungen mit $E_{\sqrt{3}} = 0.3E_1$; Kreuze: mit zusätzlicher $2a_0$ -Wechselwirkung $E_2 = -0.1E_1$; ausgefüllte Kreise: Honigwabenmodell (Parameter s. Text), mit dem die experimentellen Ergebnisse am besten beschrieben werden konnten. $p(2 \times 2)$ und $p(1 \times 2)$ bezeichnet die entsprechenden geordneten Phasen. 3.18(b): Nach [78]; wie die Kreuze aus 3.18(a), $E_{\sqrt{3}} = 0.1E_1$ und $E_2 = -0.05E_1$. Ausgefüllte Kreise markieren einen Phasenübergang 2. Ordnung, offene Kreise 1. Ordnung; bei halb ausgefüllten Kreisen ist die Ordnung des Phasenüberganges nicht sicher. „GAS“ bezeichnet die ungeordnete Phase, „IV“ die geordnete $p(2 \times 2)$ -Phase. „ISLANDS(IV)“ ist das Koexistenzgebiet von beiden Phasen.

tersuchungen für die $\sqrt{3}a_0$ -Wechselwirkung angegeben wurden, entsprechen somit eigentlich der Differenz aus der $\sqrt{3}a_0$ -Bindung und der $2a_0$ -Bindung; die Sprungratenmethode liefert in sehr guter Übereinstimmung dafür 76 meV. Die LEED-Analyse des Ordnungs-Unordnungs-Überganges bei $\Theta = 0.25$ ist also im Vergleich zur Sprungratenmethode unempfindlich gegenüber längerreichweitigen Wechselwirkungen; dafür kann mit Hilfe dieses Verfahrens ein Wert für die $1a_0$ -Bindung angegeben werden, was mangels Zeitauflösung und Temperaturvariabilität mit der Sprungraten-Methode nicht möglich ist.

Die Existenz einer attraktiven $2a_0$ -Wechselwirkung äußert sich im Phasendiagramm von O auf Ru(0001) darin, daß es neben den Gebieten mit einer reinen geordneten („IV“ in Abb. 3.18(b)) und einer reinen ungeordneten („GAS“) Phase, die durch einen kontinuierlichen Phasenübergang getrennt sind, bei tieferen Temperaturen noch ein Koexistenzgebiet („ISLANDS (IV)“) gibt, das von den anderen beiden Gebieten durch einen Phasenübergang erster Ordnung getrennt

ist. Während die LEED–Untersuchungen den kontinuierlichen Übergang zum Gegenstand hatten, für den die $2a_0$ –Wechselwirkungen tatsächlich nicht wesentlich sind, wurden die hier vorgestellten STM–Untersuchungen bei Temperaturen durchgeführt, bei denen beide Phasen koexistieren können, wie aus den STM–Bildern in Abb. 3.1 ersichtlich ist. Wahrscheinlich wird bei einer Variation der Bedeckung bei Raumtemperatur ein Phasenübergang 1. Ordnung durchlaufen; dieser ist jedoch aus den atomaren Konfigurationen schwer zu detektieren, wie schon im Zusammenhang mit Monte–Carlo–Simulationen festgestellt wurde [78], so daß aus den STM–Daten hierzu keine Aussage getroffen werden kann.

Eine weitere interessante Frage, die mit dynamischen STM–Untersuchungen wie den hier vorgestellten im Prinzip beantwortet werden könnte, ist die Frage nach Drei– oder Mehrkörperwechselwirkungen. Der größte Teil der Monte–Carlo–Simulationen zur Erklärung der Phasendiagramme chemisorbierter Schichten vernachlässigt Mehrkörpereffekte, ob-



wohl diese ein Grund für die (experimentell beobachtete) Asymmetrie der Θ – T –Phasendiagramme um $\Theta = 0.5$ sein können [81]. Für den Fall von O/W(110) wurde gefunden, daß Dreikörperwechselwirkungen 10% bis 30% der gesamten Wechselwirkungsenergie beitragen können, was durch die indirekte elektronische Wechselwirkung auch theoretisch erklärt werden konnte [82]. Experimentelle Nachweise sind jedoch bislang schwierig. Während Beugungsmethoden wie z.B. LEED nur periodische Strukturen, also *hochkoordinierte* Atome untersuchen, können allerdings mit dem STM Atomkonfigurationen mit jeder möglichen Koordination gezielt selektiert werden; bei den bis jetzt vorgestellten Messungen wurden *Einzelbindungen* untersucht. Nun stimmen zwar, wie oben diskutiert, die gefundenen Werte aus LEED– und STM–Untersuchungen gut überein, andererseits sind die Methoden zu verschieden und die Ungenauigkeiten zu groß, als daß man daraus tatsächlich auf vernachlässigbare Mehrkörperwechselwirkungen schließen könnte.

Allerdings wurden mit der Sprungratenemethode auch Messungen bei einer Bedeckung von $\Theta = 0.12$ durchgeführt. Bei dieser Bedeckung bilden sich, wie oben schon diskutiert, Inseln der 2×2 –Struktur, zwischen denen sich die Atome weitgehend isoliert bewegen; typische Konfigu-

Abbildung 3.19: Zwei aufeinanderfolgende Bilder bei einer O–Bedeckung von $\Theta = 0.12$

rationen sind in Abb. 3.19 zu sehen. Bei dieser Bedeckung wurde die Anlagerung von einzelnen Adsorbatteilchen an und die Abtrennung von Kinkplätzen untersucht, wie ebenfalls in Abb. 3.19 gezeigt. Bei diesen Untersuchungen ergab sich eine Bindungsenergie zwischen dem Kinkplatz-Sauerstoffatom und einem sich dort anlagernden Atom von ca. -40 meV (attraktiv) [16], verglichen mit -50 meV für isolierte Paare; obwohl sich die Toleranzbereiche beider Werte überlappen, könnte dies ein Indiz für Dreikörperwechselwirkungen sein. Als Ursache der Wechselwirkung waren elektronische Adsorbatzustände erkannt worden, die mit Substratzuständen koppeln. Diese Zustände müssen ja die Symmetrie des Systems haben, und diese Symmetrie ist für ein vollständig koordiniertes Adsorbatteilchen in einer 2×2 -Struktur eine andere als für ein isoliertes Paar. Ähnlich kann man argumentieren, wenn an der Wechselwirkung etwa eine Verschiebung von Ladungsdichte beteiligt ist; in einer hochkoordinierten Struktur muß diese Ladungsdichte auf mehrere Bindungen aufgeteilt werden, wogegen im Fall eines isolierten Paares die gesamte Ladungsdichte für eine einzelne Bindung zur Verfügung steht, d.h. die einzelne Bindung ist stärker als die Bindung in einem höher koordinierten Komplex. Auf eine derartige repulsive Mehrkörperwechselwirkungen deuten auch Monte-Carlo-Simulationen zu O/Ru(0001) [16] und zum Koadsorbatssystem O/N/Ru(0001) [83]; die in STM-Bildern gefundenen Konfigurationen konnten in beiden Fällen sehr gut modelliert werden, jedoch nur unter Annahme einer deutlich geringeren O-O-Wechselwirkung von ca. -25 meV pro Bindung in einer vollständig koordinierten Struktur (also bei 6 Bindungen pro Atom).

Hier muß jedoch betont werden, daß die Toleranzen der experimentellen Werte im Moment noch deutlich zu groß sind, um qualitative und erst recht quantitative Aussage über Mehrkörperwechselwirkungen zuzulassen. Darüberhinaus würde sich diese Diskrepanz auch dann auflösen, wenn es noch weiterreichende Oszillationen des Wechselwirkungspotentials gäbe. Wenn etwa das Potential bei Entfernungen von $3a_0$ bis $4a_0$ nicht 0 wäre, wie hier angenommen, sondern bei 10 meV (repulsiv) läge, würden sich alle hier gemessenen Wechselwirkungsenergien um diesen Betrag nach oben verschieben; zur Energie eines in eine 2×2 -Struktur eingebettetes Atom würden dann nicht nur die $2a_0$ -Nachbarn jeweils -40 meV attraktiver Wechselwirkung, sondern auch die $2\sqrt{3}a_0$ - und die $4a_0$ -Nachbarn je 10 meV repulsiv beitragen; insgesamt ergibt sich damit für ein eingebettetes Atom die gleiche Energie, die man auch bei einer $2a_0$ -Wechselwirkung von -20 meV ohne weiterreichende Wechselwirkung erhielte. Solch ein langsam variierendes Potential ist mit der Sprunganalyse schwer zu detektieren, da der Potentialunterschied zwischen den benachbarten Plätzen, der letztlich für die Sprungraten relevant ist, möglicherweise nur wenige meV beträgt und damit klein gegen $k_B T$ bei Raumtemperatur ist.

Wollte man also Untersuchungen zu Dreikörperwechselwirkungen durchführen, müßte man, um Effekte einer weiterreichenden Wechselwirkung auszuschließen, Komplexe von *genau* drei Teilchen beobachten. Der Konfigurationsraum solcher 3-Teilchen-Cluster ist allerdings noch einmal um zwei Dimensionen größer als der der Teilchenpaare; entsprechend benötigt man Datensätze, die noch einmal sehr viel größer sind als die hier untersuchten, was wahrscheinlich ein komplett neues STM-Design erfordern würde.

Bei der in diesem Abschnitt vorgestellten Auswertung der Sprungdaten wurde von einer sechszähligen Symmetrie des Substratgitters mit Spiegelebenen entlang der dichtgepackten Richtungen des Oberflächengitters, entsprechend der Symmetrie des Gitters der hcp-Plätze auf der obersten Substratlage, ausgegangen. Dies stimmt nicht mehr, wenn man die Idealisierung des Gitters der Adsorptionsplätze aufgibt und die Symmetrie des realen Kristalls mit nur annimmt. Im vorliegenden Fall von O-Atomen auf Ru(0001) ist es wahrscheinlich, daß der Sprung über einen fcc-Platz erfolgt; der fcc-Platz liegt energetisch ca. 0.4 eV über dem hcp-Platz[44, 43], und somit böte sich als Sprungmechanismus ein Sprung vom hcp-Platz in einen benachbarten fcc-Platz, gefolgt von einer Equilibrierung (nimmt man eine Aufenthaltszeit auf einem hcp-Platz von 60 ms an, so kann man die Aufenthaltszeit auf einem 400 meV höher liegenden Platz mit $60 \text{ ms} \times \exp(-400 \text{ meV}/kT) \approx 10 \text{ ns}$ abschätzen) und einem vom ersten Sprung unabhängigen Sprung auf einen der drei dem fcc-Platz benachbarten hcp-Plätzen an.

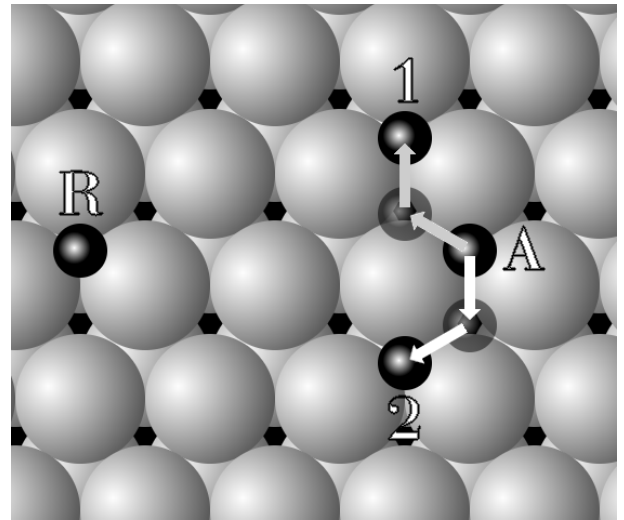


Abbildung 3.20: Nimmt man einen Sprungmechanismus über den fcc-Platz an, bricht man die Spiegelsymmetrie des Problems; es gibt dann z.B. zwei verschiedene Typen von Sprüngen $3a_0 \rightarrow \sqrt{7}a_0$, wie in der Abbildung dargestellt.

Die Auswirkungen eines solchen Sprungmechanismus auf die Auswertung der vorliegenden Daten sind in Anhang A.6 untersucht. Sowohl die Gleichung für die Aufenthaltsdauer eines Teilchens $\langle t \rangle = 1/\sum \gamma_i$ als auch die Beziehung (3.20) für die Energiedifferenzen zwischen benachbarten Plätzen bleiben gültig; allerdings existieren dann keine Spiegelebenen entlang der dichtgepackten Richtungen der Adsorptionsplätze mehr, d.h. daß etwa die Sprünge von einem $2a_0$ -Platz auf die beiden benachbarten $\sqrt{7}a_0$ -Plätze nicht mehr äquivalent sind (s. Abb. 3.20). Dadurch, daß man beide Sprünge trotzdem gleich behandelt, mißt man am Ende eine mittlere Sprungrate zwi-

schen den entsprechenden Plätzen. Dies hat keine Auswirkungen auf die Aufenthaltszeiten, die Energien können sich jedoch unterscheiden, da man beispielsweise statt $\gamma_{2 \rightarrow \sqrt{7}} / \gamma_{\sqrt{7} \rightarrow 2}$ nun eigentlich $(\gamma_{2 \rightarrow \sqrt{7}} + \gamma'_{2 \rightarrow \sqrt{7}}) / (\gamma_{\sqrt{7} \rightarrow 2} + \gamma'_{\sqrt{7} \rightarrow 2})$ berechnet, und beide Ausdrücke sind nicht äquivalent. Nun erlaubt die hier vorgestellte Methode der Auswertung an sich durchaus eine Unterscheidung der Sprungereignisse; allerdings wird die Signifikanz der Daten dann immer schlechter, so daß man effektiv beim vorliegenden Stand der Experimente keine besseren Aussagen gewinnen kann. Allerdings wäre eine Vergrößerung des Datensatzes zur Untersuchung zwischen den spiegelsymmetrischen Sprungraten durchaus lohnend; zum einen wäre es für sich interessant, ob sich ein Unterschied nachweisen läßt, zum anderen ließen sich, wie in Anhang A.6 dargelegt, aus einer solchen Auswertung auch quantitative Aussagen über die Energie des Zwischenplatzes ableiten. Der Datensatz müßte jedoch etwa um einen Faktor 10 vergrößert werden, da der Fehler in den Rohdaten ja mit der Wurzel aus der Anzahl der Ereignisse geht; und dies bereitet derzeit noch experimentelle Schwierigkeiten.

