

Die Orientierungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit
freier orientierter
Stickstoffmonoxid-Moleküle auf Nickel(100)

Dissertation zur
Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Physik
der Universität Bielefeld

Gerhard H. Fecher
aus Offenbach / Main

Bielefeld, Februar 1990

*Betreuer: Prof.Dr. U.Heinzmann
Dr. N.Böwering*

*Gutachter: Prof.Dr. U.Heinzmann
Univerität Bielefeld
Prof.Dr. H.Zacharias
Universität GH Essen*

*Tag der
Disputation: 1.Juni 1990*

Teile der vorliegenden Arbeit sind veröffentlicht als:

*"Dependence of the sticking probability on initial molecular orientation: NO on Ni(100)"
G.H.Fecher, N.Böwering, M.Volkmer, B.Pawlitzky und U.Heinzmann; in: Surf.Sci.Lett. 230 (1990); L169*

*"Orientation dependence of the sticking probability of NO at Ni(100)"
G.H.Fecher, M.Volkmer, B.Pawlitzky, N.Böwering und U.Heinzmann; in: Vacuum 41 (1990) im Druck*

*"Experimental studies of the adsorption of oxygen und nitric oxid at Ni(100)"
M.Volkmer, K.Nolting, G.H.Fecher, B.Dierks and U.Heinzmann;
in: Vacuum 41 (1990) im Druck*

*G.Fecher, M.Volkmer, Dr.N.Böwering, B.Pawlitzky und Prof.U.Heinzmann; als Kommentar in:
J.Chem.Soc.Faraday Trans. II, 85 (1989); 1364*

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Definition der Orientierung freier Moleküle	2
1.2	Auswahl des Systems NO/Ni(100)	5
1.3	Überblick über Experimente mit freien orientierten Molekülen	6
2	Das Molekularstrahl-Experiment	9
2.1	Aufbau des Experimentes (Überblick)	9
2.2	Der Molekularstrahl	12
2.3	Der elektrostatische Hexapol	18
2.3.1	Theoretische Grundlagen des elektrostatischen Hexapols	18
2.3.1.1	Fokussierung und Zustandssektion von Molekülen	18
2.3.1.2	Korrigierende Elemente	23
2.3.1.3	Transmissionsfunktion	27
2.3.2	Aufbau des elektrostatischen Hexapols	34
2.4	Die Orientierung von NO Molekülen	39
2.4.1	Die Rotation des NO Moleküls	39
2.4.2	Der Stark-Effekt bei NO Molekülen	42
2.4.3	Orientierung von NO im Laborsystem	54
3	Das Oberflächenexperiment	59
3.1	Das Adsorptionssystem NO/Ni(100)	61
3.2	Der Anfangs-Haftkoeffizient	64
3.2.1	Die Asymmetrie des Anfangs-Haftkoeffizienten	76
3.3	Die Bedeckungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten	78
3.3.1	Die Bedeckungsabhängigkeit der Asymmetrie	88
3.4	Die Methode zur Bestimmung des Haftkoeffizienten	91
4	Messungen und Ergebnisse	97
4.1	Messung des Anfangs-Haftkoeffizienten	97
4.2	Messung der Bedeckungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten	101
4.3	Diskussion der Ergebnisse	104
5	Zusammenfassung und Ausblick	109
6	Anhänge	111
6.1	Mathematische Behandlung der Orientierung von Molekülen	111
6.1.1	Orientierung, Meßgröße und Asymmetrie	115
6.1.2	Orientierung bei halbzahligen Quantenzahlen	119
6.2	Besetzung der Quantenzustände	120
6.3	Das elektrostatische Hexapolfeld	125
6.3.1	Berechnung von Transmission und Elementen des Hexapols	132
6.4	Bestimmung des Haftkoeffizienten (Korrekturen und Fehler)	140
6.5	Ein universelles Adsorptionsmodell (Herleitung)	145

Danksagung

Eidesstattliche Erklärung

Lebenslauf

Abbildungsverzeichnis

Orientierung und Alignment	3
Orientierung des NO- Grundzustands	4
Aufbau des Experiments (Überblick)	10
Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle	14
Aufbau der Jet-Kammer	16
Geometrie des Hexapols (Querschnitt)	20
Geometrie des Hexapols (Längsschnitt)	21
Fokussierungslänge des Hexapols	22
korrigierende Elemente	24
Aberrationsradius (chromatisch)	26
Hexapoltransmission für Dreieckverteilung	28
Intervallzerlegung für Integration (Maxwell-Verteilung)	30
"akademische" Fokussierungskurve	31
"reale" Fokussierungskurve	33
Hexapolhalterung	34
Manipulator für Hexapol und Beam-Stop	36
Fokussierungskurve für NO (gemessen)	37
Fokussierungskurve (Vergleich)	38
Kopplungsschema nach Hund's Fall a) für NO	39
Vektorschema der Rotation	41
Vektorschema der Kopplung mit Kernspin	46
NO Stark-Energieschema für verschiedene Kopplungstypen	48
Stark-Aufspaltung und Besetzung der M	50
mittlerer Orientierungsgrad (Theorie)	52
Orientierung im Laborsystem	55
Experimenteller Aufbau (Prinzip)	56
Führungs- und Orientierungs- Feld	57
Orientierungsgrad als Funktion der Feldstärke	58
UHV-Kammer (Präparations-Ebene)	60
Austrittsarbeitsänderung NO/Ni(100)	63
Geometrie für Trajektorienrechnung	66
Phononenspektrum	67
Potential für Trajektorienrechnungen	70
Orientierungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit	72
Orientierungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit NO/Ag	74
Potentiale für Precursor-Modelle	79
Adsorptionsschema mit Precursor	81
Kisliuk-Modell	84
Modell mit extrinsischem Precursor	86
direkte Chemiesorption mit lateraler Wechselwirkung	87
Streu-Ebene der UHV-Kammer	92
Experimentelle Bestimmung der Haftwahrscheinlichkeit	93
Temperaturabhängigkeit des Anfangs-Haftkoeffizienten	97
Orientierungsabhängigkeit der Asymmetrie	100
Bedeckungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten	102
Bedeckungsabhängigkeit der Asymmetrie	103
Rotationszustände NO (Energieschema)	120
Besetzung der Rotationszustände	122
Besetzung der elektronischen Zustände	123
thermische Besetzung der beiden Grundzustände	124
idealer Hexapol	127

realer Hexapol	129
Abweichung des Hexapolfeldes	130
Integrationsgebiet für Transmissionsfunktion	138
Druck-Zeit Kurve	140
indirekte Adsorption bei lateraler Wechselwirkung	149

Tabellenverzeichnis

Druckbereiche der Vakuumkammern	11
Molekularstrahl-Daten	15
Hexapol-Daten	29
Koeffizienten - quadratischer Stark-Effekt	47
Schwingungsfrequenzen (Phononen)	67
Parameter des Adsorptions-Potentials	69
Berechnete Haftkoeffizienten und Asymmetrien	76
Orientierungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten (Messung)	98
Asymmetrien (Vergleich)	108
Orientierungswahrscheinlichkeiten für NO	119

1 Einleitung

Die Sinne des Menschen sind darauf ausgelegt die Oberflächen in seiner Umgebung wahrzunehmen. Trotzdem ist es für den Physiker ungleich schwerer die Eigenschaften von Festkörper-Oberflächen zu bestimmen, als die des Festkörper-Inneren. Erst mit Aufkommen der Ultra-Hochvakuum-Technologie gelang es, Oberflächen so zu präparieren, daß ihre systematische Untersuchung möglich war/1/. Dies liegt daran, daß bei einem Druck von zirka $1.33 \cdot 10^{-6}$ mbar ($1 \cdot 10^{-6}$ Torr) bereits innerhalb einer Sekunde soviel Moleküle die Oberfläche treffen, daß ihre Anzahl ausreicht, eine geschlossene Schicht (zirka 10^{19} Moleküle/m²) aufzubauen. Wie schnell dieser Prozess tatsächlich verläuft, hängt wesentlich davon ab, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Molekül, welches die Oberfläche trifft, auch auf ihr haftet. In der Technik, wie zum Beispiel bei der Katalyse oder bei Korrosionsvorgängen, spielen die Reaktionen adsorbierter Teilchen eine wesentliche Rolle. Das heißt, eine wichtige Größe der Oberflächenphysik ist die Haftwahrscheinlichkeit.

Physik ist die Lehre von der unbelebten Materie und ihren Wechselwirkungen. Diese Wechselwirkungen werden durch Potentiale beschrieben. Um die Potentiale aus experimentell gewonnenen Daten so exakt wie möglich bestimmen zu können, ist es notwendig, die Zahl der freien Parameter in den Messungen soweit wie möglich einzuschränken. Wurden die meisten Experimente bisher nur bei wohldefinierten Eigenschaften der Oberfläche durchgeführt, so sollen jetzt zusätzlich die Eigenschaften der Moleküle vor ihrer Wechselwirkung mit dem Festkörper so genau wie möglich festgelegt werden. In dieser Arbeit wird daher die Haftwahrscheinlichkeit von Molekülen bestimmt, die sich in einem einzelnen Rotationszustand befinden und in der Gasphase orientiert werden. Es ist bekannt/2/, daß Moleküle auf Oberflächen mit bevorzugten Orientierungen ihrer Achse zur Oberflächennormalen adsorbieren. Dieses Verhalten ist bedingt durch ein anisotropes Adsorptions-Potential, in dem sich die an der Oberfläche gebundenen Moleküle befinden. Daher soll überprüft werden, ob diese Orientierung von auf Oberflächen gebundenen Molekülen eine höhere Haftwahrscheinlichkeit für solche Moleküle bewirkt, welche die Oberfläche bereits mit einer für die Adsorption günstigen Orientierung treffen. Dies gibt einen Aufschluß darüber, ob das Adsorptionspotential einen direkten Einfluß auf die Dynamik der Adsorption und Streuung der Moleküle hat, oder ob diese Dynamik durch andere Faktoren wesentlich beeinflusst wird.

1.1 Definition der Orientierung freier Moleküle

Es soll zunächst der Begriff der "Orientierung" von "freien"^{**1} Molekülen definiert werden. Allgemein versteht man unter einer Orientierung die Ausrichtung einer typischen vektoriellen Größe im Raum. Zwei Beispiele solcher vektoriellen Größen, welche die Bewegung eines Moleküls beschreiben, sind der Drehimpuls und die Achse. Dabei wird die Richtung der Achse des Moleküls durch die Richtung des permanenten elektrischen Dipolmomentes bestimmt. Die Angabe einer Richtung ist erst in einem geeigneten Bezugssystem sinnvoll. Ein solches System kann, im Fall des Dipolmomentes, durch die Vektoren von homogenen elektrischen (oder magnetischen) Feldern im Raum festgelegt werden. Es ist bei der Zuordnung einer Richtung der Achse sinnvoll, diese antiparallel zum permanenten Dipolmoment zu definieren ($\vec{A} = -\vec{p}$; siehe Abbildung: 1.1.1 und Abschnitt: 2.4). Bei Molekülen die kein permanentes Dipolmoment besitzen kann keine bevorzugte Richtung der Achse und damit auch keine Orientierung angegeben werden. Typische Beispiele für solche Moleküle sind homonukleare zweiatomige Moleküle wie N_2 oder O_2 . Bei diesen Molekülen kann die Achse zwar ausgerichtet sein, es ist allerdings nicht möglich, eine bevorzugte Richtung anzugeben^{**2}. In Abbildung: 1.1.1 sind die Ausrichtung des Drehimpulses und der Achse eines Moleküls dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, daß die Ausrichtung des Drehimpulses, bezogen auf eine feste Richtung im Raum, nicht zu einer Ausrichtung der Achse führt. In dieser Arbeit wird die Orientierung als Ausrichtung der Molekülachse, mit Bezug auf ein raumfestes Koordinatensystem, definiert. Der Vektor der Achse des Moleküls liegt dabei antiparallel zum elektrischen Dipolmoment. Das Bezugssystem wird durch ein elektrisches Feld festgelegt.

Diese Definition einer Orientierung über das elektrische Dipolmoment läßt sich allerdings nicht auf alle Moleküle anwenden. Im Falle von komplizierten, großen Molekülen liefert das Dipolmoment nicht unbedingt eine Aussage über die Molekülachse. In anderen Fällen verschwindet das über die Rotation gemittelte Dipolmoment, wie z.B. bei CO im Grundzustand. Die angegebene Definition eignet sich insbesondere für einfache Moleküle wie symmetrische Kreiselmoleküle (Beispiel: CH_3J und andere Methylhalide) und lineare

^{**1} Unter "frei" wird hier verstanden, daß sich das Molekül frei im Raum befindet und nicht etwa an eine Oberfläche gebunden ist. Dabei ist eine Wechselwirkung mit einem äußeren elektrischen Feld erlaubt, nicht aber die mit dem Adsorptionspotential in der Nähe der Oberfläche.

^{**2} Unter der Orientierung wird eine eindeutige Richtung eines Vektors verstanden, das heißt aber, die beiden Enden des Moleküls müssen unterscheidbar sein. Daher definiert man diesen Zustand als Alignment (zur genauen Definition siehe Anhang: 6.1).

Abb.1.1.1: Orientierung und Alignment von Molekülen;

links: Ausrichtung des Drehimpulses; die Achse liegt zwar immer in der Drehebene, hat dort aber keine feste Richtung; bei einer Änderung des Vorzeichens des Drehimpulses bleibt die Drehebene erhalten, so daß lediglich ein Alignment vorliegt.

rechts: die eindeutige Ausrichtung der Achse bzw. des Dipolmomentes im Raum definiert die Orientierung; sind die beiden Enden des Moleküls nicht unterscheidbar, wie bei N_2 oder O_2 , dann liegt lediglich ein Alignment vor.

Moleküle, die sich wie symmetrische Kreisel-moleküle verhalten: heteronukleare zwei-atomige Moleküle in einem elektronischen Π -Zustand (Beispiel: NO und OH); lineare mehratomige Moleküle, bei denen die Biegeschwingung angeregt ist (Beispiel: N_2O , OCS und BrCN), oder auch "leicht" asymmetrische Kreisel-moleküle (Beispiel: NO_2 und H_2O).

Ein weiteres Problem einer Beschreibung der Orientierung besteht darin, daß ein freies Molekül rotiert und damit das Dipolmoment eines freien Moleküls zunächst keine fixierte

bevorzugte Richtung im Raum haben kann. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\cos(\Phi))$ der Orientierung^{**1} läßt sich, für einen gegebenen Rotationszustand des Moleküls, quantenmechanisch berechnen.

Abb.1.1.2: Orientierungswahrscheinlichkeit des NO $^2\Pi_{1/2}$ -Grundzustand; es sind die zwei möglichen Bezugssysteme (hier bezogen auf eine Oberfläche) im Polar-Diagramm angegeben.

In Anhang: 6.1 wird die Orientierung der Moleküle mit Hilfe der quantenmechanischen Beschreibung der Rotation mathematisch definiert und die Auswirkung auf die Orientierungsabhängigkeit der Meßgrößen hergeleitet.

In Abbildung: 1.1.2 ist die quantenmechanisch berechnete Orientierungswahrscheinlichkeit eines NO Moleküls im $^2\Pi_{1/2}$ -Grundzustand, der in dieser Arbeit von Interesse ist, in einem elektrischen Feld dargestellt. Dabei steht die elektrische Feldstärke senkrecht auf der Oberfläche eines Metalles, parallel oder antiparallel zur Normalen.

^{**1} Dabei ist $\Phi = \angle(-\vec{p}, \vec{E}) = \angle(\vec{A}, \vec{E})$ der Winkel zwischen dem Dipolmoment (bzw. der Achse) des Moleküls \vec{p} und der durch ein elektrisches Feld \vec{E} vorgegebenen Bezugs-Achse im Raum (siehe Abbildung: 1.1.1).

1.2 Auswahl des Systems NO/Ni(100)

In der vorliegenden Arbeit wird die Orientierungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit von Molekülen auf Metalloberflächen untersucht. Dabei wurde für die experimentellen Untersuchungen das System NO/Ni(100) ausgewählt. Hier sollen kurz die Auswahlkriterien für dieses System beschrieben werden.

Die wichtigste Voraussetzung bei der Auswahl des Moleküls ist seine Orientierbarkeit^{**1}. Weiterhin ist es zur Interpretation von Messungen zunächst wünschenswert, ein möglichst einfaches Adsorptionssystem zu untersuchen, bei dem das Molekül mit einer bevorzugten Orientierung auf der Oberfläche adsorbiert. Dies ist allgemein der Fall bei der molekularen Adsorption zweiatomiger Moleküle auf Übergangsmetallen. Nimmt man diese Kriterien zusammen, so bleibt nur ein Molekül, nämlich das Stickstoffmonoxid NO, übrig.

Als Unterlage für eine molekulare Adsorption von NO kommen, nach theoretischen Vorhersagen/**3**/, folgende Metalle in Frage: Nickel, Ruthenium, Palladium, Silber und Platin. Experimentell wurde rein molekulare Adsorption von NO (Oberflächentemperatur in der Nähe der Zimmertemperatur) auf folgenden Einkristallflächen nachgewiesen/**4**/: Ir(110), Ni(100), Ni(110), Pd(111), Pt(111), Pt(110), Cu(100), Cu(111), Ag(110) und Ag(111).

Die NO Adsorption spielt, außer bei der CO/NO-Reaktion **/1/** an den bekannten Platin-Katalysatoren zur Abgasreinigung, eine wichtige Rolle bei elektrochemischen Prozessen mit Nickel-Elektroden/**5**/, so daß diese Systeme auch eine wichtige technische Rolle innehaben.

Da in dieser Arbeit die Haftwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Orientierung der Moleküle in der Gasphase bestimmt werden soll, muß diese für nicht orientierte Moleküle wesentlich von Null oder Eins verschieden sein, damit ein ausgeprägter Effekt überhaupt zustande kommen kann, beziehungsweise meßtechnisch zu erfassen ist. Daß dieses Verhalten in Molekularstrahl-Experimenten für das System NO/Ni(100) zutrifft wurde zunächst nur vermutet. Eigene theoretische Vorhersagen, daß die Haftwahrscheinlichkeit ca 50% beträgt, wurden später durch Messungen von Hamza et al./**6**/ bestätigt.

^{**1}Nach G. Herzberg: "Spectra of Diatomic Molecules" (1950) befinden sich neben NO (außer Molekül-Ionen) ca.30 weitere zweiatomige Moleküle in einem elektronischen $X^{2,3}\Pi$ -Grundzustand, nämlich:

AsO, BN, C₂, CCl, CH, HS, NiCl, NS, OH, PO, SbO, TiO, ZrO sowie teilweise XY mit X=Ge,Pb,Si,Sn und Y=H,Br,Cl,F,I , die alle "orientierbar" sind; diese sind alle unter Normalbedingungen schwer zu handhaben und die meisten sind bisher nicht als Adsorbate untersucht worden.

Aus den hier aufgeführten Gründen wurde für die Messungen das System NO/Ni(100) ausgewählt. Dabei ist für das System NO/Ni(100) bekannt/7/, daß die Moleküle senkrecht auf der Oberfläche stehend mit dem N-Ende an das Nickel gebunden sind.

1.3 Überblick über Experimente mit freien orientierten Molekülen

Zur Bestimmung von Wechselwirkungspotentialen aus experimentellen Daten ist es notwendig, die Zahl der Freiheitsgrade so weit wie möglich zu reduzieren. In der Molekülphysik sind zustandsselektive Experimente mit freien orientierten Molekülen wohlbekannt/8//9//10/. Dabei werden in Molekularstrahl-Experimenten sterische Effekte bei reaktiven und nichtreaktiven Stößen zwischen einem orientierten und einem nicht orientierten Partner untersucht. Die ersten winkelaufgelösten Photoemissions-Experimente an freien orientierten CH_3J Molekülen wurden von Kaesdorf und Mitarbeitern/11/ durchgeführt. Ghandi et al./12/ gelang es, die Asymmetrie in der Photodissoziation von orientierten CH_3J Molekülen in einem einzigen Rotationszustand zu bestimmen.

Gemeinsam ist diesen Experimenten, daß die Orientierung und Zustandsselektion der Moleküle durch eine Kombination von elektrischen Feldern "erzeugt" wird. Zunächst erfolgt eine Zustandsselektion der Moleküle in einem inhomogenen elektrostatischen Hexapolfeld und daran anschließend die Orientierung bezüglich der Molekülachse in einem homogenen elektrischen Feld.

Eine ausführliche Übersicht zu Experimenten und zur Theorie der Wechselwirkungen von Teilchen mit Oberflächen findet man bei Barker und Auerbach/13/. Zustandsselektive Experimente in der Oberflächenphysik beschränkten sich zunächst darauf, Messungen über orientierungsabhängige Prozesse im Anschluß an die Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung durchzuführen. Dabei wurde insbesondere die Ausrichtung des Drehimpulses gestreuter und desorbierender Moleküle untersucht/14/. Novakoski und McClelland/15/ gelang es, eine Orientierung der Molekülachse desorbierender Moleküle ($\text{CHF}_3/\text{Ag}(111)$) mit Hilfe der Hexapol-Technik nachzuweisen. Sie berichten, daß die CHF_3 Moleküle mit dem Fluor-Ende von der Oberfläche wegzeigend desorbieren.

Ausgehend davon, daß die meisten zweiatomigen Moleküle mit bevorzugter Orientierung auf Oberflächen adsorbieren, haben Muhlhausen et al./16/ die Orientierungsabhängigkeit

von Streuung, Desorption und Adsorption theoretisch bestimmt und für die Systeme NO/Ag(111) und NO/Pt(111) eine starke Abhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit von der Orientierung der Moleküle vorhergesagt.

