

Masterarbeit

Alkalihalogenide auf dichtgepackten Edelmetalloberflächen

Björn Gerß

Dezember 2013

Betreut durch Prof. Dr. Karina Morgenstern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Tiefemperatur-Rastertunnelmikroskop	3
2.2	Die Cu(111)-Oberfläche	4
2.3	Adsorbate	7
2.3.1	NaCl	7
2.3.2	D ₂ O	7
3	Präparation	8
3.1	Cu(111)	8
3.2	NaCl	8
3.3	D ₂ O	9
4	Höhen von NaCl	11
4.1	Bekannte scheinbare Höhen	11
4.2	NaCl bei einer Bedeckung von zwei Monolagen	12
4.3	Amorphes NaCl	13
5	Vergleich kristalliner und amorpher NaCl-Strukturen	17
5.1	Übergang zwischen amorphen und kristallinen Strukturen	17
5.2	Kristalline NaCl-Inseln auf Ag(111)	18
5.3	Amorphe NaCl-Inseln	24
6	Wasser an amorphem NaCl	29
6.1	Theorie	29
6.2	Experimentelle Beobachtung	33
6.3	Energiebarrieren	36
7	Zusammenfassung und Ausblick	37
A	Danksagung	39
B	Abbildungsverzeichnis	41
C	Literatur	42
D	Selbstständigkeitserklärung	47

1 Einleitung

Die Frage nach der Funktionsweise von Lösungsprozessen scheint auf der makroskopischen Ebene umfassend behandelt zu sein. Es ist allgemein bekannt, was passiert, wenn ein Löffel Salz beim Kochen in das Nudelwasser gegeben wird.

Dies ist aufgrund der überragenden Bedeutung von Wasser für das Leben auf der Erde wenig erstaunlich. Da es sich bei 97% des auf der Erde vorkommenden Wassers um Salzwasser handelt [1], ist für ein umfassendes Verständnis des Wassers die Salz-Wasser-Wechselwirkung unumgänglich. Die immense Bedeutung des Wassers machte es schon seit der Antike zum Gegenstand von Untersuchungen. Obwohl es schon lange im Fokus der Wissenschaft steht, gab es bei der Wechselwirkung von Wasser mit Oberflächen insbesondere in den letzten drei Dekaden durch die Weiterentwicklung in der Oberflächenphysik deutliche Fortschritte [2, 3].

Trotz all dieser Erfolge ergibt sich bei Betrachtung der Lösung von NaCl in Wasser auf mikroskopischer Skala ein neues, weniger klares Bild. Hier sind die Details weniger eindeutig und auch grundlegende Fragen sind noch nicht geklärt. Verlassen die Ionen des Kristalls diesen einzeln oder paarweise? An welchen Stellen beginnt die Lösung des Kristalls?

Theoretische Berechnungen geben erste Hinweise [4, 5]. Mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist die Vorhersage der Adsorptionsplätze einzelner H₂O-Moleküle auf NaCl-Oberflächen möglich [6]. Durch die in den letzten Jahre stark gestiegenen Rechnerkapazitäten sind mittlerweile auch dickere H₂O-Schichten berechenbar [7, 8]. Außerdem ist es möglich, größere Einheitszellen mit kleinen NaCl-Kristallen in einer Wasserphase und ihre Entwicklung mittels Moleküldynamik (MD) zu simulieren [9]. In allen Berechnungen zeigt sich, dass der Lösungsprozess an den Kanten des Kristalls und an Fehlstellen mit der Lösung einzelner Ionen beginnt [9, 8].

Eine experimentelle Beobachtung dieser Prozesse auf mikroskopischer Ebene steht noch aus. Erste Ansätze liefern Arbeiten mit dem "atomic force microscope" (AFM) [10] und dem "spin polarized scanning tunneling microscope" [11]. Neben den Arbeiten im Realraum gibt es einige interessante Arbeiten unter anderem mittels Raman Spektroskopie [12, 13] und "dynamic light scattering" [14], die darauf hinweisen, dass auch in ungesättigten Lösungen Ionencluster zu finden sind. Dies ist eine aus makroskopischer Sichtweise nicht zu erwartende Entdeckung und macht die Frage nach dem mikroskopischen Lösungsprozess umso interessanter.

Neben der Frage des grundlegenden mikroskopischen Ablaufs von Lösungsprozessen gibt es noch eine Reihe von konkreten wissenschaftlichen Fragestellungen, die ein besseres Verständnis der Interaktion von Wasser und Salz voraussetzen. Hier sind vor allem grundlegende Prozesse in der molekularen Biologie zu nennen [15]. Daneben spielen kleinste Salzpartikel beim Verständnis katalytischer Prozesse in der Meeresluft eine große Rolle [16]. Auch hier reicht unser bisheriges Wissen zur vollständigen Beschreibung nicht aus.

In dieser Arbeit soll das Thema von der direkt bildgebenden Seite mithilfe eines Rastertunnelmikroskops (engl. scanning tunneling microscope, STM) betrachtet werden. Dieses Verfahren vereint das Beobachten auf mikroskopischer Ebene mit einer direkten Abbildung im Realraum [17]. Das STM setzt eine leitende Oberfläche voraus, auf der gemessen wird.

Für diese Arbeit wurde Cu(111) verwendet. Auf der Oberfläche wird in geringem Maße Wasser und NaCl präpariert. Dadurch kann die Wechselwirkung beider Stoffe und des Adsorbers direkt sichtbar gemacht werden. Das Verhalten von Wasser auf Cu(111) ist bereits grundsätzlich untersucht worden [18, 19]. Auch NaCl auf Cu(111) wurde bereits untersucht [20, 21, 22]. Die in dieser Arbeit untersuchten Konfigurationen unterscheiden sich deutlich von den bisher untersuchten kristallinen Strukturen. Der Unterschied kommt durch die Präparationstemperatur zustande.

2 Grundlagen

2.1 Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop

Die Messungen für diese Arbeit wurden mit einem Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop (engl. low-temperature-scanning-tunneling-microscope, LT-STM) durchgeführt. Die Messungen beruhen auf dem Quanteneffekt des Tunnelns. Hierbei setzen sich die von null verschiedenen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen eines Festkörpers exponentiell abfallend ins Vakuum fort. Kommen sich zwei leitende Festkörper sehr nah, überlappen sich ihre Zustände, noch bevor sie sich im topologischen Sinne berühren. Wenn nun eine Spannung zwischen den Körpern besteht, kann durch die sich überlappenden Zustände ein Strom fließen. Für den fließenden Strom gilt nach Tersoff und Hamann [23]:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F+eU} dE \rho_t(E - eU) \cdot T(r_0, E, eU, h) \cdot \rho_S(r_0, E) \quad (1)$$

Hierbei ist E_F die Fermi-Energie, U die angelegte Spannung, ρ_i die Zustandsdichte der Spitze (engl. tip) beziehungsweise der Probe (engl. sample), r_0 der Radius der kugelförmigen Spitze und h der Abstand zwischen Spitze und Probe. Wenn $eU \ll E_F$ ist, kann der Transmissionskoeffizient T durch $const \cdot e^{-2\kappa h}$ angenähert werden. κ ist dabei der Abklingfaktor der Aufenthaltswahrscheinlichkeit einer Elektron. Der Strom ist damit exponentiell mit dem Abstand verknüpft.

Unter Ausnutzung dieses Effektes wird nun ein in einer Kristallebene geschnittener Einkristall dicht an einen atomar spitzen Metallporn gebracht. Zwischen Spitze und Metalloberfläche wird eine Spannung angelegt. Die Spitze wird so über den Kristall bewegt, dass ein konstanter Strom fließt. Aus den verschiedenen Positionen der Spitze ergibt sich ein Abbild der Oberfläche.

Die Bewegung der Spitze wird durch piezoelektrische Kristalle gesteuert. Diese ermöglichen durch Anlegen einer Spannung die hoch präzise Steuerung der Spitze. Zusammen mit allen anderen Messfehlern können in der Horizontalen Auflösungen von bis zu 1 pm und von unter 1 pm in der Vertikalen erreicht werden [24].

Neben der topologischen Oberfläche spielt die Zustandsdichte die entscheidende Rolle für den fließenden Strom. Diese ist stark abhängig von der Oberfläche und den Adsorbaten. Nach der Theorie von Tersoff und Hamann [23] folgt die Spitze für kleine Spannungen einer Fläche konstanter Zustandsdichte. Auf dem aus Positionen der Spitze entstehendem Bild sind daher nicht die topologischen Höhen sondern so genannte scheinbare Höhen abgebildet.

Da NaCl innerhalb seiner Bandlücke von -5 V bis 3 V [25] keine Zustände hat und die üblichen Tunnelspannungen des STMs in diesen Bereich fallen, ist erst einmal nicht klar, warum sie abgebildet werden. Im Experiment zeigt sich jedoch, dass es möglich ist, NaCl-Schichten bis zu einer Dicke von 4 Monolagen (ML) als Adsorbat auf Metalloberfläche mit dem STM abzubilden. Der Grund hierfür liegt in dem Einfluss von NaCl-Inseln auf die Zustandsdichte des Adsorbats. Dessen in das Vakuum reichende Zustände klingen durch die Anwesenheit des Adsorbats langsamer ab und es wird eine Erhöhung abgebildet. Die

abgebildete scheinbare Höhe bleibt hierbei, solange die Tunnelspannung innerhalb der Bandlücke ist, weit hinter der tatsächlichen Höhe zurück. Da die Spitze bei gleicher Spannung der NaCl-Insel deutlich näher kommt als der Metalloberfläche, muss die Spannung heraufgesetzt werden, um einen ausreichenden Abstand halten zu können. Hierfür sind Spannungen im Bereich von 0,5 V bis 2,0 V nötig. Die Metalloberfläche kann bei diesen Spannungen ebenfalls problemlos dargestellt werden.

Bei diesen höheren Spannungen kann nicht mehr die Näherung für kleine Spannungen aus der Theorie von Tersoff und Hamann verwendet werden. Die lokale Zustandsdichte, der die Spitze folgt, ist durch das Integral über die Zustandsdichten von E_{Fermi} bis $E_{Fermi} + Ue$ zu ersetzen, wobei U die Tunnelspannung ist.

Bei passenden Tunnelparametern ist auch eine atomare Auflösung des NaCl's möglich. Auf den in atomarer Auflösung gewonnenen Bildern sind quadratisch angeordnete Ionen zu erkennen. Aus den Abständen der dargestellten Ionen ist klar, dass nur eine der beiden Ionensorten als Erhöhung dargestellt wird [26]. Nachdem lange unklar war, welche dies ist, haben Berechnungen der lokalen Zustandsdichte mittels "ab initio full potential linearized augmented plane wave" (FLAPW) gezeigt, dass das dargestellte Ion Chlorid sein muss [27].

Die Dauer der Aufnahme eines Bildes liegt im Bereich von einigen Sekunden bis wenigen Minuten. Das abgebildete System muss daher über diese Zeitspanne konstant sein. Soll Dynamik abbilden werden, muss diese langsamer sein als die Messzeit eines Bildes. Um dies bei den gegebenen Systemen zu erreichen, sind Temperaturen im Bereich von einigen Kelvin nötig. Hierfür ist das gesamte Messsystem an einen Helium-Bad-Kryostaten befestigt, der zum Vorkühlen in einen Stickstoff-Bad-Kryostaten eingebettet ist. Hierdurch kann bei Temperaturen von bis zu 5 K gemessen werden [28]. Höhere Temperaturen sind durch Heizen des Aufbaus möglich.

Das STM mit Kryostaten ist in eine Ultrahochvakuum-Kammer eingebaut. In dem durch den Helium-Bad-Kryostaten gekühlten Bereich herrschen Drücke von unter 10^{-10} mbar. Neben der Hauptkammer gibt es drei weitere Kammern zum Präparieren der Probe, Bereitstellen der Adsorbate und zum Transferieren der Proben aus und in das Vakuum (Abbildung 1).

2.2 Die Cu(111)-Oberfläche

Kupfer kristallisiert kubischflächenzentriert. Durch Schneiden des Kristalls entlang der dichtgepacktesten Fläche, der (111)-Ebene, entsteht die (111)-Oberfläche. In Abbildung 2 ist ein kubisch flächenzentrierter Kristall zu sehen, die (111)-Fläche ist in blau dargestellt. Die Atome sind auf der Oberfläche hexagonal angeordnet. Aus der Gitterkonstanten des Kupfers von 361,5 pm [29] ergibt sich ein Abstand zum nächsten Nachbarn im Kristall und auf der (111)-Ebene von $\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 361,5 \text{ pm} = 255,6 \text{ pm}$.

Die (111)-Oberfläche hat einen Shockley-Oberflächenzustand [30, 31, 32]. Die sich zwei-dimensional entlang der Oberfläche bewegendes Elektron bilden auf dieser, wenn sie an Adsorbaten oder Stufen gestreut werden, stehende Wellen aus [33]. Die Austrittsarbeit für ein Elektron aus dem Kristall beträgt 4,94 eV [34].