Prinzipiell ist es noch möglich, einen weiteren Aspekt des hier verwendeten Modells zu testen, nämlich die Frage nach der kollektiven Paarbewegung. In dem hier verwendeten Modell zur Bewegung der Teilchen wurde kollektive Bewegung ausgeschlossen; es ist also zu prüfen, ob das Modell auch in dieser Frage zu den experimentellen Daten paßt. Bisher wurde von der Paarbewegung stets nur die Relativkoordinate verwendet. Experimentell stehen aber alle Koordinaten des Teilchenpaars zur Verfügung; es ist also möglich, die nach den 4-dimensionalen Master-Gleichungen (3.15) mit den nunmehr bekannten Raten zu erwartende Schwerpunktsbewegung mit der beobachteten zu vergleichen; es ist zu erwarten, daß sich eine etwaige kollektive Bewegung am stärksten in der Schwerpunktsbewegung äußert. Dazu ist (3.15) numerisch zu integrieren, und mit der solcherart erhaltenen Zweiteilchen-Wahrscheinlichkeitsverteilung kann die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Schwerpunktsbewegung gebildet werden; eine einfachere analytische Gleichung für die Schwerpunktsbewegung läßt sich leider nicht ableiten. Nach einem Vergleich mit den experimentellen Daten läßt sich eine kollektive Paarbewegung, wie sie im Fall von CO auf Cu(110) [84] gefunden wurde, nicht vollständig ausschließen. Für eine quantitative Aussage müßte allerdings auch hier der Datensatz vergrößert werden. Sollte es tatsächlich kollektive Paarbewegung geben, so müßte diese als zusätzliche bedingte Sprungrate in die Modellierung des Zweiteilchen-Prozesses mit aufgenommen werden; damit würde sich das Modell weiter verkomplizieren, was die Signifikanz der Daten weiter senken würde; für eine quantitative Auswertung wäre also, wie schon bemerkt, ein deutlich vergrößerter Datensatz notwendig, der im Moment noch nicht zur Verfügung steht.

3.5 Analyse von Ensemble-Bewegungen: Teilchenzahl-Fluktuationen

Nachdem in den letzten Abschnitten ausführlich die Bewegung der *einzelnen Teilchen* untersucht wurde, soll im Folgenden auf die Bewegung eines *Ensembles* von Sauerstoffatomen eingegangen werden. Dieser Abschnitt widmet sich dabei der Analyse von Fluktuationen der Teilchenzahl in einem Ausschnitt der Oberfläche. Dazu werden zunächst einige theoretische Grundlagen, sowohl der Analyse selbst als auch zum Verhalten des Diffusionskoeffizienten, dargelegt. Anhand der Auswertung einer Sequenz mit sehr geringer Sauerstoffbedeckung wird dann diskutiert werden, welche Besonderheiten beachtet werden müssen, wenn man STM-Daten einer solchen Analyse unterzieht; es wird sich herausstellen, daß unter Umständen einerseits die Diskretheit der Adsorptionsplätze und andererseits die Drift des beobachteten Ausschnittes die Korrelationsfunktionen erheblich beeinflussen können. Am Beispiel einer Datensequenz mit höherer Sauerstoffbedeckung wird dann der Einfluß der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung kurz erörtert. Den Abschluß dieses Teils bildet eine Diskussion des sogenannten „thermodynamischen Faktors“.

3.5.1 Theoretische Grundlagen der Bestimmung von D über die Teilchenzahlkorrelationsfunktion

Die Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten D geschieht im Allgemeinen aus Profilentwicklungs- oder ähnlichen Messungen, d.h. aus Messungen an Nichtgleichgewichtssystemen: Auf der Oberfläche wird ein Konzentrationsprofil erzeugt, z.B. durch laserinduzierte Desorption (LID) oder Abschattung eines Teils der Oberfläche bei der Adsorption durch eine Blende, und die zeitliche Entwicklung dieses Profils wird verfolgt. Eine solche Messung auf mikroskopischer Skala ist allerdings schwierig, da mikroskopisch scharfe Konzentrationsprofile schwer zu erzeugen sind. Eine mikroskopische Messung eines Diffusionsprofils ist daher nur unter besonderen Bedingungen möglich; so zeigte sich bei der Beobachtung der Dissoziation von NO auf Ru(0001), daß die NO-Moleküle nur an den Stufenkanten dissoziieren. Unmittelbar nach dem Dosieren findet man daher ein sehr scharfes Konzentrationsprofil von N-Atomen auf der Ru(0001)-Fläche vor; die N-Atome befinden sich in unmittelbarer Nähe der Stufen. Die Entwicklung dieses Konzentrationsprofils kann dann bequem mit dem STM verfolgt werden [85, 86].

Dieser Ansatz ist jedoch leider nicht auf andere Systeme zu verallgemeinern. Wünschenswert wäre deshalb für mikroskopische Messungen eine Methode zur Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten aus Gleichgewichtsmessungen.

Die Teilchenzahlkorrelationsfunktion

Obwohl die stationäre Lösung der makroskopischen Diffusionsgleichung (2.3) eine konstante Funktion ist und damit die Bestimmung der chemischen Diffusionskonstanten aus einer im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Schicht zunächst ausgeschlossen erscheint, gibt es dafür dennoch eine Möglichkeit. Deren Grundlage bildet die von L. ONSAGER [87] aufgestellte Hypothese, die für den vorliegenden Fall besagt, daß eine spontane, mikroskopische Fluktuation aus der Gleichgewichtsdichte nach dem makroskopischen Transportgesetz abklingt, wenn die Fluktuation langwellig genug ist, daß sie in das sogenannte hydrodynamische Regime fällt; dies bedeutet, daß sich die Fluktuation über mehrere Gitterkonstanten erstrecken muß (diese Bedingung wird bei der Diskussion des Einflusses diskreter Adsorptionsplätze näher diskutiert).

Für die Diffusion in Adsorbatschichten auf Oberflächen bedeutet das folgendes. Sei A ein festgelegtes Flächenstück der Oberfläche. Die Zahl der Adsorbateilchen in A zur Zeit t sei $N(t)$, die mittlere Teilchenzahl entsprechend \bar{N} ; $\delta N(t) = N(t) - \bar{N}$ ist entsprechend die Fluktuation der Teilchenzahl. Die Teilchenzahlkorrelationsfunktion ist dann definiert als

$$f_n(t) = \langle \delta N(t') \delta N(t' + t) \rangle_A, \quad (3.23)$$

das ist die mittlere Korrelation der Teilchenzahlfluktuation in A über die Zeit t , die hervorgerufen wird durch die Diffusion in und aus A . Nach der ONSAGER-Hypothese klingen diese Teilchenzahlfluktuationen entsprechend dem FICKSchen Gesetz ab; damit ergibt sich für die Teilchenzahlkorrelationsfunktion die Beziehung [12, 18]

$$f_n(t) = \frac{\langle (\delta N)^2 \rangle}{A} \int_A d^2\vec{r} \int_A d^2\vec{r}' \frac{\exp(-|\vec{r} - \vec{r}'|^2/4Dt)}{4\pi Dt}. \quad (3.24)$$

Diese Gleichung ist die Grundlage für die Bestimmung der chemischen Diffusionskonstanten aus Gleichgewichtsmessungen. Für eine exakte Ableitung dieser Formel sei auf [12] verwiesen; diese Formel kann aber auch anschaulich gut interpretiert werden. Dazu sei zunächst bemerkt, daß

$$\rho(\vec{r} - \vec{r}', t) = \frac{\exp(-|\vec{r} - \vec{r}'|^2/4Dt)}{4\pi Dt} \quad (3.25)$$

zum Zeitpunkt $t = 0$ eine δ -Funktion in $\vec{r} - \vec{r}'$ ist und darüberhinaus eine Lösung der Diffusionsgleichung (2.3) darstellt. Damit bedeutet Gl. (3.24): Zum Zeitpunkt $t = 0$ tritt eine Fluktuation in Form einer δ -Funktion an einer Stelle \vec{r} innerhalb von A auf. Diese Fluktuation entwickelt sich diffusiv. Zur Zeit t wird gemessen, wieviel von der ursprünglichen Fluktuation sich noch in A befindet, d.h. man integriert das nun „ausgeschmierte“ Profil der Fluktuation über \vec{r}' . Das muß

man für die Fluktuationen an allen Stellen in A tun, man muß also über A mitteln, dies geschieht durch die äußere Integration. Der Faktor $\langle(\delta N)^2\rangle$ sorgt für die richtige Normierung.

Die Teilchenzahl-Korrelationsfunktion $f_n(t)$ kann nun experimentell auf verschiedenen Wegen gemessen werden, etwa mit Feldelektronen- und Feldionenmikroskopie oder STM. Gl. (3.24) kann dann an die gemessene Korrelationsfunktion angepaßt und auf diese Weise D ermittelt werden. Die hauptsächliche experimentelle Anforderung ist, daß die Fluktuationen von meßbarer Stärke sein müssen; die beobachtete Fläche muß also genügend klein sein. Darüberhinaus muß die Zeitauflösung natürlich deutlich besser als $A/4D$ sein, um das Abklingen der Korrelation beobachten zu können.

Im Prinzip ist dies die Methode der Wahl, um mit *mikroskopisch* auflösenden Techniken wie FEM, aber auch Rastertunnelmikroskopie die eigentlich *makroskopische* Größe D zu messen. In der Literatur ist über eine Messung der Teilchenzahlkorrelationsfunktion mit dem STM jedoch noch nichts bekannt, was daran liegen dürfte, daß eine Menge an STM-Daten, wie sie für eine aussagekräftige Statistik notwendig ist, bisher nicht zur Verfügung stand; darüberhinaus wäre eine Auswertung der Daten, d.h. ein Auszählen der Bilder, „von Hand“ äußerst aufwendig. Mit der in dieser Arbeit beschriebenen Technik des schnellen STM zusammen mit der computergestützten Bildauswertung stehen jedoch die Daten in der notwendigen Menge zur Verfügung; im Folgenden wird daher die entsprechende Analyse der STM-Daten dargestellt.

Die Bedeckungsabhängigkeit von D

Zuvor soll jedoch noch die Frage erörtert werden, welches Verhalten aus Sicht der Theorie qualitativ und quantitativ für den Diffusionskoeffizienten von O auf Ru(0001) zu erwarten ist. Bei der Beobachtung dieses System bei Raumtemperatur muß man zunächst eines Problems gewärtig sein. Bei Bedeckungen $\Theta < 0.25$ ML gibt es, wie im Zusammenhang mit dem Vergleich der Wechselwirkungsdaten mit denen aus LEED-Experimenten bereits dargelegt, ein Koexistenzgebiet mit Inseln der 2×2 -Struktur und Gebieten einer 2D-Gittergasphase. Als Folge sind für die Korrelationsfunktion verschiedene Beiträge zu erwarten, nämlich die Korrelation in der Gasphase, die Korrelation in der Inselphase (die zeitlich deutlich weiter reichen sollte, da die Inseldiffusion erheblich langsamer ist als die Diffusion einzelner Teilchen) sowie die Kreuzkorrelationen zwischen den Phasen (Wachstum und Auflösung der Inseln). Somit muß einerseits die Beobachtungszeit deutlich über der durchschnittlichen Insellebensdauer liegen, andererseits gibt es durch die verschiedenen Korrelationen auch unterschiedliche Beiträge, die sich in der Korrelationsfunktion überlagern und die schwer zu trennen sind, wenn sie nicht auf sehr verschiedenen Zeitskalen ablaufen. Um dieses

Problem zu umgehen, bietet es sich an, zunächst, wie schon bei der Messung des gegenseitigen Einflusses der O-Atome auf Ru(0001), sehr geringe Bedeckungen zu verwenden, bei denen noch keine Bildung der 2×2 -Phase einsetzt. Darüberhinaus ist für geringe Bedeckungen der Einfluß der lateralen Wechselwirkung auf den Diffusionskoeffizienten noch nicht so groß, so daß man die erhaltenen Daten von vornherein besser mit den mikroskopischen vergleichen kann. Anschließend kann man dann versuchen, Messungen bei höherer Bedeckung zu interpretieren.

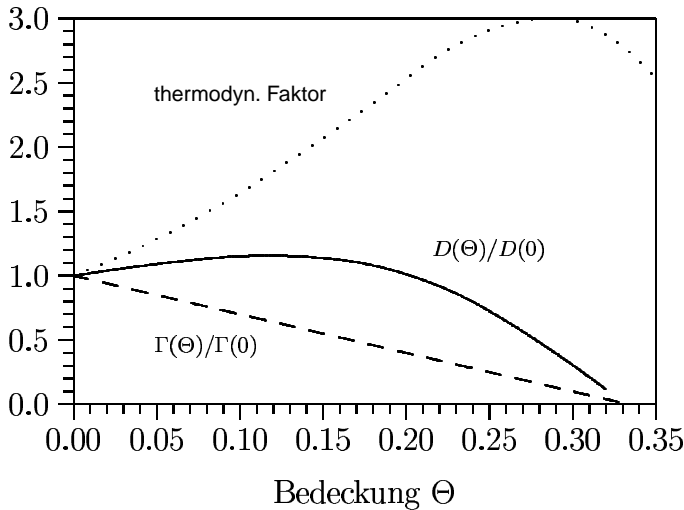


Abbildung 3.21: Einfluß der effektiven Sprungrate (gestrichelt) und des thermodynamischen Faktors (gepunktet) auf den Diffusionskoeffizienten (durchgezogen) in einer Schicht mit nächster-Nachbar-Blockierung auf einem quadratischen Grundgitter; Daten nach einer analytischen Dichteentwicklung [88], die durch Monte-Carlo-Simulationen [89] bestätigt wurde.

Abdeckung konstant, $D(\Theta) = D(0) = 1/4a_0^2\Gamma_0$ [27, 89]. Dabei kompensieren sich zwei Faktoren: Zum einen wird die Sprungrate der einzelnen Teilchen durch die Blockierung der Plätze, auf denen schon Teilchen sitzen, herabgesetzt:

$$\Gamma(\Theta) = \Gamma_0(1 - \Theta); \quad (3.26)$$

zum anderen steigt das chemische Potential als Funktion der Bedeckung; im Falle der LANGMUIR-Schicht wird dadurch die Abnahme der effektiven Sprungrate exakt kompensiert. Dieser Tatsache kann man durch den allgemeinen Ansatz [27]

$$D(\Theta) = \Gamma(\Theta)\lambda^2 \left(\frac{\partial(\mu/k_B T)}{\partial \ln \Theta} \right)_T \quad (3.27)$$

Welches Verhalten ist für den Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Bedeckung zu erwarten? Für $\Theta \rightarrow 0$ kann man den Einfluß der gegenseitigen Wechselwirkung zwischen den Adsorbatteilchen vernachlässigen, der Tracer-Diffusionskoeffizient ist dann, wenn die Bewegung der Teilchen aus Sprüngen über eine Gitterkonstante besteht, mit der weiter oben ermittelten Sprungfrequenz der Teilchen über $D^* = 1/4a_0^2\Gamma_0$ verknüpft [12]. In einer LANGMUIR-Schicht, wenn also die Adsorbatteilchen lediglich ihren aktuellen Platz blockieren und sonst nicht weiter wechselwirken, bleibt D als Funktion der Be-

Rechnung tragen (λ ist die mittlere Sprunglänge; wenn nur Sprünge auf die nächsten Nachbarplätze erfolgen, ist also $\lambda = a_0$), wobei in Anlehnung an die DARKEN-Gleichung (s. Abschnitt 2.1) der sogenannte „thermodynamische Faktor“ abgespalten wird. In einer LANGMUIR-Schicht gilt also

$$\left(\frac{\partial(\mu/k_B T)}{\partial \ln \Theta} \right)_T = \frac{1}{1 - \Theta}.$$

Für den Fall einer Schicht, in der jedes Teilchen außer dem eigenen noch die nächsten Nachbarplätze blockiert, wobei die Teilchen sonst nicht wechselwirken, ergibt sich durch die Blockierung eine effektive Sprungrate von $\Gamma(\Theta) = \Gamma_0(1 - 3\Theta)$; in diesem Fall wird jedoch die Abnahme der effektiven Sprungrate durch den Anstieg des thermodynamischen Faktors zunächst überkompensiert [89, 88], so daß sich im Fall eines quadratischen Grundgitters für kleine Bedeckungen ein Anstieg des Diffusionskoeffizienten ergibt; bei $\Theta = 0.1$ ist er ca. 15% größer als bei $\Theta = 0$; s. Abb. 3.21. Bei höheren Bedeckungen überwiegt dann der Einfluß der effektiven Sprungfrequenz, so daß der gesamte Diffusionskoeffizient wieder sinkt. Wenn die Bedeckung gegen die Maximalbedeckung (in diesem Fall 0.5 ML) geht, fällt der Diffusionskoeffizient auf Null.