Zeitlich parallel zu dieser Arbeit wurden am FOM (Amsterdam) Experimente zur Streuung orientierter NO Moleküle an Ag(111) und Pt(111) durchgeführt^{17/}. Die Autoren finden im Fall des Physisorptions-Systems NO/Ag(111) eine höhere Einfang-Wahrscheinlichkeit für Moleküle, die bevorzugt mit dem O-Ende die Oberfläche treffen. Aus der Untersuchung des Signals der direkt inelastisch an Pt(111) gestreuten NO-Moleküle schließen die Autoren auf eine höhere Adsorptionswahrscheinlichkeit für Stöße mit dem N-Ende. Alle Untersuchungen zur Streuung von orientierten Molekülen wurden bei Temperaturen durchgeführt, bei denen die Haftwahrscheinlichkeit gegen Null geht und die Desorption überwiegt.

Gleichfalls zeitlich parallel zu dieser Arbeit fanden Curtiss und Bernstein^{18/} am System CH₃F/Graphit(0001) eine höhere Intensität im Spiegelstrahl der gestreuten Moleküle, wenn diese bevorzugt mit der Methylgruppe zuerst auf die Oberfläche treffen.

2 Das Molekularstrahl-Experiment

2.1 Aufbau des Experimentes (Überblick)

Zur Durchführung der Experimente mußte eine Molekularstrahl-Apparatur zur Erzeugung eines Strahls orientierter Moleküle mit einer Ultra-Hoch-Vakuum (UHV) -Kammer für Oberflächenuntersuchungen komplett neu geplant und aufgebaut werden. Auf der nächsten Seite ist diese Apparatur zusammen mit einer schematischen Darstellung der einzelnen Komponenten abgebildet^{**1}. Es soll an dieser Stelle eine kurze Beschreibung der einzelnen Komponenten erfolgen, die an anderen Stellen der Arbeit genauer erklärt werden.

Die Kammern (1) bis (3) sind der eigentliche Molekularstrahl-Teil der Apparatur und in Hoch-Vakuum (HV) Ausführung (Klein- und Klammer-Flansche) aufgebaut. Kammer (4) dient als differentielle Pumpstufe zur UHV-Kammer und ist wie diese ausheizbar (Con-Flat (CF) -Flansche) ausgeführt. Die UHV-Kammer kann für separate Oberflächenuntersuchungen durch ein Ventil von den anderen Kammern abgetrennt werden.

(1) Die "Jet-Kammer" enthält die Molekularstrahl-Quelle bestehend aus Düse und Skimmer. Sie wird durch eine 7000 l/s Öldiffusionspumpe gepumpt, gefolgt von einer 240 m³/h Roots Pumpe und einer 40 m³ Drehschieberpumpe. Der Skimmer kann, um Beschädigungen durch starke Druckunterschiede (mit laminarer Strömung während des Anpumpens des HV-Teils) zu vermeiden, über einen By-Pass mit Ventil zur Nachbarkammer hin überbrückt werden.

(2) Die "v-Selektor-Kammer" enthält einen 5-Scheiben Geschwindigkeitsselektor, einen Stimmgabel-Chopper zur Modulation der Strahlintensität und einen Strahl-Blocker zur Unterbrechung des Strahls. Die 300 l/s Öldiffusionspumpe zur Evakuierung der Kammer wird zusammen mit den Vorpumpen der Jet-Kammer betrieben.

(3) Die "Hexapol-Kammer" enthält den elektrostatischen Hexapol mit dem zentralen "Beam-Stop" zur Ausblendung des direkten Strahls. Zur Erzeugung des Vakuums wird eine 1100 l/s Öldiffusionspumpe eingesetzt; eine 400 l/s Ionengetterpumpe (Diode) dient dazu, das Vakuum im gesamten HV-Teil aufrechtzuerhalten, wenn die Öldiffusionspumpen abgeschaltet werden.

^{**1} Die eingezeichneten Maße sind in mm angegeben; der obere Einsatz in der Zeichnung ist nicht maßstabsgetreu.

(4) Die "Puffer-Kammer" dient als differentielle Pumpstufe zum UHV-Teil und ist mit einer 1100 l/s Öldiffusionspumpe und einer 5000 l/s Helium Verdampfer-Kryopumpe ausgerüstet. Diese Kammer ist zum Einbau eines Führungsfeldes vorbereitet.

Die Diffusionspumpen der Kammern (3) und (4) werden gemeinsam mit einer 40 m³/h Drehschieberpumpe vorgepumpt.

Alle Öldiffusionspumpen sind mit Kühlfallen (flüssig Stickstoff (LN₂)) versehen und können durch Ventile von den Kammern getrennt werden. In die Kammern (1) und (2) sind zusätzliche mit LN₂ betriebene Kühlkörper eingebaut.

(5) Die UHV-Kammer wird mittels einer 500 l/s Turbopumpe (Vorpumpe: 40 m³/h), einer 770l /s Ionengetterpumpe und einer Titan-Sublimationspumpe kombiniert mit einer LN₂ gekühlten Kaltwand gepumpt. In der oberen Ebene enthält die Kammer die Geräte zur Präparation und Analyse der Oberfläche. Auf der mittleren Ebene sind das Führungs- und das Orientierungsfeld montiert und zwei Quadrupol-Massenspektrometer (6) zur Untersuchung des direkten und des gestreuten Strahls eingebaut. In der unteren Ebene befindet sich ein hochauflösendes Elektronen-Spektrometer (HREELS). Der Ni(100) Einkristall ist um die vertikale Achse drehbar auf einen xyz-Manipulator mit langem Hub (350mm) montiert.

Die hohe Pumpleistung ist notwendig, um bei laufendem Molekularstrahl den Untergrunddruck in der UHV-Kammer so niedrig wie möglich zu halten. Ansonsten kann eine Kontamination der Probe mit NO aus dem Restgas die Messungen verfälschen. Nach 48-stündigem Ausheizen der UHV-Komponenten bei T=150°C werden folgende End-Drücke erreicht:

Kammer	Strahl aus p [mbar]	Strahl an p [mbar]
Düse	-	300
Jet	< 1·10 ⁻⁸	5·10 ⁻⁵
v-Selektor	< 1·10 ⁻⁸	< 5·10 ⁻⁶
Hexapol	< 1·10 ⁻⁸	< 5·10 ⁻⁷
Puffer	< 1·10 ⁻⁹	< 2·10 ⁻⁸
UHV	< 3·10 ⁻¹¹	< 1·10 ⁻⁹

2.2 Der Molekularstrahl

In diesem Abschnitt werden einige theoretische Grundlagen und der experimentelle Aufbau zur Erzeugung des Überschall-Molekularstrahles dargestellt. Die allgemeinen experimentellen und theoretischen Grundlagen zu Molekularstrahlen sind bei Scoles/8/ ausführlich beschrieben. Im Literaturverzeichnis sind weitere Arbeiten unter Berücksichtigung der Streuung von Molekülen an Oberflächen aufgeführt/19/. Die in diesem Abschnitt gemachten Aussagen sind bei Scoles/8/ und in der dort angegebenen Literatur genau beschrieben. Hier sollen nur kurz die für diese Arbeit wichtigen Größen dargestellt werden.

Überschall-Molekularstrahlen werden allgemein dann verwendet, wenn besondere Anforderungen, wie niedrige Rotations- und Translationstemperaturen, an die Qualität des Strahles gestellt werden. Die wichtigsten Anforderungen an den in dieser Arbeit verwendeten Molekularstrahl sind:

- a) Bei einem vorgegebenen Molekül eignet sich der in Abschnitt: 2.3 beschriebene Hexapol nur innerhalb eines bestimmten Energiebereiches optimal zur Fokussierung und Zustandsselektion, für NO ist dieser Bereich^{**1} ungefähr (siehe Abschnitt: 2.3.1 und 6.3.1): $90\text{meV} < E_{\text{trans}} < 250\text{meV}$; die Translationsenergie der NO-Moleküle muß daher in diesem Bereich liegen;
- b) Der Molekularstrahl soll eine möglichst monochromatische Geschwindigkeitsverteilung, das heißt ein hohes Speed-Ratio S, also eine geringe Breite haben, um die Fehler, die durch eine chromatische Aberration des Hexapols hervorgerufen werden, so klein wie möglich zu halten;
- c) Die Rotationstemperatur der Moleküle soll so niedrig sein, daß sich möglichst alle im Rotationsgrundzustand befinden. Dadurch wird der Untergrund durch defokussierte Moleküle so gering wie möglich gehalten;
- d) Die Intensität an der Probe muß, trotz der großen Strecke zwischen Quelle und Target von zirka 3.4m, ausreichend hoch sein. Es wurde von einem gepulsten Betrieb der Quelle zunächst abgesehen, da die Aufnahme der Meßwerte (Abschnitt: 3.4) kontinuierlich erfolgt.

^{**1} Diese Einschränkungen rühren daher, daß, wegen des Verhaltens der Moleküle im elektrischen Feld, nicht beliebige Spannungen zur Fokussierung verwendet werden können.

Die Geschwindigkeit und damit die Energie der Moleküle im Strahl hängt nur von der Düsen-Temperatur T_0 und der verwendeten Gas-Art (Masse m_i und Adiabatenexponent κ_i) ab, nicht aber vom Druck p_0 im Reservoir. Damit man die Geschwindigkeit der Moleküle über einen erweiterten Bereich variieren kann, werden Gas-Gemische (seeden) verwendet. Aus den Bedingungen für eine adiabatische Expansion erhält man, mit den Anteilen X_i der Gase, die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Moleküle v_p und die Translationsenergie E_i der i.-Komponente aus/8/:

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T_0 \bar{\kappa}}{\bar{m} (\bar{\kappa} - 1)}} \quad ; \quad E_i = 2k_B T_0 \frac{m_i}{\bar{m}} \left(\frac{\bar{\kappa}}{\bar{\kappa} - 1} \right)$$

$$\bar{m} = \sum X_i m_i \quad ; \quad \bar{\kappa} = \sum X_i \kappa_i$$

Um zum Beispiel hohe Geschwindigkeiten zu erreichen, verwendet man Gase mit niedrigem Molekulargewicht. Da Edelgase nicht reaktiv sind, beeinflussen sie die Moleküle nicht durch chemische Veränderungen, sie werden daher meistens in den Gemischen verwendet.

Mit der Flußgeschwindigkeit v_s am Skimmer und dem Speed-Ratio S wird die Geschwindigkeitsverteilung im Molekularstrahl (hier nur Komponente parallel zur Strahl-Achse) durch die folgende modifizierte Maxwell-Verteilung beschrieben:

$$I\left(x = \frac{v - v_s}{v_s} \geq -1\right) = \frac{2S^3}{(2S^2 + 1)\sqrt{\pi}} (1 + x)^2 \exp\{-S^2 x^2\}$$

$$x_p = \sqrt{\frac{1}{S^2} + \frac{1}{4}} - \frac{1}{2}$$

x ist die reduzierte Geschwindigkeit; der Index p bezieht sich auf die wahrscheinlichste Geschwindigkeit. Es ist darauf zu achten, daß bei dieser Verteilung die wahrscheinlichste Geschwindigkeit v_p (Maximum der Verteilung) nicht mit der mittleren Geschwindigkeit ($\langle v \rangle$) und der Flußgeschwindigkeit am Skimmer v_s übereinstimmen.

Für hohe Speed-Ratio $S \gg 1$ läßt sich diese Verteilung durch eine Gauß-Verteilung um $v_s = v_p$ annähern:

$$I(x) \approx \frac{S}{\sqrt{\pi}} \exp\{-S^2 x^2\}$$

Das Speed-Ratio S beschreibt dabei direkt die Varianz der Verteilung.

In Abbildung: 2.2.1 sind Geschwindigkeitsverteilungen für verschiedene Werte von S dargestellt. Optisch sind die Maxwell-Verteilungen nicht von Gauß-Verteilungen zu

Abb.2.2.1: Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle;
die Verteilungen sind auf gleiche Flächen und auf gleiche Lage von x_p normiert; x_p
ist die reduzierte, wahrscheinlichste Geschwindigkeit.

unterscheiden. S ist ein Maß für die Breite der Verteilungen und hängt von den Expansionsbedingungen (p_{d0}, T_0), der Geometrie des Aufbaus (\emptyset der Düse, Abstand Düse-Skimmer) und der Gasart ($m_i, \kappa_i, \sigma_{ij}$) ab. Große Speed-Ratios werden bei hohen Düsen-Vordrücken p_{d0} erreicht. Die interne Strahltemperatur T_i berechnet sich aus $k_B T_i = 1/2 m v_i^2$ mit $S = v_s / v_i$. Die erreichbaren internen Strahltemperaturen und Rotationstemperaturen hängen von den entsprechenden Wirkungsquerschnitten σ_{ij} der Stöße im Strahl ab. Allgemein liegen die interne Strahltemperatur^{**1} T_i , die Rotationstemperatur

^{**1} *Es werden normalerweise zusätzlich die Komponenten der internen Temperaturen bezogen auf die Geschwindigkeitskomponenten parallel und senkrecht zur Strahlachse unterschieden /8/.*

T_{rot} oder die Temperatur T_{el} elektronischer Zustände innerhalb der gleichen Größenordnung, während sich die anderer Freiheitsgrade, wie der Vibration (T_{vib}), wesentlich schwächer abkühlen. Dabei gilt: $T_S < T_{rot} < T_{el} \ll T_{vib}$ /20/.

In Abbildung: 2.2.2 ist der Aufbau des Jets dargestellt. Er wurde in Anlehnung an den bei Kaesdorf/21/ beschriebenen Jet neu konstruiert. Die Düse ist über einen xyz-Manipulator auf den Skimmer justierbar, dabei kann der Abstand Düse-Skimmer ebenfalls variiert werden. Die ganze Einheit Düse-Skimmer ist zusammen in einem Rahmen aufgebaut und um zwei Achsen drehbar im Anschlußflansch gelagert, damit ist die Strahlrichtung in zwei Ebenen schwenkbar.

In der folgenden Tabelle: 2.2.1 sind die wichtigsten Betriebsdaten des Molekularstrahles zusammengefasst, die mit * gekennzeichneten Werte wurden nach Miller/in/8// berechnet und sind nur ungefähre Angaben:

<u>Tabelle 2.2.1: MOLEKULARSTRAHL-DATEN</u>		
Durchmesser der Düse	d=	0.1mm
Durchmesser Skimmer	d _s =	1.2mm
Abstand Düse-Skimmer	x _s =	15mm
Düsenvordruck	p _{d0} =	300mbar
Düsen-Temperatur	T ₀ =	300K
Pumpleistung am Jet-R.	SL>	5000 l/s
Untergrunddruck im Jet-R.	p _b <	5·10 ⁻⁵ mbar
Gemisch 1	G1	20.2%NO+79.8%He
Energie	E*	222meV
Speed-Ratio	S*	10.6
Gemisch 2	G2	19.6%NO+20.7%Ar+59.7%He
Energie	E*	124meV
Speed-Ratio	S*	11.8
Rotationstemperatur	T _{rot} *	35K
Gemisch 3	G3	19.9%NO+45.7%Ne+34.4%He
Energie	E*	124meV
Speed-Ratio	S*	10.9
Rotationstemperatur	T _{rot} *	30K

Abb.2.2.2: Aufbau der Jet-Kammer mit Düse und Skimmer.

Mit Hilfe des in die Apparatur eingebauten Geschwindigkeitsselektors konnten die Geschwindigkeiten der Moleküle bei den oben angegebenen Parametern ermittelt werden. Zur genauen Festlegung des Speed-Ratio war die Auflösung des eingebauten Geschwindigkeitsselektors nicht ausreichend/22/. Für die 3 Gemische wurden folgende

Geschwindigkeiten^{**1} bestimmt:

G1: $v_p=(1170\pm 4)\text{m/s}$; G2: $v_p=(880\pm 6)\text{m/s}$; G3: $v_p=(880\pm 3)\text{m/s}$

Die aus den Messungen bestimmten Werte für die interne Temperatur lagen bei $T_i=(37\pm 3)\text{K}$. Die für Gemisch G2 berechnete Rotationstemperatur von $T_{\text{rot}}=35\text{K}$ stimmt mit den unter ähnlichen Bedingungen gewonnenen Meßwerten von anderen Autoren/**23**/ überein. Eine ausführliche Beschreibung zur experimentellen Charakterisierung von NO Molekularstrahl-Eigenschaften, insbesondere auch der Rotationstemperatur, findet man bei Zacharias et al./**24**/.

Die Gasgemische wurden als Prüfgase mit der angegebenen Zusammensetzung in Stahlflaschen bezogen (Fa.Linde). Das Gemisch G2 zeigte eine Eigenheit, es konnte nämlich Argon im direkten Strahl nachgewiesen werden. Das ist dadurch zu erklären, daß Argon eine höhere Masse hat als Stickstoffmonoxid und daher im achsennahen Bereich des Molekularstrahles angereichert wird. Dieses Gemisch wurde daher zwischenzeitlich durch ein Gemisch G3 mit NO+Ne+He ersetzt. Durch Einbringen des zentralen Beam-Stops in den Strahl wurde mit einem Massenspektrometer nachgewiesen, daß sich nach der Fokussierung mit Hilfe des Hexapols kein Anteile an Helium oder Neon im Zentrum des direkten Strahles befinden. Durch eine Restgasanalyse mit Hilfe eines Massenspektrometers zeigte sich außerdem, daß der Hauptanteil des diffusen Untergrunds in der UHV-Kammer bei laufendem Molekularstrahl durch Helium bewirkt wird.

^{**1} Die Translationsenergie in den Gemischen G2 und G3 wird im folgenden immer mit nominell $E_{\text{trans}}=125\text{meV}$ angegeben.

2.3 Der elektrostatische Hexapol

Damit die Moleküle in einem elektrischen Feld orientiert werden können, ist es erforderlich sie zunächst nach Rotationszuständen zu selektieren ^{**1}. Eine allgemeine Einführung zur Zustandsselektion von Molekülen mit nicht optischen Methoden findet man bei Reuss/25/. Die Hexapol-Technik zur Fokussierung und Zustandsselektion von polaren symmetrischen Kreiselmolekülen (CH_3J , CHJ_3) wurde zuerst von Kramer und Bernstein/26/ angewendet. Brooks et al./27/ haben eine Methode zur Berechnung der Transmission eines Hexapols bei einer kontinuierlichen Verteilung des Orientierungsgrades angegeben. Für eine solche kontinuierliche Verteilung haben Chakravorty et al./28/ den mittleren Orientierungsgrad im Fokus des Hexapols berechnet und dabei die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle berücksichtigt. Als ersten gelang es Stolte et al./29/ mit Hilfe eines Hexapols NO -Moleküle zu fokussieren, die sich in einem einzigen Rotationszustand befanden. Die Fokussierung des $\text{NO } ^2\Pi_{1/2}$ -Grundzustands gelang van den Ende und Stolte/30/. Im folgenden sollen die Fokussierungseigenschaften des elektrostatischen Hexapols dargestellt und der Einfluß der Konstruktionsparameter sowie der Strahlbedingungen auf den mittleren Orientierungsgrad der fokussierten Moleküle aufgezeigt werden. Im Gegensatz zur oben angegebenen Literatur wird hier eine Summe aus diskret verteilten Rotationszuständen anstelle einer kontinuierlichen Verteilung des Orientierungsgrades verwendet; dabei zeigt sich insbesondere die quantenmechanische Natur des Orientierungsgrades.

2.3.1 Theoretische Grundlagen des elektrostatischen Hexapols

2.3.1.1 Fokussierung und Zustandsselektion von Molekülen

Bei Experimenten mit orientierten Molekülen ist es wünschenswert, den Orientierungsgrad der Moleküle zu kennen. Dieser ist nur in wenigen Fällen direkt bestimmbar/31/. Wie in Anhang: 6.1 dargelegt bestimmt sich der mittlere Orientierungsgrad aus den Rotationszuständen. Die Besetzung der Rotationszustände am Targetort wird im wesentlichen durch

^{**1} Dies schließt hier eine Selektion nach dem Vorzeichen des Stark-Effekts (Abschnitt: 2.3.2) mit ein.

die Fokussierungseigenschaften des Hexapols festgelegt, daher sollen die Eigenschaften des Hexapols bezüglich der Fokussierung und Zustandsselektion anhand der Molekül-Trajektorien genauer untersucht werden.

In Anhang: 6.3 ist das Potential zur Bestimmung der Bewegungsgleichung von polaren Molekülen, die einen linearen Stark-Effekt zeigen, im idealen und realen elektrostatischen Hexapolfeld angegeben, und in Anhang: 6.3.1 werden mit Hilfe der Bewegungsgleichungen polarer Moleküle in einem idealen Hexapolfeld Trajektorien berechnet. Hier sollen nun einige Einflüsse, die sich daraus ergeben, betrachtet werden.

In Abbildung: 2.3.1 ist der Querschnitt und in Abbildung: 2.3.2 der Längsschnitt für die hier verwendete Hexapol-Geometrie dargestellt, dabei liegen die Pole abwechselnd auf negativem und positivem Potential U_0 . Die ortsabhängige Bewegungsgleichung im idealisierten Hexapol mit der Semi-Apertur r_0 lautet, wenn die Geschwindigkeit v_0 der Moleküle in Richtung des Strahls z als konstant angenommen wird:

$$\frac{d^2y}{dz^2} + k^2y = 0$$

$$k = \frac{\omega}{v_0} ; \quad k^2 = -3\langle \cos(\beta) \rangle \frac{pU_0}{E_k r_0^3}; \quad E_k = \frac{1}{2} m v_0^2$$

Die Wellenzahl k hängt dabei von der Translationsenergie E_k der Moleküle, der Hexapolspannung U_0 , der Hexapol-Geometrie und vom Orientierungsgrad der Moleküle ab.

