

Kapitel 4

Eigenschaften und Präparation der untersuchten Systeme

Im folgenden Kapitel werden grundlegende Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme vorgestellt und deren Präparation erläutert.

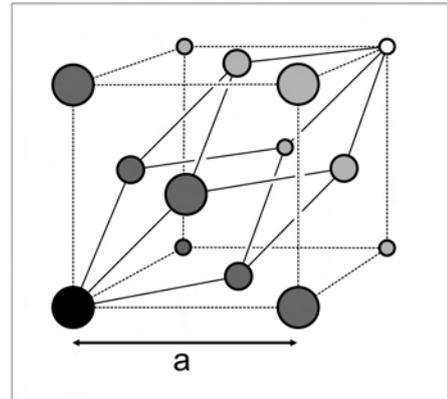
Begonnen wird mit dem Substrat, der (111)-Oberfläche von Kupfer (Abschn. 4.1). In Abschnitt 4.2 wird auf die Eigenschaften von Wasser und Eis insbesondere hinsichtlich des Übergangs von amorphem zu kristallinem Eis eingegangen. Kohlenmonoxid auf Cu(111) wird in Abschnitt 4.3 behandelt. Abschließend wird die Präparation der Systeme vorgestellt und die für das Gelingen der optischen Einkopplung wichtige Präparation der Tunnelspitze erläutert.

4.1 Das Cu(111)-Substrat

Kupfer ist ein kubisch-flächenzentrierter (fcc) Kristall. Die Cu(111)-Oberfläche ist dessen dichtgepackteste Netzebene. Abbildung 4.1 zeigt die Einheitszelle des fcc-Gitters. Die Gitterpunkte, die zu unterschiedlichen 111-Ebenen gehören, sind in verschiedenen Grautönen dargestellt. Die Kantenlänge a der Einheitszelle (Gitterkonstante) beträgt bei Raumtemperatur 0.361 nm [54]. Der Abstand zum nächsten Nachbarn in der (111)-Oberfläche ist demnach $a/\sqrt{2}=0.255$ nm, der Netzebenenabstand $d_{Cu(111)}=a/\sqrt{3}$ und damit 0.208 nm. Die dichtgepackten Atomreihen werden mit $[01\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ und $[\bar{1}01]$ bezeichnet ($\langle 110 \rangle$).

Die wegen ihrer Form und Symmetrie die Bindung an Adsorbate und damit die Reaktivität am stärksten beeinflussenden d-Elektronenorbitale (3d) sind vollständig besetzt und liegen 2–5 eV unterhalb der Fermienergie. Das erklärt die geringen Bindungsstärken zu Adsorbaten und die geringe Reaktivität von Kupfer. Die auf die (111)-Oberfläche projizierte Volumenbandstruktur von Kupfer hat entlang Γ -L eine Bandlücke. Dort kann sich wegen des Symmetriebruches der Oberfläche ein teilweise besetzter Shockley-Oberflächenzustand ausbilden [107, 108]. Der Oberflächenzustand hat annähernd parabolische Dispersion (2D quasi-freies Elektronengas). Er fällt ins Volumen exponentiell ab. Die Unterkante liegt bei 450 meV unterhalb der Fermienergie E_F . Wegen der Lokalisierung an

Abbildung 4.1: Einheitszelle des kubisch-flächenzentrierten (fcc)-Gitters. Zusätzlich ist die Elementarzelle dargestellt (durchgezogene Linie). Gitterpunkte einer Grautönung liegen jeweils auf derselben 111-Netzebene.



der Oberfläche können zum einen durch optische Anregung effizient Elektronen in energetisch höher liegende Zustände im Bereich der Oberfläche angeregt werden, die dann an Adsorbatzustände koppeln [109]. Zum anderen wird das Oberflächenzustandsband im Tunnelprozess populierte bzw. depopuliert. Die parallel zur Oberfläche frei beweglichen Elektronen werden an Adsorbaten und Defekten gestreut und bilden Interferenzmuster (stehende Wellen), die im Tunnelbild direkt sichtbar sind [110, 111]. Die Austrittsarbeit der Cu(111)-Oberfläche beträgt 4.94 eV [112].

4.2 Wasser und Eis auf Metalloberflächen

Im folgenden Abschnitt wird in die strukturellen Eigenschaften von Wasser und Eis eingeführt. Angefangen beim Wassermolekül wird die Bildung von Wassernetzwerken über Wasserstoffbrücken erläutert. Die für niedrige Drücke und Temperaturen bis 150 K relevanten Phasen werden vorgestellt und das Modell der Eisdoppellage wird behandelt.

4.2.1 Das Wassermolekül

Das Wassermolekül besitzt gewinkelte Geometrie mit einem Bindungswinkel H-O-H von $104,5^\circ$ und einem O-H-Bindungsabstand von 96 pm (Abb. 4.2 a). Im elektronischen Grundzustand hat Wasser die Konfiguration $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$.