Ganz allgemein ist es offenbar so, wie auch Monte-Carlo-Simulationen zeigen [90], daß durch eine repulsive Wechselwirkung zwischen den Adsorbatteilchen, wie sie auch eine nächste-Nachbar-Blockierung darstellt, der Diffusionskoeffizient als Funktion der Bedeckung zunächst ansteigt, bevor bei höheren Bedeckungen und zumindest unterhalb der kritischen Temperatur für die Bildung von Überstrukturen die gegenseitige Blockierung an Einfluß gewinnt und D absinken läßt. Umgekehrt bewirkt eine attraktive Wechselwirkung im Allgemeinen eine rapide Verringerung des Diffusionskoeffizienten [27, 91]. Im vorliegenden Fall von Sauerstoff auf Ru(0001) zeigt das Paarwechselwirkungspotential, wie im letzten Abschnitt diskutiert, eine Repulsion für die nächsten und übernächsten Nachbarplätze sowie eine Attraktion für die $2a_0$ - und $\sqrt{7}a_0$ -Abstände; es stellt also eine Mischung aus beiden Fällen dar, so daß das Verhalten von D mit der Bedeckung schwer vorherzusagen ist. Dieser Fall ist typisch für viele Adsorptionssysteme, in denen die Adsorbate Inseln bilden; diese Inseln zeigen eine attraktive Wechselwirkung an, die für kürzere Distanzen in Repulsion übergehen. In [92, 93] wurden Monte-Carlo-Simulationen für ein Gittergas auf einem quadratischen Grundgitter mit einer Repulsion der nächsten und einer Attraktion der übernächsten Nachbarn durchgeführt, wobei die Beträge der Wechselwirkungen gleich groß waren; dort wurde festgestellt, daß wenigstens bis zu einer Bedeckung von 0.5 ML die attraktiven Wechselwirkungen das Verhalten dominieren und für eine Verringerung des Diffusionskoeffizienten sorgen.

Bei O/Ru(0001) liegt der Fall ja so, daß neben einer praktischen Blockierung der nächsten Nachbarn noch eine Repulsion der übernächsten Nachbarn vorliegt und eine Attraktion erst bei

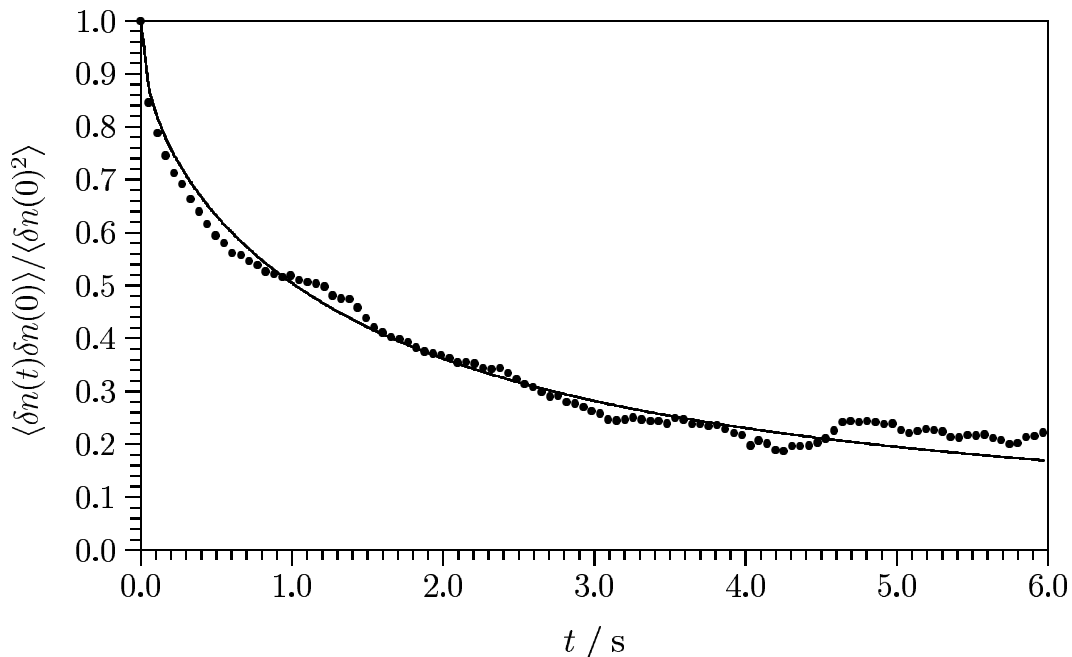


Abbildung 3.22: Teilchenzahl-Korrelationsfunktion, normiert auf das mittlere Schwankungsquadrat. Das Flächenstück ist $70.1 \times 47.1 \text{ \AA}^2$ groß, die Bedeckung liegt bei 0.014 ML. Mit eingezeichnet ist die theoretische Korrelationsfunktion für den gefitteten D -Wert, $D = 28.34 a_0^2 s^{-1}$.

einer Entfernung von $2a_0$ einsetzt. Danach könnte man erwarten, daß sich zumindest für sehr kleine Bedeckungen die Wechselwirkungen in Bezug auf D ungefähr kompensieren, so daß die Abweichungen von $D_0 = 1/4a_0^2\Gamma_0 = 4.15 \pm 0.2a_0^2s^{-1}$ nicht allzu groß sein dürften.

3.5.2 Experimentelle Teilchenzahlkorrelationsfunktionen bei geringen Bedeckungen

Bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse werden zunächst geringe Bedeckungen diskutiert, bei denen auch im vorigen Kapitel die Analyse der Teilchenbewegungen durchgeführt wurde. Bei so geringen Bedeckungen sollte der Einfluß der lateralen Wechselwirkungen, wie oben dargelegt, nicht gravierend sein; darüberhinaus findet man bei diesen Bedeckungen noch keine größeren Cluster, so daß man es also aus thermodynamischer Sicht sehr wahrscheinlich mit einer homogenen Phase zu tun hat. Anhand der entsprechenden Korrelationsfunktionen werden einige Besonderheiten gegenüber der von GOMER [18] dargelegten Theorie diskutiert, die unter Umständen bei STM-Experimenten zu beachten sind, nämlich zum einen die Tatsache, daß man durch die atomare Auflösung auch sehr kleine Bereiche der Oberfläche derart analysieren kann, wobei dann allerdings die Tatsache berücksichtigt werden muß, daß die Teilchen nur diskrete Gitterplätze als Gleichgewichtsplätze einnehmen; zum anderen kann eine Drift des beobachteten Ausschnittes durch die

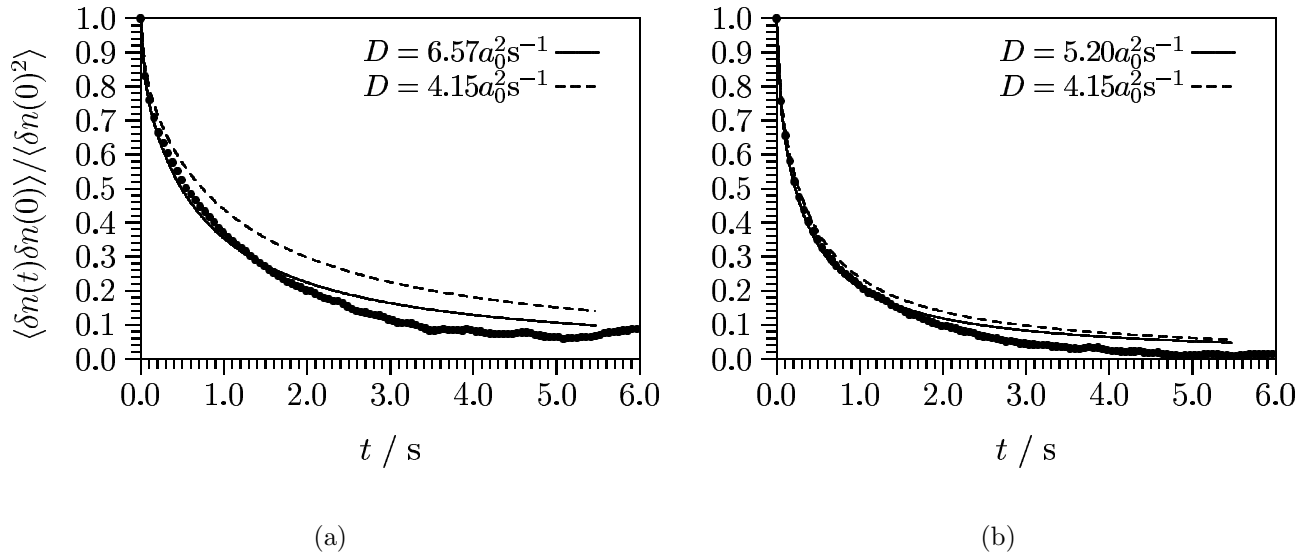


Abbildung 3.23: Teilchenzahl-Korrelationsfunktionen für verschieden große Teilstücke; links für $1/9$, rechts für $1/25$ der Gesamtfläche. Mit eingezeichnet ist der Fit von Gl. (3.24) an die Daten (durchgezogen) sowie die zu erwartende Kurve, wenn man D aus der Sprungrate für isolierte Teilchen ansetzt (gestrichelt).

Kriechbewegung der Piezokeramiken das Langzeitverhalten der Korrelationsfunktionen erheblich verändern. Nach einer Erörterung dieser Fragen werden dann Messungen bei höherer Bedeckung vorgestellt.

Es wurde also zuerst aus der gleichen Sequenz, aus der auch die Wechselwirkung der Adsorbateilchen bestimmt wurde, die Teilchenzahl-Korrelationsfunktion ermittelt. Die Geometrie des beobachteten Gebietes kann aus den Histogrammen, die zur Kalibrierung der Gittervektoren verwendet wurden (s. Abschnitt 3.2.2, sehr genau ermittelt werden. Es handelt sich um ein nahezu rechteckiges Gebiet (ganz genau ist es ein rhombisches Gebiet mit Innenwinkeln von 88° und 92°) mit Seitenlängen von $25.9a_0$ und $17.4a_0$ ($70.1 \text{ \AA} \times 47.1 \text{ \AA}$), das ca. 520 Einheitszellen enthält.

Für ein rechteckiges Gebiet kann das Integral (3.24) analytisch ausgerechnet werden [18], was den Fit an die Daten stark vereinfacht. Wenn die Seitenlängen des Rechtecks a und b sind, so gilt

$$f_n(t) = \frac{\langle (\delta N)^2 \rangle}{A} g_n(t; a, D) g_n(t; b, D) \quad (3.28)$$

mit¹⁹

$$g_n(t; x, D) = \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{Dt}}{x} \left(e^{-\frac{x^2}{4Dt}} - 1 \right), \quad (3.29)$$

¹⁹Für ein rechteckiges Gebiet faktorisiert das Integral in (3.24) in unabhängige Integrale in die x - und die y -Richtung. Das erste Integral liefert dann eine GAUSSsche Fehlerfunktion; diese kann partiell integriert werden, und es ist $\int \operatorname{erf}(x) dx = x \operatorname{erf}(x) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2} e^{-x^2}$.

worin $\text{erf}(x)$ die GAUSSsche Fehlerfunktion ist. Aus dieser Darstellung kann man das Verhalten der Korrelationsfunktion für $\sqrt{Dt} \ll x$ und $\sqrt{Dt} \gg x$ ermitteln; für sehr kleine Zeiten gilt

$$g_n(t; x, D) \approx 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{Dt}}{x}; \quad (3.30)$$

im Grenzfall sehr langer Zeiten verhält sich g_n wie

$$g_n(t; x, D) \approx \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (3.31)$$

Damit klingt die gesamte Korrelationsfunktion zu großen Zeiten wie $1/t$ ab.

Nun kann man sowohl das mittlere Schwankungsquadrat der Teilchenzahl $\langle(\delta N)^2\rangle$ als auch die Seitenlängen, respektive die Fläche, des Gebietes sehr exakt bestimmen, so daß der einzige freie Parameter für den Fit die Diffusionskonstante D ist. In Abb. 3.22 ist die Teilchenzahl-Korrelationsfunktion für das oben beschriebene Flächenstück zusammen mit dem Fit nach (3.28) gezeigt; zum Fit wurden dabei die ersten 50 Werte, also bis etwa $t = 3$ s, herangezogen. Insgesamt wurden 2300 Bilder (ca. 130 s) ausgewertet, d.h. die Gesamtlänge der Stichprobe ist groß gegen die für die Korrelation untersuchten Zeiten. Obwohl der Fit visuell sehr gut zu passen scheint, ist doch die ermittelte Diffusionskonstante von $D = 28.34a_0^2\text{s}^{-1}$ um fast eine Größenordnung größer als der erwartete Wert. Eine derartige Abweichung bei einer so geringen Bedeckung von nur 1.4% kann kein physikalischer Effekt sein. Um nachzuprüfen, wo das Problem liegen könnte, wäre es zunächst wünschenswert, das Signal-Rausch-Verhältnis der gemessenen Korrelationsfunktion zu verbessern. Dies kann dadurch geschehen, daß das gesamte Flächenstück aufgeteilt wird in gleich große Teilstücke, für die jeweils einzeln die Korrelationsfunktion ermittelt wird; am Ende wird dann die Korrelationsfunktion über alle Teilstücke gemittelt. Obwohl die einzelnen Teilstücke nicht unabhängig sind (es besteht eine gewisse Kreuzkorrelation; darauf wird weiter unten noch eingegangen werden), so ist die Abhängigkeit doch nicht vollständig, so daß eine gewisse Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses insbesondere bei längeren Zeiten zu erwarten ist.