Zur Lösung der Differentialgleichung muß man eine Fallunterscheidung für die verschiedenen möglichen Vorzeichen des Orientierungsgrades vornehmen:

i) $\langle \cos(\beta) \rangle = 0$

In diesem Fall erhält man wegen $k=0$ keine Beeinflussung der Trajektorien. Da die Rotationsquantenzahlen für NO halbzahlige sind, kann er hier zunächst nicht eintreten!

ii) $\langle \cos(\beta) \rangle < 0$

Wegen $k^2 > 0$ erhält man bei einem positiven linearen Stark-Effekt harmonische Trajektorien:

$$y(z) = \tan(\Phi) \left\{ L_0 \sin(k(z - L_0)) + \frac{1}{k} \cos(k(z - L_0)) \right\}$$

Abb.2.3.1: Geometrie des Hexapols (Querschnitt);

r_0 :=Semi-Apertur; $R_0=r_0/2$:=Polradius; r_{BS} :=Radius des zentralen Beam-Stops.

iii) $\langle \cos(\beta) \rangle > 0$

Wegen $k^2 < 0$ erhält man bei einem negativen linearen Stark-Effekt divergente Trajektorien:

$$y(z) = \tan(\Phi) \left\{ L_0 \sinh(k(z - L_0)) + \frac{1}{k} \cosh(k(z - L_0)) \right\}$$

Die zur weiteren Untersuchung der Trajektorien benötigten Größen sind in Abbildung: 2.3.2 definiert:

L_0 := Abstand Düse Hexapol

L_h := Hexapollänge

L_f := Abstand Hexapol Fokus

Φ := Eintrittswinkel

Θ := Austrittswinkel

Bei allen Berechnungen wurde davon ausgegangen, daß die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle wegen der kleinen Eintrittswinkel am verwendeten Hexapol winkelunabhängig ist. Die angegebenen Bewegungsgleichungen wurden mit den Anfangsbedingungen $y(L_0)=L_0 \tan(\Phi)$ und $y'(L_0)=\tan(\Phi)$ gewonnen.

Abb.2.3.2: Geometrie des Hexapols (Längsschnitt);
mit je zwei typischen divergenten bzw. konvergenten Trajektorien für jeweils gleiche
Eintrittswinkel;
 y_m gibt die Lage des höchsten Punktes der konvergenten Trajektorien an.

In Abbildung: 2.3.2 sind für zwei jeweils gleiche Eintrittswinkel konvergente und
divergente Trajektorien bei gleichem Betrag der Wellenzahlen k eingezeichnet. Die
divergenten Trajektorien zeigen, daß Moleküle, die sich in einem Zustand mit negativem
Stark-Effekt befinden, aus dem Strahl abgelenkt werden. Die konvergenten Trajektorien
zeigen, daß für ein geeignet gewähltes k alle Moleküle, die sich in einem Zustand mit
positivem Stark-Effekt befinden, im feldfreien Raum hinter dem Hexapol durch den Punkt
 $z_f(k)=L_0+L_h+L_f$ abgelenkt werden. Die Fokussierungsgleichung lautet:

$$L_f = \frac{L_0 + \frac{1}{k} \tan(kL_h)}{kL_0 \tan(kL_h) - 1}$$

Das heißt, unabhängig vom Eintrittswinkel Φ werden alle Moleküle mit gleichem k in
einen Punkt fokussiert. Die Lage dieses Punktes auf der verlängerten Hexapolachse ist in
Abbildung: 2.3.3 für verschiedene Parameter dargestellt.

Abb.2.3.3: Fokussierungslänge des Hexapols;

für die Zustände mit $J=\Omega=M_J=1/2, 3/2$ bei $E_{\text{trans}}=125$, sowie für $J=\Omega=M_J=1/2$ bei $E_{\text{trans}}=220\text{meV}$;

die senkrechten Linien kennzeichnen die Thresholdspannungen (die zugehörigen Fokussierungskurven sind durch Pfeile gekennzeichnet);

L_{f0} gibt die erwünschte Fokussierungslänge an.

Da die Wellenzahl $k=f(\langle \cos(\beta) \rangle, E_k, U_0)$ sowohl vom Orientierungsgrad eines bestimmten Rotationszustandes wie auch von der Translationsenergie der Moleküle abhängt, erhält man durch den Hexapol im Fokus:

- i) eine Selektion bezüglich der Rotationszustände
- ii) eine Selektion bezüglich der Geschwindigkeit der Moleküle in Abhängigkeit von der gewählten Fokussierungsspannung U_0 .

Wegen der Bedingung $\langle \cos(\beta) \rangle < 0$ werden die Moleküle fokussiert, bei denen sich aufgrund des Rotationszustandes das permanente Dipolmoment antiparallel zum äußeren elektrischen Feld stellt ^{**1}. Daher ist es sinnvoll, die Achse des Moleküls antiparallel zum permanenten Dipolmoment zu definieren (siehe Abschnitt: 2.3). Der Stark-Effekt ist für diese Moleküle wegen: $\langle \vec{p} \cdot \vec{E} \rangle < 0 \Rightarrow \Delta W_S > 0$ positiv.

Wegen der Bedingung $L_r > 0$ ist eine Fokussierung erst ab Spannungen möglich für die der Nenner $N(U) = k(U)L_0 \tan(k(U)L_h) - 1$ in der Fokussierungsgleichung das erstmalig Null wird ^{**2}. Man erhält also eine Grenzspannung $U(k) = U_{th}$, unterhalb der keine Fokussierung mehr möglich ist. Diese "Thresholdspannung" ^{**3} hängt außer von den Hexapol-Daten auch vom Orientierungsgrad oder besser dem Rotationszustand und der Energie der Moleküle ab. In Abbildung: 2.3.3 sind die Fokussierungslänge für die beiden Rotationsgrundzustände, die Thresholdspannungen und die Fokussierungsspannungen für die Grundzustände mit den Parametern aus Tabelle: 2.3.1 und Anhang: 6.1 dargestellt.

2.3.1.2 Korrigierende Elemente

Der Hexapol hat, wie jede optische Linse auch, Linsenfehler, welche die Fokussierungseigenschaften beeinträchtigen. Diese sollen hier nur teilweise zusammen mit korrigierenden Elementen betrachtet werden.

Als erstes Element wird der Beam-Stop betrachtet. Dieser dient allgemein dazu, Moleküle abzublocken,

- i) die auf der Hexapolachse fliegen und wegen der verschwindenden Feldstärke $E=0$ nicht zustandsselektiert werden;
- ii) die auf Grund einer zu "kleinen" Feldstärke in der Nähe der Achse anstelle eines

^{**1} *Klassisch würde sich das Dipolmoment immer parallel zum elektrischen Feld stellen.*

^{**2} *Bei dieser Spannung verlassen die Moleküle den Hexapol auf Trajektorien die parallel zur Achse verlaufen.*

^{**3} *Andere Autoren (siehe z.B./21/) definieren die Thresholdspannung für $L_0=L_r=0$ und $\langle \cos(\beta) \rangle = 1$ "klassisch" durch:*

$$U_{cl} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\pi^2 r_0^3 E_k}{p_0 L_h^2} \quad ; \quad \langle \cos(\beta) \rangle = \frac{U}{U_{cl}}$$

Im Falle von NO ist dies nicht sehr sinnvoll, da nur Orientierungsgrade mit maximal $\langle \cos(\beta) \rangle = 0.6$ auftreten können.

Abb.2.3.4: korrigierende Elemente:

Hexapol mit Blenden an Ein- und Austritt sowie nicht mittigem, aber bezüglich der Achse, zentralem Beam-Stop.

linearen einen quadratischen Stark-Effekt zeigen;

iii) für die im "niedrigen" Feld, wegen der Ankopplung des Kernspins an die Rotation, M_F anstelle von M_J eine "gute" Quantenzahl ist**1;

iv) für die $\langle \cos(\beta) \rangle = 0$ gilt, das heißt M_J oder K Null sind**2;

v) die auf Grund höherer Harmonischer der Lösung der Differentialgleichung die Hexapolachse kreuzen, bei dem hier beschriebenen Experiment kommt dies allerdings nur bei unrealistisch hohen Hexapolspannungen vor.

Wegen der Bedingungen ii) und iii) bestimmt sich der optimale Radius des Beam-Stop r_{BS} , wenn eine mindest Feldstärke E_{min} gefordert ist, zu:

$$r_{BS} = \sqrt{\frac{E_{min} r_0^3}{3U_0}}$$

**1 Soweit dies zu einem quadratischen Stark-Effekt führt.

**2 Teilweise ist eine "Fokussierung" auch für solche Zustände mit dem Hexapol möglich (siehe Abschnitt: 2.3.2); der Fall tritt nicht bei NO aber z.B.: bei symmetrischen Kreiselmolekülen auf.

Bei einem unsymmetrischem Hexapol ($L_r \neq L_0$), wie er im beschriebenen Experiment verwendet wird, ist es günstiger, den Beam-Stop nicht in die Mitte des Hexapols, sondern an die Stelle der maximalen Auslenkung $z_{BS}=z_m$ der Trajektorien der Moleküle zu setzen (siehe Abbildung: 2.3.4 und Anhang: 6.3.1). Dies verhindert, daß zuviele Moleküle abgeblockt werden. Der Beam-Stop blockt bei gegebener Wellenzahl k^{**1} alle Moleküle ab, die unter einem Winkel $\Phi < \Phi_{\min}$ in den Hexapol eintreten (siehe Abbildung: 2.3.4).

Betrachtet man nur den inneren Teil des Hexapols ($r < r_0$), dann ist die Eingangsakzeptanz des Hexapols durch die maximal mögliche Auslenkung $y_{\max}=r_0$ der Molekül-Trajektorien gegeben; das heißt, man erhält einen maximalen Eintrittswinkel Φ_{\max} , den die Moleküle, die in den Hexapol eintreten, nicht überschreiten können (siehe Abbildung: 2.3.4). Dieser legt die Eingangs-Akzeptanz des Hexapols fest. Da $\Phi \ll 1$ gilt, kann der Raumwinkel Ω_R , aus dem die Moleküle in den Hexapol eintreten, genähert werden durch: $\Omega_R \approx \pi \cdot \tan^2(\Phi)$ und man erhält für die Akzeptanz des Hexapols bei eingesetztem Beam-Stop:

$$\Omega_{R,BS} \approx \pi k^2 \left\{ \frac{r_0^2}{1 + (kL_0)^2} - \frac{r_{BS}^2}{(\sin(kz_{BS}) + kL_0 \cos(kz_{BS}))^2} \right\}$$

Wie im Anhang: 6.3 gezeigt, erhält man für $r > r_0$ wesentliche Abweichungen vom idealen Hexapolfeld. Um Moleküle abzublocken, die unter einem zu großen Winkel $\Phi > \Phi_{\max}$ in den Hexapol eintreten, muß am Eingang des Hexapols eine Blende angebracht werden. Auf Grund der Fokussierungseigenschaften definiert sich dadurch ein Austrittswinkel $\Theta > \Theta_{\min}$, der zur Festlegung einer Blende am Ausgang des Hexapols benutzt werden kann (siehe Abbildung: 2.3.4). Diese Blende verhindert, daß Moleküle, die den Hexapol unter einem flachen Winkel verlassen^{**2}, nicht in die Region des Fokus gelangen.

Bei der Berechnung der Eingangsakzeptanz (siehe oben) müssen die Radien dieser Blenden berücksichtigt werden.

Der Beam-Stop und die Blenden definieren dann ein Fenster für den Bereich des Eintrittswinkels, für den die Moleküle den Fokus erreichen (siehe Abbildung: 2.3.4).

Es soll nun die chromatische Aberration des Hexapols bestimmt werden.

^{**1} Man beachte, daß dieses "Abblocken" auch vom Orientierungsgrad der Moleküle abhängt.

^{**2} Dies kann verschiedene Gründe haben; z.B.: höhere Geschwindigkeit; kleinerer Orientierungsgrad; Streuung am Hexapol.

Die nominelle Fokusslänge L_{f0} des Hexapols ist über die Wellenzahl von der Geschwindigkeit der Moleküle im Strahl abhängig. Da die Geschwindigkeitsverteilung des Molekularstrahles nicht monochromatisch ist, sondern eine nicht verschwindende Breite Δv hat, führt dies zu einem Verschmieren des Fokus um L_f (siehe Abbildung: 2.3.5). Der dadurch entstehende Fehler wird als chromatische Aberration bezeichnet:

$$\Delta L_f = \left| k \frac{\partial L_f}{\partial k} \right| \cdot \frac{\Delta v}{v} = C_D \cdot \frac{\Delta v}{v}$$

Abb.2.3.5: chromatische Aberration des Fokus und Aberrationsradius;
 die gestrichelt eingezeichneten Trajektorien gehören zu um Δv größeren beziehungsweise kleineren Geschwindigkeiten. L_{f0} bezeichnet die nominelle Fokusslänge.

$C_D(k_0)$ wird hier als Dispersionsfunktion bezeichnet, die nicht von der Breite der Geschwindigkeitsverteilung abhängt; dabei kennzeichnet k_0 die Wellenzahl der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit der Verteilung.

Die chromatische Aberration ΔL_f führt, wie in Abbildung: 2.3.5 zu sehen ist, zu einem ausgedehnten Brennfleck mit Radius r_{CA} an Stelle eines scharfen Brennpunktes. Für bestimmte Eintrittswinkel können der Beam-Stop und die Blenden die Aberration im Fokus verringern, allgemein müssen aber unerwünschte Randteile des Strahls mit einer speziellen Fokus-Blende abgeblockt werden.

2.3.1.3 Transmissionsfunktion

In diesem Abschnitt wird der Einfluß der Geschwindigkeitsverteilung auf die fokussierte Intensität und die Besetzung der Rotationszustände im Fokus betrachtet. Der Aberrationsradius r_{CA} läßt sich als Produkt aus einer k -abhängigen Funktion $g(k)$ und der relativen Breite der Geschwindigkeitsverteilung schreiben (siehe Anhang: 6.3.1). Mit Hilfe dieser Funktion erhält man für die in eine Kreisfläche mit Radius r fokussierte Intensität I_r :

$$I_r(x) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{\pi g^2 x^2} & ; \quad r < r_{CA} \\ 0 & ; \quad r \geq r_{CA} \end{array} \right\} ; \quad x = \frac{\Delta v}{v_0} = \frac{v - v_0}{v_0}$$

Innerhalb einer Fokusblende mit Radius r_f erhält man die Transmissionsfunktion $T(r_f, v_0)$ für eine vorgegebene Geschwindigkeit v_0 aus einer Integration über erfolgreiche Trajektorien eines einzelnen Rotationszustandes:

$$T(r_f, v_0) = \int_0^{2\pi} \left\{ \int_{r_1}^{r_f} r \cdot \left[2 \int_{r/g}^{\infty} I_r(x) I_v(x) dx \right] dr \right\} d\alpha$$

$I_v(v)$ ist die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle.

Die gesamte Intensität aller fokussierten Moleküle ist durch die Summe der Intensitäten aller fokussierbaren Zustände mit den von den Rotationsquantenzahlen abhängigen Orientierungsgraden $\langle \cos(\beta) \rangle$ gegeben:

$$I = I_0 \cdot \sum_{\langle \cos(\beta) \rangle} \frac{\Omega_R(k)}{\Omega_{R,0}} T(r_f) n_{\Omega, m_J}^J(T)$$

$n_{\Omega, m_J}^J(T)$ sind die normierten thermischen Besetzungswahrscheinlichkeiten der Rotationszustände vor der Fokussierung (siehe Anhang: 6.2) und $\Omega_{R,0}$ der Raumwinkel, aus dem die Moleküle ohne Hexapol die Fokusblende durchqueren würden. Der Raumwinkel $\Omega_R(k)$ hängt wie oben gezeigt, auch von den eingesetzten Blenden und vom verwendeten Beam-Stop ab. Wie in Anhang: 6.3.1 angegeben, läßt sich der mittlere Orientierungsgrad im Fokus ebenfalls durch eine Summation ermitteln.

Für die Geschwindigkeitsverteilung $I_v(x)$ der Moleküle im Überschall-Molekularstrahl (siehe Abschnitt: 2.2):

$$I_v(x) \sim (1+x)^2 \exp(-(Sx)^2)$$

läßt sich $T(r_f)$ nicht geschlossen integrieren.

Als Näherung, und da die Transmission des eingesetzten Geschwindigkeitsselektors in guter Näherung einer Dreieck-Verteilung entspricht, wurde zur Abschätzung der Transmission des Hexapols das Integral zunächst für eine symmetrische Dreieck-Verteilung bestimmt:

$$I_v(x) = \begin{cases} \frac{1 - |x|/b}{b} & ; \quad |x| \leq b \\ 0 & ; \quad \text{sonst} \end{cases}$$

Abb.2.3.6: Hexapol-Transmission für Dreieck-Verteilung;
mit Kennzeichnung der Fokus-Halbwertsbreite bei $T(r/r_d)=1/2$.

Bei Einsatz des Geschwindigkeitselektors wird b durch dessen Auflösung bestimmt. Für die Geschwindigkeitsverteilung des Überschall-Molekularstrahles mit dem Speed-Ratio S erhält man eine erste Näherung durch: $b = 2.5/(S\sqrt{2})$. Führt man einen Dispersionsradius $r_{di}=b \cdot g(k)$ ein, wobei für nicht in den nominellen Fokus abgelenkte Moleküle gilt ^{**1} ^{**2} :

$$r_{dr}(k, b) = b \cdot g(k) \left(1 + \left| \frac{L_f(k) - L_{f0}}{b \cdot C_D(k)} \right| \right)$$

^{**1} die Größe des Brennflecks hängt von der Lage des tatsächlichen Fokus ab; siehe Abbildung: 2.3.5

^{**2} Der untere Index i an r_d gilt für den nominellen und entsprechend r für den tatsächlichen Fokus)

so erhält man die in der Abbildung: 2.3.6 dargestellte Transmissionsfunktion $T(r)$ für den Hexapol als Funktion des Radius innerhalb der Fokusblende für einen einzelnen Rotationszustand.

Der Dispersionsradius ist ein Maß für die Qualität der Fokussierung in Abhängigkeit von der Qualität des Molekularstrahles. Der Radius der Fokusblende sollte je nach Anwendung mindestens kleiner als der Dispersionsradius r_{di} oder besser kleiner als die Fokus-Halbwertsbreite (siehe Abbildung: 2.3.6) sein. Eventuell muß darauf geachtet und mit "besseren" Strahl-Qualitäten (höheres Speed-Ratio) gearbeitet werden.

In der folgenden Tabelle: 2.3.1 sind die Daten für den im hier beschriebenen Experiment eingesetzten Hexapol zusammengefaßt:

Tabelle 2.3.1: HEXAPOL-DATEN (NO-Moleküle)		
Rotationszustand: Orientierungsgrad: kinetische Energie: Geschwindigkeit:	$J, \Omega, M_J =$ $\langle \cos(\beta) \rangle =$ $E_{trans} [meV] =$ $v_0 [m/s] =$	1/2 1/3 125.0 897.0
mindest Feldstärke: maximale Feldstärke (bei U_0): Hexapol-Radius: Hexapol-Länge: Abstand Düse-Hexapol: Fokus-Länge:	$E_{min} [kV/cm] =$ $E_{max} [kV/cm] =$ $r_0 [mm] =$ $L_n [mm] =$ $L_0 [mm] =$ $L_{f0} [mm] =$	6.66 44.78 6.0 1710.0 455.0 1220.0
idealer Beam-Stop -Radius: idealer Beam-Stop -Ort:	$r_{BSi} [mm] =$ $z_{BSi} [mm] =$	2.3 1075.0
Ort Eintrittsblende: Eintrittsblende (ideal): Ort Austrittsblende: Austrittsblende (ideal):	$z_e [mm] =$ $r_{ei} [mm] =$ $z_a [mm] =$ $r_{ai} [mm] =$	20.0 2.5 20.0 4.6
Akzeptanz ohne Beam-Stop: Akzeptanz idealer Beam-Stop:	$\Omega_{R0} [sr] =$ $\Omega_{RBS} [sr] =$	$1.01 \cdot 10^{-4}$ $0.98 \cdot 10^{-4}$
Schwellspannung: Fokussierungsspannung:	$2 \cdot V_{th} [kV] =$ $2 \cdot U_0 = U [kV] =$	8.73 17.91
inverse Wellenzahl: Aberrationsradius: Dispersionsradius (S=10): Fokus Halbwertsbreite (S=10):	$1/k [mm] =$ $r_{CA} [mm/\%] =$ $r_d [mm] =$ $r_m [mm] =$	955.1 0.1873 3.31 0.799

Aus den Einzelintensitäten der fokussierten Rotationszustände läßt sich durch Summation der mittlere Orientierungsgrad im Fokus des Molekularstrahles bestimmen. Es wurden daher Simulationen zur Bestimmung der Intensität und der Verteilung der Rotationszustände für den eingesetzten Hexapol durchgeführt. Dabei wurde, zur Berechnung der

Intensitätskurven als Funktion der Hexapolspannung, die Integration über die Geschwindigkeitsverteilung durch eine Summation über eine normierte Maxwell-Verteilung ausgeführt.

Abb.2.3.7: Intervallzerlegung der Maxwell-Verteilung für die Integration
(hier bezogen auf v_s : $x=(v-v_s)/v_s$).

Zur Auswertung durch die Summation über die Geschwindigkeitsverteilung wurde diese in äquidistante Intervall zerlegt (siehe Abbildung: 2.3.7) und für jedes Intervall die Transmission des Hexapols berechnet. Dabei wurde angenommen, daß die Intensität im Intervall Δx einen konstanten mittleren Wert hat (Simpson -Integral mit einer Stützstelle):

$$I(x_0) = \{I(x_0 - \Delta x) + 4I(x_0) + I(x_0 + \Delta x)\} \quad ; \quad \left| \frac{\Delta v}{v} \right| = \left| \frac{\Delta x}{1+x} \right|$$

Mit der Teilchendichte $N(x_0)$ im Intervall Δx bei der Geschwindigkeit x_0 erhält man die Transmissionsfunktion $T(r_f)$ des Hexapols dann durch Summation:

$$N(x_0) = \frac{I(x_0) \frac{\Delta x}{1+x_0}}{\sum_{x_i} I(x_i) \frac{\Delta x}{1+x_i}} \quad ; \quad T(r_f) = \sum_{x_0} N(x_0) T_0$$

Die Summation erstreckt sich dabei auf die 3-fache Standardabweichung s der Maxwell-Verteilung und 20 Intervalle:

$$-3s = -3\sqrt{\frac{2b+3}{2b(2b+1)}} \leq x \leq 3\sqrt{\frac{2b+3}{2b(2b+1)}} = +3s \quad ;$$

$$\Delta x = \frac{2 \cdot 3s}{20} \quad ; \quad b = S^2$$

Der Beam-Stop bewirkt eine teilweise Abschattung des Fokus. Er wird, wie im Anhang: 6.3.1 beschrieben, über den Radius r_1 bei der Integration berücksichtigt. Es muß aber noch der Dispersionsradius r_d an der Fokusblende für Zustände, die vor oder hinter den nominellen Fokus abgelenkt werden, bestimmt werden. Aus geometrischen Überlegungen ergibt sich dieser zu:

$$r_d = \frac{g(k)}{2I(x_0)\Delta x_0} \left(1 + \frac{|1+x_0| |L_f - L_{f0}|}{C_D |\Delta x_0|} \right)$$

Im Folgenden sind einige Ergebnisse der Simulationen dargestellt:

Abb.2.3.8: Berechnete "akademische" Fokussierungskurve;
 die im rechten Teilbild eingezeichnete gestrichelte Linie ist ein aus der "klassischen" Thresholdspannung berechneter "Orientierungsgrad" $U/U_{cl}/21$.