Die Bindungsverhältnisse lassen sich in erster Näherung durch Linearkombination der Atomorbitale des Sauerstoffs $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ und des Wasserstoffs $(1s)^2$ verstehen. Durch die sp^3 -Hybridisierung der Sauerstofforbitale kommt es zur Ausprägung einer tetraedrischen Symmetrie der Wellenfunktionen. Zwei der Orbitale sind direkt an den Bindungen zum Wasserstoff beteiligt, die anderen beiden sind mit zwei Elektronen besetzt und nicht an der Bindung beteiligt („lone-pairs“). Die hohe Elektronenaffinität des Sauerstoffes führt allerdings dazu, daß dort fast die gesamte Ladungsdichte lokalisiert ist und die Protonen nur zu einer leichten Verzerrung dieser Ladungsverschiebung führen. Im Fernfeld gleicht diese Verteilung einem Dipolfeld der Stärke 1.85 D (Abb. 4.2 b). Allerdings ist die sp^3 -Hybridisierung nur eine einfache Näherung. Die sich aus dem Überlapp der Atomorbitale ergebenden exakten Molekülorbitale sind in Abbildung 4.2 c dargestellt. Ihre

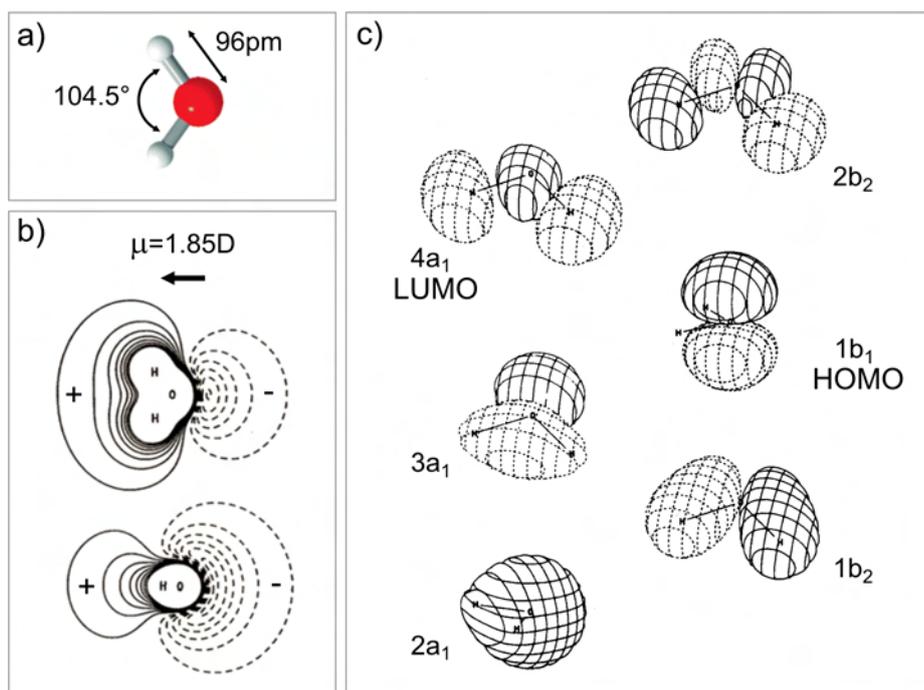


Abbildung 4.2: Aufbau des Wassermoleküls. a) Geometrie (aus [113]); b) elektrostatisches Potential, das im Fernfeld in das eines Dipols übergeht [114]; c) Molekülorbitale mit Angabe des HOMO und LUMO (nach [115]).

Charakteristik lässt sich nicht mehr klar den Hybrid-Orbitalen der einfachen Näherung zuordnen, allerdings haben $2b_2$, $4a_1$, $3a_1$, $1b_2$ und $2a_1$ überwiegend den Charakter von H-Hybriden und $2b_2$, $1b_1$ und $3a_1$ den von „lone-pair“-Orbitalen [114].

Das energetisch am tiefsten liegende unbesetzte Molekülorbital (LUMO) ($4a_1$) hat eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den Protonen jenseits der Bindung zum Sauerstoffatom. Elektronenanlagerung an dieses Orbital öffnet somit einen effektiven Dissoziationspfad (siehe Kapitel 6).