Damit die Geometrie der Fläche erhalten bleibt, wurde das gesamte Gebiet sowohl in x - als auch in y -Richtung in jeweils n gleichgroße Abschnitte geteilt, so daß insgesamt n^2 Teilstücke entstanden. In Abbildung 3.23 sind die Ergebnisse dieser Prozedur für zwei verschiedene Teilungen dargestellt, und zwar einmal für $n = 3$ (1/9 der Gesamtfläche, jedes Teilstück enthält ca. 57 Elementarzellen) und einmal für $n = 5$ (1/25 der Gesamtfläche, ca. 20 Elementarzellen). Die angestrebte Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses im betrachteten Zeitintervall wurde offensichtlich erreicht, die Meßwerte liegen auf einer glatteren Kurve. Die gefitteten D -Werte differieren jedoch erheblich, was bedeutet, daß das Modell, also der Fit an (3.24), in sich nicht

konsistent ist. Bezüglich der absoluten Größe der Werte sieht es so aus, als würde sich der Diffusionskoeffizient mit abnehmender Flächengröße immer weiter verkleinern; bei $1/25$ der Gesamtfläche ist er schon in der Nähe des aus den Sprungraten isolierter Teilchen abgeschätzten Wertes D_0 .

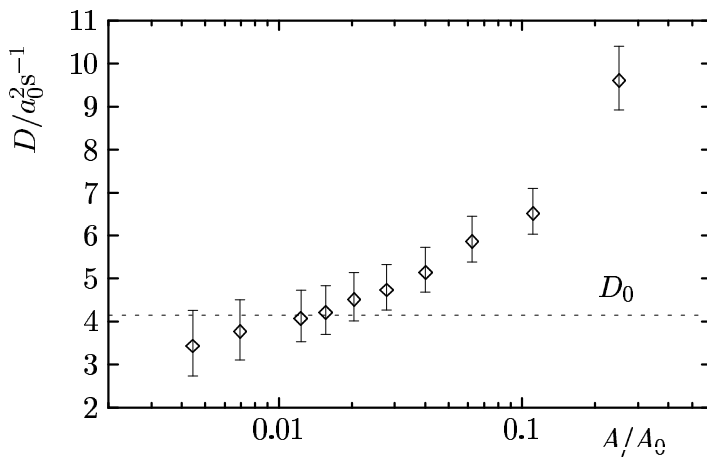


Abbildung 3.24: D aus den Fits von (3.24) an die experimentellen Teilchenzahl-Korrelationsfunktionen für verschieden große Teilstücke als Funktion der relativen Größe der Flächenstücken; A_0 ist die Größe des gesamten beobachteten Gebietes. Zum Vergleich ist der Wert von D_0 als gestrichelte Linie eingezeichnet.

Korrelation zu langen Zeiten kleiner ist als nach dem Fit erwartet, wie in beiden Diagrammen in Abb. 3.23 zu sehen ist. Damit die Korrelation abnimmt, muß die Diffusionskonstante größer werden; bezieht man also längere Zeiten in den Fit mit ein, erzwingt man eine Vergrößerung von D . Dies kann man aber auch umgekehrt so sehen, daß die Korrelation bei *kleineren* Zeiten experimentell größer als nach (3.24) zu erwarten gemessen wird.

Die Tatsache, daß größere Korrelation gefunden wurden, als nach dem kontinuierlichen Modell (3.24) zu erwarten ist, kann nur damit zusammenhängen, daß dieses kontinuierliche Modell nicht mehr uneingeschränkt anwendbar ist. Deshalb wird im nächsten Abschnitt untersucht, wie sich die Diskretheit der Adsorptionsplätze auf die Korrelationsfunktionen auswirkt. Damit kann jedoch nicht geklärt werden, warum die Korrelation bei langen Zeiten kleiner ist als nach dem Modell zu erwarten. Dies ist in erster Linie auf die Drift des Beobachtungsausschnittes infolge der Kriechbewegung der Piezokeramiken zurückzuführen, wie im übernächsten Abschnitt dargelegt wird.

Um diesen Trend klarer zu zeigen, wurde diese Fitprozedur an die Teilstücke für Unterteilungen jeder Seite in $n = 2 \dots 9, 12$ und 15 Teile durchgeführt. Die ermittelten Werte für D sind zusammen mit den Fehlerbalken in Abb. 3.24 dargestellt. Dabei wurden für den Fit immer die ersten 50 Werte der Korrelationsfunktion verwendet (dies erwies sich als bester Kompromiß im Hinblick auf die gleich zu diskutierenden Fehlerquellen); die D -Werte verschieben sich geringfügig nach oben (unten), wenn man mehr (weniger) Werte in den Fit einbezieht. Das läßt sich dadurch erklären, daß generell die gemessene

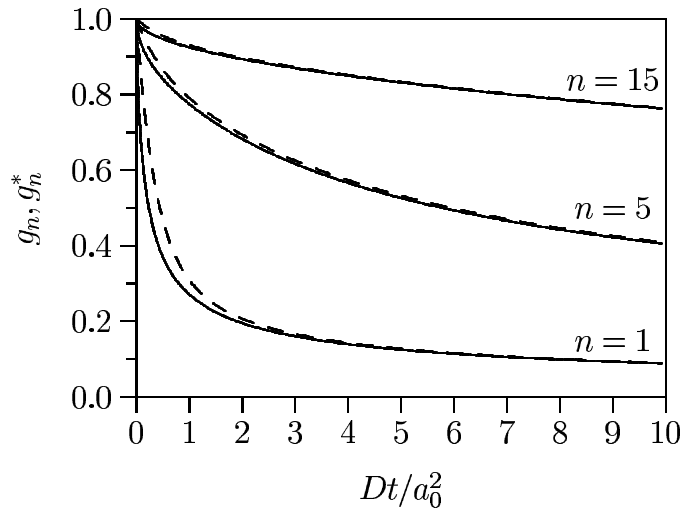


Abbildung 3.25: Eindimensionale normierte Korrelationsfunktionen $g_n(t)$ nach dem kontinuierlichen Modell (durchgezogene Linien) und $g_n^*(t)$ nach dem diskreten Modell (gestrichelt) für verschieden viele Plätze n ; weitere Erläuterungen im Text.

3.5.3 Der Einfluß diskreter Gitterplätze

Wenn das beobachtete Flächenstückes nur noch wenige Einheitszellen groß ist, kann die Fluktuation nicht mehr gemäß (3.25) abklingen, und man muß die Tatsache berücksichtigen, daß die Bewegung der Teilchen über diskrete Sprünge geschieht; die Grenzen des hydrodynamischen Regimes werden unterschritten. Daß es dennoch möglich ist, aus Korrelationsfunktionen über kleine Flächenstücke (bis hinunter zu einem einzigen Gitterplatz) den Diffusionskoeffizienten zu ermitteln, wurde in [94] durch Analyse eines kinetischen Ising-Modells mit erhaltenem Ordnungsparameter gezeigt. Nach [95] nimmt die Korrelationsfunktion, wenn man die Diskretheit der Gitterplätze berücksichtigt, die Gestalt

$$f_n(t) = \frac{\langle (\delta n(0))^2 \rangle}{N_s} \sum_{i,j} \sum_{i',j'} w_{i,i'}(t) w_{j,j'}(t) \quad (3.32)$$

an, worin

$$w_{x,y} = e^{-\frac{2Dt}{\lambda^2}} I_{y-x} \left(\frac{2Dt}{\lambda^2} \right) \quad (3.33)$$

die Wahrscheinlichkeit dafür ist, bei einem eindimensionalen Random Walk ein Teilchen, das zur Zeit 0 bei x gestartet ist, zur Zeit t bei y zu finden; λ ist dabei die Sprunglänge (im vorliegenden Fall also a_0), und I bezeichnet die modifizierte Besselfunktion erster Art von der Ordnung n (vgl. Anhang A.2 und [66]). Die Summation in (3.32) läuft dabei jeweils über alle Gitterplätze im betrachteten Flächenstück; die Gesamtzahl der Plätze ist N_s . Die modifizierte Besselfunktion erster Ordnung geht, unabhängig von der Ordnung, für große Argumente asymptotisch gegen

$I_n(x) \approx \exp(x)/\sqrt{2\pi x}$, so daß die gesamte Korrelationsfunktion (3.32) sich für lange Zeiten wie $1/t$ verhält, genau wie das Pendant für kontinuierliche Teilchenkoordinaten (3.25).

Um abschätzen zu können, wie groß der Einfluß der diskreten Plätze für die Adsorbatteilchen auf die Korrelationsfunktion ist, sind in Abb. 3.25 die Korrelationsfunktionen der Bewegung in einer Dimension für verschiedene Systemgrößen (1, 5 und 15 eindimensionale „Gitter“plätze) nach beiden Modellen, dem kontinuierlichen und dem diskreten, dargestellt; im kontinuierlichen Fall ist die zweidimensionale Korrelationsfunktion für ein rechteckiges Gebiet einfach das Produkt der beiden entsprechenden eindimensionalen Funktionen, im diskreten Fall gilt dies annähernd (die Summationen in beiden Dimensionen sind nicht notwendig unabhängig voneinander). Dargestellt sind die theoretische eindimensionale Korrelationsfunktion im kontinuierlichen Modell $g_n(t)$ und die entsprechende Funktion für den Fall diskreter Gitterplätze,

$$g_n^*(t) = \sum_{i,i'=1}^n e^{-\frac{2Dt}{a_0^2}} I_{i'-i} \left(\frac{2Dt}{a_0^2} \right); \quad (3.34)$$

beide Funktionen skalieren mit Dt/a_0^2 , deshalb sind sie in der Darstellung auch über Dt/a_0^2 aufgetragen. Wie erwartet, ergeben sich die größten Abweichungen bei relativ kurzen Zeiten und kleinen Systemen, also wenigen Plätzen; dort ist die Korrelation tatsächlich immer größer, wenn man die Diskretheit der Plätze für die Teilchen mit in Betracht zieht. Sowohl für lange Zeiten als auch für große Systeme verschwindet der Unterschied; im Sinne der Korrelationsfunktionen fällt ein (eindimensionales) System mit 15 Plätzen also schon in guter Näherung in das hydrodynamische Regime. Dieses Verhalten, daß die Korrelationen bei kurzen Zeiten größer sind als nach (3.24) zu erwarten, wurde auch in den experimentellen Daten gefunden. Deshalb soll nach dieser qualitativen Argumentation nun geklärt werden, inwieweit sich die Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie durch die Berücksichtigung der diskreten Gitterplätze auch quantitativ auflösen läßt.

Für eine quantitative Auswertung ist die Form (3.32) jedoch bei einer Bewegung auf einer hcp(0001)-Fläche nicht geeignet, da sie der Bewegung der Teilchen in zwei unabhängigen Gitterrichtungen entspricht; im Fall der Bewegung auf einem hexagonalen Gitter kann sich ein Teilchen dagegen im Allgemeinen in drei verschiedene Richtungen bewegen, die jedoch nicht unabhängig sind. Dieses Problem wurde schon bei der Bestimmung der Sprungfrequenz der isolierten Teilchen behandelt. Gemäß der Argumentation bei der Erläuterung der kontinuierlichen Korrelationsfunktion muß die Summation in (3.32) letztlich über die Wahrscheinlichkeiten $p_{i'-i,j'-j}(t)$ (s. Abschnitt 3.3) erfolgen, da dies die exakte Form ist, nach der sich ein Konzentrationsprofil diffusiv entwickelt.

Man erhält (vgl. Anhang A.2)

$$h_n(t) = \frac{\langle (\delta n(0))^2 \rangle}{N_s} \sum_{i,j} \sum_{i',j'} \sum_{k=-\infty}^{\infty} e^{-6Dt/\lambda^2} I_{i'-i-k} \left(\frac{2Dt}{a_0^2} \right) I_{j'-j+k} \left(\frac{2Dt}{a_0^2} \right) I_k \left(\frac{2Dt}{a_0^2} \right). \quad (3.35)$$

Hier tritt zusätzlich zu den Summationen in (3.32) noch eine Summation über k auf, die der Bewegung in die dritte Gitterrichtung entspricht²⁰. Durch diese dritte Summation wird der Unterschied zwischen der „kontinuierlichen“ und der „diskreten“ Form der Korrelationsfunktion wieder etwas kleiner, wenn man für die diskrete Form (3.35) anstelle von (3.32) verwendet.

Die Ergebnisse der Fits von (3.35) an die experimentellen Werte sind in Abb. 3.26 dargestellt. Das k -Intervall wurde dabei so festgelegt, daß der relative Fehler durch das Abschneiden der k -Summation kleiner als 10^{-4} war; bei dem verwendeten t -Intervall erwies sich eine Summation über $k = -20 \dots 20$ als ausreichend. Man sieht, daß in der Tat der in Abb. 3.24 erkennbare Trend in den Daten nicht mehr vorhanden ist, dafür ist die Streuung der Daten jetzt größer; über den „Ausreißer“ bei $A = A_0/4$ wird im nächsten

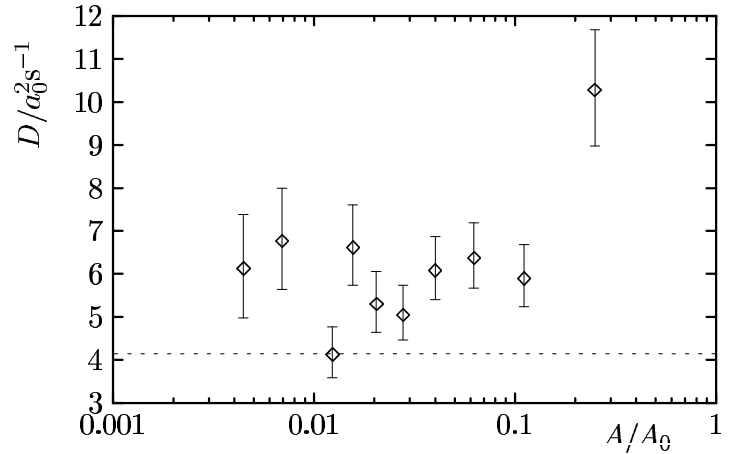


Abbildung 3.26: Wie Abb. 3.24, nur wurde für den Fit hier nicht die Funktion (3.25) benutzt, sondern es wurde die Diskretheit der Adsorptionsplätze durch (3.35) berücksichtigt.

Abschnitt noch im Zusammenhang mit der Driftbewegung des STM diskutiert werden. Insgesamt scheint es so, daß der Diffusionskoeffizient bei dieser Bedeckung etwas über D_0 liegt. Das stimmt qualitativ mit den theoretischen Ergebnissen für ein Gittergas mit Blockierung der nächsten Nachbarn [89] (vgl. Abb. 3.21) als auch mit denen für ein Gittergas mit einer repulsiven Wechselwirkung von $\approx k_B T$ für die nächsten Nachbarn und mit einer kleineren attraktiven Wechselwirkung für die übernächsten Nachbarn [27] überein. Quantitativ sagen beide Arbeiten für die hier vorliegende Bedeckung von ca. 1.4% einen Anstieg des Diffusionskoeffizienten von etwa 5% voraus, wogegen Monte-Carlo-Simulationen mit einer Repulsion der nächsten Nachbarn und einer vom Betrag her gleich großen Attraktion der übernächsten Nachbarn eine Verringerung des Diffusionskoeffizienten um etwa 5% zeigen. Die Daten in Abb. 3.26 zeigen einen deutlich stärkeren Anstieg um etwa 20%. Das könnte im Vergleich mit den theoretischen Rechnungen daran liegen, daß hier ja nicht nur eine Blockierung der nächsten Nachbarplätze (die $1a_0$ -Abstände) vorliegt, sondern daß auch die übernächsten Nachbarn ($\sqrt{3}a_0$ -Abstände) mit einer Repulsion von etwa $k_B T$ (vgl. Abb. 3.17) praktisch blockiert sind. Andererseits wäre wegen des recht langreichweitigen attraktive Teils des

²⁰Bei großen Argumenten (respektive langen Zeiten) müssen bei der numerischen Auswertung sehr große k mit berücksichtigt werden, wie man daran sieht, daß h_n , wenn man die Summation nur über ein festes endliches k -Intervall durchführt, asymptotisch gegen $N_s(2\pi Dt/a_0^2)^{-3/2}$, sich also nicht wie $1/t$ verhält, wie es sein müßte und wie es bei Summation von $-\infty$ bis ∞ auch ist. Das macht (3.35) in dieser Form für lange Zeiten numerisch schwer handhabbar.