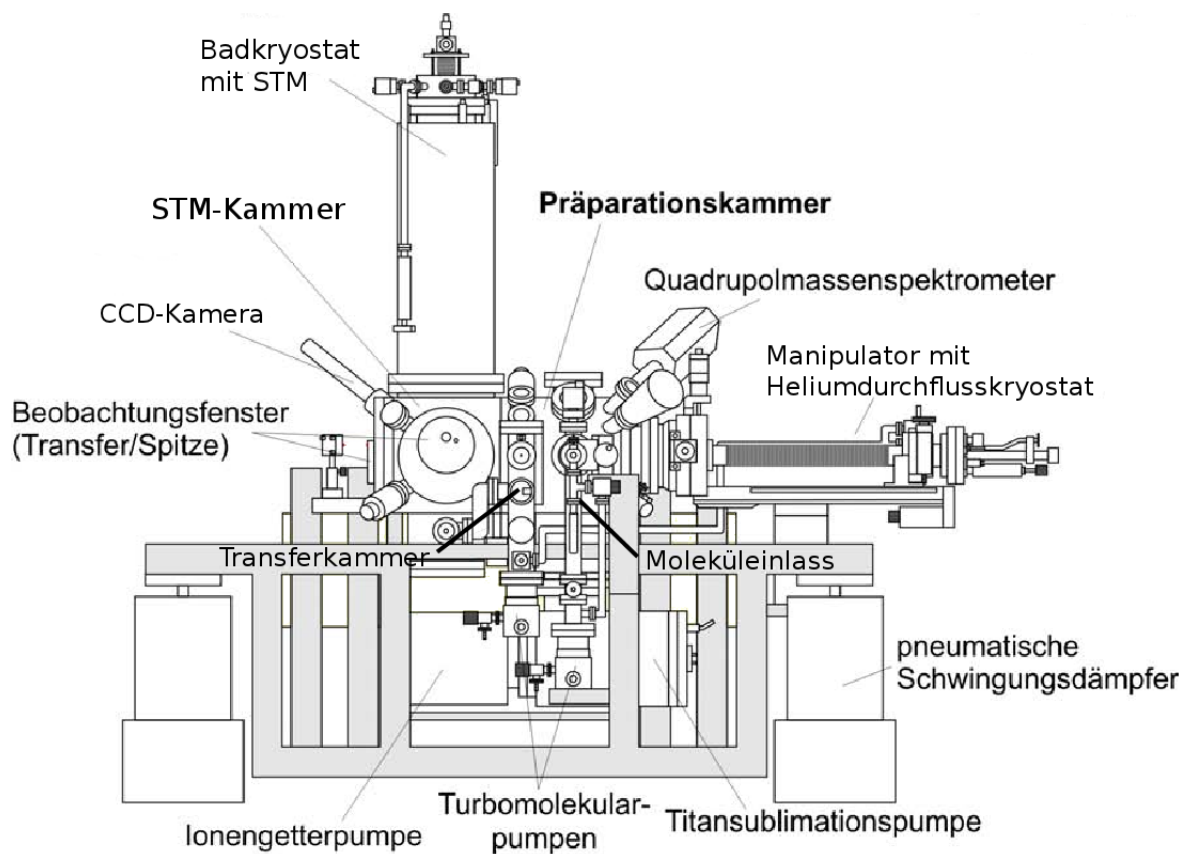


Abbildung 1: Die Ultrahochvakuum-Anlage, in der die STM-Messungen durchgeführt wurden. Links oben ist der Bad-Kryostat, an dem das STM befestigt ist, zu sehen. Unterhalb dessen ist die Hauptkammer und rechts daneben die Präparationskammer zu sehen. In der Perspektive vor der Präparationskammer befinden sich die Transferkammer und der Moleküleinlass. Der gesamte Aufbau wird von einem auf pneumatischen Füßen gegen Schwingungen gedämpften Metallrahmen aufgenommen. Aus [24]

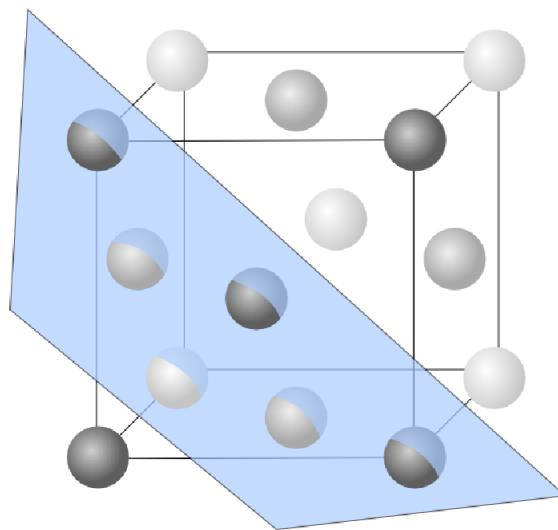


Abbildung 2: Es ist die Einheitszelle eines (fcc)-Gitters gezeigt. In der Mitte der von den die Einheitszelle einrahmenden Atomen aufgespannten Quadraten findet sich je ein weiteres Atom. Die dichtest gepackte Ebene ist die (111)-Ebene, sie ist in der Zeichnung in blau hervorgehoben. Aus [35]

2.3 Adsorbate

2.3.1 NaCl

Natriumchlorid (NaCl) ist ein ionischer Kristall. Er besteht aus einfach negativ geladenen Chlorid- und einfach positiv geladenen Natrium-Ionen. Beide Ionen bilden für sich kubisch flächenzentrierte Gitter, die ineinander verschoben sind. Mit 8,9 eV besitzt NaCl eine vergleichsweise große Bandlücke [36]. Die Gitterkonstante im Bulk beträgt 564 pm [37]. Der Abstand zum nächsten Nachbarn gleicher Ionensorte ist damit 399 pm.

2.3.2 D₂O

Wasser ist das Molekül aus der Verbindung von zwei Wasserstoffatomen und einem Sauerstoffatom. Es ist auf der Oberfläche der Erde mit einer Bedeckung der Gesamtfläche von 71% prägend für unseren Planeten [1]. Wasserstoff hat drei mögliche Isotope, von denen zwei stabil sind. In dieser Arbeit wird kein leichter Wasserstoff (H) sondern Deuterium (D) verwendet. Wasserstoff besteht im Kern aus einem Proton, Deuterium aus einem Neutron und einem Proton. Damit ist es das schwerste stabile Isotop des Wasserstoffs. Auf der Erde kommt D mit einem Verhältnis vom 1:7000 zum H relativ selten vor [38]. Wasser ist immer auch im Restgas des Vakuums vorhanden. Für die Präparation von Wasser auf der Cu(111)-Oberfläche wird das um 2 u schwerere D₂O verwendet. Hierdurch ist es möglich, durch ein Massenspektrum des in der Kammer vorhandenen Gases, das Wasser des Restgases von dem zur Präparation eingelassenen Wasser zu unterscheiden. Durch die höhere Masse des D₂O im Verhältnis zum H₂O wird für den Versuch kein abweichendes Verhalten erwartet.

3 Präparation

Für die durchgeführten Messungen sind wohldefinierte, reproduzierbare Bedingungen nötig. Diese werden durch das Ausschließen von Wechselwirkungen mit Gasteilchen und eine klar definierte Oberfläche erreicht. Um diese Bedingungen herzustellen, sind das Ultrahochvakuumsystem und die monokristalline Kupferprobe, deren (111)-Oberfläche verwendet wird, nötig.

3.1 Cu(111)

Bei der Präparation wird die Kupferoberfläche gereinigt. Hierfür wird die Probe in mehreren Zyklen mit Neonionen gesputtert und geheizt. Die Neonionen werden mit 1300 V auf die Probe beschleunigt. Der Druck beim Sputtern liegt bei $5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Der Ionenstrom liegt in jedem Zyklus für 1 Stunde bei 6 μ A. Durch den Ionenbeschuss werden die oberen Schichten der Probe zusammen mit möglichen Verunreinigungen abgetragen. Zurück bleibt eine saubere, aber sehr raue Oberfläche. Um die Oberfläche wieder zu glätten, wird sie im Anschluss geheizt. Hierdurch werden die Cu-Atome mobiler und die Oberfläche wieder glatter. Es werden Terrassenbreiten von 100 nm erreicht. Die Probe wird in zwei Zyklen aus Sputtern und Heizen gereinigt. Sie wird für 7 min im vorletzten und 15 min im letzten Zyklus auf 920 K geheizt.

3.2 NaCl

Die so aufbereitete Probe wird im Anschluss mit NaCl bedampft. Das NaCl wird aus einem Molybdäntiegel verdampft. Der Tiegel wird durch mit einer Spannung von 600 V beschleunigten Elektronen geheizt (Abbildung 3).

Für die Präparation mit geringer Bedeckung (ungefähr 0,2 Monolagen (ML)) wird für 3 min NaCl mit einer Rate von 0,07 ML/min aufgedampft. Die Präparation einer Bedeckung mit 2 ML erfolgt 10 min bei einer Aufdampftrate von 0,2 ML/min. Die Kupferprobe wird während des Aufdampfens mit einem Heliumdurchflusskryostaten auf 30 K gekühlt. Im direkten Anschluss wird die Probe in die Hauptkammer transferiert und dort durch den Badkryostaten auf 5 K gekühlt.

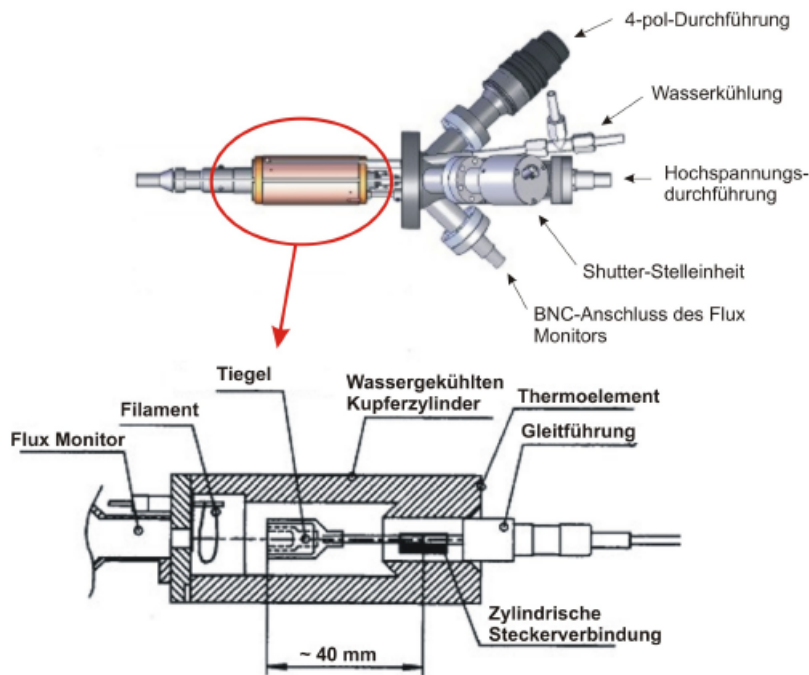


Abbildung 3: Der zur NaCl-Präparation verwendete Elektronenstoß-Verdampfer der Firma Omicron. Aus [39].

3.3 D₂O

Die Präparation des D₂O erfolgt direkt in der Hauptkammer. Das D₂O wird in einem Reagenzglas an die Ladekammer* geflanscht. In mehreren Durchgängen wird es eingefroren und das im Reagenzglas verbleibende Restgas abgepumpt. Die Reinheit des verbleibenden D₂O wird mittels des Massenspektrometers in der Präparationskammer überprüft. Für die Präparation wird die Titansublimationspumpe mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Lade- und Präparationskammer wird mit D₂O bis zu einem Druck von $1,1 \cdot 10^{-5}$ mbar in der Ladekammer und $2,3 \cdot 10^{-7}$ mbar in der Präparationskammer geflutet. Die Hauptkammer wird zur Präparationskammer geöffnet und die Blende des Badkryostaten für 24 s geöffnet. Durch das Bedampfen erhitzt sich die Probe bis auf 10 K.

*Eigentlich ist hierfür nicht die Ladekammer, sondern der Moleküleinlass vorgesehen. Der Moleküleinlass stand allerdings zum Zeitpunkt der Versuche nicht zur Verfügung.

4 Höhen von NaCl

4.1 Bekannte scheinbare Höhen

Dünne NaCl-Inseln wurden bereits mit verschiedenen Methoden untersucht. Hierzu zählen insbesondere AFM und LEED. Auch STM-Untersuchungen wurden bereits durchgeführt. Für die Messungen mit dem STM sind hierdurch für viele Konfigurationen bereits die scheinbaren Höhen bekannt (s. Tabelle 1).

Die bereits bekannten Präparationen beziehen sich hierbei stets auf Präparationen bei Raumtemperatur. Hierdurch nimmt das NaCl eine Form nahe seiner energetisch günstigsten Form an. Dies sind bei geringen Bedeckungen auf den meisten Edelmetalloberflächen zweilagige (100)-orientierte Inseln. Auf diesen kann sich in Teilen eine dritte oder vierte Lage bilden. Auf den verwendeten Ag(111)- und Cu(111)-Oberflächen sind einlagige Inseln bei Raumtemperatur nicht stabil. Es bilden sich in diesem Temperaturbereich zweilagige Inseln.

Bei höheren Bedeckungen kommt es auch zu höheren Schichtdicken. Diese sind bei Schichtdicken über 4 Lagen mit dem STM allerdings nicht mehr messbar.

Oberfläche	Anzahl der NaCl Schichten	scheinbare Höhe in pm	Quelle
Cu(100)	2	280	Guo2010 [40]
Al(111)	2	280	Hebenstreit1999 [27]
Al(111)	2	350	berechnet Hebenstreit1999 [27]
Cu(111)	2	320	Repp2002 [22]
Ag(111)	2	353	Heidorn2013 [25]
Al(111)	3	400	Hebenstreit1999 [27]
Al(111)	3	515	berechnet Hebenstreit1999 [27]
Ag(111)	3	440	eigene Messung
Ag(111)	4	480	eigene Messung

Tabelle 1: Scheinbare Höhen von NaCl auf Metalloberflächen

4.2 NaCl bei einer Bedeckung von zwei Monolagen

NaCl wird mit knapp zwei Monolagen auf Cu(111) präpariert. Nach der Präparation bei 60 K wird die Probe bis auf 257 K aufgeheizt und nach Erreichen der Temperatur sofort wieder abgekühlt. Wie in Abbildung 4 in grau zu sehen ist, bildet sich eine fast die gesamte Oberfläche bedeckte Lage aus. Mit einer Höhe von 350 pm muss es sich dabei um eine Doppellage handeln. Vereinzelt ist auch eine dritte und vierte Lage zu erkennen, diese sind in weiß dargestellt. Dies stimmt gut mit der Arbeit von J. Repp überein [22]. An den dunkel abgebildeten Stellen befindet sich kein NaCl und es wird die Substratoberfläche abgebildet. Hierbei ist die Form dieser Flächen erstaunlich. Die Präparationen im sub-Monolagen Bereich haben stets unpolare Kanten. Bei dieser Präparation sind zwar immer noch unpolare Kanten bevorzugt, die Kanten sind aber deutlich rauer und haben damit auch polare Abschnitte.

In der dritten Lage ist überhaupt keine Ordnung zu erkennen. Dies lässt vermuten, dass die Temperatur von 257 K noch nicht ausreicht, damit das NaCl hier rechtwinklige Flächen ausbilden kann. Bei kleineren Bedeckungen und höheren Temperaturen von 300 K bis 350 K ist dies der Fall [22].