4.2.2 Die Struktur von Eis

Durch die elektrostatische Ladungsverteilung können sich gerichtete Bindungen, sogenannte Wasserstoffbrücken mit einer Länge von 197 pm ausbilden. Die Richtung der Bindung und die Ausbildung von Strukturen auf tetraedrischer Basis (Abb. 4.3) lässt sich einfach aus der Symmetrie der Molekülorbitale verstehen. In erster Näherung mischen das im wesentlichen an den „lone-pairs“ des Sauerstoffatoms lokalisierte sehr kompakte HOMO-Orbital ($1b_1$) mit dem weit ausgedehnten LUMO-Orbital an den Wasserstoffatomen ($4a_1$). Allerdings lässt sich die Ausbildung dieser Bindungen nicht allein durch elektrostatische Anziehung erklären, da die räumliche Ausdehnung der Molekülorbitale zu einem Überlapp von allen Molekülorbitalen der bindungsbildenden Moleküle und damit zwangsläufig zu Pauli-Abstoßung führt. Diese Abstoßung wird durch Ladungstransfer weg

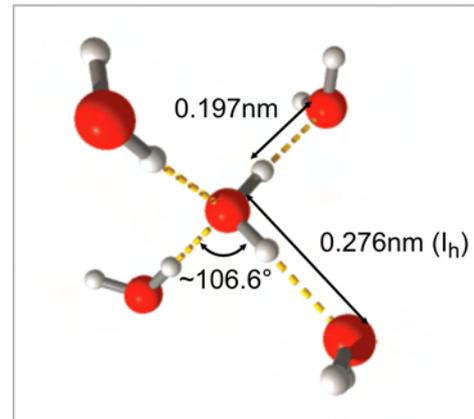


Abbildung 4.3: Tetraedrische Anordnung der Wassermoleküle durch Bildung von Wasserstoffbrücken zu vier nächsten Nachbarn.

vom O-Atom und H-Atom der Wasserstoffbrücke hin zu den besetzten $1b_2$ -Orbitalen der Moleküle herabgesetzt, wie Röntgenuntersuchungen und DFT-Rechnungen zeigen [116]. Ebenso wird die Anhäufung von Ladung zwischen O und H beobachtet, die allerdings wesentlich kleiner ist als die Ladungsverschiebung innerhalb der Moleküle. Die besetzten Molekülorbitale $1b_2$, $3a_1$ und $1b_1$ mischen im Eiskristall zu Valenzbändern, die unbesetzten Molekülorbitale $4a_1$ und $2b_2$ zu einem breiten Leitungsband [116–118]. Bei ungeordneten Eisphasen verwaschen allerdings die klaren Kanten der sich ausbildenden Bänder durch lokale Potentialschwankungen. Die Brillouinzone sind dann nicht mehr scharf definiert und es bildet sich eine in die Bandlücke hineinreichende Zustandsdichte, Urbach-Flanke genannt [119, 120].

Derzeit sind für Wasser dreizehn stabile kristalline und zahlreiche metastabile Phasen bekannt [121]. Durch das Aufbringen auf Oberflächen unterhalb der Desorptionstemperatur ($\leq 150\text{--}180\text{ K}$) im Niederdruckbereich vereinfacht sich allerdings das komplexe Phasendiagramm auf die schematische Darstellung in Abbildung 4.4.

Amorphes Eis

Amorphes Eis bildet sich auf Oberflächen bei Temperaturen $\leq 110\text{ K}$ und ist die wohl häufigste Form von Wasser im Universum. Die bei diesen Temperaturen fast vollständig ausgefrorene Diffusion verhindert ein langreichweitiges Ausrichten der Wassermoleküle, so daß sie über Wasserstoffbrücken ungeordnet miteinander vernetzt werden. Trotz lokaler Ähnlichkeit zur geordneten Phase I_h (siehe später), wird keine langreichweitige Ord-

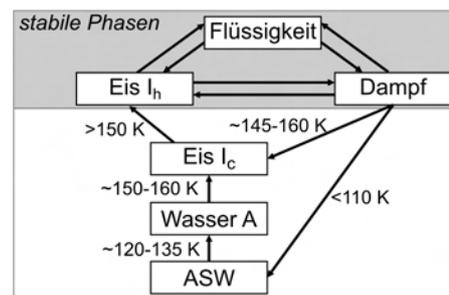


Abbildung 4.4: Vereinfachtes Phasendiagramm von Wasser für den Niederdruckbereich (modifiziert nach [121]).

nung der Sauerstoffatome beobachtet. Röntgen und Neutronenbeugung zeigen vielmehr, daß jedes Wassermolekül im Mittel von 3.9 statt 4 über Wasserstoffbrücken gebundenen nächsten Nachbarmolekülen umgeben ist [122]. Eine Abweichung in den O-O-O-Bindungswinkeln von 8° läßt im Abstand von 1 nm bereits keinerlei Korrelation mehr erkennen.

Amorphes Eis wird oft als Modellsystem für Wasser verwendet, man spricht auch von *Amorphous Solid Water* (ASW). ASW entspricht dabei einer eingefrorenen Konfiguration des Wasser, bei der die zeitliche Mittelung über Fluktuationen in flüssigem Wasser der räumlichen Mittelung in amorphem Eis gleichgesetzt werden kann. [121]. Gestützt wird diese Annahme durch den Vergleich des Diffusionsverhaltens von ASW und flüssigem Wasser, das am Glasübergang ineinander übergeht und durch die empirischen Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung ($D(T) = D_0 \cdot \exp(-E/(T-T_0))$), T_0 Glasübergangstemperatur) beschrieben werden kann [123].