Potentials wenigstens teilweise eine Kompensation der Repulsion zu erwarten, so daß ein Anstieg des Diffusionskoeffizienten um immerhin 20% gegenüber D_0 fragwürdig scheint. Die Ursache dafür, daß aus diesen Korrelationsmessungen der Diffusionskoeffizient zu groß ermittelt wird, wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

3.5.4 Der Einfluß der Driftbewegung der Piezokeramiken

Wie im letzten Abschnitt gesehen, führt die Diskretheit der Teilchenplätze in der Korrelation der Teilchenzahlfluktuationen dazu, daß die Korrelation bei *kurzen* Zeiten *größer* ist als nach dem kontinuierlichen Modell zu erwarten. In diesem Abschnitt wird gezeigt, daß durch die Drift des beobachteten Flächenausschnittes die Korrelation bei *langen* Zeiten gegenüber dem Modell (3.24) *kleiner* wird. Diese Driftbewegung führt nämlich dazu, daß eigentlich nicht die Autokorrelationsfunktion der Teilchenzahl-Fluktuationen für ein festes Gebiet gemessen wird, sondern die Kreuzkorrelation mit einem „wandernden“ Gebiet.

Um zu klären, welchen Einfluß dies auf die experimentellen Ergebnisse hat, sollen zunächst einige Eigenschaften der Kreuzkorrelationsfunktion zusammengestellt werden, die in Analogie zur

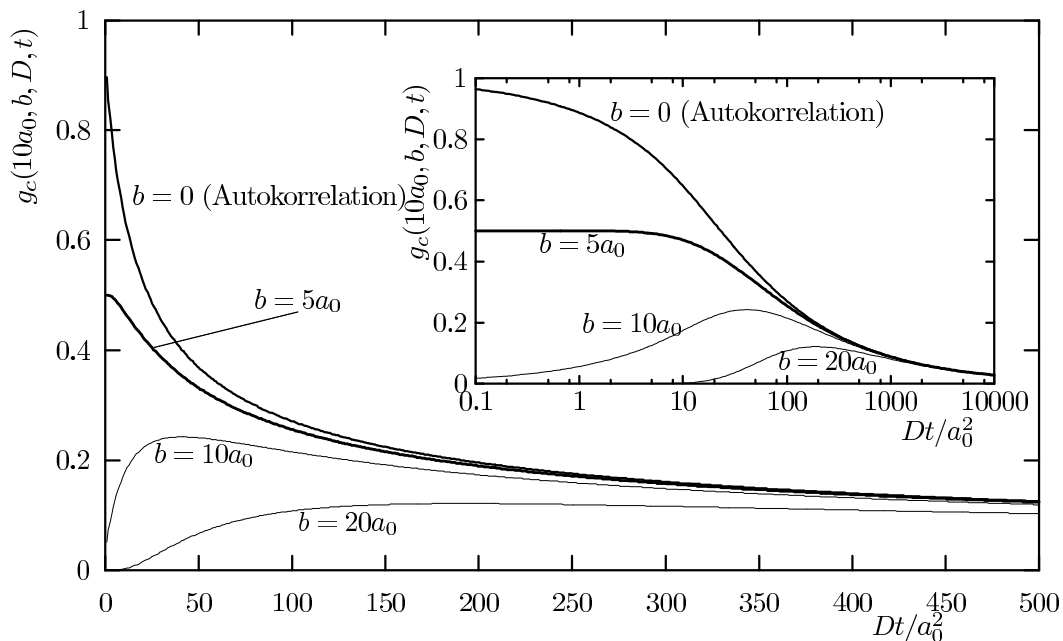


Abbildung 3.27: Eindimensionale Kreuzkorrelationsfunktion $g_c(a, b, D, t)$ für einen Bereich von $10a_0$ und für verschiedene Verschiebungen b . Der Insert hat eine logarithmisch geteilte Abszisse, so daß das gleiche asymptotische Verhalten für große Dt unabhängig von der Verschiebung deutlich wird.

Autokorrelationsfunktion (3.23) definiert ist durch

$$f_c(t) = \langle \delta N_{A'}(t') \delta N_A(t' + t) \rangle; \quad (3.36)$$

im Unterschied zu (3.23) wird hier das Zeitmittel über das Produkt der Fluktuationen zweier *verschiedener* Gebiete genommen. Im hydrodynamischen Regime muß für diese Kreuzkorrelationsfunktion die zu (3.24) analoge Beziehung gelten:

$$f_c(t) = \frac{\langle (\delta N_A)^2 \rangle}{A} \int_{A'} d^2 \vec{r} \int_A d^2 \vec{r}' \frac{\exp(-|\vec{r} - \vec{r}'|^2 / 4Dt)}{4\pi Dt}. \quad (3.37)$$

Die Interpretation dieser Relation ist der auf S. 60 gegebenen Interpretation von (3.24) sehr ähnlich; zur Zeit $t = 0$ wird eine Fluktuation mit dem Profil einer δ -Funktion an der \vec{r} innerhalb von A plaziert, die sich diffusiv entwickelt; allerdings wird zur Zeit t dann nicht gemessen, wieviel von diesem Anfangsprofil sich noch in A befindet, sondern nun wird der „Inhalt“ dieses Profils in A' gemessen. Dies geschieht wieder für alle Punkte in A , deshalb wird mit dem Faktor $\langle (\delta N_A)^2 \rangle / A$ normiert.

Wenn beide Gebiete rechteckig sind, faktorisiert das Integral in (3.37) wieder in Integrale für die einzelnen Raumrichtungen. Im folgenden soll vorausgesetzt werden, daß die Gebiete die gleiche Form und Größe haben; dann hat jedes dieser Integrale die Form

$$g_c(a, b, D, t) = \frac{1}{a} \int_0^a dx \int_b^{b+a} dx' \frac{\exp(-(x - x')^2 / 4Dt)}{4\pi Dt}, \quad (3.38)$$

b ist darin die Verschiebung zwischen den Gebieten A und A' in der entsprechenden Richtung. Auch dieses Integral ist noch analytisch ausführbar, und es ergibt sich

$$\begin{aligned} g_c(a, b, D, t) &= \frac{1}{2a}(a - b) \operatorname{erf} \left(\frac{1}{2a} \frac{a - b}{\sqrt{Dt}} \right) + \frac{1}{2a}(a + b) \operatorname{erf} \left(\frac{1}{2} \frac{a + b}{\sqrt{Dt}} \right) - \frac{b}{a} \operatorname{erf} \left(\frac{1}{2} \frac{b}{\sqrt{Dt}} \right) + \\ &+ \frac{1}{a} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \left(e^{-\frac{(a+b)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(a-b)^2}{4Dt}} - 2e^{-\frac{b^2}{4Dt}} \right). \end{aligned} \quad (3.39)$$

Diese Funktion ist invariant gegenüber der Inversion $b \rightarrow -b$, d.h. $g_c(a, b, D, t) = g_c(a, -b, D, t)$; o.B.d.A. sei also $b > 0$. Wenn $b < a$ ist, wenn sich beide Gebiete also noch überlappen, ist $g_c(a, b, D, t = 0) = (a - b)/a$, andernfalls hat die Funktion bei $t = 0$ den Wert 0. Das bedeutet, daß die *gleichzeitigen* ($t = 0$) Teilchenzahlfuktuationen zweier Gebiete, die sich nicht überlappen, unkorreliert sind. Das asymptotische Verhalten bei $t \rightarrow \infty$ ist dagegen bei konstantem b unabhängig von der Verschiebung identisch mit dem der Autokorrelationsfunktion; das ist auch plausibel, denn wenn die Verschiebung b klein ist gegen \sqrt{Dt} , verschwindet auch der durch die Verschiebung verursachte Unterschied zwischen den Integralen, da dann der Integrand ohnehin

viel breiter „ausgeschmiert“ ist. In Abb. 3.27 sind Kreuzkorrelationsfunktionen für verschiedene Verschiebungen grafisch dargestellt.

Etwas anders liegt allerdings der Fall, wenn die Driftbewegung des STM-Aufbaus mit in Betracht gezogen wird, wenn also die Verschiebung b sich zeitlich ändert. Das soll am Beispiel einer Driftbewegung mit konstanter Geschwindigkeit erläutert werden²¹. Man beobachtet dann eine Korrelationsfunktion $\sim g_c(a_1, v_1 t, D, t) \times g_c(a_2, v_2 t, D, t)$; a_1 und a_2 sind dabei die Höhe und Breite des beobachteten Flächenstückes, und v_1 und v_2 sind die Driftgeschwindigkeiten in die entsprechenden Richtungen; in Abb. 3.28 sind als Beispiele zwei Funktionen $g_c(a, vt, D, t)$ für verschiedene Parameter dargestellt. Das asymptotische Verhalten für große Zeiten ($vt \gg a$ und $\sqrt{Dt} \gg a$) ändert sich somit zu

$$g_c(a, vt, D, t) \approx \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} e^{-\frac{v^2 t}{4D}} \left(e^{-\frac{av}{2D}} + e^{\frac{av}{2D}} - 2 \right). \quad (3.40)$$

Damit klingt die gesamte Korrelationsfunktion nicht mehr wie $1/t$ ab, sondern wie $\sqrt{t} \exp(-ct)$, was auch im Insert in Abb. 3.28 gut zu erkennen ist.

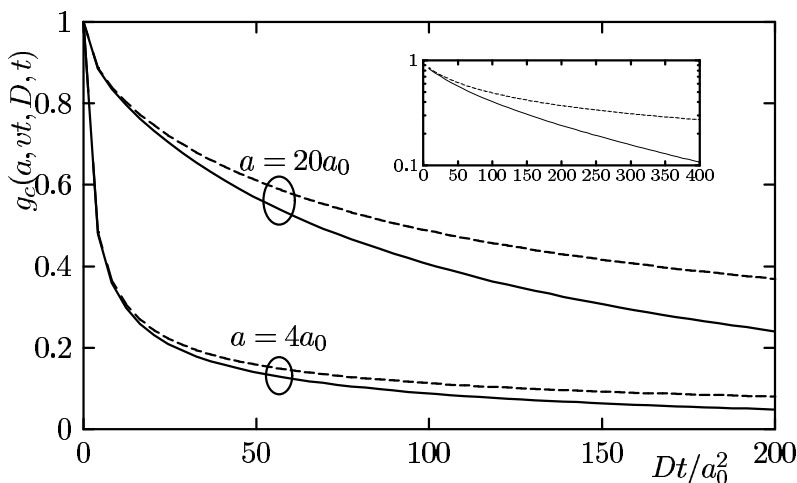


Abbildung 3.28: Korrelationsfunktion mit Berücksichtigung der Drift. Dargestellt sind die eindimensionale Autokorrelationsfunktion (gestrichelt) und die entsprechende Funktion unter Einbeziehung einer Drift mit $v = 0.1D/a_0$ (durchgezogene Linien) für zwei verschieden große Bereiche. Der Insert zeigt die Funktionen für $a = 20a_0$ mit logarithmisch geteilter Ordinate, das veränderte Langzeitverhalten ist gut zu erkennen.

die Drift bemerkbar. Aus Abb. 3.28 ist jedoch noch ein weiterer Fakt zu entnehmen: Für ein festes Zeitintervall ist der Unterschied zwischen den Korrelationsfunktionen mit und ohne Drift auch um so größer, je größer das Gebiet ist. Dies scheint zunächst vielleicht nicht intuitiv. Der Grund dafür liegt jedoch darin, daß (3.39) mit a/\sqrt{Dt} und b/\sqrt{Dt} skaliert. Das bedeutet, daß die Kor-

Bei kurzen Zeiten dagegen verhält sich die Korrelationsfunktion, wenn man die Drift mit einbezieht, wie die Autokorrelationsfunktion, was auch plausibel ist, da ein Unterschied erst dann sichtbar werden kann, wenn die Gebiete hinreichend weit gegeneinander verschoben ist. Unter Berücksichtigung der Drift ist es also experimentell günstiger, in einen Fit zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten nur ein möglichst kurzes Zeitintervall einzubeziehen; je länger das Zeitintervall ist, desto stärker macht sich

²¹Wie in 3.2.1 erwähnt, folgt die Driftbewegung einem logarithmischen Gesetz; wenn die letzte Änderung des Bildausschnittes jedoch genügend lange her ist, kann die Driftbewegung in guter Näherung durch eine konstante Geschwindigkeit approximiert werden.

relation, wenn man die Größe des betrachteten Gebietes verdoppelt, erst nach der vierfachen Zeit genauso weit abgeklungen ist; in dieser Zeit vervierfacht sich aber auch die Verschiebung durch die Drift, d.h. auch die „relative Verschiebung“, das Verhältnis der Verschiebung zur Größe des Gebietes, verdoppelt sich. Mithin ist es aus Sicht der Drift ebenfalls günstig, die Korrelationsfunktion über möglichst kleine Flächenstücke zu ermitteln. Die Werte für den Diffusionskoeffizienten, die aus den kleinen Flächenstücken gefunden wurden, sind somit verlässlicher. Damit kann die Tatsache erklärt werden, daß die aus den großen Flächenstücken gefundenen Diffusionskoeffizienten (etwa bei $A = A_0$ und $A = A_0/4$, vgl. Abbn. 3.24 und 3.26) deutlich zu groß sind; bei diesen großen Gebieten wird durch die Drift die Korrelation bei größeren t deutlich herabgesetzt, wodurch der gefittete Diffusionskoeffizient signifikant nach oben verfälscht wird. Auch der aus den kleineren Flächenstücken ermittelte Diffusionskoeffizient könnte noch davon betroffen sein, so daß der Befund, daß die Daten bei einer Bedeckung von 0.012 ML einen gegenüber D_0 erhöhten Diffusionskoeffizienten zeigen, ein durch die Drift verursachter Fehler sein könnte.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß die Analyse der Fluktuationen der Teilchenzahl nicht die Intention der Experimente war. Diese lag vielmehr in der Analyse der Sprünge der Adsorbatteilchen und des Einflusses der gegenseitigen Wechselwirkungen darauf, was in den Abschnitten 3.3 und 3.4 dargestellt wurde. Für die dort durchgeführte Analyse ist eine Drift von einem halben oder einem ganzen Pixel pro Bild absolut vernachlässigbar, wie auch im Abschnitt 3.2.1 dargelegt. Bei einer Analyse der zeitlichen Korrelation der Fluktuationen macht sich jedoch diese relativ geringfügige Driftbewegung schon störend bemerkbar; immerhin beträgt die Verschiebung nach ca. 6 s (was dem hier ausgewerteten Zeitintervall entspricht) schon etwa ein Drittel der Größe des gesamten beobachteten Gebietes, wie man aus den Daten abschätzen kann. Wollte man die Arbeiten mit dieser Technik, also der Analyse der Teilchenzahlfluktuationen aus STM-Bildern, vertiefen, was nach den vorliegenden Ergebnissen durchaus lohnend erscheint, so sollte man Vorkehrungen treffen, um die Kriechbewegung der Piezokeramiken von vornherein einzuschränken, indem man für diese z.B. driftarmes Material wählt.