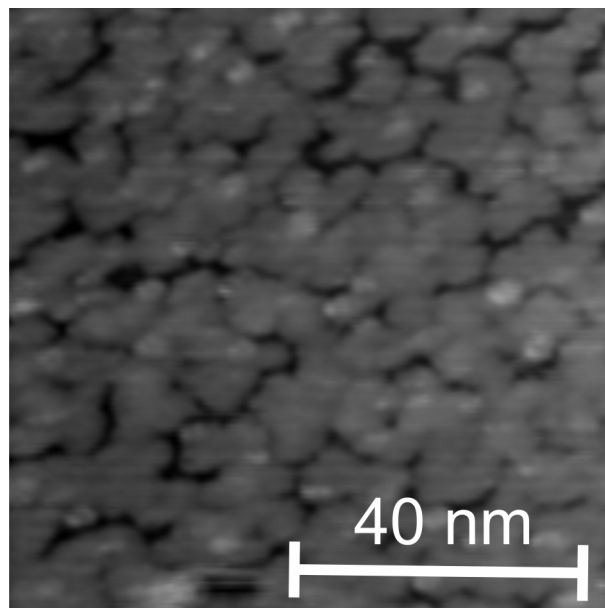


Abbildung 4: NaCl auf Cu(111) bei einer Bedeckung von knapp zwei Monolagen. Es ist zu erkennen, dass das NaCl bis auf wenige Stellen zweilagig gewachsen ist. An einigen Stellen sind in weiß größere Schichtdicken und in schwarz das Substrat zu erkennen. Aufnahme bei $I=35$ pA und $U=1291$ mV

4.3 Amorphes NaCl

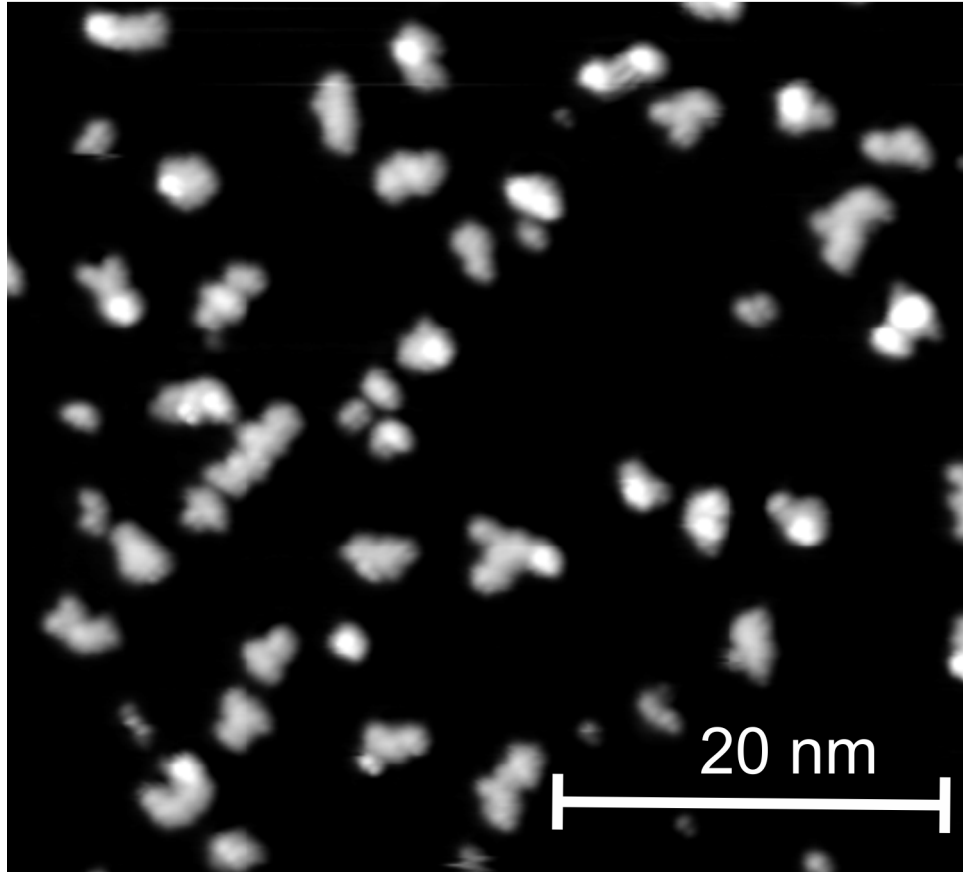


Abbildung 5: Amorphes NaCl auf Cu(111). Es sind Inseln mit einem Durchmesser um 3 nm zu erkennen. Diese haben keine einheitliche Form und zwei deutlich zu unterscheidende Höhen. Aufnahme bei $I=27$ pA und $U=339$ mV

Durch das Präparieren von NaCl bei einer Proben­temperatur von 60 K wird amorphes NaCl erzeugt. Es wird eine Bedeckung von 0,2 ML aufgedampft. Im Gegensatz zu den bei Raumtemperatur präparierten Inseln haben die so erzeugten Inseln deutlich kleinere und unregelmäßige Abmaße. Die entstehenden Inseln haben einen Durchmesser um 3 nm bei einer sehr ungleichmäßigen Form (Abbildung 5). In der Höhe können mindestens zwei verschiedene Höhen erkannt werden. Zwischen diesen beiden Höhen und der Höhe der Cu(111)-Oberfläche gibt es kontinuierliche Übergänge. Der Anteil der verschiedenen Höhen an der Gesamtoberfläche ist für mehrere Bilder in Abbildung 6 zu finden. In dem Diagramm ist die Cu(111)-Oberfläche als Nullhöhe für alle Bilder definiert. Nach der Cu(111)-Oberfläche ist bis 150 pm ein Plateau mit fast konstanten Flächenanteilen zu finden. Dieses kann dem kontinuierlichen Anstieg am Rand der Inseln zugeordnet werden. Von 150 pm bis 200 pm ist ein Anstieg zu erkennen, der im STM-Bild dem Erreichen eines

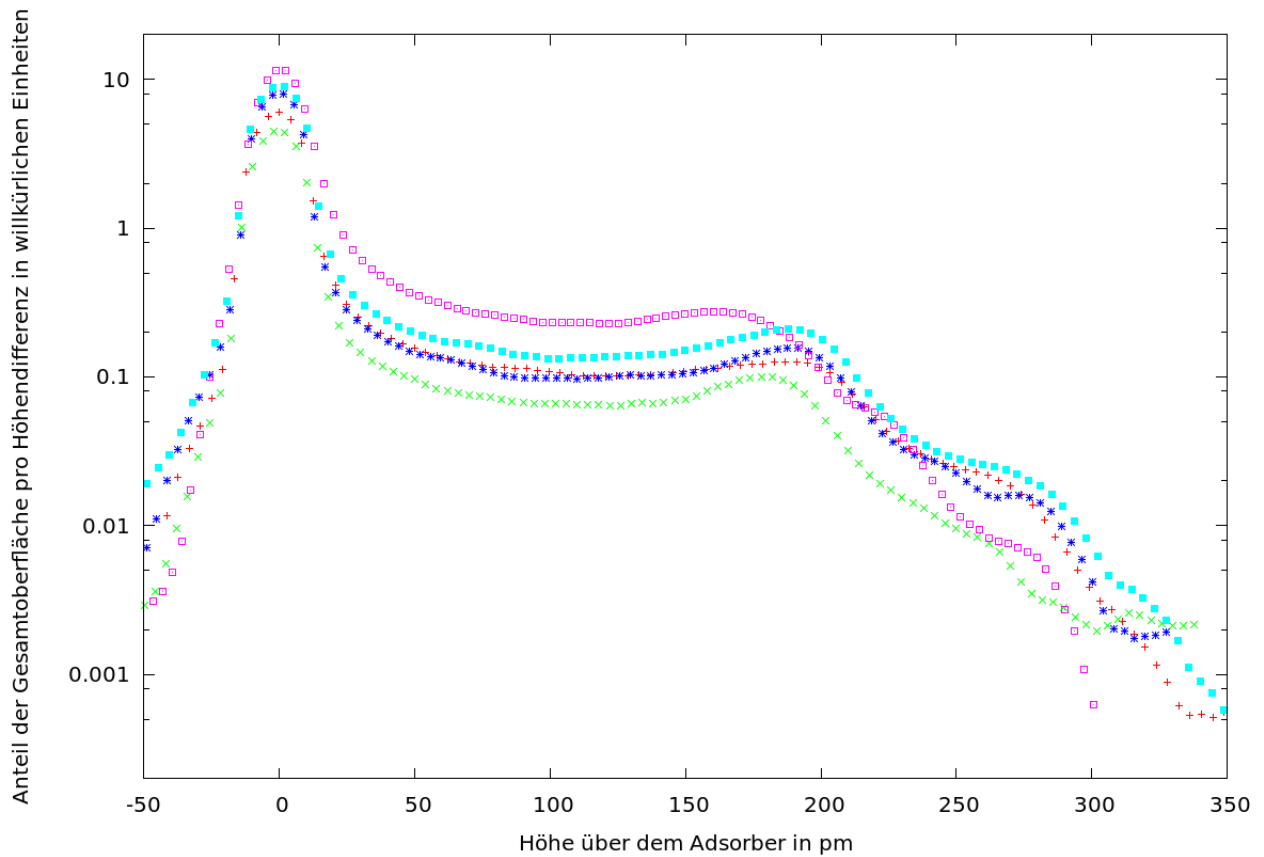


Abbildung 6: Es ist das Höhenprofil verschiedener Bilder von amorphem NaCl gezeigt. Auf der x-Achse ist die Höhe abgetragen, auf der y-Achse in Prozent pro pm der Anteil der Oberfläche, die sich in dieser Höhe befindet. Die Cu(111)-Fläche wurde für alle Bilder als Nullhöhe definiert. Deutlich abgehoben von der Cu(111)-Fläche ist zwischen 50 pm und 150 pm ein Bereich mit fast konstanter Oberflächenanteil pro Höhendifferenz zu sehen. Bis 20 pm ist ein vorübergehender Anstieg zu finden. Anschließend fällt der Anteil je nach Bild mit ein oder zwei Unregelmäßigkeiten ab. In allen Bildern ist Unregelmäßigkeiten bei ca. 280 pm zu erkennen.

Plateaus entspricht. Nach diesem Anstieg fällt die Funktion stark ab. Es sind je nach zugrunde liegendem Bild noch eine oder mehrere Unregelmäßigkeiten zu erkennen. Diese sind allerdings nicht mehr so stark ausgeprägt, dass es zu einem Maximum kommt. Daher entspricht dies auf dem STM-Bild einer Erhöhung, die allerdings so klein ist, dass sie kein konstantes Plateau mehr bildet.

Die in Abbildung 5 zu sehenden Höhen konnten damit in Abbildung 6 bei 180 pm und 270 pm wieder gefunden werden.

Die gefundenen Höhen bleiben beide unter dem Wert von 320 pm, der bei doppelagigen kristallinen Inseln gefunden wurde. Der kleinere Wert von 180 pm muss daher einer Monolage entsprechen. Der größere Wert von 270 pm ist vermutlich der Ansatz einer zweiten Lage. Er ist 50 pm kleiner als der Wert für kristalline Inseln. Dieses ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass sich keine geschlossene Lage, die als Plateau dargestellt wird, gebildet hat. Stattdessen gibt es nur einzelne kleine Erhebungen auf der ersten Lage. Diese Erhebungen können dann einerseits andere elektronische Strukturen als der Bulk aufweisen, andererseits werden im STM die Höhen von in der x-y-Ebene kleinen Strukturen systematisch unterschätzt, da ein Teil des Tunnelstroms nicht durch die Strukturen, sondern um sie herum in das Substrat fließt.

Hierbei ist der erste Grund unwahrscheinlicher, da von NaCl bekannt ist, dass es bereits bei zwei kristallinen Lagen seine gesamte Bandlücke entfaltet hat [25]. Dieses lässt vermuten, dass auch noch etwas kleinere Strukturen ähnliche Eigenschaften haben.

5 Vergleich kristalliner und amorpher NaCl-Strukturen

5.1 Übergang zwischen amorphen und kristallinen Strukturen

Für das Lösungsverhalten von Alkalihalogeniden ist es entscheidend, wie perfekt die Kristallordnung ist. Auch wenn die starke Bindung zwischen den Ionen einen hohen Ordnungsgrad ermöglicht, ist dieser aus Gründen der Thermodynamik niemals perfekt. Berechnungen haben gezeigt, dass der Lösungsprozess an den Fehlstellen des Kristalls ansetzt [8].

Genau dieser Punkt der Interaktion zwischen NaCl und Wasser verdient also eine besondere Aufmerksamkeit.

Es sollte daher eine Struktur mit möglichst vielen Fehlstellen erzeugt werden. Hier bieten sich amorphe Strukturen an. Bei diesen Strukturen ist die Fernordnung zerstört und nur die Nahordnung bleibt erhalten. Im folgenden Kapitel wollen wir uns damit beschäftigen, wie amorph beziehungsweise kristallin die unterschiedlichen betrachteten Strukturen sind.

Hierfür werden verschiedene Methoden und Kriterien angelegt. Zum Vergleich und der Vorstellung der Methoden sollen kristalline NaCl-Inseln auf Ag(111) dienen.

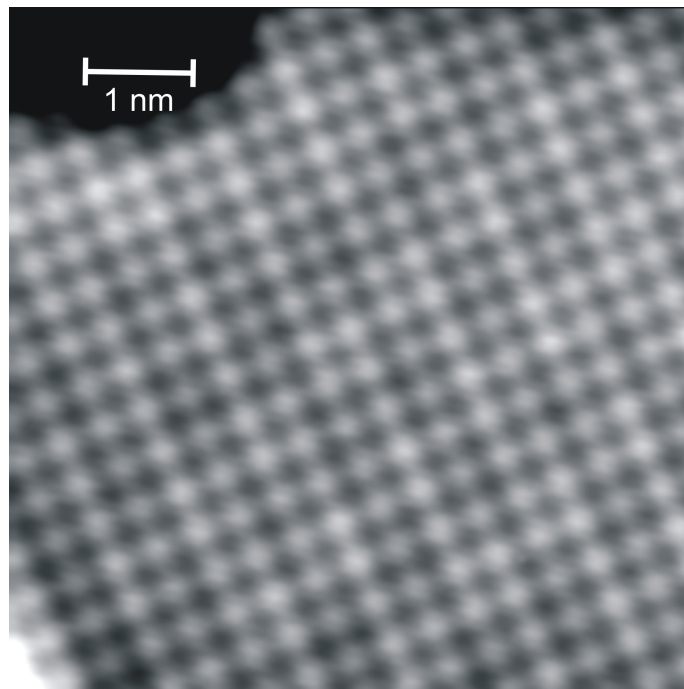


Abbildung 7: Mit dem STM atomar aufgelöste NaCl-Insel auf einer Ag(111)-Oberfläche, es sind nur die Chloridionen zu sehen [27]. Die Tunnelparameter sind $I=1,0\text{ nA}$ und $U=2,0\text{ V}$