Der Übergang zu kristallinem Eis

Ab 120 K kommt es zum Anstieg der Moleküldiffusion innerhalb des Eises [123, 124]. Aus dem Glas wird eine ultraviskose Flüssigkeit. Der Übergang wird Glasübergang genannt und bei Temperaturen zwischen 124 und 136 K beobachtet [124–128]. Die Diffusion steigt bis zum Einsetzen der Kristallisation bei ~ 150 K um etwa 6 Größenordnungen im Vergleich zu kristallinem Eis [123, 128–130]. Diese stark unterkühlte Flüssigkeit wird als *Wasser A* bezeichnet.

Hexagonales Eis I_h

Das in der Natur, d. h. bei Normaldruck oder kleiner, ausschließlich vorkommende kristalline Eis, aus dem zum Beispiel auch Schneeflocken aufgebaut sind, ist das hexagonale Eis I_h . Auf Oberflächen bildet es sich durch Heizen der amorphen Phase auf ≥ 150 K. Die Umorientierung der Wassermoleküle führt zu einer Anordnung der Sauerstoffatome in einem hexagonalen Gitter, was aus der elektrostatischen Verteilung zwischen den Wassermolekülen resultiert und in Abbildung 4.5 a als Modell dargestellt ist. Jedes „lone-pair“-Orbital des Sauerstoffes bildet darin eine Wasserstoffbrücke mit einem wasserstoffabgesättigtem Hybridorbital. Jede Wasserstoffbrückenbindung senkt die Energie des Gesamtsystems um ungefähr 0.2 eV gegenüber dem freien Molekül [131, 132]. Der O-O-Abstand beträgt ungefähr 275–276 pm bei 10–273 K, die in Abbildung 4.5 c gezeigte Einheitszelle der am energetisch günstigsten angenommenen $I_h(0001)$ -Oberfläche ist entsprechend 0.449–0.453 nm lang. Die in Abbildung 4.5 a dargestellte Struktur entspricht allerdings der idealisierten Struktur bei der in der (0001)-Ebene jedes zweite Sauerstoffatom eines symmetrischen Hexamers ein unabgesättigtes Wasserstoffatom trägt. Im Realfall einzig zwingend ist die Anordnung der Sauerstoffatome auf dem hexagonalen Gitter und daß aus je einem „lone-pair“-Orbital des Sauerstoff und einem Wasserstoffhybridorbital eine Wasserstoffbrücke gebildet wird (Eisregeln nach Bernal, Fowler und Pauling [133, 134]). Die im Phasendiagramm noch erwähnte kubische Phase ist dem hexagonal dichtgepacktem Eis sehr ähnlich. Der Unterschied besteht in der Stapelreihenfolge der Netzebenen.