3.5.5 Experimentelle Teilchenzahlfluktuationen bei höheren Bedeckungen

Nachdem in den letzten Abschnitten herausgearbeitet wurde, welche Gegebenheiten bei der Analyse der Teilchenzahl-Korrelationsfunktion aus STM-Messungen prinzipiell zu beachten sind, sollen nun solche Korrelationsfunktionen bei einer höheren Sauerstoffbedeckung von etwa 0.04 ML untersucht werden, also etwa bei der dreifachen Bedeckung wie bei den Messungen der letzten

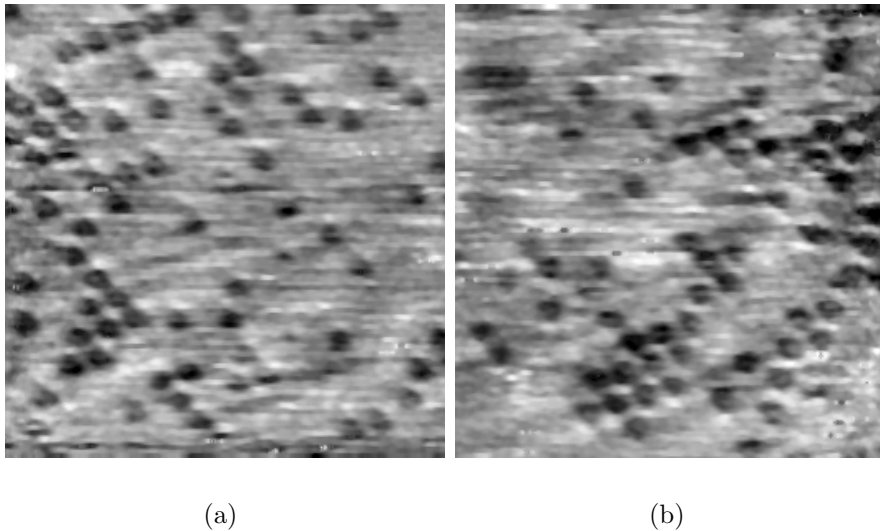


Abbildung 3.29: Zwei Bilder aus einer Sequenz bei einer Bedeckung von 0.04 ML. $U_T = -0.63$ V, $I_T = 3$ nA, ca. $80 \times 90 \text{ \AA}^2$, 9.54 Bilder pro Sekunde.

Abschnitte.

Obwohl eine solche Bedeckung nur etwa $1/6$ einer kompletten 2×2 -Struktur entspricht, zeigen sich schon, wie in Abb. 3.29 zu sehen, Inseln dieser Struktur; diese auf einer Sekundenskala fluktuierenden Inseln haben typischerweise einen „Durchmesser“ von etwa $10a_0$. Die Frage, ob es sich dabei noch um Fluktuationen der Gittergasphase oder schon um eine neue Inselphase handelt, konnte nicht beantwortet werden. Um dies aus den mikroskopischen Messungen zu klären, müßten Histogramme der Häufigkeit der Cluster über deren Größe aufgestellt werden; in einem Koexistenzgebiet zwischen einer Gas- und einer Inselphase muß diese Größenverteilung, wie auch eigene Monte-Carlo-Simulationen dazu zeigten, bimodal sein, wohingegen die Größenverteilung der Cluster in einer homogenen Gasphase in guter Näherung exponentialverteilt ist.

Auf jeden Fall ist zu erwarten, daß die Existenz solcher Cluster die Diffusion in der Schicht verlangsamt, daß also der Diffusionskoeffizient kleiner wird, da die in den Clustern koordinierten Teilchen weniger mobil sind.

Das bei dieser Bedeckung beobachtete Gebiet hatte eine Größe von ca. $80 \times 90 \text{ \AA}^2$, umfaßte also etwa 1112 Elementarzellen des Substratgitters, auf denen sich im Durchschnitt 45 Adsorbatteilchen aufhielten. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses bei längeren Zeiten wurde das gesamte Gebiet wieder, wie schon bei den Messungen in den letzten Abschnitten, in jeder Richtung in n gleichgroße Teilstücke unterteilt. Die experimentellen Korrelationsfunktionen sind zusammen mit den Fits in Abb. 3.30 dargestellt.

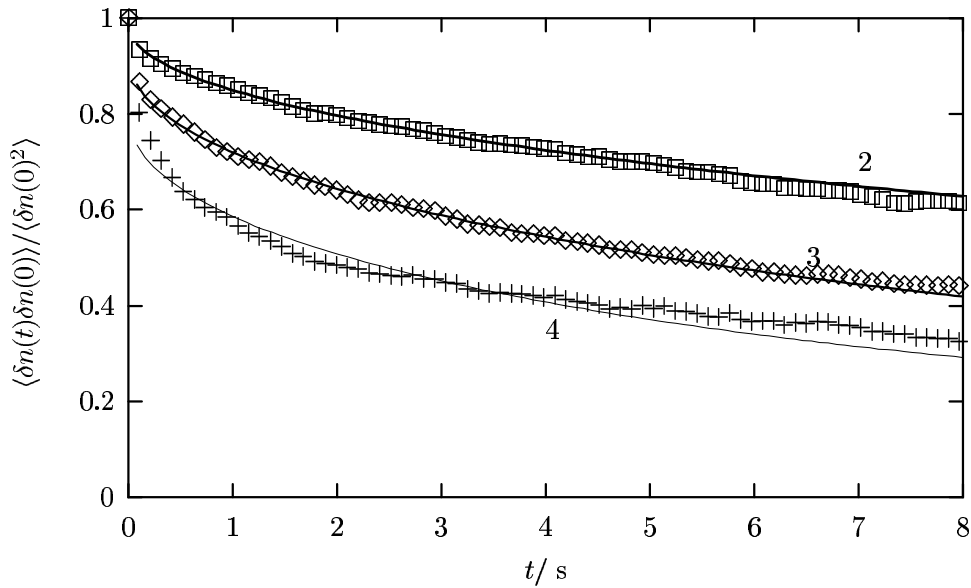


Abbildung 3.30: Experimentelle und gefittete Teilchenzahl-Korrelationsfunktionen bei einer Sauerstoffbedeckung von 0.04 ML. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurde das gesamte beobachtete Gebiet wieder in jeder Richtung in n ($n = 2, 3, 4$) Teilstücken unterteilt; die einzelnen Kurven sind mit dem entsprechenden n gekennzeichnet.

Die Teilchenerkennung funktionierte wegen des größeren Gebietes und der höheren Teilchenzahl, wahrscheinlich auch wegen der geringeren Bildfrequenz (dies führt zu mehr Teilchen, die sich bewegen, während sie abgebildet werden) nicht mehr ganz so gut wie bei den Messungen in den letzten Abschnitten. In den Teilchenzahl-Korrelationsfunktionen äußert sich dies darin, daß der durch die Diffusion verursachten Korrelation ein (in guter Näherung) $\delta(t)$ -korrelierter Beitrag überlagert wird, der durch Fehler in der Bildererkennung, also letztlich Rauschen, verursacht wird. Wenn man also den Punkt bei $t = 0$ wegläßt, beginnt die von den anderen t -Werten auf $t = 0$ extrapolierte Korrelationsfunktion, wenn man sie auf $\langle \delta n(0)^2 \rangle$ normiert, nicht mehr bei 1, sondern in diesem Fall etwa bei 0.92; d.h. etwa 8% der gesamten gemessenen Teilchenzahl-Fluktuationen wird durch Rauschen verursacht; dies bedeutet, daß in jedem Bild etwa 1 bis 2 Atome nicht korrekt erkannt werden²².

Entsprechend ist für den Fit an die Korrelationsfunktionen in diesem Falle noch ein freier Parameter für diesen Rauschanteil vorzusehen, d.h. die experimentellen Funktionen wurden an

$$a \cdot g_n(t, l_1, D) \cdot g_n(t, l_2, D)$$

²²Durch Selektion der sicher erkannten Konfigurationen konnte dennoch auch bei dieser Bedeckung die Hüpfrate der isolierten Adsorbateilchen zu 16.0 ± 1.0 Hz bestimmt werden, in exzellenter Übereinstimmung mit den Messungen bei geringerer Bedeckung; damit sollten auch die Diffusionskoeffizienten vergleichbar sein.

mit den freien Parametern a und D gefittet; l_1 und l_2 sind die Seitenlängen des jeweiligen Gebietes. Der Punkt bei $t = 0$ wurde dabei nicht mit in den Fit einbezogen.

Die hier ausgewerteten Flächenstücke sind so groß, daß die diskreten Gitterplätze noch keine Rolle spielen; auch die Drift ist, wie die gute Übereinstimmung des Fits mit den Daten zeigt, vernachlässigbar, wahrscheinlich deshalb, weil längere Zeit vor der Aufnahme keine größere Änderung des Ausschnittes stattfand. Man findet daher für alle drei Flächengrößen nahezu identische D ; das gewichtete Mittel ist $1.00 \pm 0.05 a_0^2 \text{ s}^{-1}$. Bereits bei einer Bedeckung von 0.04 ML findet man also, daß der Diffusionskoeffizient gegenüber dem aus der Sprungrate isolierter Atome ermittelten D_0 und auch im Vergleich zu dem bei einer Bedeckung von 0.012 ML auf weniger als ein Viertel absinkt. Die Ursache dafür sind die schon oben diskutierten Inseln der 2×2 -O-Struktur, letztlich also die attraktive Wechselwirkung der Sauerstoffatome.

Für einen Vergleich mit theoretischen Erwartungen kann hier wieder [27] herangezogen werden. Dort wurde u.a. ein Gittergas auf einem rechteckigen Gitter mit einer Attraktion der nächsten Nachbarn in der quasi-chemischen Näherung [96], die eine Clusterbildung vernachlässigt, untersucht. Bei einer Bedeckung von $1/6$ der Maximalbedeckung (entsprechend $1/6$ der kompletten 2×2 -Struktur im vorliegenden Fall) wurde bei einer attraktiven Wechselwirkung von $-k_B T$ festgestellt, daß der Diffusionskoeffizient im Vergleich zu $a_0^2/4\Gamma_0$ auf ca. 22% abfällt. Die Attraktion der adsorbierten Sauerstoffatome über $2a_0$ ist bei Raumtemperatur fast doppelt so groß, so daß man daher eine weitere Senkung des Diffusionskoeffizienten erwarten könnte; für eine so starke Attraktion bricht allerdings das dort verwendete Modell zusammen. Die hier beobachtete Absenkung steht auch quantitativ in recht guter Übereinstimmung mit den schon mehrfach zitierten Monte-Carlo-Simulationen aus [92]; dort wird für Parameter, die denen von O/Ru(0001) ungefähr entsprechen, ebenfalls eine Verringerung von D auf ca. 20% bis 30% gegenüber D_0 festgestellt. Insgesamt scheint also eine Absenkung des Diffusionskoeffizienten in dem hier beobachteten Maße durch die attraktive Wechselwirkung der Sauerstoffatome gut erklärbar.

Bemerkenswert ist darüberhinaus, daß die experimentellen Daten gut durch einen Fit an eine kontinuierliche Korrelationsfunktion mit einem einzelnen Diffusionskoeffizienten erklärt werden können; wie am Anfang dieses Kapitels dargelegt, würde man bei Koexistenz zweier Phasen in der Korrelationsfunktion verschiedene Beiträge aus den einzelnen Phasen sowie Korrelationen zwischen den Phasen erwarten, die alle eine eigene charakteristische Zeitskala haben; dies ist jedoch bei einer Bedeckung von 0.04 ML nicht zu beobachten. Dabei muß aber auch in Betracht gezogen werden, daß möglicherweise ein langsamer abklingender Beitrag, wie er von einer Inselphase zu erwarten

wäre, im vorliegenden Fall durch eine mögliche Driftbewegung des Ausschnittes im betrachteten Zeitintervall kompensiert werden könnte, so daß Aussagen dazu nur unter Vorbehalt getroffen werden können.

3.5.6 Der „thermodynamische Faktor“

Bis hierher wurde immer nur die normierte Teilchenzahl-Korrelationsfunktion ausgewertet, d.h. die durch $\langle(\delta n(0))^2\rangle$ geteilte Korrelationsfunktion (die entsprechend zur Zeit 0 den Wert 1 hat); die absolute Größe spielt für das zeitliche Abklingverhalten keine Rolle. In diesem Abschnitt wird untersucht, welche Information nun noch aus diesem bis jetzt unbenutzten Vorfaktor gezogen werden kann.

Wie ist das mittlere Schwankungsquadrat der Teilchenzahl $\langle(\delta n(0))^2\rangle$ mit den anderen thermodynamischen Variablen, die eine adsorbierte Schicht charakterisieren, verknüpft? Wenn man eine adsorbierte Schicht auf einer Einkristallfläche von hinreichender Größe hat, die auf einer konstanten Temperatur gehalten wird, so wird die Zahl der Atome in einem (kleinen) festen Flächenstück A der Gesamtfläche um den Mittelwert $\langle n \rangle$ fluktuieren, der nach einer Standardrelation der Thermodynamik durch [97]

$$\langle n \rangle = - \frac{\partial(F - \mu n)}{\partial \mu} \quad (3.41)$$

mit der freien Energie F gegeben ist. Die mittlere Amplitude dieser Fluktuationen, $\langle(\delta n(0))^2\rangle = \langle \Delta n^2 \rangle = \langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle$, ergibt sich daraus zu [97]

$$\langle \Delta n^2 \rangle = \left(\frac{\partial n}{\partial(\mu/k_B T)} \right)_{T,A}. \quad (3.42)$$

Damit erhält man die Relation [27]

$$\left(\frac{\partial(\mu/k_B T)}{\partial \ln \Theta} \right)_{T,A} = \frac{\langle n \rangle}{\langle \Delta n^2 \rangle}, \quad (3.43)$$

immer noch unter der Voraussetzung, daß die Systemgröße, also letztlich die Einkristallfläche, ausreichend ist, um das System mit thermodynamischen Variablen beschreiben zu können. Es stellt sich also heraus, daß der „thermodynamische Faktor“ aus (3.27) identisch ist mit dem Verhältnis der mittleren Teilchenzahl eines Flächenstücks zu deren Schwankungsquadrat. Das bedeutet, daß man bei Kenntnis der mittleren Teilchenzahl und des Schwankungsquadrates in der Lage ist, die effektive Sprungrate zu ermitteln, wenn man die Größe des Diffusionskoeffizienten weiß.