In Abbildung: 2.3.8 ist eine berechnete Fokussierungskurve dargestellt. Dabei wurden zur Illustration "akademische"^{**1} Strahlbedingungen ($T_{\text{rot}}=5\text{K}$; $T_{\text{el}}=175\text{K}$; $S=30$) und eine sehr kleine Fokusblende ($r_{\text{f}}=0.5\text{mm}$) gewählt, die Hexapol-Parameter entsprechen denen in Tabelle: 2.3.1. Die beiden Strukturen mit der höchsten Intensität sind hauptsächlich den Zuständen mit $\Omega=1/2$ und $J=M_J=1/2, 3/2$, der Peak bei kleiner Hexapolspannung dem Zustand $J=\Omega=M_J=3/2$, zuzuordnen. Dies zeigt, wenn man die Intensitäten der Strukturen mit $J=3/2$ vergleicht, daß trotz der "hohen" elektronischen Temperatur der Zustand mit kleinen Quantenzahlen bevorzugt besetzt ist. An der Verbreiterung der Strukturen erkennt man, daß sich bei Erhöhung der Hexapolspannung die Fokussierungseigenschaften verschlechtern. Außerdem ist ersichtlich, daß sich ohne Beam-Stop die Zustände nicht mehr vollständig trennen lassen, dies führt zur Ausschmierung des mittleren Orientierungsgrades als Funktion der Hexapolspannung. Bei eingesetztem Beam-Stop ist die "Quantelung" des Orientierungsgrades deutlich zu erkennen. Zum Vergleich ist der mit Hilfe der "klassischen" Thresholdspannung U_{cl} berechnete Orientierungsgrad dargestellt, der hier, wie man sieht, bedeutungslos ist.

In Abbildung: 2.3.9 ist die berechnete Fokussierungskurve für die experimentell vorliegenden Strahlbedingungen ($T_{\text{rot}}=T_{\text{el}}=35\text{K}$; $S=10$) und Hexapol-Geometrie ($r_{\text{f}}=1.5\text{mm}$; siehe auch Tabelle: 2.2.1) dargestellt. Aufgrund der "niedrigen" elektronischen Temperatur fehlen die Strukturen des $\Omega=3/2$ Zustandes. Die Peaks sind wegen der größeren Fokusblende und des niedrigeren Speed-Ratios stärker verbreitert. Bei eingesetztem Beam-Stop entspricht der mittlere Orientierungsgrad des $J=\Omega=M_J=1/2$ Zustandes weiterhin dem für den reinen Rotationszustand, der Orientierungsgrad von $3/5$ ist nur bei verschwindender Intensität zu erreichen. Auf Grund der größeren Fokusblende nimmt der Untergrund an nicht vom Hexapol beeinflussten Molekülen zu, dies führt bei ausgeschaltetem Beam-Stop zu einer Reduktion des mittleren Orientierungsgrades im Bereich der Fokussierung des Rotationsgrundzustandes.

Zusammenfassend sei bemerkt:

- Die Fokussierungseigenschaften des Hexapols verschlechtern sich mit wachsender Spannung beziehungsweise bei höheren Feldstärken und damit für höhere Rotationszustände mit kleinerem Orientierungsgrad.
- Eine Verringerung des Abstandes zwischen Düse und Hexapol erhöht zwar die

^{**1} Allgemein ist die elektronische Temperatur etwa gleich der Rotationstemperatur. Der hohe Wert für T_{el} wurde gewählt, da sonst die zum $\Omega=3/2$ Zustand gehörige Intensität verschwindet.

Abb.2.3.9: berechnete Fokussierungskurve unter "realen" Bedingungen.

Akzeptanz, vergrößert aber auch gleichzeitig die Halbwertsbreite des Fokus; dadurch ist es in Abhängigkeit von der Größe der Fokusblende möglich, daß netto weniger Moleküle pro Volumeneinheit den Fokus erreichen. Außerdem muß bei kleinen Abständen zwischen Düse und Hexapol die Winkelabhängigkeit der Geschwindigkeitsverteilung berücksichtigt werden.

- Bei niedrigen Rotationstemperaturen und hohen Speed-Ratios, wie sie für gepulste und "geseedete" Molekularstrahlen erreicht werden, ist eine Trennung der Zustände auch ohne Beam-Stop möglich.

- Ohne Beam-Stop wird der mittlere Orientierungsgrad wesentlich von der Größe der verwendeten Fokusblende beeinflusst; dabei ist die Abhängigkeit von der Rotationstemperatur und vom Speed-Ratio bei großen ($r_f=r_0$) Fokus-Blenden nur gering.

Weitere experimentelle Einflüsse auf den Orientierungsgrad werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

2.3.2 Aufbau des elektrostatischen Hexapols

Es soll nun der experimentelle Aufbau des Hexapols beschrieben werden. Mit den oben vorgestellten Methoden wurden zunächst die optimalen Parameter für den Hexapol ermittelt und diese dann in technisch machbare umgesetzt. Es wurde ein Hexapol mit einer Semi-Apertur von $r_0=6\text{mm}$ und einer Länge von insgesamt $l_h=1.71\text{m}$ konstruiert. Die Stangen sind aus hartverchromtem Messing (Fa.Sferax, Schweiz) mit hoher Genauigkeit (Toleranz: $h6$) des Radius gefertigt. Der Radius der polierten Pole beträgt $R_0=3\text{mm}$, die Enden sind mit dem gleichen Radius abgerundet. Der Hexapol ist in zwei Teil-Hexapole mit den Längen $l_1=1\text{m}$ und $l_2=0.7\text{m}$ geteilt. Zwischen den beiden Teilen befindet sich eine Lücke von $l_{ii}=1\text{cm}$, in die der Beam-Stop eingebracht werden kann. Dieser sitzt dann fast an der Stelle der parallelen Molekül-Trajektorien (siehe Tabelle: 2.3.1). Da ein Beam-Stop mit $r=2\text{mm}$ Radius zuviel Intensität wegnahm, wurde die endgültige Version mit einem Radius von $r_{BS}=1\text{mm}$ ausgeführt.

Abb.2.3.10: Hexapolhalterung mit Ausschnitt des gemeinsamen Rahmens.

Die Pole sind gegenüber dem experimentellen Aufbau verdreht eingezeichnet (siehe Abbildung: 2.3.11).

Die jeweils auf gleichem Potential liegenden Pole sind in einem gemeinsamen Pol-Halter zusammengefasst (siehe Abbildung: 2.3.10), über den sie auch mit der notwendigen Hochspannung kontaktiert werden. Die beiden Halter für die unterschiedlichen Polaritäten sind um 30° verdreht über Isolatoren auf ein geerdetes Mittelstück gesteckt und durch Kunststoffstifte gegen ein Verdrehen gesichert, so, daß keine Nachjustierung erforderlich ist. Die Isolatoren sind aus Makrolon (Durchschlagfestigkeit: 200kV/cm) angefertigt. Mit Hilfe der Mittelstücke und Aluminium-Stangen werden beide Teil-Hexapole zu einem Rahmen zusammengesetzt. An beiden Enden sind fest auf die Hexapolachse justierte Blenden angebracht. Die Radien betragen für die Eintrittsblende $r_e=2.5\text{mm}$ und für die Austrittsblende $r_a=5\text{mm}$, ihr Abstand zu den Enden der Hexapol-Stangen ist $z_{e,a}=20\text{mm}$. Der gesamte Hexapol kann an beiden Enden über x-z-Manipulatoren ^{**1} auf die Mittelachse des Rezipienten justiert werden (siehe Abbildung: 2.3.11 links). Der Beam-Stop ist auf einen x-y-z-Manipulator (Abbildung: 2.3.11 rechts) montiert, mit dem er sowohl auf die Mitte der Lücke zwischen den Teil-Hexapolen als auch auf die Hexapolachse justiert und aus dem Hexapol entfernt werden kann.

In Abbildung 2.3.12 sind gemessene Fokussierungskurven bei zwei verschiedenen Teilchen-Energien dargestellt. Die Kurven wurden bei eingesetztem Beam-Stop, einer Fokussierungslänge von $l_f=1.22\text{m}$ und einer Blendengröße von $r_f=1.5\text{mm}$ aufgenommen. Das linke Bild zeigt die Intensität des direkten Strahls ohne Untergrundabzug. Die Zunahme der Intensität durch die Fokussierung des Strahles bewirkt auch einen Anstieg des Untergrunddruckes der UHV-Kammer, in der sich das Massenspektrometer zur Meßwertaufnahme befindet. Dieser Untergrund kann zunächst nicht direkt bestimmt werden, da er nichtlinear zunimmt. Er kann eventuell eine Verschiebung des Maximums der Verteilung bewirken. Die Kurve im rechten Bild wurde daher bei einem modulierten Strahl in Lock-In-Technik, zur Unterdrückung des Untergrunds, aufgenommen. Der "Untergrund" dieser Kurve beruht auf einer willkürlichen Phasenverschiebung des Signals gegen die Referenzspannung des Choppers. Für eine Energie von $E_{\text{trans}}=125\text{meV}$ liegt das Maximum der Verteilung bei $U_0=9.7\pm 0.2\text{kV}$, das entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit der berechneten Fokussierungsspannung für den $\text{NO } ^2\Pi_{1/2}$ -Grundzustand.

^{**1} Bei den Manipulatoren für Hexapol und Beam-Stop handelt es sich um Eigenentwicklungen.

Abb.2.3.11: Manipulator für Beam-Stop (links) und Hexapol (rechts)

Da bei der Bestimmung der Haftwahrscheinlichkeit die am Rand der Fokusblende gestreuten Teilchen einen unerwünschten Untergrund ergeben, der die Messungen empfindlich stört, mußte eine größeren Fokusblende mit Radius $r_f=5\text{mm}$ eingesetzt werden. Da dann der Fokus nicht mehr durch diese Blende, sondern zusätzlich durch die Eintrittsöffnung des Massenspektrometers definiert wird, konnten Fokussierungskurven nur schlecht aufgenommen werden. Auch bei ausgeschaltetem Beam-Stop war ein nur schwach ausgeprägtes Maximum registrierbar, welches möglicherweise zeigt, daß weiterhin hauptsächlich der Rotationsgrundzustand fokussiert wird.

Abb.2.3.12: gemessene Fokussierungskurve für NO.

In Abbildung: 2.3.13 wird die in Lock-In-Technik gemessene Fokussierungskurve mit einer berechneten Kurve verglichen. Dazu wurden die in Tabelle: 2.2.1 (Abschnitt: 2.2) angegebenen Parameter für den Molekularstrahl und die in Tabelle: 2.3.1 angegebenen Hexapol-Daten zur Berechnung der Kurve benutzt. Bis auf die ungenaue Normierung, da bei den berechneten Kurven ein allgemeiner Untergrund des Vakuum-Systems nicht berücksichtigt wird, stimmen die Kurven gut überein. Die gemessene Fokussierungskurve hat ein etwas schärferes Maximum und eine flacher auslaufende Flanke als die simulierte Kurve. Dies deutet darauf hin, daß ein geringfügig größeres Speed-Ratio, bei einer etwas zu hohen Rotationstemperatur für die Simulation verwendet wurde. Bei der Berechnung des Orientierungsgrades kompensieren sich diese beiden Fehler teilweise. Eine andere Erklärung wäre mit einer Fehljustierung des Hexapols zu begründen, da dies zu einer Verkleinerung der effektiven Blendenradien führt.

Abb.2.3.13: Vergleich von berechneter und gemessener Fokussierungskurve; Radius der Fokusblende $r_f=1.5\text{mm}$; der mittlere Orientierungsgrad im Maximum der simulierten Kurve (durchgezogene Linie) beträgt 0.27.

Berechnet man mit den für die berechnete Kurve benutzten Strahlparametern und Hexapoldaten den zu erwartenden mittleren Orientierungsgrad am Ort des Targets bei einer großen Fokusblende, so erhält man einen Wert von: $\overline{\langle \cos(\Phi) \rangle} = 0.2 \pm 0.01$. Der angegebene Fehler bezieht sich auf die möglichen Abweichungen im Speed-Ratio $S=10(\pm 10\%)$ und in der nicht genau bekannten Rotationstemperatur $T_{\text{rot}}=35\text{K}(\pm 15\%)$, die in der Simulation verwendet wurden.

2.4 Die Orientierung von NO Molekülen

Im Anhang: 6.1 wurde gezeigt, daß bei einer Orientierung von Molekülen mit Hilfe von elektrischen Feldern die Rotation bzw. die Rotationszustände des Moleküls eine wesentliche Rolle spielen. In diesem Kapitel wird zunächst die Rotation des NO-Moleküls beschrieben und dann die Rolle des Stark-Effekts für die Orientierung aufgezeigt. Die Darstellung der Rotation des NO-Moleküls erfolgt dabei so, wie sie weitgehend für allgemeine Fälle bei Herzberg/32/ sowie Townes und Schawlow/33/ beschrieben ist.

2.4.1 Die Rotation des NO Moleküls

NO besitzt ein ungepaartes Elektron in einem $^2\Pi_r$ -Zustand. Die verschiedenen Drehimpulse koppeln dabei nach Hund's Fall a)/33/.

Abb.2.4.1: Kopplungsschema nach Hund's Fall a) für NO /33/

Hier besteht die stärkste Wechselwirkung zwischen der Molekülachse \vec{A} und dem Bahndrehimpuls \vec{L} sowie zwischen Achse und Spin \vec{S} des Elektrons, das heißt:

$$\vec{L} \cdot \vec{A} \gg \vec{L} \cdot \vec{S}, \vec{L} \cdot \vec{O} \quad ; \quad \vec{S} \cdot \vec{A} \gg \vec{S} \cdot (\vec{O} + \vec{L})$$

Der Bahndrehimpuls \vec{L} wechselwirkt stark mit dem axialen Feld des Moleküls und präzediert daher mit konstanter Projektion $\vec{\Lambda}$ um die Molekülachse. Entsprechend präzediert der Spin \vec{S} mit konstanter Projektion $\vec{\Sigma}$ um die Molekülachse: $|\vec{\Omega}| = |\vec{\Lambda} + \vec{\Sigma}|$. Die Summe aus den Projektionen des Bahndrehimpulses und des Spins addiert sich vektoriell mit dem Drehimpuls \vec{O} des Molekülgerüsts zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} . Dabei wird zunächst der Kernspin des N-Atoms vernachlässigt.

Es gilt speziell für NO: $|\Lambda| = 1; |\Sigma| = 1/2 \rightarrow \Omega = 1/2, 3/2$.

Es gilt, da der Gesamtdrehimpuls nicht kleiner als seine Projektion sein kann:

$$J_{\Omega} = \Omega + n \quad ; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad ; \quad J_{1/2} = 1/2, 3/2, \dots \quad ; \quad J_{3/2} = 3/2, 5/2, \dots$$

Man erhält also in Abhängigkeit von den beiden elektronischen Grundzuständen zwei Rotationsgrundzustände. Der Rotationsgrundzustand für $J = \Omega = 1/2$ liegt dabei energetisch am tiefsten^{**1} und wird in dieser Arbeit als Grundzustand bezeichnet.

Das NO-Molekül verhält sich wegen des elektronischen Drehimpulses parallel zur Achse wie ein symmetrisches Kreiselmolekül, allerdings mit dem sehr wichtigen Unterschied, daß die Quantenzahlen halbzahlig sind. Die Rolle der Projektionsquantenzahl K des Gesamtdrehimpulses der Kreiselmoleküle übernimmt dabei die Projektionsquantenzahl Ω des elektronischen Drehimpulses.

Die Rotationsenergie des NO-Moleküls setzt sich aus einem kinetischen und einem elektronischen Anteil zusammen.

$$E_{rot} = E_{kin} + E_{elek} = B(J^2 + J - \Omega^2) + A\Omega^2$$

Die thermische Besetzung der Rotationszustände ist in Anhang: 6.2 berechnet.

Auf Grund der Halbzahligkeit der Quantenzahlen ist leicht zu sehen, daß für NO im Grundzustand die Rotationsenergie nicht verschwindet; das heißt, für verschwindende Rotationstemperatur befinden sich die Moleküle im Zustand $|J = 1/2, \Omega = 1/2\rangle$ mit dem kinetischen Anteil der Rotationsenergie: $E_{rot0} = B/2$, also rotiert das Kerngerüst des Moleküls mit der Nullpunkt-Energie E_{rot0} ^{**2}. Dies wird auch aus Abbildung: 2.4.2 ersichtlich.

^{**1} Dieser Fall wird als regulär bezeichnet.

^{**2} Symmetrische Kreiselmoleküle befinden sich im Gegensatz hierzu bei $T_{rot} \rightarrow 0$ im Zustand: $|J = 0, K = 0\rangle$ mit $E_{rot0} = 0$.

Abb.2.4.2: Vektorschema der Rotation:

NO $^2\Pi_{1/2}$ -Grundzustand: $|1/2, 1/2, 1/2\rangle$;

links ist eine vollständige Ausrichtung der Achse im Feld für einen positiven Stark-Effekt eingezeichnet.

In einem äußeren elektrischen Feld präzediert der Gesamtdrehimpuls \vec{J} mit konstanter Projektion \vec{m}_J um die Richtung des elektrischen Feldes \vec{E} . Die Achse des Moleküls wird sowohl durch den elektronischen Drehimpuls $\vec{\Omega}$ als auch durch das elektrische Dipolmoment \vec{p} (siehe auch Anhang: 6.1) festgelegt.

Die Rotation des Moleküls setzt sich aus einer Präzession der Achse um den Gesamtdrehimpuls und einer Präzession des Gesamtdrehimpulses um das äußere elektrische Feld zusammen (siehe Abbildung: 2.4.2). Der Rotationszustand wird mit Hilfe von drei Quantenzahlen durch $|J, \Omega, M_J\rangle$ beschrieben.

Die Orientierung solcher Zustände ist in Anhang: 6.1 für allgemeine Fälle ausführlich diskutiert und ist dort für verschiedene Rotationszustände tabelliert. In dieser Arbeit ist insbesondere der Rotationsgrundzustand $|J, \Omega, M_J\rangle = |1/2, 1/2, \pm 1/2\rangle$ von Interesse, da dieser die höchste Besetzungswahrscheinlichkeit besitzt (siehe Anhang: 6.2), und es sich

um einen bestmöglich orientierten Zustand handelt. Die Orientierung dieses Zustandes wird beschrieben durch:

$$P(\cos(\Phi)) = \frac{1}{2}(1 \pm \cos(\Phi)) \quad ; \quad \langle \cos(\Phi) \rangle = \pm \frac{1}{3}$$

Da sich in einem nicht zustandsselektierten Molekularstrahl ebensoviel Moleküle im Zustand mit $M_J=+1/2$ wie auch mit $M_J=-1/2$ befinden, ist der mittlere Orientierungsgrad: $\overline{\langle \cos(\Phi) \rangle} = 0$; $\overline{P(\cos(\Phi))} = 1/2$. Ein Ungleichgewicht in der Besetzung der beiden möglichen M_J -Zustände erreicht man mit Hilfe des im nächsten Abschnitt beschriebenen Stark-Effektes. Der in Abschnitt: 2.3 beschriebene Hexapol dient dabei dazu, aus dem Molekularstrahl die Moleküle mit dem gewünschten Rotationszustand, die gleichzeitig einen positiven Stark-Effekt zeigen, zu selektieren.

2.4.2 Der Stark-Effekt bei NO Molekülen

In diesem Abschnitt soll der Stark-Effekt, wie er allgemein bei Wollrabe/**34**/ oder Ryde/**35**/ und speziell für NO von Mizushima/**36**/ theoretisch behandelt wird, dargestellt und die Auswirkungen auf die Orientierung von Molekülen diskutiert werden. Die hier gemachten Aussagen beziehen sich auf die Grundlagen in den angegebenen Arbeiten.

Ein äußeres elektrisches Feld stört die Rotationsniveaus eines Moleküls durch die Wechselwirkung des Feldes mit dem Dipolmoment des rotierenden Moleküls. Diese Wechselwirkung wird Stark-Effekt genannt /**34**/.

Wie gezeigt wurde, definiert ein statisches elektrisches Feld eine bevorzugte Richtung im Raum. Der Gesamtdrehimpuls spaltet in $2J+1$ mögliche Orientierungen^{**1} bezüglich M_J auf. Ohne äußeres Feld sind diese Zustände energetisch äquivalent, während ein Feld diese Entartung ganz oder teilweise aufheben kann.

Vernachlässigt man Polarisierbarkeitseffekte und nimmt an, daß die Störung durch das Stark-Feld kleiner als die Aufspaltung der Rotationsniveaus ist, so läßt sich die Stark-Aufspaltung mit Hilfe der Störungsrechnung bestimmen.

^{**1} Hier ist die Ausrichtung des Drehimpulses nicht als Orientierung der Achse zu verstehen: siehe auch Abbildung: 1.1.1 !