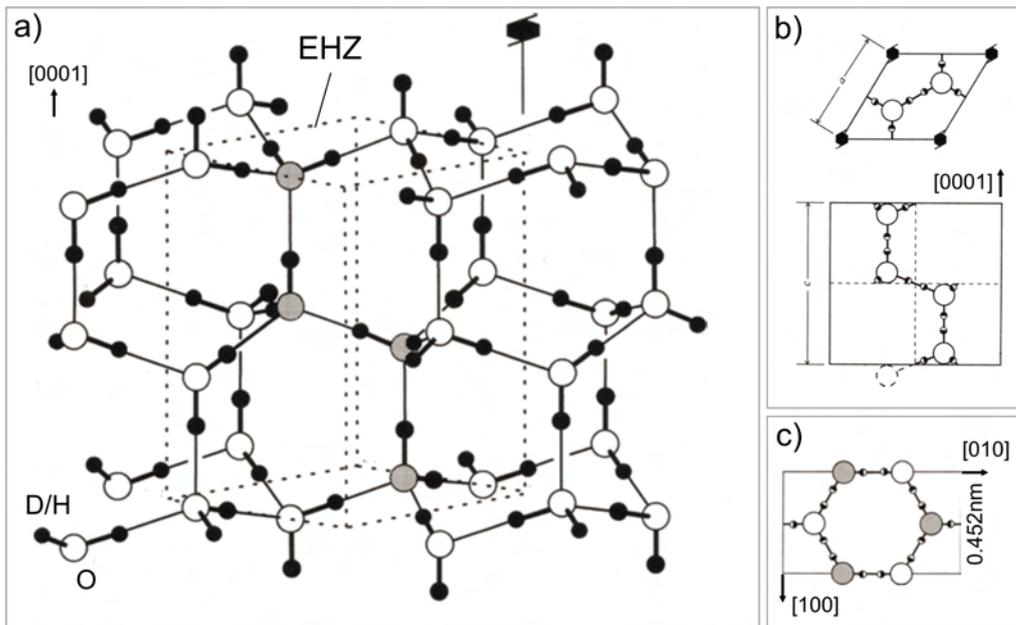


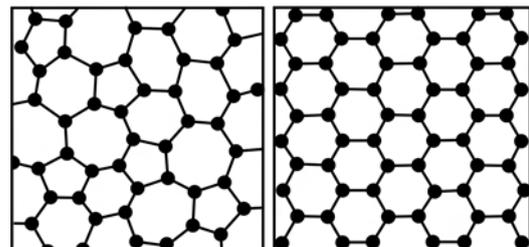
Abbildung 4.5: Kristallstruktur von hexagonalem Eis I_h . a) 3D-Strukturmodell mit primitiver Einheitszelle der O-Struktur (gestrichelt). Die Sauerstoffatome der 4-atomigen Basis sind grau hinterlegt; b) Aufsicht und Seitenansicht der primitiven Einheitszelle. Die nach den Eisregeln zulässigen Protonen-Positionen sind durch halbgefüllte Kreise symbolisiert; c) Oberflächeneinheitszelle der energetisch günstigsten (0001)-Oberfläche. Die grau hinterlegten Sauerstoffatome liegen in einer parallelen Ebene unter den weißen (nach [121]).

Ähnlich wie beim Unterschied zwischen hcp- bzw. fcc-Gitter lautet sie ABABAB bei I_h (0001)-Ebenen bzw. ABCABC bei I_c . Da es energetisch kaum Unterschiede gibt, der Übergang zwischen beiden Phasen schleichend ist und beide Phasen im RTM-Bild nicht unterscheidbar sind, wird I_h in Anlehnung an die Konventionen in der Literatur als Synonym für beide Phasen verwendet.

4.2.3 Wasserdoppellagen auf hexagonalen Metalloberflächen

Auch auf hexagonalen Metalloberflächen adsorbiert je nach Präparationstemperatur amorphes oder kristallines Eis. Die amorphe Phase bildet sich bei Adsorption $\leq 110\text{K}$ und ist bezüglich der kristallinen Phase, die sich zwischen 140 und 170 K und damit wenige Kel-

Abbildung 4.6: Schematische Darstellung des Unterschiedes zwischen amorphem (links) und kristallinem Eis (rechts). Schwarz gefüllte Kreise symbolisieren die Position der Sauerstoffatome im Netzwerk.



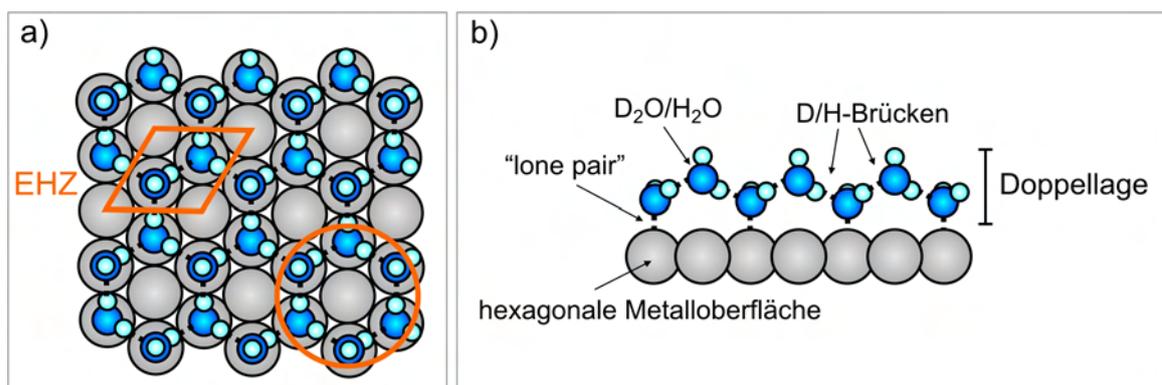


Abbildung 4.7: Modell der Eisdoppellage auf hexagonalen Metalloberflächen. a) Aufsicht mit primitiver Einheitszelle (EHZ) und zyklischem Hexamer (Kreis), entspricht der $I_h(0001)$ -Oberfläche aus Abb. 4.5; b) Seitenansicht mit Bindung zum Substrat über die „lone-pair“-Orbitale der Sauerstoffatome und Bindung zu den nächsten Nachbarn über Wasserstoffbrücken.