In Abb. 3.31 sind die experimentell gemessenen Werte des Verhältnisses $\langle n \rangle / \langle \Delta n^2 \rangle$ für eine Bedeckung von $\Theta = 0.014$ ML in Abhängigkeit von der Größe des Stückes, über das $\langle n \rangle$ und $\langle \Delta n^2 \rangle$

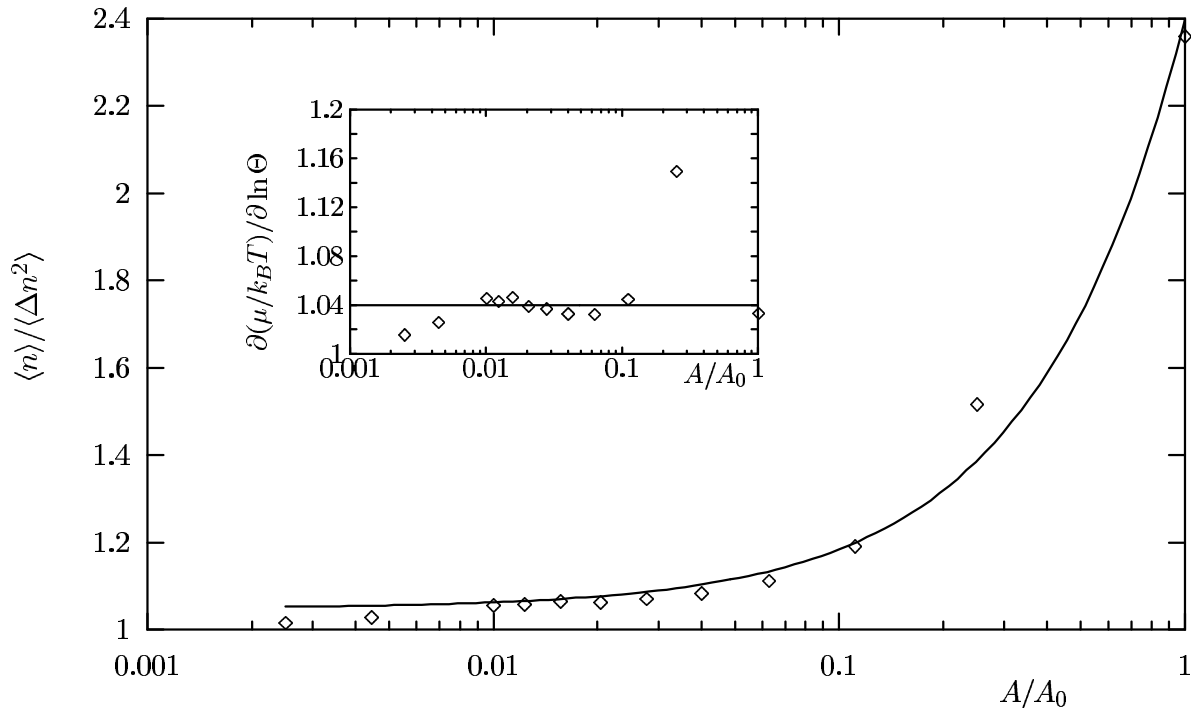


Abbildung 3.31: Die große Grafik zeigt die gemessenen Werte von $\langle n \rangle / \langle \Delta n^2 \rangle$ in Abhängigkeit von der Größe des Flächenstückes (\diamond). Die durchgezogene Linie zeigt den Fit an (3.44); im Insert sind die sich daraus ergebenden Werte für den thermodynamischen Faktor dargestellt.

ermittelt wurden, dargestellt. Für Ausschnitte einer unendlich ausgedehnten Fläche sollte sich eine Konstante ergeben, was letztlich darin begründet liegt, daß die gleichzeitigen Fluktuationen in disjunkten Flächenstücken statistisch unabhängig sind. In den Daten aus den STM-Messungen zeigt sich jedoch ein deutlicher Trend, der Quotient wächst mit der Größe des Gebietes. Dies bedeutet umgekehrt, daß im vorliegenden Fall diese Gebiete nicht unabhängig sind, was nur dadurch erklärt werden kann, daß der gesamte „Einzugsbereich“ für die Teilchen im beobachteten Gebiet relativ klein ist; in diesem „Einzugsbereich“ ist die Gesamtzahl der Teilchen konstant, so daß die Teilchenzahlen und deren Fluktuationen in den Teilgebieten voneinander abhängen.

Die Frage, wie sich ein endliches Teilchenreservoir auf den thermodynamischen Faktor, insbesondere auf die Relationen (3.43), auswirkt, wurde im Zusammenhang mit der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten aus FIM-Messungen ausführlich diskutiert [27]. Dort wurde festgestellt, daß auch für relativ kleine Flächen und Teilchenzahlen (3.43) im Wesentlichen erhalten bleibt; es kommt lediglich ein Faktor hinzu, der der Endlichkeit des Gebietes Rechnung trägt; es gilt also

$$\left(\frac{\partial(\mu/k_B T)}{\partial \ln \Theta} \right)_{T,A} = \frac{\langle n \rangle}{\langle \Delta n^2 \rangle} \frac{A'}{A + A'}, \quad (3.44)$$

worin A das beobachtete Gebiet ist, und A' ist die Fläche des nicht beobachteten Gebietes, aus

dem die Teilchen noch zu den Fluktuationen beitragen. Für $A' \gg A$ geht (3.44) in (3.43) über, wie es sein muß.

Paßt man nun (3.44) an die experimentellen Daten an, so erhält man zum einen den thermodynamischen Faktor, zum anderen findet man die Größe des gesamten Einzugsbereiches. Im vorliegenden Fall stellt man fest, daß der Bereich, aus dem die beobachteten Teilchen kommen, nur knapp doppelt so groß ist wie der gesamtete beobachtete Bereich, also rund $100 \times 70 \text{ \AA}^2$. Dies korreliert damit, daß die Terrassen des Ru-(0001)-Kristalls bei der hier ausgewerteten Messung nur wenige 100 \AA breit waren; die Diagonale des beobachteten Gebietes ist knapp 100 \AA lang. Diese Terrassenbreite ist demnach offenbar die limitierende Größe für den Einzugsbereich der Teilchen, obwohl die Terrassen in der anderen Richtung deutlich weiter ausgedehnt waren, in der Regel mehrere 1000 \AA . Auch hier ist es, wie schon bei der Untersuchung des Einflusses der Driftbewegung, so, daß der Effekt umso deutlicher hervortritt, je größer das herangezogene Flächenstück ist; für die kleinen Flächenstücke kann man ihn praktisch vernachlässigen.

Diese Feststellung ist auch für die Korrelationsfunktionen von Bedeutung, da durch die endliche Terrassenbreite auch die Korrelationsfunktionen unter Umständen beeinflußt werden. Wenn die Ausdehnung des betrachteten Gebietes klein ist gegen \sqrt{Dt} , so wird einfach die gesamte Korrelationsfunktion herunterskaliert [95]; für die Analyse in den letzten Unterabschnitten ist dies ohne Belang, da dort stets die normierten Korrelationsfunktionen untersucht wurden. Wenn die Ausdehnung größer ist, kann kein allgemeiner Zusammenhang mehr angegeben werden; wie die Korrelationsfunktion beeinflußt wird, hängt dann auch von der Art der Begrenzung (im vorliegenden Fall der Stufenkanten) ab, also davon, ob sie z.B. absorbierend oder reflektierend sind. In jedem Fall würde man für lange Zeiten wieder eine Zunahme der Korrelation erwarten; dieser Effekt ist jedoch bei den vorliegenden Messungen nicht sichtbar, d.h. er ist auf jeden Fall klein gegen die durch die Driftbewegung verursachte Abnahme der Korrelation. Jedenfalls sind auch wegen der endlichen Breite der Terrassen die Diffusionskoeffizienten, die aus kleineren Flächenstücken gewonnen wurden, die verlässlicheren.

Unter Berücksichtigung der endlichen Terrassenbreite ergibt sich aus den Teilchenzahlfluktuationen ein Wert für den thermodynamischen Faktors von ca. 1.04. Bei einer Bedeckung von 1.4% erwartet man für eine LANGMUIR-Schicht einen thermodynamischen Faktor von $1/(1-\Theta) = 1.014$; für eine Schicht mit Blockierung der nächsten Nachbarn erwartet man auf einem quadratischen Gitter ist $[\partial(\mu/k_B T)/\partial \ln \Theta]_T = 1/(1 - 5\Theta + 12\Theta^2 \dots) \approx 1.075$. Der lineare Beitrag 5Θ kommt dadurch zustande, daß in diesem Modell jedes Teilchen seinen eigenen und die vier nächsten

Nachbarplätze blockiert, also insgesamt 5 Plätze [88]; analog ist für eine Schicht von Teilchen mit Blockierung der nächsten Nachbarplätze auf einem hexagonalen Gitter $[\partial(\mu/k_B T)/\partial \ln \Theta]_T = 1/(1 - 7\Theta \dots) \approx 1.109$ zu erwarten; eine Blockierung des $\sqrt{3}a_0$ -Abstandes, wie sie ja praktisch vorliegt, würde zu $[\partial(\mu/k_B T)/\partial \ln \Theta]_T = 1/(1 - 13\Theta \dots) \approx 1.222$ führen. Der beobachtete thermodynamische Faktor ist größer als der der LANGMUIR-Schicht, jedoch kleiner als nach den Modellen mit zusätzlicher Platzblockierung zu erwarten wäre. Die Ursache dafür kann nur in den attraktiven Wechselwirkungen für die $2a_0$ - und $\sqrt{7}a_0$ -Abstände liegen.

Um dies zu verstehen, sollte man sich vor Augen führen, daß die eigentliche Ursache für den diffusiven Transport von Material im Gradienten des chemischen Potentials liegt [98]. Demgemäß sollte das erste FICKSche Gesetz eigentlich in der Form [17]

$$J = -L_T \frac{\partial \mu}{\partial x} = -L_T k_B \Theta \left(\frac{\partial \mu / k_B T}{\partial \ln \Theta} \right)_T \frac{\partial \Theta}{\partial x} \quad (3.45)$$

geschrieben werden; L_T ist dabei ein phänomenologischer Transportkoeffizient. Der thermodynamische Faktor ist also der Faktor, mit dem der Gradient der Konzentration multipliziert wird, um schließlich den Materialfluß zu ergeben. Nun sorgt aber eine attraktive Wechselwirkung z.B. für eine Anlagerung von Atomen an Inseln, also für Teilchentransport in die „falsche“ Richtung aus der Sicht des Konzentrationsgradienten. Das heißt, daß durch eine attraktive Wechselwirkung der thermodynamische Faktor verkleinert wird, wie es die experimentellen Daten auch zeigen.

Dies kann man auch folgendermaßen plausibel machen. Für ein ideales Gittergas ist das chemische Potential durch

$$\mu = \ln \frac{\Theta}{1 - \Theta} + U$$

gegeben [99], wobei U die innere Energie des Systems ist; dabei wurde eine zufällige Teilchenverteilung angesetzt („ideales Gas“, keine Clusterbildung). Der thermodynamische Faktor ist dann die Summe aus einem Konfigurationsterm und einem Term $\sim \partial U / \partial \Theta$; wenn man nun z.B. annimmt, daß zur inneren Energie in einem gewissen Bedeckungsbereich in erster Linie die $2a_0$ -Paare beitragen, so wird letzterer Term ungefähr proportional zur $2a_0$ -Wechselwirkung sein, wenn die Zahl der Paare nur von der Bedeckung abhängt. Wird nun diese $2a_0$ -Wechselwirkung „attraktiver“, also kleiner, so sinkt damit der gesamte thermodynamische Faktor (dieser Effekt wird noch verstärkt, wenn die Zahl der $2a_0$ -Paare bei kleinerer, also attraktiverer, Wechselwirkung steigt).

3.6 Analyse von Ensemble–Bewegungen: Auswertung der Teilchentrajektorien

In diesem Abschnitt wird untersucht, ob man alternativ zur Analyse der Teilchenzahl–Fluktuationen direkt aus den Trajektorien der Teilchen Aussagen zur Diffusion, d.h. speziell über die Diffusionskoeffizienten, gewinnen kann.

Wie schon in Abschnitt 2.2 festgestellt, bergen die Beziehungen (2.11)

$$D^* = \frac{1}{4Nt} \sum_{i=1}^N \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle$$

und (2.12)

$$D = \frac{N}{4\langle(\delta N)^2\rangle t} \left\langle \left| \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)) \right|^2 \right\rangle$$

die Möglichkeit in sich, aus der Verfolgung der Teilchentrajektorien *sowohl* den chemischen *als auch* den Tracerdiffusionskoeffizienten zu bestimmen. Bislang wurden diese Beziehungen immer nur für Monte–Carlo–Rechnungen, also für Computerexperimente, benutzt. In diesem Abschnitt soll nun untersucht werden, inwieweit sich die für die Sprunganalyse gemessenen experimentellen Daten über diese Beziehungen auswerten lassen.

Die erste dieser beiden Beziehungen ist im wesentlichen die EINSTEIN–Relation, allerdings mit der wichtigen Ergänzung, daß bei endlichen Bedeckungen in diesen Tracerdiffusionskoeffizienten die *effektive* Sprungrate eingeht. In Abb. 3.32 ist für die auch im letzten Abschnitt untersuchte Sequenz mit einer Bedeckung von $\Theta = 0.014$ ML die mittlere quadratische Verschiebung der einzelnen Teilchen $\langle x^2 \rangle$ als Funktion der Zeit aufgetragen. Etwa 100 Teilchen konnten über den Zeitraum einer Sekunde verfolgt werden, und etwa über diesen Zeitraum ist der Zusammenhang auch recht gut linear. Zu längeren Zeiten flacht er ab, was daran liegt, daß der beobachtete Ausschnitt nur endlich groß ist, in diesem Fall ca. $17 \times 26a_0^2$; wenn $\langle x^2 \rangle$ in den Bereich der Abmessungen des Ausschnittes kommt, dann fehlen in der Mittelung alle die Teilchen, die aus dem Bildausschnitt „herausgewandert“ sind, was dazu führt, daß $\langle x^2 \rangle$ aus den im Bildausschnitt verbliebenen Teilchen zu klein geschätzt wird. Bei noch längeren Zeiten ist die Zahl der beobachteten Teilchen zu klein, um statistisch relevante Daten zu erhalten; entsprechend wird die Streuung der Daten auch sehr groß.