Der Hamilton-Operator für die Wechselwirkung im äußeren elektrischen Feld ist gegeben durch:

$$\hat{H}_S = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -|\vec{p}| |\vec{E}| \cos(\Phi)$$

Für die Matrixelemente in der J,K,M_J-Notation für symmetrische Kreiselmoleküle erhält man dann:

$$\langle J, K, M_J | \hat{H}_S | J, K, M_J \rangle = -pE \cdot \langle \cos(\Phi) \rangle$$

und daraus erhält man für die Stark-Energie in erster Ordnung:

$$W_S^{(1)} = -pE \frac{KM_J}{J(J+1)}$$

Allgemein verschwindet dieser Term für K=0 bei symmetrischen Kreiselmolekülen sowie bei linearen Molekülen. Im Fall von NO ist K durch $\Omega=1/2, 3/2$ zu ersetzen. Wegen der Halbzahligkeit der Quantenzahlen erwartet man zunächst, daß der Stark-Effekt immer einen linearen Anteil hat.

In zweiter Ordnung ist die Stark-Energie:

$$W_{S,i}^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}_S | \Psi_j^{(0)} \rangle \langle \Psi_j^{(0)} | \hat{H}_S | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} = (pE)^2 F(J, K, M_J)$$

Dabei bezeichnet der obere Index (0) die ungestörten Niveaus und die Funktionen $F(J, K, M_J)^{**1}$ sind für symmetrische Kreiselmoleküle in einer Fußnote^(a) am Ende dieses Abschnitts angegeben.

Bisher wurden Aufspaltungen der Rotationsniveaus ohne äußeres Feld auf Grund anderer Effekte nicht berücksichtigt. Im Fall von N¹⁴O¹⁶ sind dies die Kopplung des Kernspins I des N¹⁴-Atoms an die Rotation des NO-Moleküls sowie die Aufspaltung der Rotationsniveaus auf Grund des Bahndrehimpulses des ungepaarten Elektrons (siehe oben). Diese beiden Effekte führen dazu, daß der Stark-Effekt für NO getrennt in "hohen" und "niedrigen" Feldern betrachtet werden muß.

Im NO-Molekül existieren für einen gegebenen Gesamtdrehimpuls zwei mögliche Einstellungen für den elektronischen Drehimpuls, nämlich parallel und antiparallel zur Molekülachse. Diese beiden unabhängigen Zustände für jede Quantenzahl J bewirken die

^{**1} Da die $F(J, K, M_J)$ sowohl positive als auch negative Werte annehmen können, werden im Hexapol (Abschnitt: 2.3) auch Zustände mit $K=0$ und lineare Moleküle (Beispiel: CO) in den Fokus abgelenkt, die Bewegungsgleichung in einem elektrostatischen Hexapol ist nicht linear und muß allgemein numerisch gelöst werden.

sogenannte λ -Verdoppelung. Im Zustand $\Omega=1/2$ beträgt diese Aufspaltung $1.468\mu\text{eV}(J+1/2)$, für $\Omega=3/2$ beträgt sie $0.00116\mu\text{eV}(J^2-1/4)(J+3/2)/33$. Der energetisch tiefer liegende Zustand wird mit e, der höher liegende mit f gekennzeichnet/37/.

Zur Bestimmung des Stark-Effektes muß nun**1 eine Säkular-Determinante mit den entsprechenden Matrixelementen gelöst werden. Speziell erhält man für NO die Matrixelemente der Zustände $\alpha=e,f$:

$$\langle \alpha, J, M_J | \hat{H}_S | \alpha, J, M_J \rangle = W_{\alpha J}^{(0)} \quad ;$$

$$\langle e, J, \Omega, M_J | \hat{H}_S | f, J, \Omega, M_J \rangle = W_J^{(1)} = - \langle \vec{p} \cdot \vec{E} \rangle = -pE \frac{M_J \Omega}{J(J+1)}$$

Mit den angegebenen Matrixelementen erhält man aus der Säkular-Determinante die Stark-Aufspaltung:

$$W_{S,\alpha}(E) = \frac{W_{eJ}^{(0)} + W_{fJ}^{(0)}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{W_{eJ}^{(0)} - W_{fJ}^{(0)}}{2}\right)^2 + (W_J^{(1)}(E))^2}$$

Dabei kennzeichnet der obere Index ⁽⁰⁾ wieder die ungestörten Niveaus.

Die Wurzel läßt für den Stark-Effekt beide Vorzeichen zu. Durch eine Auswertung der Gleichung soll eine Aussage über das Vorzeichen des Stark-Effekts gewonnen werden, die in der Literatur allgemein nicht angegeben wird.

Durch Reihenentwicklung läßt sich diese Beziehung weiter auswerten**2, und man erhält:

a) Im niedrigen Feld $\Delta W > 2 \cdot \langle \vec{p} \cdot \vec{E} \rangle$ gilt:

$$W_S = W_0 \pm \left\{ \frac{\Delta W}{2} + \frac{\langle \vec{p} \cdot \vec{E} \rangle^2}{\Delta W} - \frac{\langle \vec{p} \cdot \vec{E} \rangle^4}{(\Delta W)^3} + \frac{\langle \vec{p} \cdot \vec{E} \rangle^6}{(\Delta W)^5} - + \dots \right\}$$

Es ist ersichtlich, daß für niedrige Felder die Stark-Aufspaltung quadratisch von der Feldstärke abhängt.

b) Im hohen Feld $\Delta W \leq 2 \cdot \langle \vec{p} \cdot \vec{E} \rangle$ gilt:

$$W_S = W_0 \pm \left\{ \langle \vec{p} \cdot \vec{E} \rangle + \frac{1}{8} \frac{(\Delta W)^2}{\langle \vec{p} \cdot \vec{E} \rangle} - \frac{1}{128} \frac{(\Delta W)^4}{\langle \vec{p} \cdot \vec{E} \rangle^3} + \dots \right\}$$

**1 Dies gilt auch für leicht asymmetrische Moleküle oder allgemein im Falle dicht beieinander liegender (fast entarteter) Niveaus.

**2 Der Einfachheit halber wird:

$$W_0 = \frac{W_{eJ}^{(0)} + W_{fJ}^{(0)}}{2} \quad ; \quad \Delta W = W_{eJ}^{(0)} - W_{fJ}^{(0)}$$

gesetzt.

c) Für sehr hohe Felder geht der Stark-Effekt des NO-Moleküls also in einen linearen Stark-Effekt über ($2 \langle \vec{p} \cdot \vec{E} \rangle \gg \Delta W$):

$$W_s = W_0 - \frac{M_J \Omega}{J(J+1)} \cdot pE$$

Das Vorzeichen der Stark-Aufspaltung wird in hohen Feldern durch das Vorzeichen des Orientierungsgrades bestimmt, das heißt aber, daß auf Grund der Eindeutigkeit auch in niedrigen Feldern das Vorzeichen der Wurzel durch das Vorzeichen des Orientierungsgrades bestimmt wird:

$$W_{s,\alpha} = \frac{W_{eJ}^{(0)} + W_{fJ}^{(0)}}{2} - \text{sign}(\langle \vec{p} \cdot \vec{E} \rangle) \sqrt{\left(\frac{W_{eJ}^{(0)} - W_{fJ}^{(0)}}{2}\right)^2 + \langle \vec{p} \cdot \vec{E} \rangle^2}$$

$\alpha=f$ gibt den oberen Zweig (positiver Stark-Effekt) in den Abbildungen: 2.4.4 und 2.4.5 wieder, $\alpha=e$ den unteren.

Die Auswirkung des quadratischen Stark-Effekts in niedrigen Feldern auf den mittleren Orientierungsgrad wird im Anschluß an die Behandlung der Hyperfine-Aufspaltung diskutiert.

Die Quantenzahl des Kernspin (Drehimpuls \vec{I}) des Stickstoff-Kerns des $N^{14}O^{16}$ -Moleküls hat den Wert $I=1$, daher erhält man ein Kern-Quadrupolmoment, das zu einer Hyperfine-Aufspaltung der Rotationsniveaus führt.

Ist das äußere elektrische Feld genügend klein, dann beschreibt der gekoppelten Gesamtdrehimpuls $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$ die Rotation des Moleküls. Dieser wird durch die Quantenzahl F beschrieben; die Quantenzahl M_F seiner Projektion auf die raumfeste Achse ist dann eine "gute" Quantenzahl. Die Projektionsquantenzahl m_J^{**1} ist nun nicht mehr fest definiert (M_J ist keine "gute" Quantenzahl, das heißt, kein Eigenwert der Projektion des Drehimpulses), sondern umfaßt die Werte von $-M_J$ bis $+M_J$ des entkoppelten Falls. Ist M_J die Quantenzahl des ungekoppelten Falls, dann geben die Glebsch-Gordan Koeffizienten an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein m_J des gekoppelten Falls zur Beschreibung des Zustandes mit den Quantenzahlen F und M_F beiträgt/38/. Die Vektorschemata für verschiedene Fälle möglicher Kopplungen sind in Abbildung: 2.4.3 dargestellt.

^{**1}Zur Kennzeichnung, daß M nun nicht eigentlich definiert ist, wird der Kleinbuchstabe m verwendet.

Abb.2.4.3: Vektorschema der Kopplung mit Kernspin
 links: keine Kopplung; Mitte: Kopplung im niedrigen Stark-Feld;
 rechts: Entkopplung im hohen Stark-Feld.

In erster Ordnung ist die Stark-Energie in der J,K-Darstellung für symmetrische Kreiselmoleküle nun durch/34/:

$$W_S^{(1)} = \langle I, J, F, M_F | \hat{H}_S | I, J, F, M_F \rangle = -pE \frac{K}{J(J+1)} \sum_{m_J} |C(I, J, F, M_F, m_J)|^2 m_J^2$$

gegeben, dabei bildet die Summation eine mit den Koeffizienten C gewichtete Mittelung über die m_J Werte:

$$W_S^{(1)} = pE \frac{K}{J+1} \left\{ \begin{array}{l} 1 \quad ; \quad F = I + J = M_F \\ M_F \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2JF(F+1)} \quad ; \quad M_F \neq F \end{array} \right\}$$

Das heißt, für $K \neq 0$ ist der Stark-Effekt linear**1.

Im Fall des NO-Moleküls muß nun wieder die λ -Verdoppelung berücksichtigt werden, und die Stark-Aufspaltung wird durch die Matrixelemente:

$$\langle e, J, \Omega, I, F, M_F | \hat{H}_S | f, J, \Omega, I, F', M_F \rangle$$

**1 Dies ist insofern interessant, da z.B. bei Methylhaliden in "kleinen" Feldern trotz des Kernspins der Halogen-Atome eine Orientierung "erzeugt" wird, die allerdings nicht mit dem in Abschnitt: 1.1 definierten Orientierungsgrad beschrieben werden kann, sondern aus der Kopplung aller Drehimpulsvektoren berechnet werden muß.

mit $F' = F+1, F, F-1$, beschrieben. Man erhält dann in zweiter Ordnung Störungsrechnung, wenn die Stark-Aufspaltung klein gegen die Hyperfine-Aufspaltung ist, einen quadratischen Stark-Effekt/36/:

$$W_S(J, F, M_F) = - \left(\frac{pE\Omega}{2J(J+1)} \right)^2 \{ M_F^2 \cdot A + (F^2 - M_F^2) \cdot B + ((F+1)^2 - M_F^2) \cdot C$$

Die Koeffizienten A,B,C sind in einer Fußnote^(b) am Ende des Abschnitts angegeben.

In der Abbildung: 2.4.4 sind die Aufspaltung der Niveaus des Grundzustandes für die verschiedenen Wechselwirkungen gegenübergestellt.

Mit Hilfe der angegebenen Gleichung und Koeffizienten läßt sich der quadratische Stark-Effekt des NO-Moleküls einfacher durch:

$$W_S(\alpha, J, F, M_F) = -k_\alpha(J, F, M_F)(p \cdot E)^2$$

beschreiben. Für den Grundzustand sind die Koeffizienten gegeben durch:

J	F	M_F	$k_e [10^{-3} \mu\text{eV}/(\text{kV}/\text{cm})^2]$	$k_f [10^{-3} \mu\text{eV}/(\text{kV}/\text{cm})^2]$
1/2	3/2	3/2	6.278	-6.278
		1/2	6.566	-11.387
	1/2	1/2	12.154	-7.331

Diese Werte konnten von Burrus und Graybeal/39/ experimentell bestätigt werden. Insbesondere zeigte sich, daß der Stark-Effekt bei folgenden Übergängen und Feldstärken rein quadratisch ist:

$J=1/2 \rightarrow 3/2$: $E=1.5 \text{ kV}/\text{cm}$; $J=3/2 \rightarrow 5/2$: $E=4.8 \text{ kV}/\text{cm}$.

Stärkere Abweichungen vom quadratischen Verhalten wurden für Feldstärken oberhalb $E=7.5 \text{ kV}/\text{cm}$ festgestellt.

Es soll nun die Auswirkung eines "schwachen" elektrostatischen Feldes betrachtet werden. Die Moleküle sollen sich dazu, nach der Fokussierung und Zustandsselektion durch den Hexapol, im Zustand $|J, \Omega, M_J, \alpha \rangle = |1/2, 1/2, -1/2, f \rangle$ befinden, daß heißt einen positiven Stark-Effekt zeigen (oberer Zweig in den Abbildungen: 2.4.4 und 2.4.5). Ist das äußere elektrische Feld ausgeschaltet, so können die Moleküle nicht orientiert sein^{**1}, das heißt

^{**1} Allerdings ist es möglich, daß die Moleküle eine "Erinnerung" an ein einmal durchflogenes elektrisches Feld innerhalb eines bestimmten Zeitraums beibehalten, das heißt eine einmal erzeugte "Orientierung" muß nicht einfach durch Ausschalten eines Feldes zerstört werden/12/.

Abb.2.4.4: NO Stark-Energieschema für verschiedene Kopplungstypen, im Grundzustand $J=Q=1/2$, m_j bezeichnet die Grenzfälle im "hohen" Feld.
 von links zur Mitte, reine λ -Verdopplung -> Stark-Effekt;
 von rechts zur Mitte, Hyperfine-Aufspaltung und λ -Verdopplung -> Stark-Effekt

ihr Orientierungsgrad verschwindet: $\langle \cos(\Phi) \rangle = \langle \rho \rangle = 0$. Dies kann dadurch beschrieben werden, daß sich gleich viele Moleküle im Zustand mit $m_j = -1/2$ wie im Zustand mit $m_j = +1/2$ befinden, da für die Orientierungswahrscheinlichkeit gilt:

$$P(-1/2, \rho) + P(+1/2, \rho) = 1/2(1 + \rho) + 1/2(1 - \rho) = 1/2.$$

Im hohen elektrischen Feld des Hexapols ist die Orientierung der Moleküle für einen gegebenen Rotationszustand wohl definiert, da der Stark-Effekt wie oben gezeigt, linear ist, das heißt die fokussierten^{**1} Moleküle befinden sich in einem der oberen Zweige der Energie Diagramme in Abbildung: 2.4.4 und 2.4.5. Wie bei van den Ende und Stolte/40/

^{**1} Man beachte, daß Moleküle, die im Hexapol eine entgegengesetzte Orientierung haben und einen negativen Stark-Effekt zeigen, defokussiert werden.

beschrieben, macht dieses Verhalten der NO-Moleküle Führungsfelder überflüssig, da bei Abschalten des Feldes zwar die M_F Zustände durchmischen, aber, da sich keine Niveaus kreuzen, der Zustand (positiver Stark-Effekt) im oberen Niveau beibehalten wird. In niedrigen Feldern ist M_J nicht definiert und man erhält die Orientierungswahrscheinlichkeit $P_E(\rho)$ der Moleküle in Abhängigkeit von der Feldstärke E aus:

$$P_E(\rho) = \sum_m n_m(E) P_m(\rho) \quad ; \quad \rho = \cos(\Phi) \quad ; \quad m = \pm |M_J| = \pm 1/2$$

dabei^{**1} sind m die möglichen Einstellungen m_J des betrachteten Rotationszustandes und $n_m(E)$ deren Besetzungswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Feldstärke. Der mittlere Orientierungsgrad der Moleküle ist dann:

$$\overline{\langle \cos(\Phi) \rangle} = \sum_m n_m(E) \langle \cos(\Phi) \rangle_m$$

Speziell erhält man für $J=\Omega=m_J=1/2$, da nur zwei m Einstellungen vorkommen:

$$P_{E,+}(\rho) = (1 + (2n_+(E) - 1)\rho)/2;$$

$$\overline{\langle \cos(\Phi) \rangle} = \overline{\langle \rho \rangle} = (2n_+(E) - 1)/3$$

(Der zusätzliche untere Index + soll einen positiven Stark-Effekt kennzeichnen.)

Im Fall des $J=\Omega=m_J=3/2$ Grundzustands wurden die Besetzungswahrscheinlichkeiten von van den Ende und Stolte/40/ berechnet. Die Besetzungswahrscheinlichkeit $n_m(E)$ des $J=\Omega=m_J=1/2$ Grundzustands wird von Kuipers et al./41/ in der Näherung des Stark-Effekts für "hohe" Felder (nur λ -Verdopplung) aus einem Vergleich mit der Stark-Energie, $W_S(E) = W_0 - \langle \vec{p} \cdot \vec{E} \rangle = \sqrt{1 + (E_\lambda/E)^2}$ mit:

$$n_+(E) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{1 + (E_\lambda/E)^2}} + 1 \right)$$

$$E_\lambda = \frac{W_{eJ}^{(0)} - W_{fJ}^{(0)}}{2 \langle \cos(\Phi) \rangle_p} = \frac{3 \Delta W}{2 p} \approx 6.64 \text{ kV/cm}$$

angegeben. Dies entspricht dem analogen Fall der l-Verdopplung des N_2O Moleküls, wie bei Parker et al./42/ beschrieben. Die Energieniveaus und die Besetzungswahrscheinlichkeit für diesen Fall sind in Abbildung: 2.4.5.(rechts) in Abhängigkeit von der Feldstärke dargestellt.

^{**1} Die Kleinbuchstaben m bedeuten hier wieder, daß nicht die Quantenzahl M , sondern ihr Auftreten mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit den Rotationszustand bestimmt.

Abb.2.4.5: Energieschema der Stark Aufspaltung und die Besetzung der m_j .
rechts: Stark-Effekt bei λ -Verdopplung;
links: Stark-Effekt bei Hyperfine-Aufspaltung mit λ -Verdopplung.

In "niedrigen" Feldern wird die Stark-Aufspaltung hauptsächlich durch die Hyperfine-Struktur beeinflusst. Die Besetzung der m -Zustände hängt dann davon ab, ob M_F oder M_J eine gute Quantenzahl ist. In dieser Arbeit wird daher davon ausgegangen, daß die Besetzung der m -Zustände durch eine modifizierte ("Boltzmann-ähnliche") Exponential-Verteilung bezüglich der Feldstärke beschrieben werden kann und von dem Verhältnis der Hyperfine-Aufspaltung der Niveaus mit positivem Stark-Effekt zur

gesamten Stark-Aufspaltung bezüglich der Linienschwerpunkte abhängt. Unter Beachtung von $n(E=0)=1/2$ und $n(E \gg 0)=1$ erhält man dann:

$$n_+(E) = 1 - \frac{1 - \exp(-\Delta W_0 / \bar{W}(E))}{a}$$

$$a = \frac{2}{3} \{1 + \exp(-\Delta W_0 / \bar{W}(0))\}$$

$$\Delta W_0 = 0.85 \mu eV; \quad \bar{W}(0) = 1.4 \mu eV$$

Dies ist in Abbildung: 2.4.5(links) dargestellt. Der Wert für m_J in Abbildung: 2.4.4 entspricht dabei dem Wert für M_J bei vollständiger Entkopplung des Kernspins I des N-Atoms von der Rotation des NO-Moleküls.

Eine Schwierigkeit bei der Berechnung der Stark-Aufspaltung bei "mittleren" Feldstärken ergibt sich allerdings daraus, daß bei $E > 10 \text{ kV/cm}$ im oberen Zweig eine verbotene Kreuzung von Niveaus auftritt.

Mit Hilfe der so definierten Besetzungswahrscheinlichkeiten kann der mittlere Orientierungsgrad der Moleküle in Abhängigkeit von der Feldstärke berechnet werden (siehe Abbildung: 2.4.6). Die beiden angegebenen Abhängigkeiten sind als Grenzwerte des mittleren Orientierungsgrades als Funktion der Feldstärke anzusehen. In dieser Arbeit wird daher davon ausgegangen, daß der erreichbare Orientierungsgrad ihrem Mittelwert mit einem entsprechenden Fehler im Bereich zwischen den Kurven entspricht. Eine Verringerung des mittleren Orientierungsgrades aufgrund unvollständiger Fokussierung durch den Hexapol wurde hierbei noch nicht berücksichtigt.

Abb.2.4.6: Theoretischer mittlerer Orientierungsgrad als Funktion der Feldstärke; der tatsächliche Orientierungsgrad sollte im Bereich zwischen den Kurven liegen.

(a) Die Funktionen $F(J,K,M_J)$ zur Bestimmung des quadratischen Stark-Effekts sind für symmetrische Kreiselmoleküle gegeben durch/34/:

$$F(J,K,M_J) = \frac{1}{2B} \left\{ \begin{array}{l} J, K = 0 \quad ; \quad -\frac{1}{3} \\ K = 0 \quad ; \quad \frac{J(J+1) - 3M_J^2}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \\ K \neq 0 \quad ; \quad \left(\frac{(J^2 - K^2)(J^2 - M_J^2)}{J^3(2J-1)(2J+1)} - \frac{((J+1)^2 - K^2)((J+1)^2 - M_J^2)}{(J+1)^3(2J+1)(2J+3)} \right) \end{array} \right\}$$

(b) Die Koeffizienten zur Bestimmung des quadratischen Stark-Effekts im Falle des NO-Moleküls sind gegeben durch:

$$A = \frac{(J(J+1) + F(F+1) - 2)^2}{(W_{f,J,F}^{(0)} - W_{e,J,F}^{(0)})F^2(F+1)^2}$$

$$B = \frac{(F+J+2)(J-F+2)(F-J+1)(J+F-1)}{(W_{f,J,F-1}^{(0)} - W_{e,J,F}^{(0)})F^2(2F+1)(2F-1)}$$

$$C = \frac{(F+J+3)(J-F+1)(F-J+2)(J+F)}{(W_{f,J,F+1}^{(0)} - W_{e,J,F}^{(0)})F^2(F+1)^2(2F+3)(2F+1)}$$

dabei bedeutet der Index (0) die Energie des ungestörten Zustandes, und die Quantenzahl des Kernspins $I=1$ wurde bereits eingesetzt.