vin unterhalb der Desorptionstemperatur ausbildet, metastabil. Der Unterschied zwischen beiden Phasen liegt, wie bereits beschrieben, in der langreichweitigen Ordnung der Sauerstoffatome und ist in Abbildung 4.6 schematisch dargestellt. Bei Ausbildung dieser langreichweitigen Ordnung läßt sich dafür das Modell der Eisdoppellage einführen, welches durch theoretische und experimentelle Daten bestätigt wird [9, 114, 135, 136]. Betrachtet man die (0001)-Fläche im hexagonalen Eiskristall (Abb. 4.5 c), so paßt diese sehr gut auf hexagonale Metalloberflächen (Abb. 4.7). Dabei bildet sich in der Aufsicht (a) eine typische Wabenstruktur aus zyklischen Wasserhexameren (Kreis) aus. In diesen Hexameren sind die unteren drei Wassermoleküle über die „lone-pair“-Orbitale des Sauerstoffes on-top zum Metall, die oberen drei über Wasserstoffbrücken gebunden (b). Die Eisdoppellage bildet demnach eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ -Überstruktur bezüglich des Metallsubstrates mit einer Basis aus zwei Molekülen.

Die Bindung zum Metall ist mit einem Ladungstransfer des besetzten „lone-pair“-Orbitals ($1b_1$, $3a_1$) des Wassermoleküls in unbesetzte Metallzustände an der Fermikante verbunden [136–139]. Die Adsorption ist damit bevorzugt auf on-top Plätzen, d. h. Plätzen erniedrigter Ladungsdichte im Metall, zu erwarten und wird theoretisch auch bestätigt [135, 136]. Der Ladungstransfer vom Sauerstoffatom zum Metall führt gleichzeitig zu einer Verstärkung der H-Brückenbindungen im Wassernetzwerk. Das Dipolmoment des Wassermoleküls und die Wechselwirkung zwischen unbesetzten Wasserorbitalen und besetzten Metallzuständen spielen hingegen eine untergeordnete Rolle.

Wegen der unterschiedlichen Gitterfehlpassungen der einzelnen Metalloberflächen und den unterschiedlichen Bindungsenergien pro Wassermoleküle von 0.1–0.5 eV [137] werden verschiedene bevorzugte Doppellagenstrukturen auf Metalloberflächen diskutiert. Zu der in Abbildung 4.7 gezeigten sogenannten „H-up“-Struktur, gibt es noch die „H-down“, bei der die freien Wasserstoffe zum Substrat gedreht sind (Pt [140], Au, Ag). Eine dritte Struktur wird für das reaktivere Übergangsmetall Ru diskutiert, die teilweise dissoziierte Doppellage. Dort sind die freien Wasserstoffe von den Wassermolekülen abgespalten und

in der Mitte der Hexamer direkt zum Metall gebunden [141]. Die beiden letzten Strukturen bilden flache Doppellagen. Die „H-up“-Struktur kommt der idealen $I_h(0001)$ -Netzebene am nächsten und ist die für Cu(111) energetisch günstigste [135].

Bei Cu(111) ist die Bindungsenergie der Eisdoppellage an das Metall mit 0.24 eV pro Molekül kleiner als der Energiegewinn durch Bildung zweier Wasserstoffbrücken. Die gleichzeitig sehr niedrigen Diffusionsbarrieren von Wassermolekülen auf Metalloberflächen von nur einigen 10 meV (20-30 K) begünstigt die Bildung von dreidimensionalen Eisinseln (Cluster). So weisen zum Beispiel die Untersuchungen von Gahl et al. [142, 143] trotz der geringen Gitterfehlpassung von knapp 2% auf dreidimensionales Wachstum hin. Dort wird erst bei einer Bedeckungen zwischen 2 und 3 Doppellagen ein vollständige Bedeckung der Kupferoberfläche beobachtet.

Generell läßt sich formulieren, daß sowohl über die Struktur als auch die strukturellen Eigenschaften des Phasenüberganges von Eis auf Metalloberflächen keine detaillierten Kenntnisse existieren und viele Annahmen in die Interpretation der beobachteten Phänomene eingehen. Durch die Stabilität des im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten RTM, das Messungen bis in den sub-pA-Bereich erlaubt, ist es nun möglich am Modellsystem Eis auf Kupfer zerstörungsfrei die strukturellen Details der Eisphasen zwischen ~ 90 K und ~ 150 K zu studieren.

4.2.4 Unterschiede zwischen H_2O und D_2O

Strukturelle Unterschiede zwischen Eis aus H_2O und D_2O zeigen sich in unterschiedlichen Gitterkonstante von weniger als einem zehntel Promille. Die Struktur von Eis aus Wasser und schwerem Wasser auf Metallen unterscheidet sich im Allgemeinen ebenfalls nur unwesentlich. Zwar sind in den Anfängen der detaillierten Strukturuntersuchungen von Eis auf Metallen Unterschiede gefunden worden, die zum Beispiel auf eine teilweise dissoziierte Eisdoppellagen bei H_2O auf Ru(0001) hindeuten [144, 145]. In neuester Zeit konnten diese Unterschiede allerdings den Veränderungen durch Wechselwirkungen mit Elektronen oder Strahlung während der Experimente eindeutig zugeordnet werden [146]. Die teilweise dissoziierte Phase existiert zwar im genannten Beispiel, bildet sich aber erst durch Dissoziation als Konkurrenzprozess zur Desorption beim Heizen der Eisschicht. Bei D_2O liegt das Einsetzen der Dissoziation oberhalb der Desorptionstemperatur und wird deshalb nicht beobachtet [146].

