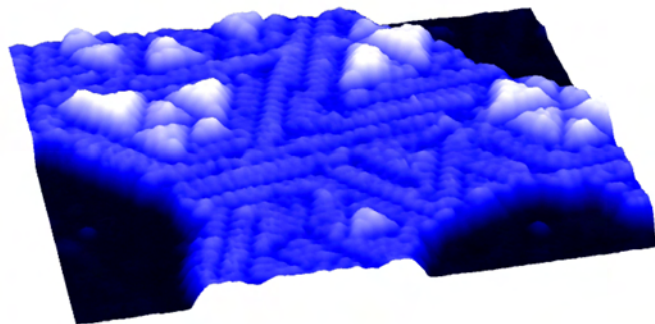


# Dynamik von CO und D<sub>2</sub>O auf Cu(111): Laserinduzierte und thermisch induzierte Prozesse



im Fachbereich Physik  
der Freien Universität Berlin  
eingereichte Dissertation

**Michael Mehlhorn**

Juli 2005

**Titelbild:** RTM-Bild eines facettierten Eisclusters mit pyramidalen Inseln auf Cu(111) in 3D-Ansicht (30 nm×40 nm, 1.7 V, 1.4 pA)

Erstgutachter: Prof. Dr. K.-H. Rieder  
Zweitgutachter: Prof. Dr. M. Wolf  
Datum der Disputation: 26. Oktober 2005

# Abstract

In this thesis the concept and the experimental realisation of a combined **fs-laser low temperature scanning tunneling microscope** for investigations of dynamics in molecule-metal-systems on atomic scale is presented. With the highly reproducible focusing of the laserspot under the tunneling tip it is possible to analyse reaction rates and therefore to understand the underlying reaction paths.

The capability of this combination is demonstrated on the system **CO/Cu(111)**. Diffusion, dimer formation, and desorption are induced with fs-laser pulses. The diffusion is mediated through non-thermalized and thermalized electrons. In the electronic friction model this results in a diffusion barrier of  $(96\pm 3)\text{meV}$ . The formation of dimers is also electron mediated and represents a basic step of a chemical reaction on surfaces, namely the adsorption of reactants on adjacent lattice sites. With the desorption of molecules from the edge of close packed CO-islands a dependence on the local environment could be directly identified for the first time.

Due to the high stability of the scanning tunneling microscope with tunneling currents in the low pA range the study of extremely sensitive molecule-metal-systems such as **D<sub>2</sub>O on Cu(111)** is possible. In particular, different metastable structures occurring during thermally activated transition from amorphous to crystalline ice are investigated. The starting point are amorphous three dimensional ice clusters. Heating removes the pores from the clusters before the molecules are then rearranged in a hexagonal lattice. The amorphous solid water (ASW) as well as the resulting buckled hexagonal ice bilayers are imaged in real space for the first time. A further annealing of the bilayers results in a faceted crystalline surface, on which pyramidal islands are stabilized at higher temperatures. The thermodynamically most stable structures are nano-crystallites, which appear at the beginning of desorption.

The **dissociation of D<sub>2</sub>O molecules in crystalline ice clusters on Cu(111)** is investigated as an example for a surfaces reaction induced by electrons from the tunneling tip. Two processes could be separated. The first is the dissociation of single water molecules in the cluster surface by electron attachment. The second process is the dissociation at the interface between dissociated and crystalline regions. This process is also mediated by electron injection into the conduction band.



# Kurzfassung

In dieser Arbeit wird das Konzept und die experimentelle Umsetzung einer neuartigen **Kombination aus Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop und fs-Lasersystem** zur quantitativen Untersuchung der Dynamik an Molekül-Metall-Systemen auf atomarer Skala vorgestellt. Die sehr gut reproduzierbare Einkoppelung des fs-Lasers unter die Tunnelspitze erlaubt über die Auswertung von Reaktionsraten die Bestimmung von Anregungspfaden der durch fs-Laserpulse induzierten Oberflächenprozesse.

Am System **CO/Cu(111)** wird das Potential der aufgebauten Anlage demonstriert. Die Anregung mit fs-Laserpulsen führt zur Diffusion, Dimerbildung und Desorption der CO-Moleküle. Für die Diffusion werden zwei rein elektronische Anregungspfade gefunden: zum einen die Anregung über nicht-thermalisierte, direkt erzeugte Elektronen und zum anderen die Anregung über thermalisierte Elektronen. Die Modellierung der Anregung mittels Elektronischer Reibung ergibt eine Diffusionsbarriere von  $(96\pm 3)\text{meV}$ . Die Bildung thermisch instabiler Dimere wird ebenfalls über eine elektronische Anregung vermittelt und stellt einen essentiellen Schritt einer chemischen Oberflächenreaktion dar, nämlich die Adsorption der Reaktanden auf direkt benachbarte Gitterplätze. Mit der Desorption von den Rändern dichtgepackter CO-Inseln wird erstmals direkt eine Adsorbatplatzabhängigkeit eines fs-laserangeregten Oberflächenprozesses beobachtet.