5.2 Kristalline NaCl-Inseln auf Ag(111)

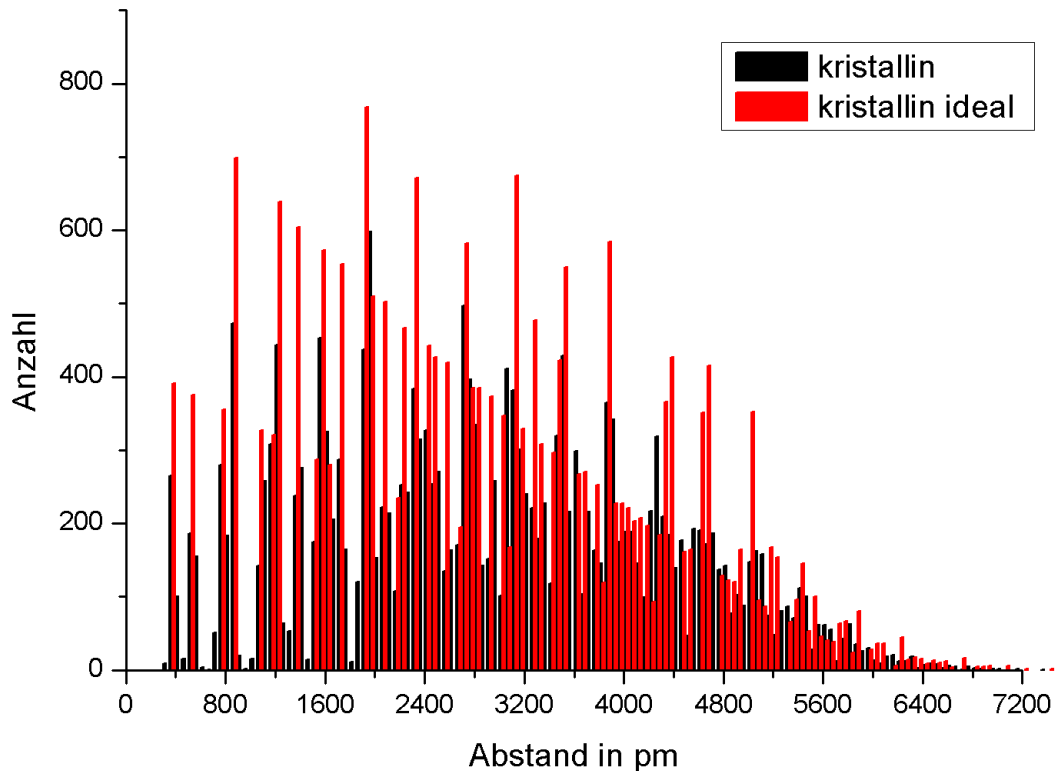


Abbildung 8: Für eine kristalline NaCl-Insel wurden alle Abstände zwischen den Chloridionen vermessen. Diese Abstände wurden in Abstandsklassen zusammengefasst und sind in schwarz dargestellt. Zum Vergleich hierzu in rot dargestellt sind die Abstände eines idealen zweidimensionalen Kristalls gleicher Größe. Die Abstandsklassen sind 50 pm breit. Dies entspricht bei den gewählten Parametern des STM-Bildes dem Messfehler des bestimmten Abstandes.

In Abbildung 7 ist eine STM-Aufnahme einer NaCl-Insel auf Ag(111) zu sehen. Durch geeignete Wahl der Parameter sind auf dem Bild die einzelnen Chloridionen zu sehen. Die Natriumionen werden nicht abgebildet [27]. Auf diesem Bild kann man nun zwischen jeweils zwei Chloridionen die Abstände ausmessen. Bei 207 vollständig abgebildeten Ionen ergeben sich 21217 Abstände zwischen jeweils zwei Ionen. In Abbildung 8 sind diese nun in Abstandsklassen zusammengefasst in schwarz dargestellt. Zum Vergleich sind die idealen Werte in rot dargestellt. Es ist eine deutliche Korrelation zwischen den idealen Datenpunkten und den gemessenen Werten zu sehen. Für einen unendlichen idealen Kristall sind für immer größere Abstände immer mehr Nachbarn zu erwarten. Dies ist der Fall, da jede Abstandsklasse die Nachbarn in einem Ring um ein Atom repräsentiert. Dieser Ring hat nun einen bestimmten Radius und eine Dicke. Da die Dicke konstant ist und der

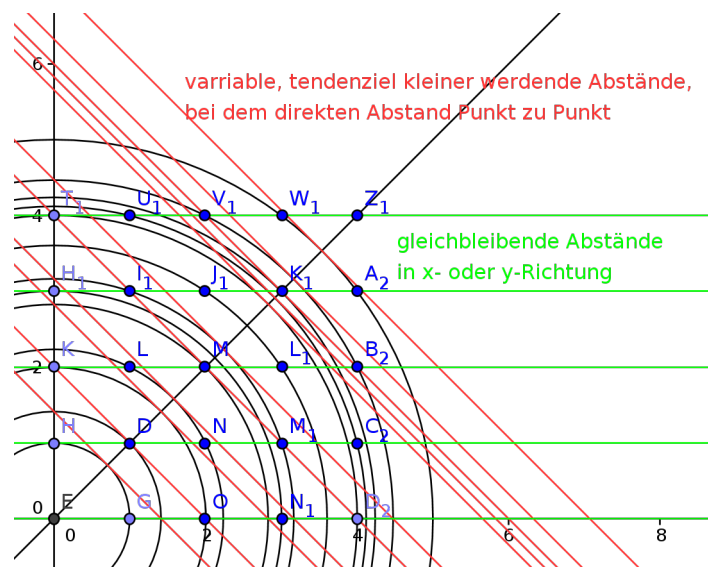


Abbildung 9: Mögliche Gitterabstände im Vergleich zwischen den Radius und aufgespaltenen x-y-Variablen. Dargestellt sind die Abstände des Punkts $E(0;0)$ zu den umliegenden Punkten o.B.d.A. im ersten Quadranten. In rot sind die ungleichmäßig kleiner werdenden direkten Abstände zu sehen, in grün die konstant wachsenden Abstände in y-Richtung. Die x-Richtung verhält sich analog.

Radius steigt, steigt auch die Fläche des Ringes. Hiermit steigt dann tendenziell auch die Anzahl der in dieser Fläche vorhandenen Ionen. In Abbildung 8 zeigt sich für den idealen Kristall für kleine Radien das erwartete Verhalten. Bei größeren Radien nimmt die Anzahl der Nachbarn wieder ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es sich nicht um einen unendlich ausgedehnten Kristall handelt. Hierdurch haben die Ringe mit großen Radien zwar eine größere Fläche. Diese Flächen liegen aber ganz oder teilweise jenseits des endlichen Kristalls, sodass sie keine Ionen mehr enthalten. Hierdurch sinkt die Zahl der Ionen bei großen Abständen wieder. Beim Vergleich der idealen roten Werte mit den gemessenen schwarzen Werten fällt eine starke Korrelation auf. Diese ist besonders bei kleinen Werten deutlich zu erkennen. Bei den größeren Abständen verschwimmen die Konturen durch den Messfehler, was darauf zurückzuführen ist, dass die verschiedenen Abstände der Nachbarn höherer Ordnung immer kleiner werden (s. Abbildung 9). Bei größeren Werten erreichen die Abstände zweier verschiedener idealer Abstände die gleiche Größenordnung wie der Messfehler. Hierdurch werden die Peaks unscharf und verschwinden schließlich ganz.

Neben der qualitativen Einordnung der Messwerte ist eine quantitative Einordnung wünschenswert. Um dies zu tun, kann der Abstand der gemessenen Werte von den idealen Werten bestimmt werden. Aus diesen Abständen kann dann die Standardabweichung der gemessenen Werte zu dem jeweils nächsten idealen Wert bestimmt werden. Es muss also der Abstand zwischen je zwei Atomen gemessen werden. Dieser wird mit den idealen Abständen verglichen. Es wird der gemessene Ionenabstand mit dem nächsten idealen Abstand verglichen. Aus diesen Abweichungen kann dann die Standardabweichung berechnet werden. Diese ist dann ein Maß dafür, wie amorph ein Material ist.

Die bestimmte Standardabweichung hängt stark von der angenommenen Gitterkonstante ab. Da diese schon durch Messfehler bedingt leicht schwanken kann, bietet es sich an, diese zu variieren und das Minimum der Standardabweichung gegen die Gitterkonstanten zu finden. Die Standardabweichung gegen den Abstand nächster Nachbarn ist in Abbildung 10 zu finden. Für die kristalline Insel ist der minimale Wert 23,1 pm bei 390 pm.

Dieser Wert gibt uns eine erste Größenordnung der Standardabweichung an. Die Standardabweichung hat allerdings einen maximalen Wert, den sie annehmen kann. Dieser kommt dadurch zustande, dass jeder gemessene Wert mit den idealen Werten verglichen wird und dem nächsten idealen Wert zugeordnet wird. Der Abstand der idealen Werte wird bei großen Werten immer kleiner (s. Abbildung 9). Hierdurch wird die Standardabweichung für eine unendlich große Insel null.

Abhilfe schafft es, den Abstand in eine x- und eine y-Komponente aufzuteilen. Hierdurch bleiben die Abstände zwischen den erwarteten Werten über den gesamten Kristall gleich (s. Abbildung 9) und wir können das Problem von einem zweidimensionalen in zwei jeweils eindimensionale Probleme überführen.

Mit der Unterscheidung von x- und y-Richtung müssen die Hauptrichtungen des Kristalls festgelegt werden. Wie beim idealen Abstand können auch diese durch Variation gefunden werden. In Abbildung 11 sind die Standardabweichungen für alle Richtungen bei allen relevanten Abständen zu sehen. Das direkte Ergebnis liegt in den dunklen Punkten minimaler Standardabweichung. Diese Punkte geben die Hauptrichtung des Kristalls an.

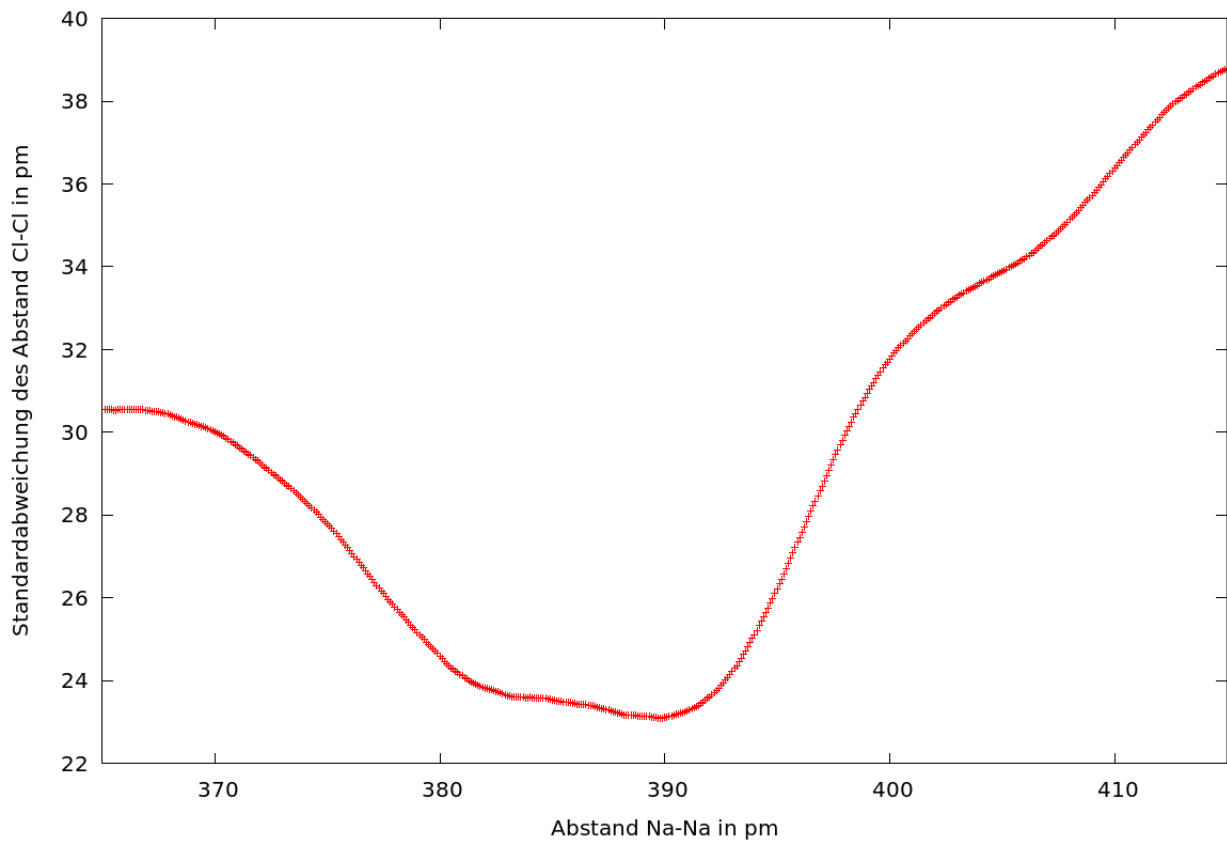


Abbildung 10: Auf der Abbildung ist die Standardabweichung der Abstände gegen die angenommene Gitterkonstante zu sehen. Aus dem Kurvenverlauf ergibt sich die tatsächliche Gitterkonstante als das Minimum der Kurve. Dieses wird mit 23,1 pm bei 390 pm erreicht.

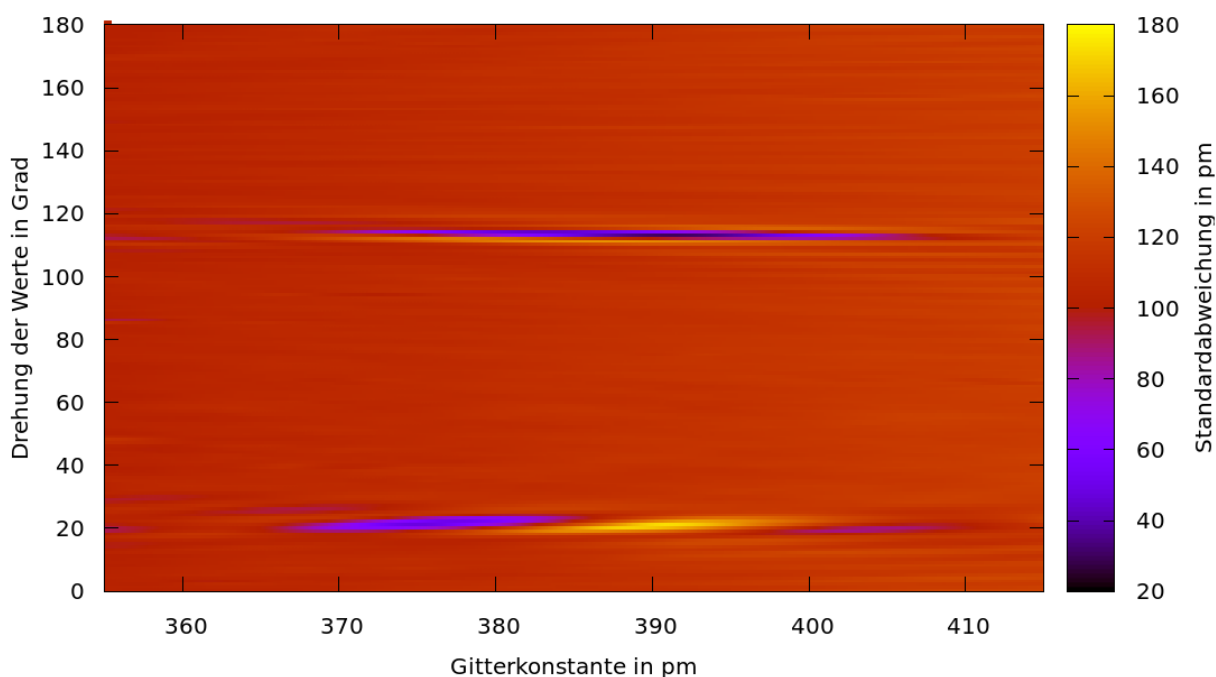


Abbildung 11: Aufgetragen ist als Farbskala die Standardabweichung einer Komponente des Abstandes der Chlorid-Ionen zum nächsten idealen Abstand. Auf der x-Achse ist der angenommene Chlorid-Chlorid Abstand aufgetragen. Auf der y-Achse ist die Rotation des Koordinatensystems der Position der Ionen angegeben. Große Werte der Standardabweichung zeigen an, dass bei einer Rotation um diesen Winkel keine der Hauptrichtungen mit der x-Achse des Koordinatensystems der Position der Chloridionen zusammenfallen oder der angenommene Chlorid-Chlorid-Abstand nicht passend ist. Die Ergebnisse liegen in den dunklen Punkten geringer Standardabweichung. An diesen Punkten lassen sich der Chlorid-Chlorid-Abstand und die Orientierung der Hauptrichtungen ablesen. Die Hauptrichtungen des Kristalls fallen, wenn die Datenpunkte mit dem abgetragenen Winkel gedreht wurden, mit dem Vergleichsgitter zusammen. Es sind die beiden Hauptrichtung des Kristalls bei 22 textdegree und 114° zu erkennen.

