

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Kombination aus Tieftemperatur-RTM und fs-Lasersystem zur quantitativen Untersuchung von fs-laserangeregten Oberflächenprozessen konzipiert und aufgebaut. Besonderes Augenmerk lag dabei auf einer stabilen reproduzierbaren Lasereinkopplung bei gleichzeitig hoher Auflösung des RTM. Am Beispiel CO/Cu(111) wurde die Leistungsfähigkeit dieser neuartigen Verbindung demonstriert. Die Anregung mit fs-Laserpulsen bis 1.7 nJ Pulsenergie führt zur Diffusion, Dimerbildung und Desorption von CO-Molekülen (Abb. 7.4, S. 107). Aus der Fluenzabhängigkeit der Reaktionsraten sind Anregungspfade für die Einzelmoleküldiffusion und die Bildung von thermisch instabilen Dimeren ermittelt worden. Beide Prozesse sind vorwiegend durch Elektronen getrieben. Bei der Diffusion ergeben sich zwei Anteile. Der eine ist die Anregung über nichtthermalisierte Elektronen und bis 4 J/m^2 dominant. Für Fluenzen $\geq 4.5 \text{ J/m}^2$ dominiert hingegen die Anregung, die über elektronische Reibung mit einer starken nichtlinearen Fluenzabhängigkeit beschrieben werden kann. Aus der Modellierung wurde eine Versuchsfrequenz von $10^{12.6 \pm 0.3} \text{ s}^{-1}$ und eine Diffusionsenergie von $(96 \pm 3) \text{ meV}$ ermittelt (Abb. 7.8, S. 113). Am Beispiel der Dimerbildung, die scheinbar durch einen Einelektronenprozesse bestimmt wird, ist in dieser Arbeit ein essentiell wichtiger Schritt einer chemischen Reaktion demonstriert worden, nämlich die Adsorption von Reaktionspartnern auf direkt benachbarten Gitterplätzen (Abb. 7.10, S. 116). Eine Adsorbatplatzabhängigkeit einer fs-laserinduzierten Oberflächenreaktion zeigt sich zum ersten Mal direkt bei der Desorption vom Rand einer dichtgepackten CO-Insel.

Durch die hohe Stabilität des RTM bis in den Bereich von $< 1 \text{ pA}$ Tunnelstrom konnte der Übergang von amorphem zu kristallinen Eis auf Cu(111) umfassend untersucht werden. Bei 88 K adsorbieren dreidimensionale amorphe Cluster, die bei 2 BL Bedeckung bereits 1.8 nm hoch sind (Abb. 5.1, S. 69). Durch schrittweises Heizen dieser Strukturen bis zur Desorption bei 147 K wurden die verschiedenen Zwischenphasen untersucht. So ist erstmals die Phase Amorphous Solid Water (ASW) (Abb. 5.8, S. 75) und die vertikal relaxierte Eisdoppellage (Abb. 5.9, S. 77) im Realraum abgebildet worden. Auf der Unterlage von zwei kompletten Eisdoppellagen stabilisieren sich im Verlauf der einzelnen Heizschritte kristalline Strukturen, deren molekulare Anordnung exakt bestimmt wurde. Angefangen mit einfachen, periodischen Überstrukturen wurde eine Facettierung der Eisoberfläche (Abb. 5.13, S. 81) und die Bildung dreiseitiger Pyramidenstümpfe beobachtet (Abb. 5.17, S. 85). Dies ist insofern interessant, da sich die meisten theoretischen Betrachtungen aufgrund mangelnder experimenteller Daten auf die geschlossene Doppellage beziehen. Die thermodynamisch stabilste Form sind 2.5 nm hohe Nanokristallite, die sich am Beginn der

Desorption bilden (Abb. 5.7, S. 74).

Durch elektroneninduzierte Manipulation konnten Wassermoleküle in Eisclustern dissoziiert werden (Abb. 6.1, S. 95). Dabei ist es gelungen, zwei Prozesse zu separieren (Abb. 6.7, S. 102): Der erste ist die Dissoziation einzelner Wassermoleküle an der Clusteroberfläche durch Elektronenanlagerung. Der zweite ist die Dissoziation an der Grenzfläche zwischen dissoziierten und kristallinen Bereichen, die ebenfalls über die Injektion von Elektronen ins Leitungsband vermittelt wird. Für die Unterkante der Leitungsbander von Eis wurde dabei ~ 2.93 eV und für die der dissoziierten Bereiche ~ 2.6 eV ermittelt. Systeme, die durch direkte Anlagerung von Elektronen in Molekülorbitale manipuliert werden können, sind der Schlüssel beim Vergleich der Anregungen über Elektronen aus der Tunnelspitze und über fs-laserangeregte Elektronen aus dem Substrat.

Die im Rahmen dieser Doktorarbeit realisierte Apparatur vereint somit die Faszination, fs-laserinduzierte Oberflächenreaktionen im Realraum auf atomarer Skala zu verfolgen und zu verstehen, mit der Möglichkeit Molekül-Metall-Systemen zu untersuchen, die aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber den allermeisten Oberflächenmethoden bisher nicht experimentell zugänglich waren.

Die erfolgreiche Umsetzung der orts aufgelösten Untersuchung von fs-laserinduzierten Oberflächenprozessen eröffnet für die Zukunft auch den Weg zu zeitaufgelösten Messungen. Durch den Aufbau eines 2-Puls-Korrelationsexperimentes, kann dann nicht nur die fluenzabhängige Reaktionsausbeute sondern auch die Dynamik der einzelnen Prozesse studiert werden. Dies wird den Einblick in eine Vielzahl von Metall-Molekül-Systemen erlauben. Zur Verkürzung der Dauer eines Vorher-Nachher-Experimentes und den Ausschluß sämtlicher Spitzeneffekte ist dann allerdings die Implementierung eines zusätzlichen Piezos im RTM-Kopf erforderlich. Dieser nicht unerhebliche Umbau wird im Rahmen der Doktorarbeit von Heiko Gawronski durchgeführt werden.

Um über die Abbildung hinaus auch direkte dI/dU - bzw. d^2I/dU^2 -Spektroskopie an hochempfindlichen Systemen durchführen zu können, ist der Einsatz eines noch rauschärmeren Vorverstärkers unverzichtbar. Eine derzeit laufende Entwicklung der Firma *FEMTO* könnte dies ermöglichen.