Anmerkung: In der Formel (6), die von Mizushima in Phys.Rev.:(1958) angegeben ist, wurde $\Omega=1/2$ bereits eingesetzt; außerdem findet sich dort ein Druckfehler. Die in dieser Arbeit angegebenen numerischen Werte sind falsch, die richtigen Werte sind bei Burrus und Graybeal in Phys.Rev.:(1958) angegeben, in der dort angegebenen Gleichung (1), befindet sich allerdings eine Vorzeichenverwechslung.

2.4.3 Orientierung von NO im Laborsystem

Prinzipiell sollte eine Orientierung von polaren Molekülen mit Hilfe der sogenannten "brute Force" Methode/43//44/, das heißt durch Anwendung extrem hoher elektrischer Felder zur Ausrichtung des Dipolmomentes der Moleküle, möglich sein. Praktisch ist dies wegen der dazu benötigten (extrem hohen) Feldstärken $E \geq \Delta W_{\text{rot}}/p \approx 2000 \dots 5000 \text{ kV/cm}$ nicht durchführbar. Selbst im Hexapol werden nur Feldstärken bis maximal $E = 100 \text{ kV/cm}$ erreicht.

Die Orientierung wird daher durch eine Kombination aus elektrostatischen Feldern "produziert" (siehe Abbildung: 2.4.8). Zunächst werden die Moleküle mit Hilfe des elektrostatischen Hexapolfeldes (Abschnitt: 2.3) nach Rotationszuständen und einem positiven Stark-Effekt selektiert und anschließend in einem homogenen Zweipol-Feld räumlich orientiert. Die Orientierung der Moleküle wird dann für einen gegebenen Rotationszustand durch die in Anhang: 6.1 beschriebene Wahrscheinlichkeitsverteilung beschrieben. Dabei wird der tatsächliche Orientierungsgrad der Moleküle in Abhängigkeit von der Feldstärke, wie oben beschrieben, durch die λ -Verdopplung und die Hyperfine-Aufspaltung reduziert. Dies führt durch Überlagerung mit einer Gleich-Verteilung zu einer Verzerrung der apfelförmigen Verteilung in Abbildung: 2.4.7 (rechts) zu einer mehr kreisförmigen Verteilung.

Wegen des positiven Stark-Effekts stellen sich die Moleküle mit dem Dipolmoment antiparallel, also mit der Achse parallel, zum äußeren elektrischen Feld. Im Falle von N^+O^- zeigt das Dipolmoment vom Stickstoff zum Sauerstoff/45//46/. Im vorliegenden Experiment bildet der Ni Kristall einen Pol des Orientierungsfeldes. Da auf der leitenden Oberfläche die Feldlinien immer senkrecht stehen, können mit einem zweiten Pol, der gegenüber dem Kristall auf positivem beziehungsweise negativem Potential liegt, zwei bevorzugte Orientierungen der Achse zur Oberflächennormale eingestellt werden. Wie in Abbildung: 2.4.7 für "ausreichend" hohe Felder dargestellt, erhält man für positive Polarität^{**1} bevorzugt Stöße mit dem N-Ende (durchgezogene Linie in Abbildung: 2.4.7 links) und für negative Polarität bevorzugt solche mit dem O-Ende des Moleküls (gestrichelte Linie in Abbildung: 2.4.7 links). Dabei wurde in der vorliegenden Arbeit nur der $J=0, M_J=1/2$ Grundzustand ausgenutzt.

^{**1} Positive Polarität heißt hier, daß der Feldstärkevektor antiparallel zur Oberflächennormalen steht und negativ parallel.

Abb.2.4.7: Orientierung im Laborsystem;
NO $^2\Pi_{1/2}$ -Grundzustand ohne Reduzierung des Orientierungsgrades durch Effekte
höherer Ordnung;
rechts: "N-End" Orientierung im Polar-Diagramm;
links: xy-Diagramm für beide mögliche Orientierungswahrscheinlichkeiten.

Wie in Abschnitt: 2.4.2 gezeigt, werden im Fall von NO keine Führungsfelder benötigt, um den positiven Stark-Effekt zwischen Hexapol und Orientierungsfeld zu konservieren. Allerdings muß auch hier darauf geachtet werden, daß nicht Feldgradienten zu sogenannten "Majorana-Flops" führen/47/. Das Kriterium zum Vermeiden solcher Übergänge ist nach Maltz et al./48/: $hf_R \ll W_{\Delta M}$, dabei ist f_R eine typische Drehfrequenz des inhomogenen elektrischen Feldes und $W_{\Delta M}$ die Energie, die zur Zustandsänderung notwendig ist. Im hier betrachteten Fall (Änderung des Zustandes von f nach e) erhält man bei einer Geschwindigkeit der Moleküle von $v_0=900\text{m/s}$ in z-Richtung ungefähr $\partial\Phi/\partial z \approx 60\pi/\text{mm}$ als zulässige Änderung des Feldstärkevektors. Da das Hexapolfeld "langsam" ausklingt, sind solche Übergänge dort nicht zu erwarten. In Abbildung: 2.4.8 ist der Aufbau der Anordnung zur Orientierung der NO-Moleküle prinzipiell dargestellt.

Aus experimentellen Gründen (insbesondere Probleme der Zuführung und Isolation, die bei anderen Oberflächenuntersuchungen stören) kann der Kristall nicht auf sehr hohe Potentiale, wie sie bei der Orientierung von NO benötigt werden, gelegt werden. Aus

Abb.2.4.8: Experimenteller Aufbau zur Orientierung von NO (Prinzip).

Quelle zur Erzeugung des Molekularstrahles; Hexapol zur Fokussierung und Zustandsselektion; Führungs- und Orientierungsfeld zur räumlichen Orientierung der Molekülachse (nicht maßstäblich).

diesem Grund wird nicht der Kristall, sondern der Gegenpol des Orientierungsfeldes auf hohes Potential gelegt und der Kristall geerdet. Daher durchfliegen die Moleküle ein Feld, dessen Richtung sich auf einer kurzen Strecke um $180^\circ = \pi$ dreht. Um nun das Auftreten unerwünschter Übergänge zu vermeiden, wurde vor dem Orientierungsfeld ein Führungsfeld montiert, in dem die Moleküle auf dem Potential des Gegenpols gehalten werden. Dabei werden die Spannungen am Führungsfeld so gewählt, daß auf der Achse das Potential mit dem des Gegenpols übereinstimmt (siehe Abbildung: 2.4.8). Der Aufbau des Führungs- und Orientierungsfeldes ist in Abbildung: 2.4.9 dargestellt. Die eingezeichnete geteilte Blende wurde während der Messungen der Haftwahrscheinlichkeit nicht benutzt.

In Abschnitt: 2.3.3 wurde gezeigt, daß der mittlere Orientierungsgrad der bei $U_0 = \pm 9.5 \text{ kV}$ und den angegebenen experimentellen Bedingungen fokussierten Moleküle maximal $\overline{\langle \cos(\Phi) \rangle} = 0.20 \pm 0.01$ anstelle von $1/3$ beträgt. In dieser Arbeit wurde mit Orientierungsfeldstärken bis $E_{\text{max}} = \pm 11 \text{ kV/cm}$ gearbeitet. Dies führt sowohl durch die λ -Verdopplung wie auch durch die Hyperfine-Aufspaltung zu einer weiteren Reduktion des mittleren Orientierungsgrades, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben. In

Abb.2.4.9: Experimenteller Aufbau des Führungs- und Orientierungsfeldes.

Abbildung: 2.4.10 ist der für das hier beschriebene Experiment zu erwartende Orientierungsgrad als Funktion der Feldstärke dargestellt. Die in späteren Abschnitten angegebenen Fehler setzen sich dabei zusammen aus der oben beschriebenen Abweichung für

die Entkopplungs-Modelle (vertikaler Fehler), dem Fehler durch nicht exakt genau bekannte Strahlbedingungen (Fehler im maximal möglichen Orientierungsgrad) und dem Fehler bei der Bestimmung der Feldstärke (horizontaler Fehler). Der letzte Fehler rührt hauptsächlich daher, daß ohne die Gefahr einer Beschädigung des Ni Kristalls der Abstand zwischen Kristall und Gegenpol nicht sehr genau direkt gemessen werden kann. Bei einer Feldstärke von $E=\pm 8\text{kV/cm}$ erhält man einen mittleren Orientierungsgrad von $\overline{\langle \cos(\Phi) \rangle} = 0.12 \pm 0.04$. Der Fehler bei der Transformation der Feldstärkeabhängigkeit in eine Orientierungsabhängigkeit in Abschnitt: 4 wurde nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet; dabei macht sich der Fehler durch die verwendeten Entkopplungsmodelle am stärksten bemerkbar. In Abbildung: 2.4.10 sind die Einzelfehler graphisch angegeben.

Abb.2.4.10: Orientierungsgrad als Funktion der Feldstärke, mit getrennter Angabe der Fehler bei den in dieser Arbeit verwendeten Feldstärken. An der y-Achse ist der maximal mögliche mittlere Orientierungsgrad mit Fehler angegeben.

3 Das Oberflächenexperiment

Dieser Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich speziell mit der Oberflächenphysik des untersuchten Systems. Die theoretischen Teile können dabei unter entsprechenden Annahmen auf die Adsorption von orientierten Molekülen an Übergangsmetalloberflächen verallgemeinert werden.

Es werden zunächst die Messungen zur Adsorption von nicht orientierten NO-Molekülen an Ni(100) zusammengefaßt, die teilweise im Rahmen einer Staatsexamensarbeit/49/ und einer Diplomarbeit/50/ durchgeführt wurden. Danach werden theoretische Modelle zur Bestimmung des Anfangs-Haftkoeffizienten und zur Bedeckungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit vorgestellt und eine Auswirkung der Orientierung der Moleküle auf diese Modelle diskutiert.

Es erfolgt zunächst eine kurze Beschreibung von Teilen des experimentellen Aufbaus, mit deren Hilfe die Untersuchungen mit nicht orientierten NO-Molekülen durchgeführt wurden. Dabei handelt es sich um einen Teil der in dieser Arbeit beschriebenen Molekularstrahl-Apparatur. Die Komponenten für die Oberflächenanalyse und Kristallpräparation befinden sich in der oberen Ebene der UHV-Kammer (siehe Abbildung: 3.1.1) und sollen hier genauer beschrieben werden.

Zur Untersuchung der Oberflächenstruktur steht eine 4-Gitter-LEED-Optik (Fa. Varian) zur Verfügung. Diese wird mit der in die Optik eingebauten e^- -Kanone für winkelintegrierte Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) und, zusammen mit einer Elektronen-Kanone für streifenden Einfall, als Gegenfeld-Analysator für AES benutzt. TDS kann mit dem Massenspektrometer, das auch zur Bestimmung der Haftwahrscheinlichkeit (siehe unten) im Molekularstrahl-Experiment verwendet wird, durchgeführt werden. Die "Off-Axis-LEED-Kanone"^{**1} wird bei Primär-Energien $E_p=60\text{eV}$ für Messungen von Austrittsarbeitsänderungen mit einer selbstkompensierenden Gegenfeld-Methode benutzt/51/. Bei dieser Methode bildet die Probe die Anode einer Diode. Die Gegenspannung an der Probe (Anodenspannung) wird mit einer Wechselspannung $U_m=0.1V_{\text{RMS}}$ moduliert und die Stromcharakteristik $I_A=f(U_A)$ der Diode mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers (LIA) zweimal differenziert. Die Änderungen des Nulldurchganges

^{**1} *Das Design dieser Kanone vermeidet Kontaminationen der Probenoberfläche mit CO.*

Abb.3.1.1: Präparations-Ebene der UHV-Kammer;
mit Komponenten zur Reinigung und Untersuchung der Oberfläche.

der zweiten Ableitung werden durch Rückkopplung des LIA aufgezeichnet. Diese Änderungen sind direkt Proportional zu Änderungen der elektronischen Austrittsarbeit der Probe. Die elektronischen Geräte zur Versorgung der e⁻-Kanonen und der Gegenfeld-Analysatoren für EELS, AES und Messungen der Austrittsarbeitsänderungen wurden, wie bei Fecher/**52**/ beschrieben, teilweise modifiziert in der Werkstatt der Fakultät für Physik im Eigenbau erstellt.

Das Ni(100) Target ist auf einem kommerziellen Probenhalter (Fa.VG Instr.) montiert. Es kann mit flüssig Stickstoff auf $T_s \leq 115\text{K}$ gekühlt und von der Rückseite her mit einem Glühdraht durch Strahlung oder Elektronenbeschuß geheizt werden. Die Temperatur wird mit Hilfe von zwei an sich gegenüberliegenden Stellen zwischen Probe und Halter angebrachten Chromel/Alumel (NiCr/Ni) Thermoelementen bestimmt.

Die Ni(100) Probe wird vor jedem Meßzyklus durch einstündigen Ar⁺-Ionenbeschuß ($E_p=1.5\text{keV}$, $i_p=(4-8)\mu\text{A}/\text{cm}^2$) gereinigt. Während des Sputterns wird der Kristall in der jeweils letzten halben Stunde auf $T_s=520\text{K}$ erwärmt. Danach erfolgt ein Heizen in Sauerstoff ($t=1\text{min}$, $p=1\cdot 10^{-7}\text{mbar O}_2$, $T_s=710\text{K}$), um Restkontaminationen an C und CO zu oxidieren und desorbieren. Reste von Sauerstoff werden abschließend während des Abkühlens auf $T_s=520\text{K}$ in Wasserstoff ($t=3\text{min}$, $p=2\cdot 10^{-7}\text{mbar H}_2$) reduziert. Die Kristalloberfläche zeigt nach dieser Behandlung mit Hilfe von LEED scharfe (1x1)-Reflexe. Mit AES können bei genauem Einhalten der Parameter der Reinigungszyklen keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden.

Während des Angebots von nicht orientierten NO-Molekülen über ein Dosierventil wird das Ventil zu den Getterpumpen der Kammer geschlossen und diese nur von einer Turbopumpe gepumpt. Die verwendete Ionenkanone (Fa. Varian) wurde mit einem direkten Einlaß für Edelgase über ein Dosierventil versehen, dadurch muß die Kammer während des Ionenbeschusses nicht geflutet werden, wie sonst üblich, sondern es kann bei geöffneter Turbopumpe gearbeitet werden. Diese Modifikation hat eine wesentliche Reduzierung des Untergrunddruckes (um ca. 2 Zehnerpotenzen) zur Folge, und etwa eine Minute nach Beendigung des Reinigungszyklus und Öffnen der Getterpumpen wird ein Druck im unteren 10^{-10}mbar Bereich erreicht.

3.1 Das Adsorptionssystem NO/Ni(100)

Für das Adsorptionssystem NO/Ni(100) liegen in der Literatur unterschiedliche, sich teilweise widersprechende Aussagen vor. Es wurden daher im Rahmen dieser Arbeit, zusammen mit zwei anderen Arbeiten /49//50/, experimentelle Untersuchungen zur Adsorption nicht orientierter NO-Moleküle auf Ni(100) durchgeführt/53/. Passler und Mitarbeiter/54/ beobachteten dissoziative Adsorption mit einer gemischten Sauerstoff/Stickstoff $c(2\times 2)$ Überstruktur, andererseits beobachteten Price und Baker/55/ bis zu einem Angebot von $A=5L$ dissoziative und für höhere Angebote molekulare Adsorption (bei Zimmertemperatur). Sakisaka et al./56/ berichten, daß NO molekular aber ungeordnet auf Ni(100) adsorbiert. Sowohl Passler et al./57/ wie auch Peebles et al./58/ haben bei Oberflächentemperaturen von $T_s=100\text{K}$ molekulare Adsorption nachgewiesen. Es stellt sich daher die Frage, ob, und wenn ja, bei welcher Temperatur, NO auf Ni(100) dissoziativ bzw. molekular adsorbiert.

Die Adsorption von nicht orientierten NO-Molekülen wurde sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei gekühlter Probe untersucht. Das Angebot von NO bei Zimmertemperatur führte zu einer mit LEED beobachteten $c(2 \times 2)$ Überstruktur, die bei einem Angebot von $A=1L$ ^{**1} einsetzte. Die AES Signale von Stickstoff und Sauerstoff erreichten bei einem Angebot von $A=50L$ Sättigung. Eine Oxidation des Kristalls konnte auch bei extrem hohen Angeboten $A>500L$ nicht beobachtet werden. Bei gekühlter Probe ($T_s < 170K$) konnte keine Überstruktur gefunden werden. Dies ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Avouris et al./59/ und Odörfer et al./60/, deren HREELS-Messungen zeigten, daß NO bevorzugt On-Top adsorbiert. Die AES-Amplituden waren bei Erreichen der Sättigungsbedeckung dabei geringfügig höher als im ungekühlten Fall^{**2} und entsprechen daher einer geringfügig (zirka 10%) höheren Bedeckung. Wurde die gekühlte ($T_s=115K$) Probe erwärmt, nachdem die Sättigungsbedeckung erreicht war, so setzte bei $T_s=220K$ eine $c(2 \times 2)$ Überstruktur ein, ohne daß eine Desorption von Stickstoffmonoxid oder seiner Bestandteile nachgewiesen werden konnte. Bei dieser Temperatur setzt die Dissoziation von NO ein/61/. Die TDS Spektren zeigten unabhängig von der Ausgangs-Temperatur die Desorption von NO bei $T_s=380K$ und die von N_2 bei $T_s=690K$. Die Überstruktur blieb aber erhalten, und mit AES konnten weiterhin Sauerstoff und Stickstoff nachgewiesen werden. Die Überstruktur ist daher, wie bei Reimer et al./62/ beschrieben, einer gemischten $N_{ad}+O_{ad}$ Adsicht zuzuordnen. Die aus den TDS-Spektren bestimmte Bindungsenergie für NO auf Ni(100) beträgt etwa $E_b=1eV$.

In Abbildung: 3.2.2 ist die durch NO induzierte Änderung der elektronischen Austrittsarbeit dargestellt. Der abweichende Verlauf der dissoziativen Adsorption bei Raumtemperatur der Probe ist deutlich zu erkennen. Bemerkenswert ist, daß die Anfangssteigung der Kurven unabhängig von der Temperatur ist. Dies deutet darauf hin, daß sich weder das Dipolmoment des Moleküls noch der Anfangs-Haftkoeffizient wesentlich unterscheiden. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß die Adsorption von NO auf Ni(100) gleichzeitig dissoziativ wie auch molekular verläuft. Dabei kann hier nicht unterschieden werden, ob die molekulare Adsorption Voraussetzung für die Dissoziation ist oder nicht. Passt man die gemessenen Austrittsarbeitänderungen an ein

^{**1} NO wurde bei einem Druck von $p_{NO}=2 \cdot 10^{-8} mbar$ durchgeführt (unkorrigierte Ablesung am Ionisationsmanometer (Fa. Varian Mod. 745 Korrekturfaktor $k=1/1.3$)); 1L NO entspricht dann bei $T=300K$ einem Angebot von $2.8 \cdot 10^{18} Moleküle/m^2$ bei $T=300K$.

^{**2} Die zu einer $c(2 \times 2)$ gehörige Bedeckung entspricht 1/2 relativ zur Anzahl der Unterlagen-Atome; die Sättigungsbedeckung im gekühlten Fall entspricht hier $0.55ML=8.9 \cdot 10^{18} Moleküle/m^2$.

Abb.3.1.2: Austrittsarbeitsänderung induziert durch Adsorption von NO auf Ni(100) in Abhängigkeit vom Angebot bei verschiedenen Temperaturen.
(Die Abweichungen der Einzelkurven liegen innerhalb der Strichstärke.)

Topping-Modell/63/ an, so berechnet sich aus der besten Anpassung ein effektives Dipolmoment von $p_{\text{eff}} = -(0.25 \pm 0.01)D$ und eine effektive Polarisierbarkeit von $\alpha_{\text{eff}} = (2.6 \pm 0.3) \text{Å}^3$. Das Vorzeichen des Dipolmomentes hat sich also gegenüber der Gasphase (siehe Abschnitt: 2.4.3) umgekehrt.

3.2 Der Anfangs-Haftkoeffizient

In dieser Arbeit wird die Haftwahrscheinlichkeit S definiert als Verhältnis der Anzahl von Molekülen, die auf der Oberfläche chemisorbiert werden und diese nicht mehr verlassen, zur Anzahl aller Moleküle die auf der Oberfläche eingetroffen sind. Davon unterschieden wird die Einfangwahrscheinlichkeit, bei der die Moleküle eine bestimmte Zeit schwach an die Oberfläche chemisorbiert oder physisorbiert werden, diese aber durch Desorption wieder verlassen.

Das Haften von Molekülen an Oberflächen ist eng mit der Streuung verbunden, das heißt die Dynamik der Adsorption läßt sich nicht getrennt von der Streuung betrachten. Bei Vorliegen einer perfekten Kristalloberfläche läßt sich in Abwesenheit bereits adsorbierter Moleküle, also für die Bedeckung $\Theta=0$, die Streuung durch Integration der Bewegungsgleichungen theoretisch berechnen und über die Anzahl der Moleküle, die für bestimmte Anfangsbedingungen ihre kinetische Energie an den Kristall abgeben und zur Ruhe kommen, der Anfangs-Haftkoeffizient $S_0=S(\Theta=0)$ bestimmen. Wegen der großen Anzahl von Atomen im Festkörper ist diese Vorgehensweise praktisch nicht möglich, da eine gegen unendlich gehende Anzahl von gekoppelten Differentialgleichungen gelöst werden müßte.