An diesen Punkten kann der dazugehörige Winkel und der Abstand der Ionen abgelesen werden. Aus der Farbskala ergibt sich die dazugehörige Standardabweichung.

Die Standardabweichung ist nach Abbildung 11 in x-Richtung 29,6 pm (bei einem Ionen-Abstand von 391,4 pm und einem Winkel von 114°) und 47,5 pm in y-Richtung (bei einem Ionen-Abstand von 375,1 pm und einem Winkel von 22°). Um diese Abweichung für die x- und y-Komponente mit der vorher gefunden 2-dimensionalen Abweichung vergleichen zu können, müssen sie nach Pythagoras addiert werden. Die Standardabweichung des Gesamtabstands ist dann: $\sqrt{\mathbf{x}\text{-Abweichung}^2 + \mathbf{y}\text{-Abweichung}^2} = 52,8 \text{ pm}$

Der Vergleich zwischen der ersten Abschätzung und dem genaueren Ergebnis ergibt einen Fehler von 57 % für die erste Abschätzung. Außerdem ist eine Verspannung in dem Kristall zu erkennen. Diese zeigt sich in den Cl-Cl-Abständen, die in einer Richtung 4,3 % größer sind als in der anderen. Daneben ist der Kristall nicht genau rechtwinklig. Der Winkel zwischen den beiden Hauptrichtungen ist nur 88° groß. Diese 2° Abweichung vom rechten Winkel liegen aber noch im Messfehler des Aufbaus.

5.3 Amorphe NaCl-Inseln

Neben den kristallinen Inseln, die bei Raumtemperatur präpariert werden, ist es möglich, NaCl bei tiefen Temperaturen zu präparieren. Auch die so entstehenden Inseln können atomar aufgelöst werden (s. Abbildung 12). Auch hier sind wieder nur die Chlorid-Ionen zu sehen.

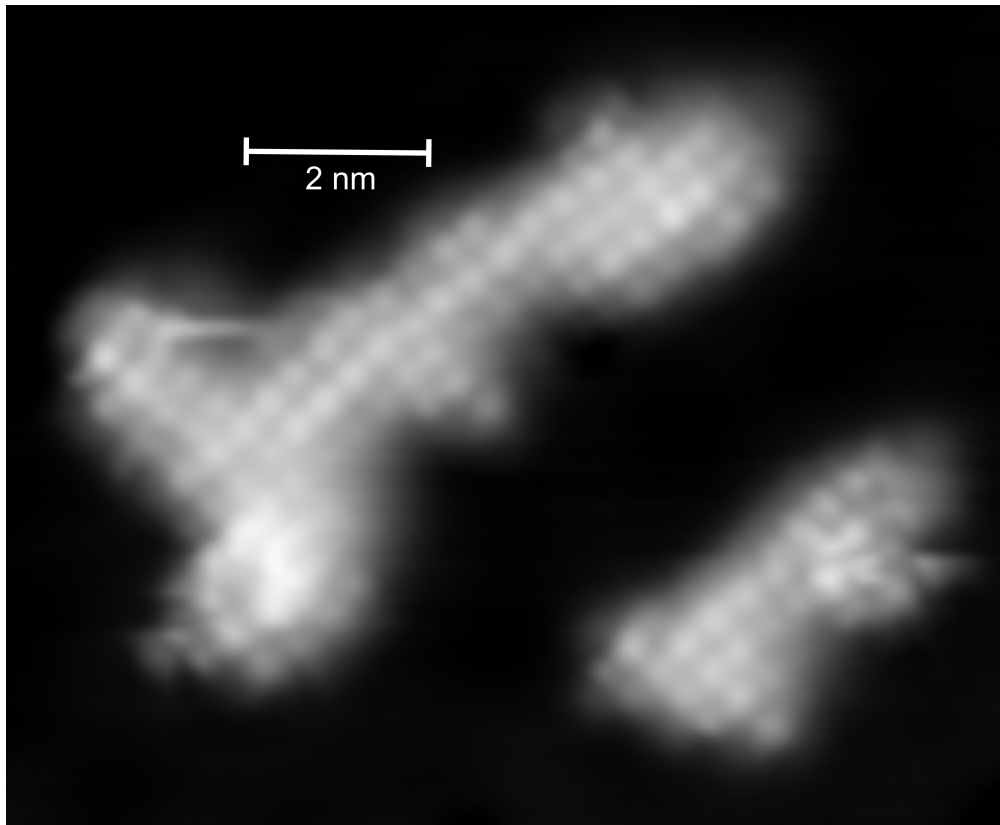


Abbildung 12: Bei $T=60\text{ K}$ präpariertes NaCl atomar aufgelöst bei $I=330\text{ pA}$ und $U=96\text{ mV}$

In Abbildung 13 sind in schwarz alle Abstände zwischen je zwei Ionen aufgetragen. In rot sind zum Vergleich die Abstände aufgetragen, die ein idealer Kristall mit gleichen Abmaßen hätte. Es ist zu erkennen, dass die Peaks an den verschiedenen Vorzugspunkten noch vorhanden sind, jedoch im Vergleich zu den idealen Werten deutlich weniger ausgeprägt sind. Die Standardabweichung der direkten Abstände ergibt sich in diesem Fall zu $33,2\text{ pm}$ bei einem Abstand von 410 pm . Wie in Abbildung 14 zu sehen ist, ist das Minimum deutlich schwächer ausgeprägt. Außerdem ist der Abstand zwischen den Chloridionen deutlich größer. Das wenig ausgeprägte Minimum und auch der erstaunliche Abstand der Chloridionen ist durch eine Aufspaltung der x- und y-Richtung zu überprüfen.

Bei einer getrennten Betrachtung der x- und y-Richtung (Abbildung 15) ergibt sich in

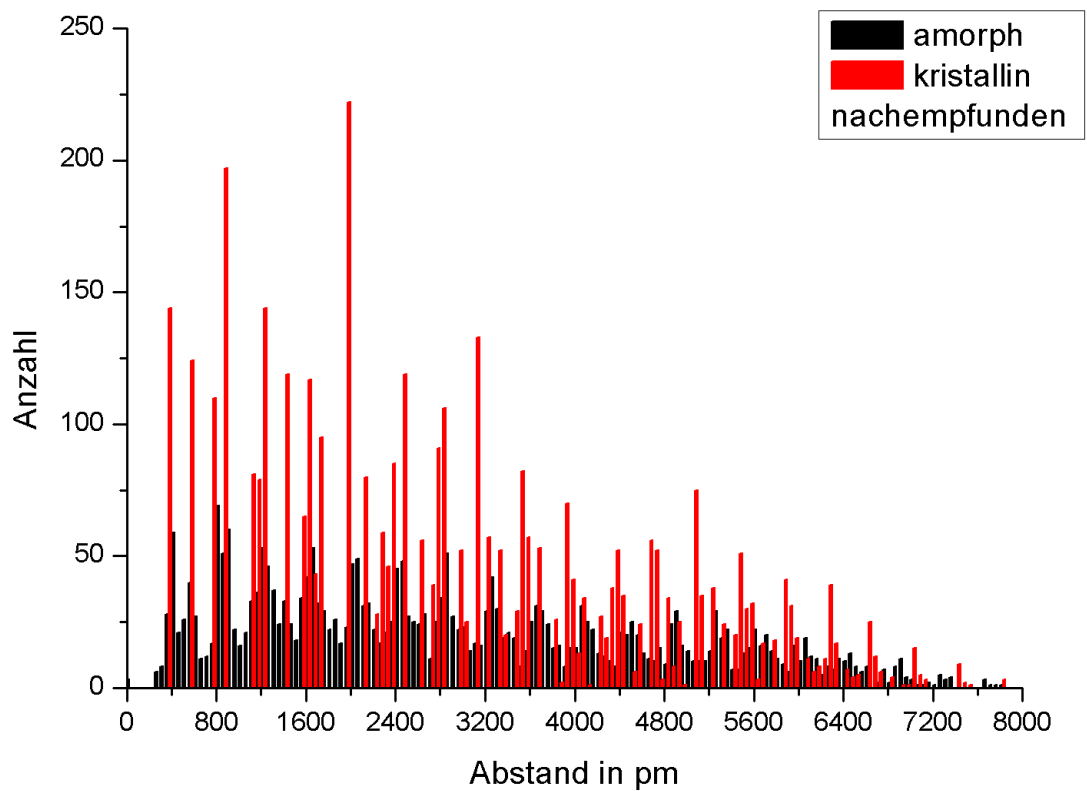


Abbildung 13: In schwarz dargestellt sind die gemessenen Abstände für das amorphe NaCl, in rot dargestellt sind die Abstände eines idealen zweidimensionalen Kristalls gleicher Größe. Die Abstandsklassen sind entsprechend der Auflösung des zugrunde liegenden Bildes mit 50 pm gewählt.

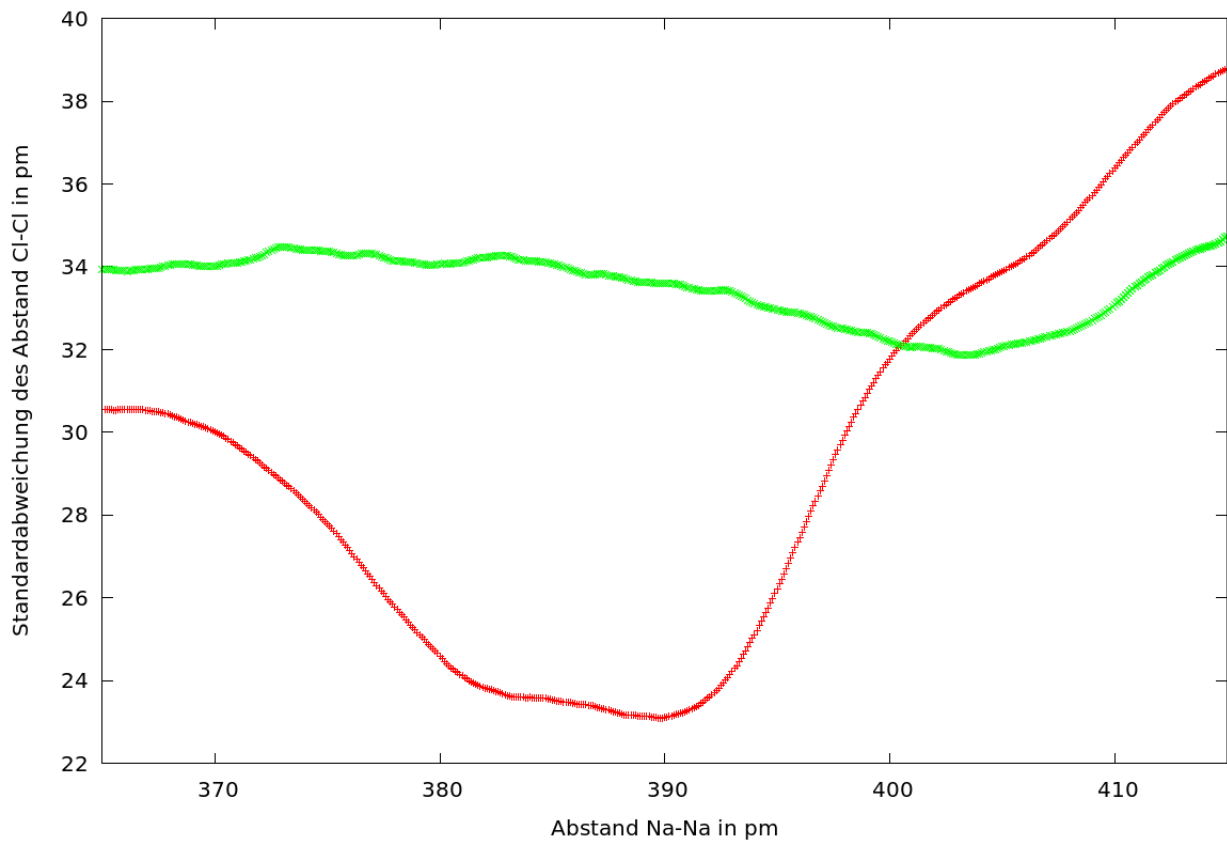


Abbildung 14: Es ist in grün die Standardabweichung gegen den angenommenen Abstand zweier gleicher Ionen zu sehen. Zum Vergleich sind in rot die Werte für kristalline Inseln mit einem deutlich stärker ausgeprägten Minimum dargestellt.