Die hohe Stabilität des RTM bis zu Tunnelströmen im sub-pA-Bereich erlaubt die Untersuchung von extrem empfindlichen Systemen, wie **D<sub>2</sub>O/Cu(111)**. Untersucht wurden thermisch erzeugte Strukturen wie sie beim Übergang von amorphem zu kristallinem Eis entstehen. Ausgangspunkt sind poröse dreidimensionale amorphe Eiscluster. Das Heizen führt zum Schließen der Poren und zur Ordnung der Moleküle in ein hexagonales Gitter. Dabei werden die Phase ASW (Amorphous Solid Water) und die vertikal relaxierte Eisdoppellage erstmalig im Realraum abgebildet. Das Ausheilen der Kristallisierungsprozesse führt zu einer facettierten Oberfläche der Cluster auf denen sich bei höheren Temperaturen dreiseitige pyramidale Inseln stabilisieren. Die thermodynamisch stabilste Form sind 2.5 nm hohe Eiskristallite, die sich am Beginn der Desorption bilden.

Als Beispiel einer durch Tunnelelektronen induzierten Oberflächenreaktion wurde die **Dissoziation von D<sub>2</sub>O-Molekülen in kristallinen Eisclustern auf Cu(111)** untersucht. Dabei werden zwei Prozesse separiert: Die Dissoziation einzelner Wassermoleküle an der Clusteroberfläche durch Elektronenanlagerung und die Dissoziation an der Grenzfläche zwischen dissoziierten und kristallinen Bereichen, die ebenfalls durch Injektion von Elektronen ins Leitungsband vermittelt wird.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>v</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1 Rastertunnelmikroskopie . . . . .	3
2.1.1 RTM-Theorie . . . . .	4
2.1.2 Spektroskopie . . . . .	7
2.1.3 Elektroneninduzierte Manipulation . . . . .	9
2.2 Photochemie mit fs-Laserpulsen . . . . .	10
2.2.1 Anregung des Substrates . . . . .	10
2.2.2 Adsorbatankopplung . . . . .	17
2.2.3 Adsorbatanregung durch nicht-thermalisierte Elektronen . . . . .	20
2.3 Elektroneninduzierte Prozesse mit Ortsauflösung . . . . .	20
<b>3 Aufbau der Meßapparatur</b>	<b>25</b>
3.1 UHV-System . . . . .	25
3.1.1 Heliumbadkryostat . . . . .	30
3.1.2 RTM-Kopf . . . . .	32
3.1.3 Meßelektronik . . . . .	35
3.1.4 Entkopplung von äußeren Störquellen . . . . .	36
3.1.5 Schwingungsverhalten des RTM . . . . .	37
3.2 Optischer Aufbau . . . . .	40
3.3 Lasereinkopplung in das RTM . . . . .	43
3.3.1 Verbindung der Systeme und Einkopplung des Lasers ins Vakuum . . . . .	43
3.3.2 Optikringkonzept . . . . .	44
3.3.3 Bestimmung der Fokuslage . . . . .	47
3.3.4 Bestimmung der Fokusgröße . . . . .	49
3.4 Leistungsmerkmale der Anlage . . . . .	51

<b>4</b>	<b>Eigenschaften und Präparation der untersuchten Systeme</b>	<b>55</b>
4.1	Das Cu(111)-Substrat . . . . .	55
4.2	Wasser und Eis auf Metalloberflächen . . . . .	56
4.2.1	Das Wassermolekül . . . . .	56
4.2.2	Die Struktur von Eis . . . . .	57
4.2.3	Wasserdoppellagen auf hexagonalen Metalloberflächen . . . . .	60
4.2.4	Unterschiede zwischen H <sub>2</sub> O und D <sub>2</sub> O . . . . .	62
4.3	Kohlenmonoxid auf Cu(111) . . . . .	63
4.4	Probenpräparation . . . . .	63
<b>5</b>	<b>Der Übergang von amorphem zu kristallinem Eis auf Cu(111)</b>	<b>67</b>
5.1	Amorphes Eis . . . . .	68
5.2	Kristallisierung durch Heizen . . . . .	71
5.2.1	Heizen bis zur Desorption - Überblick . . . . .	72
5.2.2	Heizen auf 118 K - Amorphous Solid Water . . . . .	74
5.2.3	Beginn der Kristallisierung . . . . .	76
5.2.4	Facettierung der Eisoberfläche . . . . .	79
5.2.5	Pyramidale Inseln . . . . .	84
5.2.6	Bildung von Eiskristalliten . . . . .	87
5.3	Zusammenfassung . . . . .	91
<b>6</b>	<b>Elektroneninduzierte Dissoziation von Wassermolekülen in kristallinen Eisclustern</b>	<b>93</b>
6.1	Anregung durch direkte Injektion ins Leitungsband . . . . .	94
6.2	Dissoziierte und kristalline Bereiche . . . . .	97
6.3	Modell der elektroneninduzierten Dissoziation . . . . .	100
6.4	Zusammenfassung . . . . .	102
<b>7</b>	<b>Laserinduzierte Oberflächenprozesse von CO auf Cu(111)</b>	<b>103</b>
7.1	Überblick . . . . .	104
7.2	Diffusion . . . . .	108
7.2.1	Ermittlung der Sprungrate von Einzelmolekülen . . . . .	108
7.2.2	Modellierung der Diffusion . . . . .	112
7.3	Dimerbildung und Desorption . . . . .	115
7.3.1	Dimerbildung . . . . .	115
7.3.2	Desorption . . . . .	117
7.4	Zusammenfassung . . . . .	118
	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>119</b>
<b>A</b>	<b>Ergänzungen</b>	<b>121</b>
A.1	Erzeugung kurzer Pulse und Frequenzvervielfachung . . . . .	121
A.2	Herleitung der Sprungrate für Einzelsprünge . . . . .	123



Literaturverzeichnis	125
Abkürzungen	135
Akademischer Lebenslauf	137
Publikationen	139
Danksagung	141