Die Idee, die Anzahl der Differentialgleichungen durch die Anwendung von generalisierten Langevin-Gleichungen auf die Dynamik der Molekül-Oberflächen Wechselwirkung zu reduzieren, geht auf Adelman und Doll/[64](#)/ zurück. Die Oberfläche wird dabei durch eine Zone primärer Atome dargestellt, mit denen das Molekül wechselwirkt. Diese primären Atome sind über "Geister-Atome" mit dem Festkörper gekoppelt und können über diese Energie mit dem Wärmebad des Kristalls austauschen. Dieses Modell wurde von Tully und Mitarbeitern/[65](#)/weiterentwickelt und von verschiedenen Autoren auf die unterschiedlichen dynamischen Aspekte der Molekül-Oberflächen Wechselwirkung wie, Diffusion/[66](#)/, thermische Desorption/[67](#)/, Oberflächenreaktionen/[68](#)/ und Streuung/Adsorption/[69](#)/, teilweise in Abwandlungen angewandt. Insbesondere die Orientierungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit der Systeme NO/Ag(111) und NO/Pt(111) wurde mit dieser Methode von Muhlhausen et al./[70](#)/ berechnet. Die Ergebnisse zeigen, daß bei diesen Systemen für ein orientierungsabhängiges Chemisorptionspotential die Stöße mit dem Stickstoff-Ende des Moleküls zu einer höheren Haftwahrscheinlichkeit führen als solche mit dem Sauerstoff-Ende. Solche oder ähnliche Simulationen sind für das System NO/Ni(100) bisher nicht bekannt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher klassische stochastische Trajektorien

Rechnungen (Monte-Carlo Simulation) für das System NO/Ni(100) durchgeführt. Dabei wurde auf einen Algorithmus mit vereinfachten, eindimensionalen Bewegungsgleichungen nach Polanyi und Wolf/71/ zurückgegriffen. Die Oberfläche wird durch ein einzelnes Atom dargestellt, das über ein Geister-Atom an den Festkörper gekoppelt ist. Die Bewegungsgleichungen im Potential V lauten dann mit den in Abbildung: 3.2.1 definierten Koordinaten:

$$\ddot{z}(t) = -\frac{1}{m_{NO}} \nabla_z V(z, \Phi, s)$$

$$\ddot{\Phi}(t) = -\frac{1}{J_{NO}} \nabla_\Phi V(z, \Phi, s)$$

$$\dot{s}(t) = -\Omega_p^2 s(t) + \omega_0 \sqrt{\Lambda_0} g(t) - \frac{1}{m_{Ni}} \nabla_s V(z, \Phi, s)$$

$$\dot{g}(t) = -\omega_0^2 g(t) + \omega_0 \sqrt{\Lambda_0} s(t) - \gamma \dot{g}(t) + W(\Delta t)$$

$m_{Ni}=58.69\text{amu}$ ist die Masse eines Nickel Atoms, $m_{NO}=30.01\text{amu}$ und $J_{NO}=9.875\text{amu}\text{\AA}^2$ sind die Masse und das Trägheitsmoment des NO-Moleküls. Das NO-Molekül wird als starrer Rotator betrachtet, da die Vibration des NO-Moleküls im allgemeinen beim Stoß nicht mit den Phononen des Festkörpers wechselwirkt und Elektron-Loch-Paar Anregungen hier nicht betrachtet werden/72/.

Der Term $W(\Delta t)$ ist ein weißes Rauschen und erlaubt Energie-Fluktuationen zwischen Festkörper und Geister-Atom durch das Wärmebad des Kristalls. γ beschreibt die Energie-Dissipation. Dieser Term, die Kopplungskonstante Λ_0 und die Schwingungsfrequenzen von Oberflächen- (Ω_p) sowie Geister-Atom (ω_0) lassen sich nach Tully/73/ aus den Festkörper- (ω_b) und Oberflächen- (ω_s) Debye-Frequenzen wie folgt berechnen, dabei wurden die experimentellen Werte für die Volumen-Debye-Frequenzen nach Kittel/74/ verwendet. Nach Lagally/75/ beträgt die Oberflächen-Debye-Frequenz etwa das 2.5- bis 4-fache des Volumen-Wertes. Experimentell haben Ibach und Mitarbeiter/76/ eine um einen Faktor 1.2 höhere Kopplungskonstante für Schwingungen senkrecht zur Oberfläche ermittelt, dieser Wert wurde zur Berechnung der angegebenen Oberflächen-Debye-Frequenz verwendet. Die einzelnen Frequenzen und Parameter sind dann:

$$\Omega_p^2 = \frac{\omega_s^2}{6} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{72}{\pi^4} \left(\frac{\omega_b}{\omega_s} \right)^2} \right) ; \quad \omega_0^2 = \left(\Omega_p \frac{\omega_b}{\omega_s} \right)^2$$

$$\omega_0 \sqrt{\Lambda_0} = \sqrt{2} \left(\frac{\omega_b}{\pi} \right)^2 ; \quad \gamma = \frac{\pi}{6} \omega_b$$

Abb.3.2.1: Geometrie und Potential für Trajektorien-Rechnungen

man beachte, daß das Chemisorptions-Potential an die Bewegung des Oberflächen-Atoms gekoppelt ist, während das Physisorptions-Potential stationär ist.

ω_b	=	$58.9 \cdot 10^{12} \text{s}^{-1}$
ω_s	=	$53.77 \cdot 10^{12} \text{s}^{-1}$
Ω_p^2	=	$1143.7 \cdot 10^{24} \text{s}^{-2}$
ω_0^2	=	$1372.5 \cdot 10^{24} \text{s}^{-2}$
$\omega_0 \sqrt{\Lambda_0}$	=	$497.1 \cdot 10^{24} \text{s}^{-2}$
γ	=	$30.84 \cdot 10^{12} \text{s}^{-1}$

Abb.3.2.2: Phononenspektrum;

durchgezogene Linie: für die Schwingung des Oberflächen-Atoms senkrecht zur Oberfläche;

gestrichelt: Debye-Modell für die Bulk-Phononen.

Die Zustandsdichte der Phononen erhält man durch eine Fourier-Transformation der Bewegungsgleichungen in Abwesenheit einer äußeren Kraft. Für das mit den oben aufgeführten Werten simulierte Oberflächenatom erhält man das in Abbildung: 3.2.2 dargestellte Phononen-Spektrum aus:

$$D(\omega) = \frac{\Lambda_0 \omega_0^2 \gamma \omega^2}{\{(\Omega_p^2 - \omega^2)(\omega_0^2 - \omega^2) - \omega_0^2 \Lambda_0\}^2 + (\Omega_p^2 - \omega^2)^2 \gamma^2 \omega^2}$$

Das von Tully/77/ beschriebene Potential setzt sich aus einem Physisorptions-Potential ("integriertes" Lennard-Jones-9-3-Potential) und einem orientierungsabhängigen Chemisorptions-Potential (Morse-Potential) zusammen. Die Parameter des Potentials wurden, wie bei Muhlhausen et al. beschrieben/70/, an experimentell gewonnene Größen (Bindungsenergie, Polarisierbarkeit, Bindungsabstand, Schwingungsfrequenzen und Streu-Daten) angeglichen. Die Orientierungsabhängigkeit (das heißt der Unterschied zwischen NO-Ni und ON-Ni) der Bindungsenergie wurde von Egelhoff/78/ über Born-Haber Zyklen aus XPS Messungen an N₂ für NO auf Ni(100) bestimmt. Hier werden nur "eindimensionale" Simulationen bei senkrechtem Einfall der Moleküle betrachtet. Daher wurde ein, ähnlich von Corey, Smedley et al./79/ beschrieben, über die Einheitszelle einer (100)-Oberfläche integriertes Chemisorptions-Potential gewählt. Das Potential, wie in Abbildung: 3.2.3 als Funktion des Abstandes und der Orientierung dargestellt, hat die folgende Form:

Gesamtpotential:

$$V(z, \Phi, s) = V_{phys}(z, \Phi) + V_{chem}(z, \Phi, s)$$

Physisorptions-Potential:

$$V_{phys}(z, \Phi) = \frac{A}{(r'(z, \Phi) - z_k)^9} - \frac{B + C \cos^2(\Phi)}{(r'(z, \Phi) - z_k)^3}$$

$$r'(z, \Phi) = z + r_d \cos(\Phi)$$

Chemisorptions-Potential:

$$V_{chem} = D_0 \exp(-2\beta(r(z, \Phi, s) - r_m(\Phi))) - 2D(\Phi) \exp(-\beta(r(z, \Phi, s) - r_m(\Phi)))$$

$$D(\Phi) = D_1 + D_2 \cos(\Phi)$$

$$r(Z, \Phi, s) = z - s + r_d \cos(\Phi)$$

$$r_m(\Phi) = r_0 + r_2(3 \cos^2(\Phi) - 1)/2$$

Der Radius r_m berücksichtigt die elliptische Form des Moleküls und r_d gibt die Verschiebung des Massenschwerpunktes des Moleküls auf das Sauerstoff-Ende zu an. z_k gibt die Korrigation (im 2-dimensionalen Fall) der Oberfläche wieder. Dabei sind jeweils die attraktiven Teile der Potentiale winkelabhängig. Speziell hängt das Physisorptions-Potential vom Alignment und das Chemisorptions-Potential von der Orientierung der Moleküle ab.

Die Parameter des Potentials sind gegeben durch:

Tabelle 3.2.1: Parameter des Potentials			
A	=	8.72930 eVÅ ⁹	
B	=	1.10440 eVÅ ³	
C	=	0.07449 eVÅ ³	Physisorption
z_k	=	0.50000 Å	
r_d	=	-0.03833 Å	
$D_0=D_1+D_2$	=	0.19920 eV	
D_1	=	0.09490 eV	
D_2	=	0.10430 eV	
r_0	=	3.58000 Å	Chemisorption
r_2	=	0.12000 Å	
r_d	=	-0.03833 Å	
β	=	1.36600 Å ⁻¹	

Die Bindungsenergie beträgt mit $E_b=-250\text{meV}$ ungefähr 1/4 der On-Top Bindungsenergie^{**1}, wie sie für NO mit TDS bestimmt wurde (siehe Abschnitt: 3.1).

Aus den oben angegebenen Bewegungsgleichungen erhält man 8 gekoppelte Differentialgleichungen 1. Ordnung, die für verschiedene (teilweise zufällige) Anfangsbedingungen gelöst werden müssen. Als Integrationsalgorithmus wurde ein Runge-Kutta Verfahren 4.Ordnung/80/81/ mit fester Schrittweite gewählt, da das weiße Rauschen $W(\Delta t)$ unter anderem von der Integrationsschrittweite Δt abhängt. Kräfte und Momente werden durch numerische Differentiation des Potentials (Newton-Verfahren, 2.Ordnung) bei jedem Integrationsschritt bestimmt. Der Programmcode wurde getestet, in dem die energie-dissipativen Terme $W(\Delta t)=\gamma=0$ Null gesetzt wurden und die Erhaltung der

^{**1} Dies ist dadurch begründet, daß die Bindungsenergie für Brücken- und Loch-plätze fast verschwindet.

Abb.3.2.3: Zur Berechnung der Trajektorien benutztes Potential;
in Abhängigkeit von Orientierung und Abstand zwischen Ruhelage des Ni-Atoms
und Massenschwerpunkt des NO-Moleküls.

Gesamtenergie des Systems für die so berechneten Trajektorien kontrolliert wurde. Bei den gewählten Schrittweiten für Integration und Differentiation blieb die Gesamtenergie auf 0.001% genau erhalten.

Die Zahl der zu berechnenden Trajektorien hängt von der für die Auswertung gewünschten Genauigkeit ab. Dabei ist der statistische Fehler der berechneten Haftwahrscheinlichkeit

umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Anzahl n der Trajektorien und proportional zur Wurzel aus der Anzahl m der Zufallsvariablen/82/. Je nach Anfangsbedingungen benötigt das Computer-Programm (Fortran) zur Berechnung von 3000 Trajektorien 18 bis 24 Stunden CPU Zeit auf einer Micro-VAX, bei einer Gesamtausführzeit von ca. 2 Tagen! Da die Lösung der Differentialgleichung hauptsächlich in der Nähe des Stoßpunktes kritisch ist, konnten keine größeren Schrittweiten zur Beschleunigung der Rechnungen verwendet werden. Integrations- und Differentiations-Algorithmen höherer Ordnung erbrachten keine Verbesserungen in der Rechen -Zeit und -Genauigkeit, da die Anzahl der zu bestimmenden Koeffizienten linear in die Rechenzeit eingeht. Bis auf den Startpunkt werden alle Anfangsbedingungen "physikalisch" zufällig gewählt. Der in der VAX-Fortran-Bibliothek enthaltene Zufallszahlengenerator wurde mit Hilfe von selbst erstellten Test-Verteilungen überprüft und lieferte gute Ergebnisse.

Die Berechnung der Startwerte der Trajektorien ist am Ende des Abschnitts beschrieben^(a). Der Startwert für die Orientierung kann dabei mit der Orientierungswahrscheinlichkeit des Rotationsgrundzustandes vorgegeben werden. Die Orientierung bezieht sich dabei auf die eines freien Moleküls bevor es in den Einfluß des anisotropen Potentials gerät. Im Potential kann sich das Molekül dann natürlich in eine günstige Adsorptionslage drehen, und zwar weitgehend (es müssen natürlich die unterschiedlichen orts- und orientierungsabhängigen Drehmomente berücksichtigt werden) unabhängig von seiner ursprünglichen Orientierung.

Die Integrations-Schrittweite betrug bei allen Rechnungen $\Delta t = 2 \cdot 10^{-3}$ ps und die maximal zulässige Integrationszeit $t_{\max} = 15$ ps^{**1}. Abgebrochen wurden die Trajektorien, die bis dahin den Ausgangspunkt $z_0 = 8 \text{ \AA}$ nicht wieder erreicht hatten und nicht "adsorbiert" wurden. Da dies weniger als 0.5% aller Trajektorien waren, wurden sie bei der Auswertung nicht besonders berücksichtigt. Trajektorien wurden als adsorbiert angesehen, wenn die Gesamtenergie des Moleküls und des Oberflächenatoms addiert $< -3 k_B T_s$ war^{**2}. Es zeigte sich, daß Moleküle, die dieses Kriterium erfüllten die Oberfläche innerhalb der mehrfachen maximalen Integrationszeit nicht wieder verließen. Moleküle, deren Trajektorien mehr als einen Wendepunkt zeigen und den Startpunkt wieder erreichen, haben Sprünge über die

^{**1} bei einer Geschwindigkeit von 900 m/s benötigen die Moleküle ohne Einfluß des Potentials ungefähr 0.6 ps für die Strecke vom Startpunkt zum Potentialminimum.

^{**2} Es zeigte sich, daß ein Kriterium, das nur die Energie des Moleküls berücksichtigt, in manchen Fällen nicht ausreichend war. Dies ist dadurch begründet, daß ein durch den Stoß zu Schwingungen angeregtes Oberflächenatom einen Teil seiner Energie wieder an das Molekül abgeben kann.

Oberfläche gemacht und werden als indirekt gestreut bezeichnet, dies entspricht dem trapping/desorption Fall. Nur ein Wendepunkt ergibt direkt/inelastisch gestreute Trajektorien.

Im Gegensatz zum Experiment können bei der Simulation für die Orientierung der Moleküle diskrete Winkel vorgegeben werden und so die Abhängigkeit der Streueigenschaften von der Orientierung berechnet werden. In Abbildung: 3.2.4 ist die mit den oben beschriebenen Daten berechnete Orientierungsabhängigkeit der Anfangs-Haftwahrscheinlichkeit für eine Oberflächen-Temperatur von $T_s=135\text{K}$ dargestellt.

Abb.3.2.4: Orientierungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit;
die Orientierung bezieht sich auf das Molekül außerhalb des Einflußbereiches des Potentials und nicht auf die während des Stoßes.
(Ergebnisse der Simulationsrechnung bei $T_s=135\text{K}$)

Im Rahmen der statistischen Fehler hängt im betrachteten Energiebereich der Anfangs-Haftkoeffizient linear von der Orientierung der Moleküle ab. Dabei zeigten die Rechnungen für Moleküle, die im Winkelbereich $-1 < \cos(\Phi) < -0.8$ die Oberfläche treffen, einen hohen Anteil an indirekter Streuung, der mit wachsender Translationsenergie der Moleküle zunimmt. Auf Grund der kleinen Zahl der indirekt gestreuten Trajektorien wurden die Werte der gestreuten Moleküle nicht weiter ausgewertet.

Neben der Orientierungsabhängigkeit wurde auch die Temperaturabhängigkeit für nicht orientierte Moleküle bestimmt. Der Anfangs-Haftkoeffizient nimmt für Temperaturen von $T_s=135\text{K} \dots 300\text{K}$ von 0.57 ± 0.03 auf 0.42 ± 0.02 mit einem Temperaturkoeffizienten von $\alpha_T = -0.9 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ ab, dabei erhöhte sich mit steigender Temperatur sowohl der Anteil an Molekülen mit indirekt gestreuten wie auch der mit direkt inelastisch gestreuten Trajektorien.

Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, daß die Simulationen teilweise bereits vor den in Abschnitt: 4 berichteten Ergebnissen der Messungen durchgeführt wurden. Weder das Potential noch andere oben angegebenen Parameter der Rechnungen wurden an die Messungen zur Bestimmung der Orientierungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit angepaßt, so daß die Ergebnisse der Simulationen vollkommen unabhängig vom hier durchgeführten Experiment sind.

In Abbildung: 3.2.5 sind die Ergebnisse der Orientierungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit dargestellt, die Muhlhausen et al./70/ aus drei-dimensionalen Trajektorienrechnungen für das System NO/Ag(111) gewonnen haben ^{**1}. Trägt man die Haftwahrscheinlichkeit über den Orientierungswinkel auf, so erhält man den interessanten Sachverhalt, daß im linearen Bereich der Kurve sich die Steigung bei Variation der Energie nicht geändert hat. Eine befriedigende Interpretation für dieses Verhalten, das auch bei den oben beschriebenen Rechnungen zu erkennen ist, kann im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht gegeben werden.

^{**1} *Die Werte wurden in eine andere Diagrammform gebracht.*

Abb.3.2.4: Orientierungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit: NO/Ag(111)
nach Muhlhausen et al./70/;
man beachte den linearen Verlauf im rechten Teilbild.

(a) Berechnung der Startwerte für die Monte-Carlo-Simulation:

Im folgenden bedeuten G_i "frisch" erzeugte Zufallszahlen, die im Bereich 0...1 gleichverteilt sind. Diese werden zur Generierung der zufälligen Startwerte verwendet. Der Startpunkt in der z-Achse wurde fest gewählt. Die Anfangsgeschwindigkeit wurde aus einer angepassten Gauß-Verteilung (siehe Abschnitt: 2.1) für einen Überschall-Molekularstrahl berechnet, dabei sind das Speed-Ratio S und die mittlere Translationsenergie E_{kin} frei wählbar. Wegen des langreichweitigen r^{-3} Terms des Physisorptions-Potentials muß die Energie entsprechend korrigiert werden.

$$z_0 = 8.0 \cdot 10^{-10} m$$

$$G_z = \sqrt{-2 \ln(G_1) \cos(2\pi G_2)}$$

$$\dot{z}_0 = -(1 + G_z) \sqrt{2 \frac{E_{kin} - V(z_0, \Phi_0, s_0)}{m_{NO}}}$$

Die Anfangs-Rotationsenergie wurde gleich der Nullpunkt-Energie E_{rot0} für NO-Moleküle (siehe Abschnitt: 2.3.1) gesetzt. Der Drehsinn ist dabei zufällig. Die Anfangsorientierung der Moleküle wird durch eine Verteilung beschrieben die so modelliert wurde, daß sie

$P(\cos(\Phi))=(1\pm\cos(\Phi))/2$ entspricht, also der Orientierung im Rotationsgrundzustand. Dabei wird jeweils eine gleiche Anzahl von Trajektorien für beide Vorzeichen berechnet.
 $G_\Phi = \pm(1 - 2\sqrt{G_3})$

$$\Phi_0 = \arctan\left(\sqrt{\frac{1 - G_\Phi^2}{G_\Phi}}\right)$$

Die Verteilungen der Startwerte für das Oberflächen- und das Geister- Atom sowie der Wert für das weiße Rauschen (der Term $W(\Delta t)$ wird bei jedem Integrationsschritt mit einer neuen Zufallszahl berechnet) werden so modelliert, daß die Temperatur des Festkörpers, die gleich der Oberflächentemperatur T_S ist, reproduziert wird.

$$G_k = \sqrt{-2 \ln(G_i) \cos(G_j)}$$

$$G_{k+1} = \sqrt{-2 \ln(G_{i+1}) \sin(G_{j+1})}$$

$$s_0 = \frac{G_1}{\Omega_{eff}} \sqrt{\frac{k_B T_S}{m_{Ni}}}$$

$$\dot{s}_0 = G_2 \sqrt{\frac{k_B T_S}{m_{Ni}}}; \Omega_{eff} = \sqrt{\Omega_p^2 - \Lambda_0}$$

$$g_0 = \frac{1}{\omega_0} \left\{ G_3 \sqrt{\frac{k_B T_S}{m_{Ni}}} - s_0 \sqrt{\Lambda_0} \right\}$$

$$\dot{g}_0 = G_4 \sqrt{\frac{k_B T_S}{m_{Ni}}}$$

$$W(\Delta t) = G_5 \sqrt{\frac{2\gamma k_B T_S}{\Delta t m_{Ni}}}$$

3.2.1 Die Asymmetrie des Anfangs-Haftkoeffizienten

In dem oben vorgestellten Simulationsprogramm werden direkt die Wahrscheinlichkeitsverteilungen für NO-Moleküle im $^2\Pi_{1/2}$ -Grundzustand modelliert. Daher müssen nicht die Ergebnisse für Einzeltrajektorien ausgewertet und weiterverarbeitet werden, sondern die mit den entsprechenden Wahrscheinlichkeitsverteilungen gewonnenen Ergebnisse können direkt mit den gemessenen Haftwahrscheinlichkeiten verglichen werden. Anfangs-Haftkoeffizienten für Stöße mit dem N-Ende^{**1} werden mit S_0^N bezeichnet und entsprechend die für bevorzugte Stöße mit dem Sauerstoff-Ende mit S_0^O .