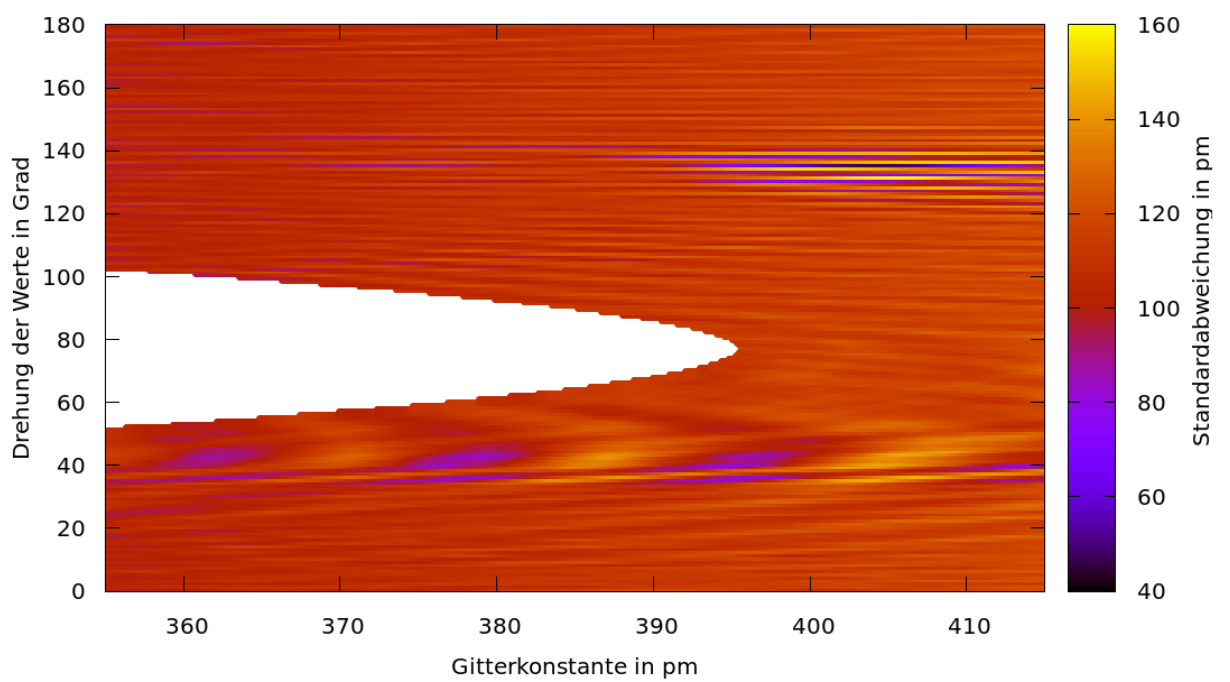


Abbildung 15: Die Standardabweichung in Abhängigkeit von Richtung und angenommenen Chlorid-Chlorid-Abstand. Der weiße Bereich liegt deutlich über dem Bereich der Farbskala und ist zur besseren Darstellung der relevanten Bereiche ausgeblendet.

x-Richtung eine Standardabweichung von 70,5 pm (bei 136° und einem Chlorid-Chlorid Abstand von 404 pm) und in y-Richtung 86,9 pm (bei 44° und einem Chlorid-Chlorid Abstand von 380 pm). Damit ist die gesamte Standardabweichung 112 pm.

Folglich übersteigt die Abweichung bei der amorphen Präparation die der kristalline Präparation um das 2,1-fache. Dies ist bei der vergleichsweise starken Anziehungskraft der ionischen Bindung eine deutliche Abweichung. Der Chlorid-Chlorid-Abstand weicht in der längeren Richtung um 6,3 % von der kürzeren Richtung ab.

Der Winkel zwischen den Richtung weicht mit 88° wieder um 2° vom erwarteten rechten Winkel ab.

6 Wasser an amorphem NaCl

6.1 Theorie

Zur Wechselwirkung von Wasser und NaCl gibt es eine Reihe von theoretischen Berechnungen. Hierzu gehörte am Anfang der Adsorptionsplatz eines einzigen Moleküls auf einer geschlossenen NaCl Oberfläche. Die möglichen berechneten Adsorptionsplätze aus [41] sind in Abbildung 16 dargestellt. Weitere Berechnungen bestätigen dieses Ergebnis [5, 6, 42, 43]. An dem bevorzugten berechneten Platz ist das Sauerstoffatom des Wassers um 83 pm zu dem Na^+ -Topplatz verschoben und 227 pm über der NaCl-Oberfläche.

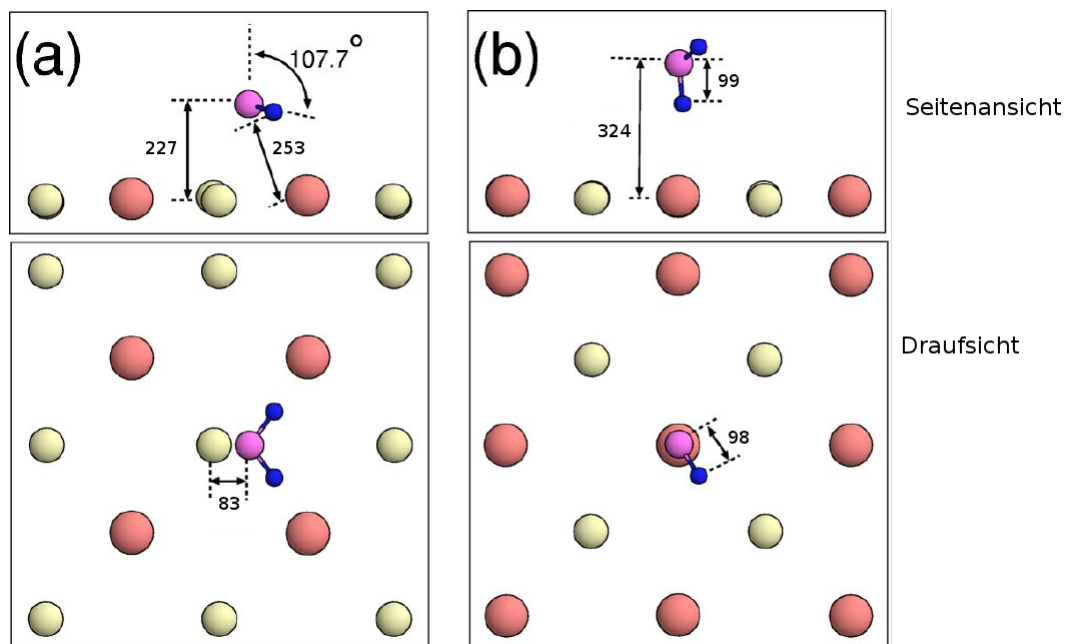


Abbildung 16: Zwei mögliche berechnete Adsorptionsplätze für ein Wasser-Molekül auf einer NaCl-Oberfläche. In a) ist das Sauerstoff 227 pm über und 83 pm neben dem Na^+ -Topplatz, die Wasserstoffatome zeigen jeweils zu einem der beiden benachbarten Cl^- -Ionen. Die berechnete Adsorptionsenergie beträgt 400 meV.

In b) befindet sich das Sauerstoffatom 324 pm über dem Na^+ -Ion. Eins der Wasserstoffatome zeigt direkt zur Oberfläche, das andere steht nach schräg oben ab. Die berechnete Adsorptionsenergie ist mit 112 meV ungünstiger als in a). Aus [41]

Durch die Steigerung der Rechnerkapazitäten und die Verfeinerung der theoretischen Modelle ist es mittlerweile möglich, auch größere Einheitszellen mit mehreren Wassermolekülen sowie dynamische Vorgänge zu berechnen.

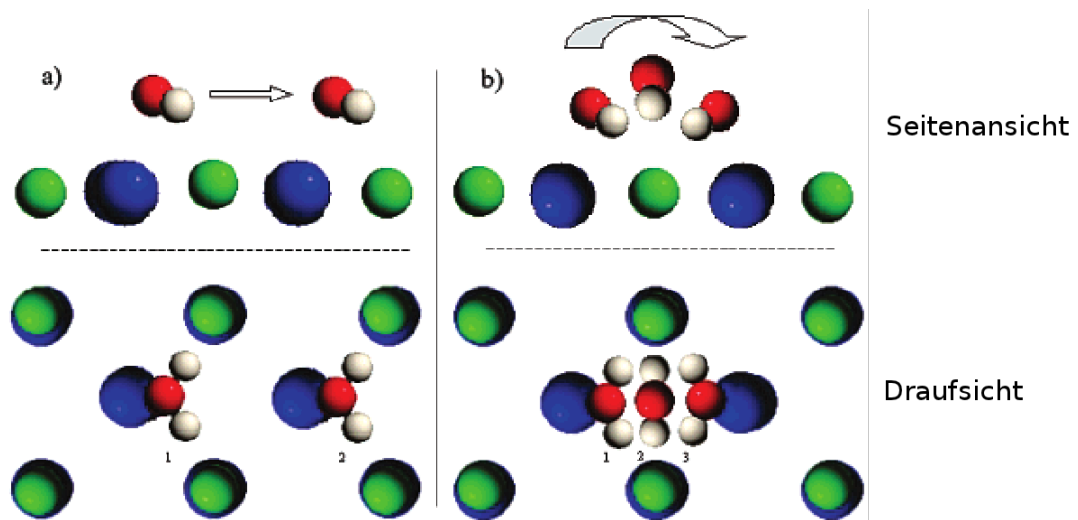


Abbildung 17: Die theoretische berechneten Bewegungsmöglichkeiten eines Wassermoleküls auf NaCl. In blau dargestellt sind die Na^+ -Ionen in grün die Cl^- -Ionen. a) zeigt die reine Translation des Wassermoleküls. In b) ist eine Rotation des Moleküls dargestellt (O-Flip). Hierbei bleiben die Wasserstoffatome durchgehend zu einem Cl^- -Ion orientiert und der Sauerstoff dreht zu einem benachbarten Na^+ -Ion. Der O-Flip ist mit einer Barriere von 140 meV der Translation mit 312 meV klar vorzuziehen. Aus [4]

Cabrera-Sanfeliix et al. [4] berechnete die Bewegung eines einzelnen Wassermomers auf der NaCl-Oberfläche (s. Abbildung 17). Es sind zwei Wege gezeigt, wie das Sauerstoffatom des Wassers sich an ein anderes Na^+ -Ion binden kann. Neben der reinen Translation des gesamten Moleküls wurde eine Rotation berechnet. Die Rotation ist mit 149 meV im Vergleich zu den 320 meV der Translation der klar dominierende Bewegungspfad. Neben dem Wechsel des Na^+ -Ions des Sauerstoffs ist für eine Bewegung auch ein Wechsel der Cl^- -Ionen des Wasserstoffs nötig. Auch hierfür wurden verschiedene Möglichkeiten berechnet. Die Energiebarrieren für diese Bewegungen liegen im energetisch günstigsten Fall bei 72 meV. Damit sind die Barrieren hier so deutlich unter denen des O-Flips, dass der O-Flip der die Diffusionsgeschwindigkeit determinierende Schritt ist.

Diese Berechnungen konnten mittlerweile in Teilen auch experimentell untermauert werden. In einer vorangegangenen Arbeit konnte die Diffusionsbarriere für Wasser auf NaCl mit (166 ± 15) meV bestimmt werden [44]. Dies deckt sich gut mit der theoretischen Arbeit.

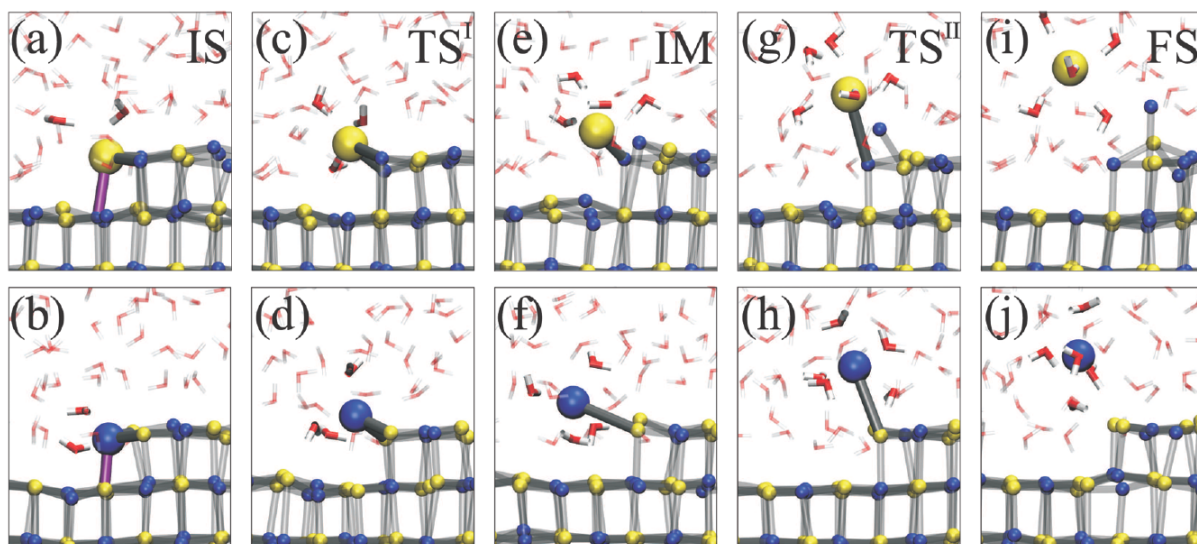


Abbildung 18: Ein Cl^- -Ionen (oben) und ein Na^+ -Ion (unten) werden aus einer Kinkenstellung heraus in Wasser gelöst. Dargestellt ist zuerst der Ausgangszustand und zum Abschluss der gelöste Zustand. Dazwischen sind Übergangszustände entsprechend der zeitlichen Abfolge gezeigt. Aus [8]

Neben der Dynamik einzelner Monomere sind auch größere Einheitszellen mit vielen Wassermolekülen berechnet worden [7]. Hierbei hat sich allerdings gezeigt, dass ein Lösungsverhalten nur dann zu beobachten ist, wenn der Kristall von Anfang an Fehlstellen aufweist. Für eine mit Wasser bedeckte Oberfläche, die ein Cl^- -Ionen oder ein Na^+ -Ion als Kinken-Atom hat, berechneten Liu et al. den Lösungsvorgang mittels “molecular dynamics” (MD) (s. Abbildung 18) [8]. In dem Bild ist oben der Lösevorgang für ein Cl^- -