Der Massenunterschied zwischen H und D hat eine Verschiebung der Schwingungsenergien zur Folge (Isotopeneffekt), ändert allerdings nichts an der die Struktur bestimmenden Verteilung der Ladungen (Bsp.: $d_{OD}/d_{OH} \leq 1 \cdot 10^{-3}$). Die unterschiedlichen Schwingungsenergien führen zu eventuell leicht unterschiedlichen Temperaturen für die einzelnen Zwischenschritte des Phasenübergangs, spielen allerdings bei der Verallgemeinerung der Strukturen auf Eis adsorbiert auf Metalloberflächen keine Rolle. Die Verwendung von D_2O ist außerdem für die Kontrolle der Desorption mit dem Massenspektrometer während dieser Heizschritte von Vorteil, weil das Signal nicht vom Restgas der Präparationskammer beeinflusst wird.

4.3 Kohlenmonoxid auf Cu(111)

CO ist ein lineares Molekül. Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) ist das bindende 5σ -Orbital, das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO) das antibindende $2\pi^*$ -Orbital. Die Wechselwirkungen mit der Metalloberfläche werden über diese beiden Orbitale bestimmt. Sowohl das 5σ - als auch das $2\pi^*$ -Orbital haben eine größere Ladungsdichte auf der Seite des Kohlenstoffs, so daß CO mit dem Kohlenstoff zum Metall hin adsorbiert. Durch diese Ladungsverschiebung hat das CO ein Dipolmoment von 0.1 D und adsorbiert senkrecht zur Metalloberfläche. Der dominante Beitrag zur Cu-CO-Bindung kommt allerdings nicht wie bei Übergangsmetallen vom Überlapp mit den d-Bändern (Blyholder-Modell) [147], sondern wird entscheidend vom Überlapp mit den sp-Bändern [148, 149] bestimmt. 2PPE-Messungen zeigen, daß die Bindung bei Cu(111) vom Überlapp des $2\pi^*$ -Orbital mit einem besetzten Substrat-Orbital mit π -Symmetrie bestimmt wird [75, 150]. Das vom $2\pi^*$ -Orbital stammende Cu-CO-Orbital wird im 2PPE-Prozess effizient populiert und hat sein Zentrum bei 3.5 eV (FWHM 0.8 eV) [75]. Durch das Absenken und Verbreitern des Orbitals bei der Adsorption ist das Orbital im Grundzustand teilweise mit Elektronen besetzt ($\sim 8\%$ [151]). Auch fs-Laser induzierte Oberflächenprozesse werden über dieses Orbital getrieben. Da wir mit Photonenenergien von 3.1 eV arbeiten, können somit auch Einelektronenprozesse wichtig werden. Eine elektronische Anregung durch fs-Laserpulse führt zum Heizen der CO-Cu-Schwingung (Abschn. 2.2.2). Wegen der Ladungsverschiebung im CO-Molekül führt eine elektronische Anregung und Relaxation ebenfalls zu Kernbewegungen entlang der C-O Verbindungsachse (CO-Streckschwingung). Durch anharmonische Kopplung zu niederenergetischen Schwingungen wie der frustrierten Translation kann so zum Beispiel die Diffusion getrieben werden.

CO adsorbiert bis zu einer Bedeckung von 0.44 Monolagen (ML) in on-top-Position [152], wobei allerdings von theoretischer Seite der dreifach koordinierte Brückenplatz ermittelt wird [153, 154]. Bei ≤ 0.33 ML bildet CO eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur [152, 155]. Direkt benachbarte on-top-Adsorptionsplätze werden wegen der repulsiven Wechselwirkung (Dipolmomente und Pauli-Abstoßung) bei der Adsorption ≥ 15 K nicht eingenommen, können durch Manipulation mit dem RTM bei niedrigen Temperaturen allerdings erzeugt werden [93, 156, 157], wobei die Molekülachsen um 7° – 10° zur Oberflächennormalen verkippen [151, 158, 159]. Die Diffusion von CO-Einzelmolekülen auf Kupfer beginnt bei ≥ 40 K [93, 160].