Die Tatsache, daß sich die experimentellen Daten recht gut durch (2.11) erklären lassen, bedeutet darüberhinaus, daß das (2.11) zugrundeliegende Modell zutrifft, das heißt insbesondere, daß die einzelnen Sprünge der Teilchen unkorreliert sind, ein Ergebnis, das schon im Zusammenhang mit der Messung der Sprungfrequenz isolierter Atome gewonnen wurde, das jetzt aber auch

für längere Zeiträume bestätigt wurde. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß die Bewegung der Teilchen durch die Messung, sprich durch die STM-Spitze, nicht gestört wird.

Der Fit der Daten über die ersten 10 Datenpunkte (mit $\langle x^2 \rangle < 10a_0^2$, also deutlich unterhalb der Größe des Ausschnittes) an (2.11) ergibt $D^* = 4.07 \pm 0.04a_0^2 \text{ s}^{-1}$, entsprechend einer effektiven Sprungfrequenz von $\Gamma^* = 4D^*/a_0^2 = 16.28 \pm 0.16 \text{ s}^{-1}$. Dies ist etwas niedriger als die Sprungfrequenz der isolierten Atome. In einem Modell mit Blockierung des eigenen und der nächsten Nachbarplätze würde man für $\Gamma^*(\Theta) \approx \Gamma_0(1-4\Theta)$ erwarten, im vorliegenden Fall also ca. 15.7 s^{-1} ; eine Attraktion würde Γ^* noch weiter senken [27]. Der gemessene Wert ist etwas höher, was zum Teil daran liegen dürfte, daß die Verfolgung der Trajektorien über Kollisionen mit anderen Teilchen hinaus nicht immer möglich war, da die eindeutige Zuordnung der Teilchen vor und nach der Kollision problematisch war²³. Dadurch fehlen bei der experimentellen Mittelung Teilchen mit blockierten Sprungmöglichkeiten, also mit kleinerer effektiver Sprungrate; d.h. die effektive Sprungrate wird zu hoch gemessen.

²³Bei der Sprunganalyse wurde dies dadurch umgangen, daß stets die Relativkoordinate der Paare gemessen wurde.

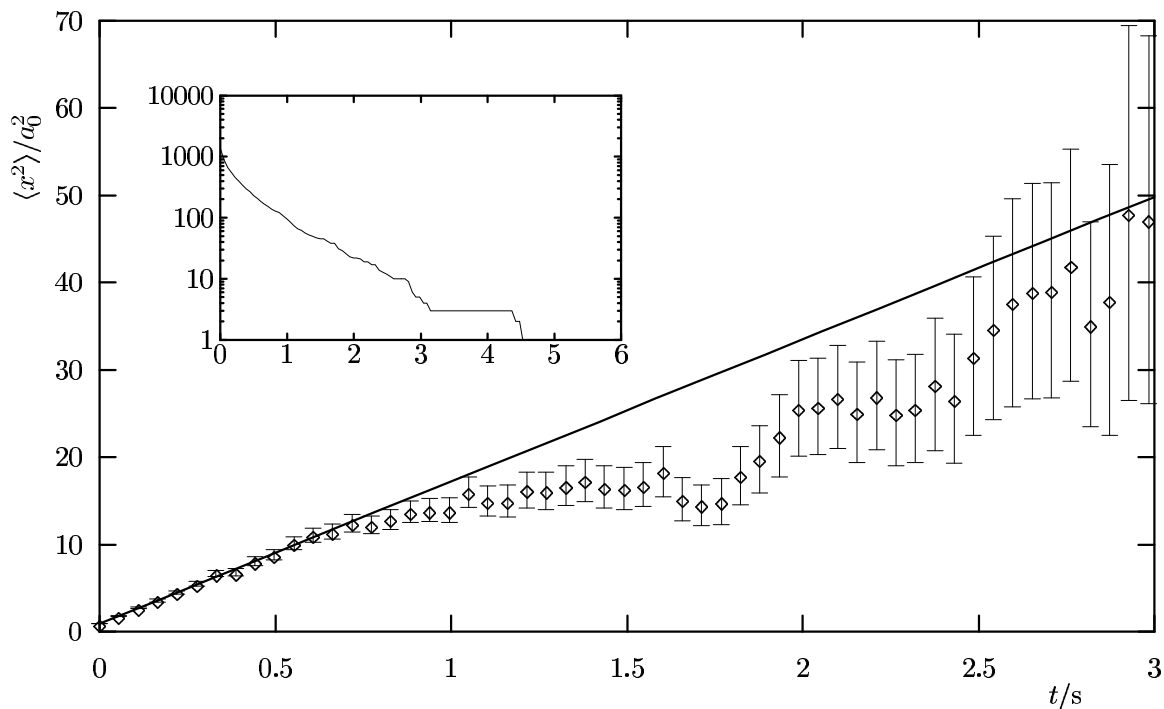


Abbildung 3.32: $\langle x^2 \rangle$ für die einzelnen Teilchen als Funktion der Zeit. Als relativer Fehler für die Fehlerbalken ist $1/\sqrt{n}$ angenommen, wobei n die Zahl der Teilchen ist, die über diesen Zeitraum verfolgt werden konnten; im Insert ist n dargestellt. Die durchgezogene Linie zeigt den Fit an $\langle x^2 \rangle = 4D^*t$; der Fit über die ersten 10 Punkte ergibt $D^* = 4.07 \pm 0.04a_0^2 \text{ s}^{-1}$.

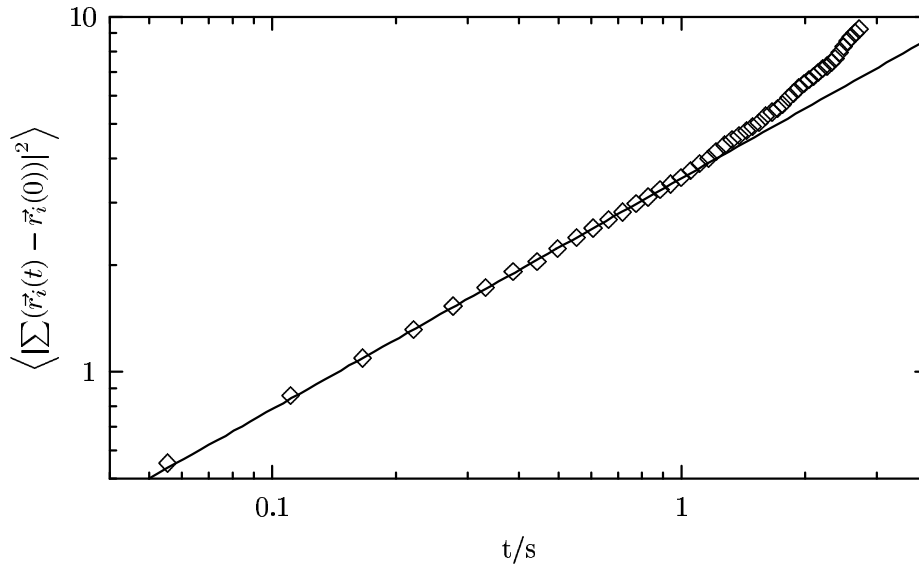


Abbildung 3.33: Mittlere quadratische Verschiebung des Schwerpunktes eines Ensembles von Teilchen, ermittelt bei einer Bedeckung von 0.012 ML.

Nimmt man diese effektive Sprungrate dennoch als richtig an, so kann man damit zusammen mit dem in Abschnitt 3.5.6 bestimmten thermodynamischen Faktor ebenfalls den chemischen Diffusionskoeffizienten über (3.27) bestimmen; ein Verfahren, dessen Korrektheit durch Monte-Carlo-Simulation bestätigt wurde [95]. Man erhält, daß bei einer Bedeckung von 1.4% der chemische Diffusionskoeffizient ungefähr 1% bis 2% über $D_0 = 1/4a_0^2\Gamma_0$ liegt. Wenn man in Betracht zieht, daß die tatsächliche effektive Sprungrate eher kleiner als die gemessene ist, der Diffusionskoeffizient also noch etwas kleiner ist, kommt man zu dem Ergebnis, daß die in Abb. 3.26 gegebenen Diffusionskoeffizienten aus den Korrelationsfunktionen zu groß sind, wie schon im Zusammenhang mit der Driftbewegung des STM diskutiert.

Nach (2.12) kann man den chemischen Diffusionskoeffizienten prinzipiell ebenfalls direkt aus den Teilchentrajektorien ermitteln. Dies erwies sich jedoch bei den vorliegenden STM-Daten als schwierig. (2.12) bedeutet ja, daß die mittlere quadratische Verschiebung des *Schwerpunktes eines Ensembles* von Teilchen linear mit der Zeit wächst. Um D daraus zu bestimmen, muß man also bei vorgegebenem Zeitintervall t aus allen Teilchentrajektorien, die man zusammen über das gesamte Intervall verfolgen kann, die Verschiebung des Schwerpunktes bestimmen.

In Abb. 3.33 ist das so bestimmte $\langle x^2 \rangle$ doppelt logarithmisch über der Zeit aufgetragen. In dieser Darstellung ist gut zu erkennen, daß der experimentell gefundene Zusammenhang nicht linear ist; ein Fit bis zu einer Intervalllänge von 1 s ergibt einen Exponenten von 0.65 ± 0.02 . Da

die mittlere quadratische Verschiebung der einzelnen Trajektorien, wie oben gezeigt, linear mit der Zeit verläuft, ist es sehr unwahrscheinlich, daß dies ein physikalischer Effekt ist. Vielmehr muß es sich um ein Artefakt der Auswertung handeln, wahrscheinlich dadurch verursacht, daß die Zahl der Teilchen, die über ein Intervall hinweg verfolgt werden können, mit der Länge des Intervalls abnimmt, wie schon oben diskutiert. Ob und unter welchen Bedingungen dies zu einem Exponenten von $2/3$ führen kann, wurde jedoch nicht weiter untersucht.

Aufgrund der Tatsache, daß der experimentell gefundene Zusammenhang nicht linear ist, konnte aus den Teilchentrajektorien direkt auch kein chemischer Diffusionskoeffizient bestimmt werden, so daß sich eine Diskussion darüber an dieser Stelle erübrigt.

3.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein Verfahren zur Analyse von STM-Daten vorgestellt, das mit Hilfe einer computergestützten Bilderkennung die statistische Auswertung von Sprüngen von Adsorbatteilchen ermöglicht. Vom Ansatz her ähnliche Auswertungen waren wegen der begrenzten Datenmenge bisher immer auf quasi-eindimensionale Bewegung beschränkt; durch die automatisierte Bildauswertung und ein Verfahren zur schnellen Bildaufnahme stehen nun erstmals genügend Daten zur Verfügung, um eine solche Analyse auch bei zweidimensionaler Bewegung der Teilchen durchführen zu können. Das dazu notwendigen theoretische Modell, das auf der Anwendung der aus der Theorie stochastischer Prozesse bekannten Master-Gleichungen fußt, wurde dargestellt und diskutiert.

Die Analyse der Bewegung isolierter O-Atome auf Ru(0001) zeigt, daß sich die Adsorbatteilchen durch Sprünge in benachbarte Adsorptionsplätze (dies sind auf Ru(0001) die hcp-Plätze) bewegen, es treten bei Raumtemperatur keine Sprünge über mehr als eine Gitterkonstante auf. Die Sprungfrequenz liegt bei Raumtemperatur bei 16.6 ± 0.8 Hz.

Die Sprunganalyse von Komplexen zweier Adsorbatteilchen zeigte, daß die Aufenthaltsdauer eines Teilchens auf einem bestimmten Adsorptionsplatz durch ein anderes Teilchen, daß sich in einer Entfernung von bis zu $3a_0$ befindet, erheblich beeinflußt wird. Dies kann durch eine laterale Wechselwirkung erklärt werden, die bei Entfernungen zwischen $\sqrt{3}a_0$ (ca. 4.7 \AA) und $3a_0$ (ca. 8 \AA) gut durch die indirekte elektronischen Wechselwirkung erklärt werden kann. Qualitativ und quantitativ vergleichbare Wechselwirkungen wurden für verschiedene Metall-auf-Metall-Systeme mit Hilfe von Feldionenmikroskopie gefunden. Die im vorliegenden Fall beobachteten Wechselwirkungen stimmen auch mit den Befunden aus LEED-Messungen am selben System gut überein; über die Ergebnisse der LEED-Untersuchungen hinaus konnte durch die Sprunganalyse jedoch

auch eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Adsorbatteilchen nachgewiesen werden.

Mit der hier vorgestellten Methode ist prinzipiell auch die Lösung weiterer Probleme möglich. So könnten z.B. bei geeigneter Führung der Experimente Aussagen über die Dreikörperwechselwirkung gemacht werden, die in der Literatur teilweise recht kontrovers diskutiert wird.

Mit Hilfe der computergestützten Bildauswertung konnte erstmals eine statistische Analyse von Teilchenzahlen und -trajektorien, die aus STM-Daten gewonnen wurden, durchgeführt werden. Bisher fehlten dazu die Daten in der erforderlichen Menge; durch die im Kapitel 3 vorgestellte Methode der Bildauswertung steht nun eine Datenmenge zur Verfügung, die die sinnvolle Auswertung der Teilchenzahl-Fluktuationen und der Teilchentrajektorien möglich macht. Es wurde gezeigt, daß die Auswertung der Teilchenzahl-Korrelationsfunktion sinnvolle Werte für den chemischen Diffusionskoeffizienten liefert. Dieser sinkt bei Raumtemperatur für das System O/Ru(0001) von $3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bei $\Theta \rightarrow 0$ auf $7.3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bei einer Sauerstoffbedeckung von 0.04 ML. Aus der Sicht des experimentellen Aufbaus wurde festgestellt, daß für präzise Messungen besondere experimentelle Vorkehrungen zu treffen sind, um die Driftbewegung der Piezokeramiken möglichst klein zu halten. Eine Auswertung der Teilchenzahl-Korrelationsfunktion ist auch für relativ kleine beobachtete Flächenstücke sinnvoll, dann muß jedoch die Diskretheit der Adsorptionsplätze mit in Betracht gezogen werden. Es hat sich sogar herausgestellt, daß eine Beobachtung kleinerer Flächenstücke sinnvoller sein kann, da sich dann systematische Fehler wie die schon erwähnte Driftbewegung oder die endliche Größe der Einkristallterrassen weniger gravierend auswirken.

Eine Analyse der Fluktuationen der Teilchenzahl liefert darüber hinaus recht gute Werte für den thermodynamischen Faktor $[\partial(\mu/k_B T)/\partial \ln \Theta]_T$. Zusammen mit der effektiven Sprungrate, die aus der Analyse der Trajektorien der Teilchen gewonnen werden kann, kann daraus alternativ der chemische Diffusionskoeffizient ermittelt werden; die auf diese Weise gewonnenen Werte stehen besser im Einklang mit theoretischen Arbeiten als die durch die Analyse der Korrelationsfunktionen gewonnenen. Dies wiederum stimmt recht gut mit dem Befund aus Monte-Carlo-Simulationen [95] überein, daß die D -Werte aus den Teilchenzahl-Korrelationsfunktionen eine größere Streuung aufweisen als die aus dem thermodynamischen Faktor und der effektiven Sprungrate ermittelten. Eine Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten direkt aus den Teilchentrajektorien konnte dagegen nicht vorgenommen werden.