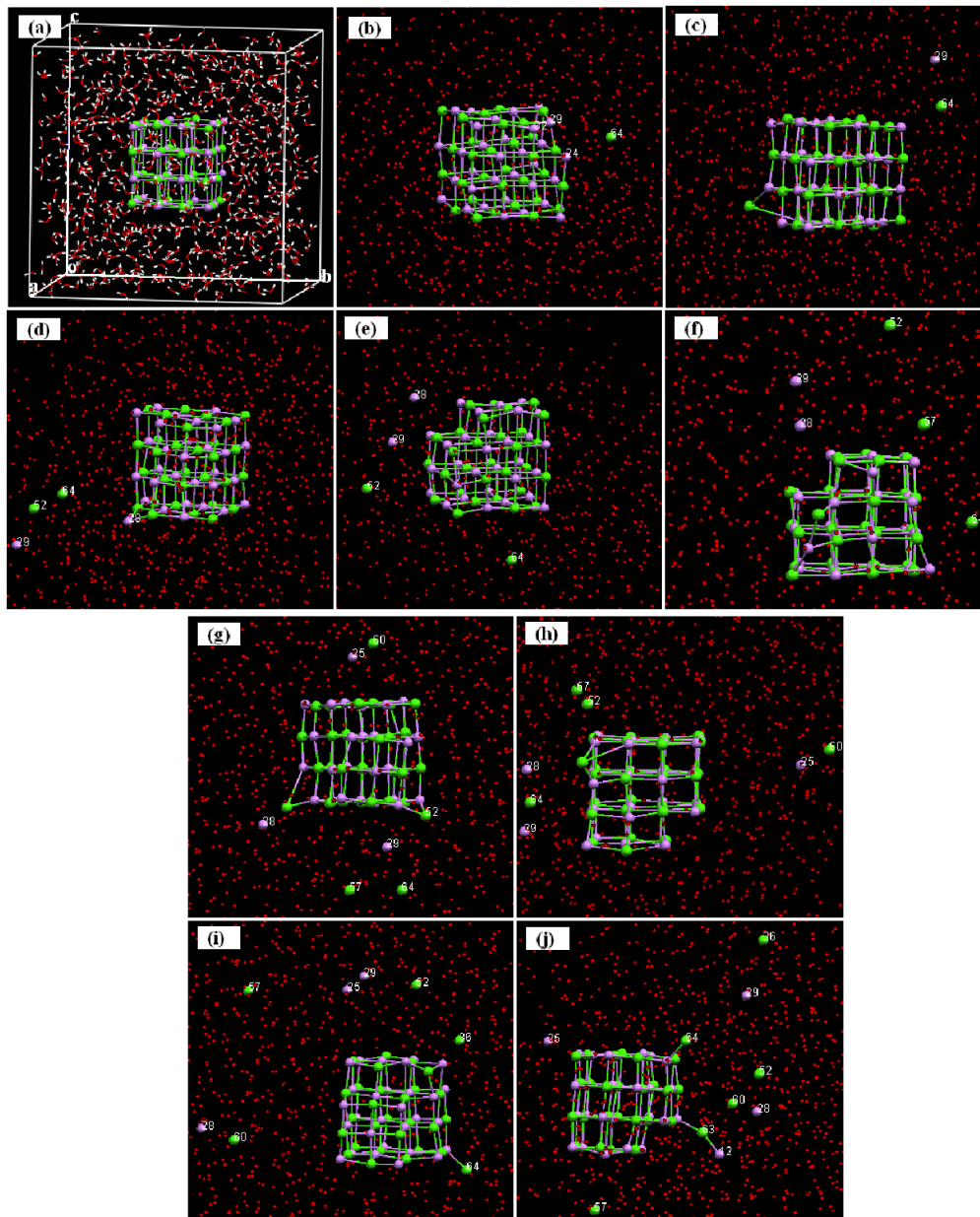


Abbildung 19: Es ist ein aus 64 Ionen bestehender NaCl-Kristall zu sehen. Cl^- -Ionen sind in grün, Na^+ -Ionen in lila dargestellt. Der Kristall ist von 625 Wassermolekülen (rot) umgeben. In (a) sind auch die H-Atome zu sehen, diese sind anschließend zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Mittels “molecular dynamics” wird die beginnende Lösung des Kristalls berechnet. Die Berechnung wurde bei 350 K und 1 bar durchgeführt. Der Lösungsvorgang beginnt mit einem Chlorid-Ion und es erfolgt immer abwechselnd die Lösung eines Cl^- - und eines Na^+ -Ions. Die dargestellten Ausschnitte stellen die Positionen nach 241,635 ps (b), 369,9 ps (c), 2013 ps (d), 2088 ps (e), 2108 ps (f), 2450 ps (g), 2475 ps (h), 3297,5 ps (i) und 3625 ps (j) da. Aus [9]

Ion dargestellt, unten löst sich ein Na^+ -Ion. In fortlaufender Reihenfolge sind für beide Vorgänge der Ausgangszustand (IS), der Durchgangszustand (TS), der Übergangszustand (IM), der zweite Durchgangszustand und der voll gelöste Zustand (FS) dargestellt.

Ebenfalls mit MD simulierten Yang et al. einen Kristall mit jeweils 32 Cl^- -Ionen und Na^+ -Ion in einem Bad aus 625 Wassermolekülen [9]. Das Ergebnis ist in Abbildung 19 zu sehen. Hier löst sich zu erst eins der vier sich an den Ecken des Würfels befindende Cl^- -Ionen. Anschließend löst sich ein Na^+ -Ion. Der Lösungsprozess setzt sich alternierend fort.

6.2 Experimentelle Beobachtung

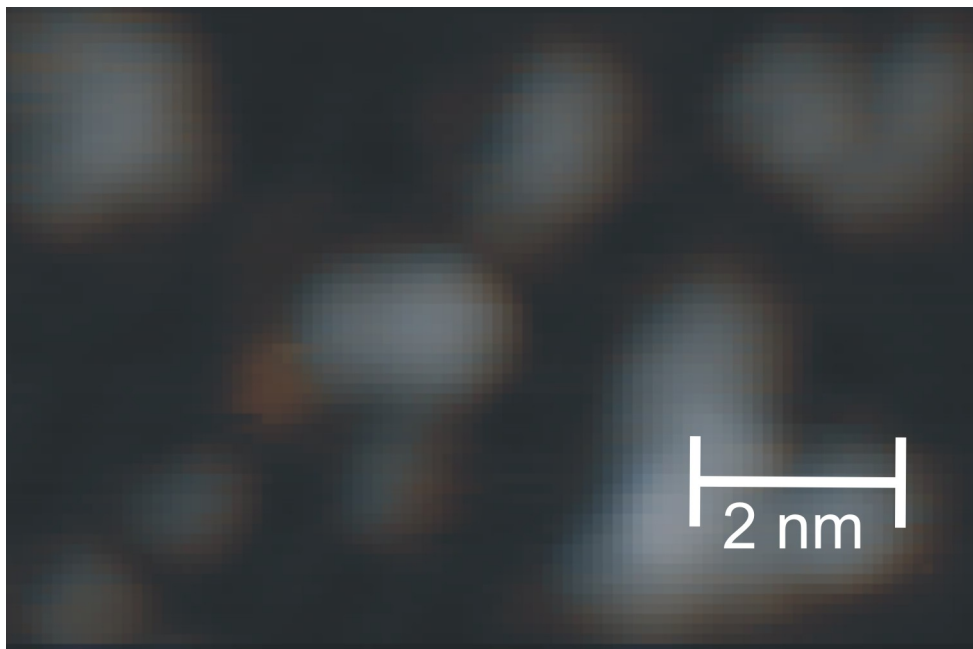


Abbildung 20: Es ist ein Fehlfarbenbild aus nacheinander aufgenommenen STM-Bildern zu sehen. Eins der ursprünglichen Bilder ist orange, das andere blau dargestellt. An den Stellen, an denen die Bilder identisch sind, ergibt sich aus den Komplementärfarben das ursprüngliche Bild. In blau und orange sind die Unterschiede der beiden Bilder zu sehen. Auf dem zweiten Bild fehlt die in orange dargestellte Erhöhung. Bei wiederholten Aufnahmen über eine Dauer von 12 h tauchte die Erhöhung mehrfach auf und verschwindet wieder. Die Bilder wurden bei 27 K mit einem Strom von 51 pA und einer Spannung von 60 mV aufgenommen.

Nach dem Aufdampfen des Wassers (s. Abschnitt 3.3) wird die Probe in mehreren Schritten von 25 K bis 80 K geheizt. Bei diesen Temperaturen wird nach Erreichen einer

konstanten Temperatur eine Folge von Bildern des gleichen Ausschnitts (Film) aufgenommen. Diese Filme ermöglichen es, die zeitliche Änderung zu verfolgen.

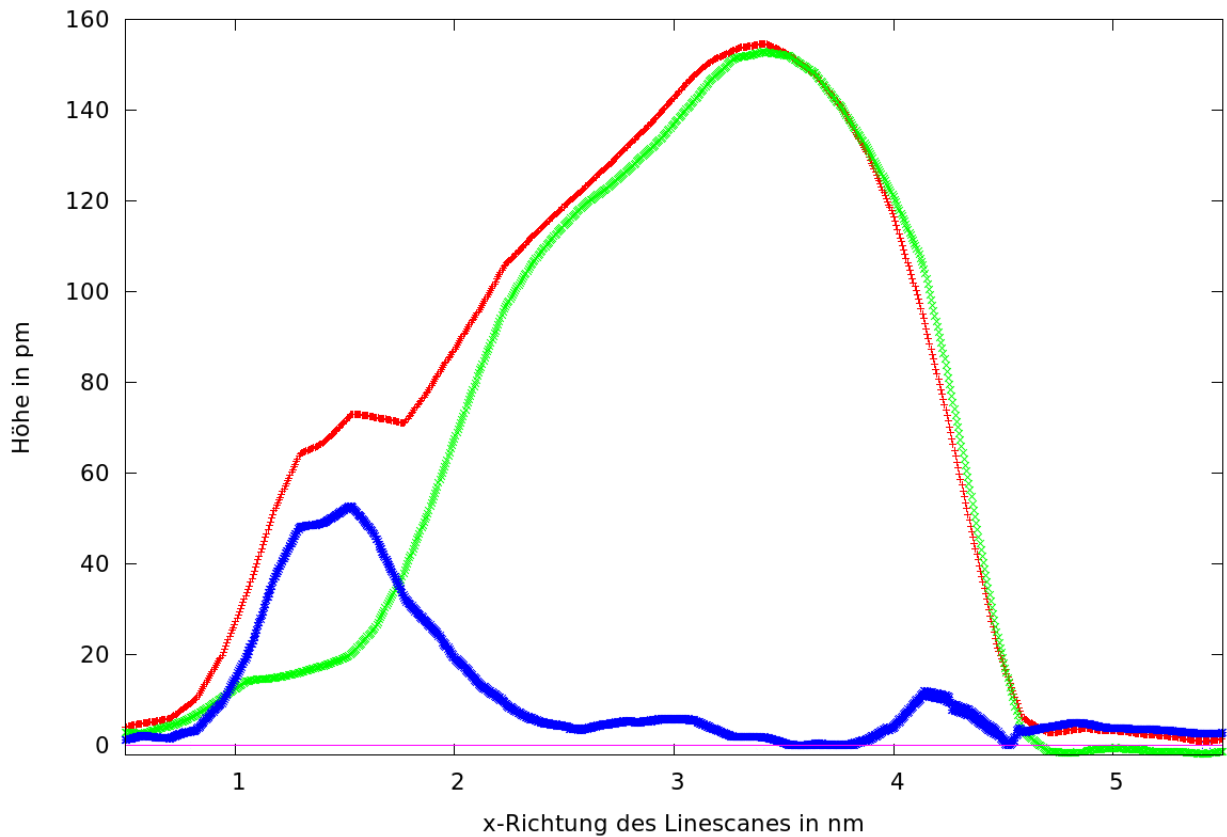


Abbildung 21: Auf der Abbildung sind die Linescans über den NaCl-Kristall aus Abbildung 20 dargestellt. Der rote Linescan gehört zu der Aufnahme mit dem sichtbaren Wasser. Der grüne Linescan gehört zu der Aufnahme, auf der das Wasser nicht zu erkennen ist. Die blau dargestellten Daten sind der Betrag der Differenz beider Linescans.

In Abbildung 20 ist eine Überlagerung zweier Bilder eines Films zu sehen. Die beiden Bilder werden dabei in Komplementärfarben eingefärbt und additiv übereinandergelegt. An Stellen an denen es keine Differenz zwischen den Bildern gibt entsteht das ursprüngliche Bild. Die Änderungen zwischen den beiden Bildern werden in einer der beiden gewählten Komplementärfarben sichtbar. Auffällig in Abbildung 20 ist, dass die orange Erhöhung nur eine Entsprechung im orange Bild hat. Nachdem sich das angelagerte Wasser bewegt hat, müsste es in Blau an einer anderen Stelle wiederzufinden sein. Dies ist aber nicht der Fall. Dieses kann passieren, wenn das abgebildete Molekül ganz aus dem Bild verschwunden ist, da es sich zum Beispiel an die Spitze bewegt hat. Da die Erhöhung über den gesamten

Film allerdings immer wieder auftritt und verschwindet, ist dies hier auszuschließen. Eine weitere Möglichkeit ist eine neue Konfiguration, die von dem STM nicht dargestellt werden kann. Hierzu kann es kommen, wenn das D_2O die vom STM abgebildete Fläche konstanter Zustandsdichte nicht verändert oder sich durch Interferenz ein Teil der Tunnelströme in der Weise destruktiv überlagert, dass der mit Adsorbat gemessene Abstand dem Abstand ohne das zusätzliche Adsorbat entspricht.

In Abbildung 21 sind Linescans der Höhen aus Abbildung 20 zu finden. Diese Abbildung zeigt in rot das im Linescan links neben dem NaCl sichtbare Wasser. In der grün dargestellten Aufnahme ist das Wasser, wie in der Überlagerung (Abbildung 20) zu sehen, nicht zu finden. Die Differenz ist in blau dargestellt. Die maximale Höhe des NaCl's stimmt mit 155 pm, in den Bereich der Messungenauigkeit, mit dem für die reinen NaCl Inseln gefunden Wert (Abschnitt 4.3) überein. Die kleine Erhebung an der linken Seite des Maximums passt nicht zu den für NaCl gefunden Höhen. Die hier gefundene Höhe wird wahrscheinlich durch das Wasser in Verbindung mit NaCl hervorgerufen. Dies würde gut damit zusammenpassen, dass sich Wasser immer wieder an dieser Seite zeigt und dann scheinbar verschwindet. Die manchmal ganz links sichtbare Erhöhung passt in der Höhe sehr gut zu einem Wassermonomer auf Cu(111). Die scheinbare Höhe dieses Monomeres beträgt 59 ± 5 pm. Dieses Wasser könnte sich zum Beispiel in ein Gemisch aus Wasser und NaCl integrieren, das mit unterschiedlich vielen Wassermolekülen gleich aussieht.

6.3 Energiebarrieren

Die beiden gefundenen Konfigurationen müssen energetisch sehr eng beieinanderliegen. Dies ist nötig, damit beide Konfigurationen ähnliche Besetzungswahrscheinlichkeiten haben. Von den 54 Bildern entsprechen 19 der orangen Darstellung und 35 der blauen. Die Konfiguration wurde in der beobachteten Zeit 24 Mal gewechselt. Der Abstand zwischen zwei aufgenommenen Bildern beträgt 680 s.