4.4 Probenpräparation

Das in dieser Arbeit verwendete Substrat Cu(111) ist elektrochemisch poliert und wurde vor dem Aufbringen der Adsorbate in mehreren Sputter-Heiz-Zyklen präpariert. Dabei wurde die Probe für 30 min einem Ne^+ -Ionen-Beschuss von 1.3 keV und 2 μA bei

$3 \cdot 10^{-5}$ mbar Ne-Partialdruck ausgesetzt und anschließend für 10 min auf 870 K geheizt, um entstandene Defekte auszuheilen. Der Restgasdruck während der Sputter- und zum Ende der Ausheilprozedur betrug dabei $< 1 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Das Aufbringen des Wassers geschieht aus der Gasphase über ein 6×1.5 mm Edelstahlrohr, dessen Öffnung bis 30 mm an die Probe bewegt wird (Moleküleinlaßsystem aus Abschn. 3.1). Die Reinheit des D_2O wurde mithilfe NMR auf besser als 98% bestimmt. Das schwere Wasser wird vor dem Aufbringen im Moleküleinlaßsystem weiter gereinigt. Dafür werden durch Einfrieren des Wasser mit flüssigem Stickstoff darin gelöste Gase freigesetzt und abgepumpt. Um den Anteil des auf die Probe adsorbierten D_2O möglichst hoch zu halten, wurden die Wände der Präparationskammer und des Moleküleinlaßsystems vor Aufbringen der Moleküle mehrere Minuten mit D_2O gesättigt. Dadurch werden Austauschreaktionen mit H_2O während des Aufdampfens minimiert. Bei einem Partialdruck von $5\text{--}8 \cdot 10^{-7}$ mbar im Moleküleinlaß steigt der Druck nach Öffnen des Ventils zur Präparationskammer um $1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Aus den RTM-Messungen ergibt sich damit eine Adsorptionsrate von ungefähr 0.4 Doppellagen pro Minute und somit Aufdampfzeiten von 20 s bis zu 7 min für 0.13 bis 6 Doppellagen.

Während des Aufdampfprozesses wird die Temperatur des heliumgekühlten Manipulators und damit die der Probe über den Helium-Durchfluß auf 88 K eingestellt (Si-Diode, Abschn. 3.1, S. 28). Bei der Untersuchung des Phasenüberganges zu kristallinem Eis wurde die Probe aus dem RTM transferiert und in die Präparationskammer vor das Massenspektrometer gefahren (Abstand 20 cm). Dort wurde die Probe mit einer Heizrate von 2 K/s und unter Kontrolle der Wasseranteile im Massenspektrum auf die jeweilige Ausheiltemperatur gebracht (NiCr-Ni-Thermopaar, Abschn. 3.1, S. 28) und anschließend auf ~ 20 K gekühlt und wieder im RTM abgesetzt.

Das Aufbringen des Kohlenmonoxids geschieht über ein Feindosierventil aus dem Hintergrund bei Partialdrücken von $1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Bei einer Dosierzeit von typischerweise 10 s ergeben sich somit Bedeckungen von ~ 0.01 Monolagen. Die Proben temperatur beträgt dabei ~ 20 K. Die exakte Bestimmung der Bedeckung erfolgte wieder mithilfe des RTM.

Spitzenpräparation

Wie in Abschnitt 3.3.3 bereits erläutert, muß die Form der Spitze für die Lasereinkopplung bestimmten Qualitätsanforderungen genügen. Als Material wurde wegen der günstigen optischen und thermischen Eigenschaften unter Laserbestrahlung und wegen der gut reproduzierbaren Spitzenform Wolfram verwendet. In Zusammenarbeit mit M. Raschke vom Max-Born-Institut (MBI), der eine umfassende Untersuchung zur Reproduzierbarkeit von Spitzenformen, hergestellt durch unterschiedliche Ätztechniken, durchgeführt hat, wurde die in [105] beschriebene Technik ausgewählt. Sie basiert auf dem Ätzen von Spitzen in einer 1 molaren Lösung von NaOH mit 12 V Gleichspannung. Als Elektroden dienen der Spitzendraht (Wolfram, $\text{Ø}250 \mu\text{m}$) und eine Edelstahlelektrode in Form eines

Zylindermantels in dessen Symmetrieachse der Spitzendraht in die Lösung eingetaucht wird. Der für die Spitzenform kritischste Parameter dieser Technik ist die Abschaltung der Ätzspannung, kurz bevor der Draht vollständig durchgeätzt ist. Das wird durch eine höchstempfindliche Komparatorschaltung mit Ansprechzeiten im Bereich weniger Nanosekunden realisiert. Die entsprechende Elektronik wurde uns vom Elektroniklabor des MBI zur Verfügung gestellt.

Zur Verbesserung der Stabilität während der Tunnelmessungen und zur Entfernung von der während des Ätzens entstandenen Oxidschicht wurden die Spitzen vor dem Transfer ins Rastertunnelmikroskop in der Präparationskammer drei Stunden mit Ne^+ -Ionen gesputtert.