Aus den Messwerten ergibt sich der Sprungkoeffizient als:

$$\Gamma = \frac{24}{53 \cdot 680 \text{ s}} = 6,7 \frac{1}{\text{s}}$$

Aus der Thermodynamik ist bekannt, dass für den Sprungkoeffizient Γ gilt

$$\Gamma = \nu \cdot e^{-\frac{E_B}{kT}}$$

Hierbei ist ν die Versuchsrate, die mit $\nu = 10^{11}$ Hz abgeschätzt wird [45]. T ist die Temperatur, k die Boltzmann-Konstante und E_B die Höhe der Barriere. Aus diesen Werten ergibt sich eine Energiebarriere zwischen den beiden Konfigurationen von 77 eV.

Damit liegt die Barriere noch deutlich unter der Barriere für Wasser-Monomere auf der Cu(111)-Oberfläche.

Da die blau eingefärbte Konfiguration nicht im STM sichtbar ist, stellt dies ein wesentliches Problem bei der Behandlung der NaCl-Wasser Interaktion mit dem STM da.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der Arbeit ist es gelungen, amorphes NaCl bei einer Temperatur von 30 K zu präparieren. Bei den anschließenden Untersuchungen mit dem STM konnten die entstandenen Inseln auf der Cu(111)-Oberfläche charakterisiert werden. Durch die entstandenen Höhen ist deutlich geworden, dass auf Grund der tiefen Temperaturen auch einlagige Schichten möglich sind. Diese sind bei höheren Temperaturen nicht mehr stabil.

Die entstandenen Inseln konnten atomar aufgelöst werden. Mit diesen Aufnahmen konnte die genaue Anordnung der Chloridionen in den Inseln sichtbar gemacht werden. Hiermit wurde mit dem Vergleich der Abstände der gemessenen Ionen eine Möglichkeit zur quantitativen Einordnung des Amorphheitsgrades eines mikroskopischen zweidimensionalen Objektes aufgezeigt. Die Standardabweichung eines Chloridions von seinem idealen kristallinen Platz wurde mit 112 pm bestimmt. Damit konnte gezeigt werden, dass NaCl trotz seiner starken ionischen Anziehungskräfte bei tiefen Temperaturen stark verformte Inseln ausbildet.

Mit geringen Mengen auf das amorphe NaCl präpariertem D₂O konnte die Wechselwirkung der beiden Adsorbate untersucht werden. Hierbei konnten verschieden häufige Konfigurationen charakterisiert werden. Zwischen einzelnen Konfigurationen konnte ein regelmäßiger Wechsel gefunden werden. Hieraus ließ sich die Energiebarriere zwischen beiden Konfigurationen berechnen.

Bei dem Vergleich dieser beiden Konfigurationen ist allerdings auch deutlich geworden, welche Schwierigkeiten bei der Charakterisierung der Kombination D₂O und NaCl mittels STM auftreten können. Das Wasser, das in einer der beiden Konfigurationen eindeutig zu sehen ist, ist in der anderen Konfiguration praktisch nicht mehr wiederzufinden. Hierbei könnte in Zukunft wahrscheinlich eine Untersuchung mittels atomic force microscope (AFM) weiter helfen, da das AFM ausschließlich die topologischen Abmessungen vermisst und für die elektronischen Eigenschaften nicht sensitiv ist.

Für die weiteren Untersuchungen ist es möglich, auf die gefundenen amorphen Präparationsparameter zurückzugreifen, um die Wechselwirkung zwischen Wasser und nicht kristallinem NaCl zu untersuchen. Durch die zahlreichen Konfigurationsmöglichkeiten des amorphen NaCl sind der Vergleichbarkeit allerdings enge Grenzen gesetzt und es ist nur schwer möglich, ein exakt identisches Ereignis zu reproduzieren.

Für eine bessere Vergleichbarkeit könnten in Zukunft die häufig präparierten kristallinen NaCl-Inseln im Nachhinein mittels eines kurzen Sputterns mit Fehlstellen versehen werden. Bei einem entsprechend angepassten Sputtern könnten so deutlich genauer definierte reproduzierbare Inseln mit Fehlstellen entstehen.

Danksagung

Die Arbeit im Physikalischen Labor ist immer auch eine Teamarbeit. Daher möchte ich an dieser Stelle Frau Prof. Morgenstern dafür danken, dass sie es mir ermöglicht hat, in ihrer Gruppe meine Masterarbeit zu schreiben. Während der Arbeit im Labor stand sie mir bei allen Fragen hilfreich und lehrreich zur Seite.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für ihre Unterstützung. Insbesondere gilt dies natürlich bei meiner Betreuerin Sarah-Charlotta Heidorn und Niklas Osterloh, mit dem ich unzählige Stunden im Labor geschraubt habe.

Abbildungsverzeichnis

1	Die Ultrahochvakuum-Anlage, in der das STM eingebaut ist.	5
2	Die Einheitszelle eines (fcc)-Gitters.	6
3	Elektronenstoß-Verdampfer zum Präparieren von NaCl	9
4	NaCl auf Cu(111) bei einer Bedeckung von knapp zwei Monolagen.	12
5	Übersicht amorphes NaCl	13
6	Höhenprofil verschiedener Bilder von amorphem NaCl	14
7	Eine atomar aufgelöste NaCl-Insel auf einer Ag(111)-Oberfläche.	17
8	Abstände zwischen den Chloridionen	18
9	Mögliche Gitterabstände im Vergleich zwischen dem Radius und aufgespal- tenen x-y-Variablen	19
10	Standardabweichung des Abstands der Chloridionen gegen Gitterkonstante	21
11	Standardabweichung des Abstands der Chloridionen gegen Gitterkonstante und Rotation	22
12	Amorphes NaCl in atomarer Auflösung	24
13	Abstandsklassen für amorphes NaCl	25
14	Standardabweichung des Chloridionen Abstands gegen den angenommenen Gitterabstand für amorphes NaCl	26
15	Die Standardabweichung in Abhängigkeit von Richtung und angenommenen Chlorid-Chlorid-Abstand für amorphes NaCl.	27
16	Theoretische Adsorptionsplätze für ein Wassermonomer auf NaCl(100) . . .	29
17	Theoretische Bewegung eines Wassermonomers auf NaCl	30
18	Lösung von exponiertem Cl ⁻ -Ionen und Na ⁺ -Ion aus Oberfläche in Wasser	31
19	molecular dynamics Berechnung zur Lösung eines NaCl Kristalls in Wasser	32
20	Fehlfarbenbild von der Bewegung von D ₂ O an NaCl	33
21	Linescan von NaCl mit sichtbarem und nicht sichtbarem Wasser	34

Literatur

- [1] P. H. Gleick, *Water in Crisis A Guide to the World's Fresh-Water Resources*. 1993.
- [2] P. Thiel and T. Madey, "The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects," *Surface Science Reports*, vol. 7, no. 1987, pp. 211–385, 1987.
- [3] M. Henderson, "The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited," *Surface Science Reports*, vol. 46, pp. 1–308, May 2002.
- [4] P. Cabrera-Sanfeliu, A. Arnau, G. R. Darling, and D. Sanchez-Portal, "Water adsorption and diffusion on NaCl(100).," *The Journal of Physical Chemistry. B*, vol. 110, pp. 24559–64, Dec. 2006.
- [5] B. Li, A. Michaelides, and M. Scheffler, "How strong is the bond between water and salt?," *Surface Science*, vol. 602, pp. L135–L138, Dec. 2008.
- [6] Y. Yang, S. Meng, and E. Wang, "Water adsorption on a NaCl (001) surface: A density functional theory study," *Physical Review B*, vol. 74, pp. 1–10, Dec. 2006.
- [7] L.-M. Liu, M. Krack, and A. Michaelides, "Interfacial water: a first principles molecular dynamics study of a nanoscale water film on salt.," *The Journal of chemical physics*, vol. 130, p. 234702, June 2009.
- [8] L.-M. Liu, A. Laio, and A. Michaelides, "Initial stages of salt crystal dissolution determined with ab initio molecular dynamics.," *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 9076, June 2011.
- [9] Y. Yang, S. Meng, and E. G. Wang, "A molecular dynamics study of hydration and dissolution of NaCl nanocrystal in liquid water," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 18, pp. 10165–10177, Nov. 2006.
- [10] H. Shindo, M. Ohashi, O. Tateishi, and A. Seo, "Atomic force microscopic observation of step movements on NaCl(001) and NaF(001) with the help of adsorbed water," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 93, no. 6, pp. 1169–1174, 1997.
- [11] A. Verdager, G. M. Sacha, M. Luna, D. Frank Ogletree, and M. Salmeron, "Initial stages of water adsorption on NaCl (100) studied by scanning polarization force microscopy," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, no. 12, p. 124703, 2005.
- [12] M. Cerreta and K. Berglund, "The structure of aqueous solutions of some dihydrogen orthophosphates by laser Raman spectroscopy," *Journal of crystal growth*, vol. 84, pp. 577–588, 1987.

- [13] I. Rusli, G. Schrader, and M. Larson, “Raman spectroscopic study of NaNO_3 solution system-solute clustering in supersaturated solutions,” *Journal of crystal growth*, vol. 97, pp. 345–351, 1989.
- [14] Y. Georgalis, A. M. Kierzek, and W. Saenger, “Cluster formation in Aqueous Electrolyte Solutions Observed by Dynamic Light Scattering,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 3405–3406, Apr. 2000.
- [15] B. E. Conway, *Ionic hydration in chemistry and biophysics*. Ionic hydration in chemistry and biophysics, 1981.
- [16] A. Callejo, A. Biloni, E. Mollica, N. Gorfinkiel, G. Andrés, C. Ibáñez, C. Torroja, L. Doglio, J. Sierra, and I. Guerrero, “Feature Article: From the Cover: Dispatched mediates Hedgehog basolateral release to form the long-range morphogenetic gradient in the *Drosophila* wing disk epithelium.,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 108, pp. 12591–8, Aug. 2011.
- [17] H. Rohrer, “Scanning tunneling microscopy: a surface science tool and beyond,” *Surface science*, vol. 6028, no. 1904, pp. 956–963, 1994.
- [18] K. Morgenstern, G. Rosenfeld, B. Poelsema, and G. Comsa, “STM-imaging of nanostructure dynamics on Ag (111)-experimental challenges and solutions,” *Surface science*, vol. 8, pp. 3–6, 1996.
- [19] C. Au, J. Breza, and M. Roberts, “Hydroxylation and dehydroxylation at Cu (III) surfaces,” *Chemical Physics Letters*, vol. 20, no. 3, 1979.
- [20] R. Bennewitz, V. Barwich, M. Bammerlin, C. Loppacher, M. Guggisberg, a. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt, “Ultrathin films of NaCl on Cu(111): a LEED and dynamic force microscopy study,” *Surface Science*, vol. 438, pp. 289–296, Sept. 1999.
- [21] R. Bennewitz, “Aspects of dynamic force microscopy on NaCl/Cu(111): resolution, tip-sample interactions and cantilever oscillation characteristics,” *Surface Interface Analen*, vol. 466, pp. 462–467, 1999.
- [22] J. Repp, *Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an Adsorbaten auf Metall- und Isolatoroberflächen*. PhD thesis, 2002.
- [23] J. Tersoff and D. Hamann, “Theory of the scanning tunneling microscope,” *Physical Review B*, vol. 31, no. 2, p. 805, 1985.
- [24] M. Mehlhorn, *Dynamik von CO und D₂O auf Cu (111): Laserinduzierte und thermisch induzierte Prozesse*. PhD thesis, 2005.
- [25] S. Heidorn, C. Bertram, and J. Koch, “Influence of Substrate Surface-Induced Defects on the Interface State between NaCl (100) and Ag (111),” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 100, pp. 16095–16103, 2013.

- [26] K. Glöckler, M. Sokolowski, a. Soukopp, and E. Umbach, “Initial growth of insulating overlayers of NaCl on Ge(100) observed by scanning tunneling microscopy with atomic resolution.,” *Physical review. B, Condensed matter*, vol. 54, pp. 7705–7708, Sept. 1996.
- [27] W. Hebenstreit, “Atomic resolution by STM on ultra-thin films of alkali halides: experiment and local density calculations,” *Surface Science*, vol. 424, pp. L321–L328, Apr. 1999.
- [28] M. Mehlhorn, H. Gawronski, L. Nedelmann, A. Grujic, and K. Morgenstern, “An instrument to investigate femtochemistry on metal surfaces in real space.,” *The Review of scientific instruments*, vol. 78, p. 033905, Mar. 2007.
- [29] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 6th ed., 1986.
- [30] F. Forstmann and J. Pendry, “Surface states on d-band metals,” *Physical Review B*, vol. 235, pp. 75–84, 1970.
- [31] R. Paniago, R. Matzdorf, G. Meister, and A. Goldmann, “Temperature dependence of Shockley-type surface energy bands on Cu (111), Ag (111) and Au (111),” *Surface science*, vol. 336, pp. 113–122, 1995.
- [32] W. Shockley, “On the surface states associated with a periodic potential,” *Physical review*, vol. 56, 1939.
- [33] M. Crommie, C. Lutz, and D. Eigler, “Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas,” *Nature*, vol. 363, pp. 524–527, 1993.
- [34] CRC Handbook, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition*. CRC Press, 88 ed., 2007.
- [35] A. Sabellek, *Rastertunnelmikroskopische und -spektroskopische Untersuchung von D₂O und NaCl auf Ag(111)*. PhD thesis, 2009.
- [36] F. Himpsel and W. Steinmann, “Angle-resolved photoemission from the NaCl (100) face,” *Physical Review B*, vol. 17, 1978.
- [37] M. Straumanis and A. Ievinš, “Die Gitterkonstanten des NaCl und des Steinsalzes,” *Zeitschrift für Physik*, pp. 353–359, 1936.
- [38] E. Tongiorgi, “Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures,” 1965.
- [39] Focus/Omicron, “Instruction Manual, UHV Evaporator EFM 3/4, version 2.2,” 1999.
- [40] Q. Guo, Z. Qin, C. Liu, K. Zang, Y. Yu, and G. Cao, “Bias dependence of apparent layer thickness and Moiré pattern on NaCl/Cu(001),” *Surface Science*, vol. 604, pp. 1820–1824, Sept. 2010.

- [41] J. Park, J.-H. Cho, and K. Kim, “Atomic structure and energetics of adsorbed water on the NaCl(001) surface,” *Physical Review B*, vol. 69, pp. 1–4, June 2004.
- [42] O. Engkvist and A. J. Stone, “temperature structures,” *Chemical Physics*, vol. 110, no. 24, 1999.
- [43] J. Klimeš, D. R. Bowler, and A. Michaelides, “A critical assessment of theoretical methods for finding reaction pathways and transition states of surface processes.,” *Journal of physics. Condensed matter*, vol. 22, p. 074203, Feb. 2010.
- [44] B. Gerß, “Diffusion von Wasser auf NaCl,” *Bachelorarbeit*, 2011.
- [45] G. Vineyard, “Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 3, pp. 121–127, 1957.

Selbstständigkeitserklärung

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

Hannover 10. Dezember 2013

Björn Gerß