Wegen der Verteilung der Orientierungswahrscheinlichkeit des betrachteten Rotationszustandes sind die beiden im Anhang: 6.1.1 definierten Asymmetrien gleich, und man erhält mit dem simulierten Orientierungsgrad von $\langle \cos(\Phi) \rangle = 1/3$ für die normierte Asymmetrie:

$$A^1 = \frac{S_0^N - S_0^O}{S_0^N + S_0^O} ; \quad A := \frac{A^1}{\langle \cos(\Phi) \rangle} = 3 \cdot A^1$$

Es wurden folgende Werte berechnet ($T_S=135K$):

$E_{\text{trans}}/\text{meV}$	S_0^N	S_0^O	A^1	A
125	0.72 ± 0.04	0.43 ± 0.04	0.26 ± 0.05	0.76 ± 0.15
225	0.56 ± 0.03	0.24 ± 0.03	0.39 ± 0.05	1.18 ± 0.15

Im betrachteten Temperaturbereich waren die berechneten Asymmetrien innerhalb der statistischen Fehler unabhängig von der Temperatur. Dies deutet darauf hin, daß die Asymmetrie von der Orientierungsabhängigkeit des Potentials und nicht vom Energieverlust an die Phononen des Festkörpers beim Stoß abhängt. Im Falle eines Potentials mit orientierungsabhängigem repulsiven Teil fanden Kuipers et al./**83**/, in Simulationen der NO/Ag(111) Wechselwirkung mit dem "Hard-Cube"-Modell, ein umgekehrtes Vorzeichen der Asymmetrie der Einfang-Wahrscheinlichkeit.

^{**1} Hier ist ein bevorzugtes Auftreffen der Moleküle auf die Oberfläche mit einem der beiden Enden im Sinne der größten Wahrscheinlichkeit gemeint. Die Orientierung bezieht sich dabei auf die Orientierung des Moleküls bevor es das Potential erreicht.

Die Werte der normierten Asymmetrie A deuten darauf hin, daß die Anfangs-Haftwahrscheinlichkeit für "kleine" Translationsenergien wegen $A(125\text{meV}) < 1$ schwächer als linear und für "höhere" Energien wegen $A(250\text{meV}) > 1$ stärker als linear vom Cosinus des Orientierungswinkels abhängt. Dies ist dadurch zu erklären, daß die "langsameren" Moleküle mehr Zeit haben, sich bei Durchfliegen des anisotropen Adsorptionspotentials in eine günstige Adsorptionslage zu drehen. Der hohe Anteil an indirekt gestreuten Molekülen für Sauerstoff Stöße ist dadurch zu erklären, daß auf Grund der Anisotropie des Potentials ein starkes Drehmoment auf diese Moleküle wirkt. Dabei wird ein Teil der Translationsenergie in Rotationsenergie umgewandelt. Diese Rotationsenergie können die Moleküle nicht direkt an die Oberfläche abgeben; die Folge ist, daß diese an der Oberfläche im Potential eingefangenen Moleküle nicht chemisorbiert, sondern nach mehreren Sprüngen über die Oberfläche wieder desorbiert werden. Eine Untersuchung der haftenden Trajektorien bei $T_s = 135\text{K}$ zeigte weiterhin, daß die meisten dieser Moleküle bereits beim ersten Stoß mit der Oberfläche ausreichend Energie verlieren, um direkt chemisorbiert zu werden.

Die Asymmetrie der Anfangs-Haftwahrscheinlichkeit ist also im Rahmen des hier vorgestellten Modells in der Anisotropie des Adsorptions-Potentials bezüglich der Orientierung der Moleküle begründet; dabei spielt die direkte Chemisorption die wesentlichste Rolle.

3.3 Die Bedeckungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten

Im vorigen Abschnitt wurde eine theoretische, dynamische Methode zur numerischen Bestimmung des Anfangs-Haftkoeffizienten vorgestellt. In diesem Abschnitt sollen kinetische Modelle zur Bedeckungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten vorgestellt werden. Insbesondere soll dabei der Fragestellung nach den sogenannten "Precursor"-Zuständen nachgegangen werden. Eine zusammenfassende Beschreibung der Adsorptions- und Desorptions-Raten für solche Precursor-Modelle bei molekularer wie auch dissoziativer Adsorption findet man bei Weinberg/**84**/. Die erste Hypothese über die Existenz von Precursor-Zuständen wurde von Langmuir/**85**/ aufgestellt.

Unter einem Precursor versteht man einen physisorbierten oder einen schwach gebundenen chemisorbierten Zustand, in dem sich ein Molekül befindet, bevor es fest an die Oberfläche gebunden (chemisorbiert) wird. Da sich dieser Zustand über unterschiedlichen Adsorptionsplätzen befinden kann, unterscheidet man:

intrinsische Precursor über leeren Plätzen und extrinsische Precursor über mit chemisorbierten Molekülen besetzten Plätzen. In Abbildung: 3.3.1 sind mögliche Potentiale für die Precursor-Modelle nach Gorte und Schmidt/**86**/ dargestellt. Ein eventuell zusätzlicher, repulsiver Potentialanteil des intrinsischen Modells ist strichpunktiert mit eingezeichnet. Die Precursor sind dadurch gekennzeichnet, daß die Moleküle adiabatisch, das heißt ohne Änderung ihrer inneren Energie, den Zustand wechseln können; das schließt die indirekte Chemisorption mit ein. Der mit Schrägstrichen gekennzeichnete "Pseudo-Precursor" (siehe Ende des Abschnitts) erfüllt dieses Kriterium nicht.

Im Weiteren soll nur auf molekulare Adsorption eingegangen werden. Dabei wird vorausgesetzt, daß alle Adsorptionsplätze äquivalent sind und eine laterale Wechselwirkung zwischen den chemisorbierten Molekülen zunächst vernachlässigbar ist. Die Desorption oder Diffusion aus dem chemisorbierten Zustand wird dabei als vernachlässigbar klein angenommen. In den Gleichungen werden Wahrscheinlichkeiten anstelle von Ratenkoeffizienten^{**1} verwendet. Zunächst wird ein Modell zur direkten Chemisorption und ein Modell zur reinen Precursor Adsorption vorgestellt. Die Haftwahrscheinlichkeit bzw. der

^{**1} Der Zusammenhang zwischen Wahrscheinlichkeiten p_i und Ratenkoeffizienten k_i und Aktivierungsenergien E_i in den Precursor Zuständen ist gegeben durch:

$$p_j = \frac{k_j}{\sum k_i} \quad ; \quad k_i = k_{i,0} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

Die Aktivierungsenergien sind mit den Potentialen, oder besser den unterschiedlichen Potential-Anteilen, in Abbildung: 3.3.1 verknüpft.

Abb.3.3.1: Potentiale für Precursor-Modelle, bei molekularer Adsorption.

a) ein Precursor und "Pseudo-Precursor" (Schrägstriche); b) intrinsischer Precursor mit Schwelle zur Adsorption; c);d) intrinsischer und extrinsischer Precursor mit unterschiedlichen Bindungsenergien.

Das Potential des extrinsischen Precursors ist gestrichelt dargestellt; die gepunktete und strich-punktierte Linien bezeichnen alternative Potentialverläufe.

Haftkoeffizient wird, wie im vorherigen Abschnitt, als Quotient aus Anzahl der chemisorbierten Moleküle dividiert durch die Anzahl der angebotenen Moleküle definiert. Die Bedeckung wird immer als Quotient aus der aktuellen Anzahl der chemisorbierten Moleküle Θ_{abs} dividiert durch die maximal mögliche Anzahl von chemisorbierten Molekülen bei Sättigungsbedeckung Θ_{sat} , also als relative Bedeckung $\Theta = \Theta_{\text{abs}} / \Theta_{\text{sat}}$, angegeben.

a) "Langmuir"-Adsorption:

In diesem nach Langmuir benannten Modell ist die Haftwahrscheinlichkeit für direkte Chemisorption linear von der Bedeckung abhängig:

$$S(\Theta) = p_c \cdot (1 - \Theta) \quad \text{Gl.3.3.1}$$

dabei ist p_c die Wahrscheinlichkeit für direkte Chemisorption, die hier mit dem Anfangs-Haftkoeffizienten $S_c=S(\Theta=0)=p_c$ für die unbedeckte Oberfläche gleichzusetzen ist.

b) "Kisliuk"- Modell:

Kisliuk/87/ hat zur Beschreibung der Bedeckungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit im Falle der indirekten Chemisorption über einen Precursor folgendes Modell vorgeschlagen, das keine direkte Chemisorption beinhaltet:

$$S(\Theta) = \frac{S_k}{1 + k \cdot \frac{\Theta}{(1-\Theta)}} \quad \text{Gl.3.3.2}$$

dabei ist $S_k=S_0$ der Anfangs-Haftkoeffizient und k die sogenannte "Kisliuk-Kontante". Für $k=1$ geht das Kisliuk Modell in die lineare Abhängigkeit des Langmuir-Modells über. Die Bedeutung von S_k und k wird im Anschluß an das folgende Modell näher betrachtet.

c) ein universelles Modell:

Es wird zunächst ein universelles Modell vorgestellt, ähnlich dem von Cassuto und King/88/, das auch direkte Chemisorption beinhaltet und unterschiedliche Einfang- (bzw. Rückstreu-) Wahrscheinlichkeiten der Precursor berücksichtigt. Anhand dieses Modells wird das Verhalten der Moleküle bei direkter und indirekter Chemisorption diskutiert. Die Bedeckungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit in diesem Modell ist im Anhang: 6.5 hergeleitet. Die folgenden Wahrscheinlichkeiten sollen die Prozesse beschreiben, denen ein Molekül bei der Adsorption unterliegen kann. Dabei bezeichnen die Indizes $j=i$ den intrinsischen und $j=e$ den extrinsischen Precursor:

- p_c := Wahrscheinlichkeit für direkte Chemisorption
- p_{ij} := W. für Einfangen (Trapping) in den Precursor
- p_a := W. für Chemisorption aus dem intrinsischen Precursor
- p_{dj} := W. für Desorption aus dem Precursor
- p_{mj} := W. für Diffusion aus dem Precursor,

Hier werden die Wahrscheinlichkeiten p_c und p_{ij} auf die Zahl der ankommenden Moleküle und die Wahrscheinlichkeiten p_{dj} , p_{mj} und p_a auf die Zahl der Moleküle im entsprechenden Precursor bezogen (genaue Definitionen siehe Anhang: 6.5) ! In Abbildung: 3.3.2 ist das vollständige Adsorptionsschema dargestellt.

Abb.3.3.2: Adsorptionsschema mit zwei Precursor und direkter Chemisorption;
 Das Schema gibt die zu den Wahrscheinlichkeiten gehörigen Prozesse und nicht die
 Größen und Zusammenhänge wieder.

Mit den so definierten Wahrscheinlichkeiten erhält man, wie im Anhang: 6.5 gezeigt, für
 die Haftwahrscheinlichkeit $S(\Theta)$ in Abhängigkeit von der Bedeckung Θ :

$$S(\Theta) = p_c \cdot (1 - \Theta) + \frac{S_p \cdot (1 + k_p \cdot \Theta)}{1 + k \cdot \frac{\Theta}{1 - \Theta}} \quad \text{Gl.3.3.3a}$$

Der erste Term beschreibt den durch direkte Chemisorption bewirkten Anteil der Haft-
 wahrscheinlichkeit. Der zweite Term wird durch das Einfangen in die Precursor-Zustände
 mit anschließender indirekter Chemisorption aus dem intrinsischen Precursor bewirkt.
 Dabei wurden in der Gleichung die folgenden Abkürzungen gewählt:

$$S_p = p_{ti} \cdot \frac{P_a}{1 - p_{mi}}; \quad k_p = \frac{p_{te} - p_{ti}}{p_{ti}} \cdot p_{me}$$

$$k = \frac{1 - p_{me}}{1 - p_{mi}} \quad \text{Gl.3.3.3b}$$

Der Anfangs-Haftkoeffizient für $\Theta=0$ ist bei diesem Modell durch $S_0=p_c+S_p$ gegeben. Da S_0 nicht größer als eins werden darf^{**1} sind p_c und S_p nicht vollkommen unabhängig voneinander: $p_c+S_p \leq 1$. Die Wahrscheinlichkeit für ein Haften über den intrinsischen Precursor S_p , also über einen physisorbierten Zwischenzustand, hängt von der Einfangwahrscheinlichkeit in diesen Zustand, der Adsorptions-Wahrscheinlichkeit sowie der Diffusions-Wahrscheinlichkeit aus diesem Zustand ab. k ist die gleiche Konstante wie im Kisliuk-Modell und hängt nur von den Verhältnissen der Wahrscheinlichkeiten für die Diffusion aus einem Precursor in den anderen ab.

Gleichung 3.3.3.a läßt sich durch zusammenfassen der beiden Terme auf eine Gleichung mit nur 3 Parametern zurückführen, die sich dann weiter auswerten läßt:

$$S(\Theta) = \frac{S_0 + h_p \Theta}{1 + k \frac{\Theta}{1-\Theta}} \quad ; \quad h_p = S_p k_p - S_c (1 - k) \quad \text{Gl.3.3.3.c}$$

Unter bestimmten Voraussetzungen wird h_p Null, und man erhält eine zum Kisliuk-Modell äquivalente Bedeckungsabhängigkeit.

Vor weiteren Vereinfachungen soll hier ein spezieller Fall betrachtet werden. Verschwindet die Einfangwahrscheinlichkeit in den intrinsischen Precursor: $p_{ii}=0$, so heißt das, die Moleküle können entweder nur direkt chemisorbiert werden, oder sie müssen vorher im extrinsischen Precursor eingefangen werden und anschließend in den intrinsischen Precursor diffundieren, um von dort aus indirekt zu chemisorbieren. Man erhält dann aus 3.3.3.c:

$$S(\Theta) = \frac{S_0 + h \Theta}{1 + k \frac{\Theta}{1-\Theta}}$$

$$S_0 = p_c; \quad h = \frac{p_{me}}{1 - p_{mi}} \left\{ p_a p_{te} - p_c \left(1 - \frac{p_{mi}}{p_{me}} \right) \right\} \quad \text{Gl.3.3.3d}$$

für verschiedene Konditionen geht h gegen 0 und die Gleichung entspricht dem Kisliuk-Modell, allerdings ist die Anfangs-Haftwahrscheinlichkeit $S_0=p_c$ nun gleich der

^{**1} Diese Forderung muß nicht für jede Bedeckung $\Theta \neq 0$ sinnvoll sein. Da sich im Precursor Moleküle ansammeln können, ist es auch möglich, daß zu einem bestimmten Zeitpunkt auch ohne Angebot Moleküle in den chemisorbierten Zustand übergehen. Dies ist eine der grundlegenden Schwierigkeiten bei der Beschreibung der Adsorption mit Hilfe der Precursor-Modelle, da diese Beschreibung weder eine Zeit- noch eine Ortsabhängigkeit beinhaltet.

Wahrscheinlichkeit für direkte Chemisorption. Dieses Modell ist nicht mit dem in c5) identisch.

Aus dem Modell von Gleichung:3.3.3c lassen sich nun vereinfachte Modelle herleiten:

c1) Langmuir-Adsorption:

Existieren keine Precursor Zustände, so verschwinden die entsprechenden Einfangwahrscheinlichkeiten in die Precursor $p_{ij}=0$ und man erhält das in a) vorgestellte Modell für die direkte Chemisorption.

c2) nur intrinsischer Precursor (Pseudo-Langmuir-Adsorption):

In diesem Fall findet keine direkte Chemisorption und kein Einfangen in den extrinsischen Precursor statt, das heißt: $p_c=p_{te}=0$. Für die Bedeckungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit erhält man:

$$S(\Theta) = S_p \cdot (1 - \Theta) \quad ; \quad S_p = p_{ti} \cdot \frac{p_a}{1 - p_{mi}}$$

In diesem Fall kann wegen der linearen Bedeckungsabhängigkeit von $S(\Theta)$ nicht auf die Existenz eines Precursors geschlossen werden, daher bezeichnet man das Verhalten als Pseudo-Langmuir-Adsorption/84/.

c3) energetisch äquivalente Precursor:

Sind der intrinsische und der extrinsische Precursor äquivalent, so sind auch die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten $p_{di}=p_{de}=p_d$ und $p_{ti}=p_{te}=p_t$ gleich und man erhält bei gleichzeitigem Auftreten von direkter Adsorption:

$$S(\Theta) = p_c \cdot (1 - \Theta) + \frac{p_t \cdot p_a \cdot (1 - \Theta)}{p_d + p_a \cdot (1 - \Theta)}$$

Vernachlässigt man die direkte Chemisorption, so ist der Anfangs-Haftkoeffizient durch $S(\Theta=0)=p_t p_a / (p_a + p_d)$ gegeben und neben der Adsorptionswahrscheinlichkeit p_a auch von der Einfangwahrscheinlichkeit p_t in die Precursor abhängig. Man beachte dabei, daß auf Grund der Gleichgewichtsbedingungen (siehe Anhang: 6.5) für eine nicht verschwindende Adsorptionswahrscheinlichkeit p_a die Wahrscheinlichkeit für eine Diffusion vom extrinsischen in den intrinsischen Precursor größer ist als umgekehrt: $p_{me} > p_{mi}$.

Abb.3.3.3: Kisliuk-Modell für verschieden Werte von k

c4) Kisliuk-Modell:

Kisliuk nahm an, daß beide Precursor die gleiche Einfangwahrscheinlichkeit $p_i=p_{te}=p_t$ ($=1$) haben und keine direkte Chemisorption auftritt. Durch Vergleich der Gleichungen 3.3.2 und 3.3.3 erhält man mit dieser Bedingung:

$$S_k = \frac{p_a}{p_a + p_{di}} = \frac{p_a}{1 - p_{mi}} \quad ; \quad k = \frac{p_{de}}{p_a + p_{di}} = \frac{1 - p_{me}}{1 - p_{mi}}$$

Dabei ist $S_k=S(\Theta=0)$ der Anfangs-Haftkoeffizient und die Kisliuk-Konstante k beschreibt die Steigung der Kurve, wenn die Bedeckung Sättigung erreicht:

$$\left[\frac{dS(\Theta)}{d\Theta} \right]_{\Theta=1} = -\frac{S_k}{k} = -\frac{p_a}{1 - p_{me}}$$

Dieses Modell wurde von King und Wells/89/ durch die Bedingung $p_t \neq 1$ modifiziert. Der Anfangs-Haftkoeffizient ist dann durch $S(\Theta=0)=p_t S_k=S_p$ gegeben und hängt von der Einfangwahrscheinlichkeit in die Precursor-Zustände ab.

Für $k=1$ geht dieses Modell in die lineare Abhängigkeit des Langmuir-Modells über, ohne

daß die Existenz eines Precursors verworfen werden kann ! Für $p_{me} > p_{mi}$ ist $k < 1$, was zu einer Zunahme des Haftkoeffizienten gegenüber der Pseudo-Langmuir-Adsorption führt und umgekehrt (siehe Abbildung: 3.3.3).

c5) direkte Chemisorption mit extrinsischem Precursor:

Im letzten Fall soll noch die Haftwahrscheinlichkeit bei Abwesenheit eines intrinsischen Precursors betrachtet werden:

$$S(\Theta) = p_c \cdot (1 - \Theta) + \frac{p_t \cdot \Theta \cdot (1 - \Theta)}{(1 - \Theta) + \frac{p_d}{1 - p_d}}$$

Dabei sind die Wahrscheinlichkeiten: $p_{de} = p_d$ und $p_{te} = p_t$. Der Anfangs-Haftkoeffizient $S_0 = p_c$ errechnet sich aus der Wahrscheinlichkeit für direkte Chemisorption. Auf Grund der Gleichgewichtsbedingungen (siehe Anhang: 6.5) muß $p_d = 1$ gelten, und damit verschwindet der zweite Term. Es muß aber auf der anderen Seite erlaubt sein, daß ein Molekül im Precursor zu einem nicht bedeckten Bereich der Oberfläche diffundiert. Dort muß dann eine Wahrscheinlichkeit dafür bestehen, daß es chemisorbiert wird, auch ohne daß ein intrinsischer Precursor vorhanden ist. Das heißt, es besteht eine Wahrscheinlichkeit p_{mc} mit der ein Molekül aus dem extrinsischen Precursor in einen chemisorbierten Zustand diffundiert^{**1}, wobei gilt: $p_d + p_{mc} = 1$, das heißt aber $p_d < 1$. Der Verlauf der Kurven weicht dann, wie in Abbildung: 3.3.4 zu sehen, durch die Einfangwahrscheinlichkeit in den Precursor, von der linearen Abhängigkeit ab.

Bis hier konnte zum einen gezeigt werden, daß verschiedene Modelle zu einem nicht-linearen Verlauf der Bedeckungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit führen und weiterhin, daß aus einem linearen Verlauf nicht unbedingt auf eine direkte Chemisorption geschlossen werden kann.

d) Wechselwirkungen bei direkter Chemisorption

Zhdanov/90/ hat außer der in Anhang: 6.5 beschriebenen Wechselwirkung bei indirekter Adsorption auch eine laterale Wechselwirkung bei der direkten Chemisorption berücksichtigt, wenn ein "aktivierter" Molekülkomplex A^* mit dem adsorbierenden Molekül über das Potential E_{A^*A} , mit $\beta = \exp(-E_{A^*A}/k_B T)$, wechselwirkt. Mit den im Anhang

^{**1} Dieser Fall kann auch in den anderen Modellen auftreten, es ist dort aber nicht zu unterscheiden, ob dieser Prozess über einen Zwischenschritt im intrinsischen Precursor verläuft oder nicht.

Abb.3.3.4: direkte Chemisorption mit extrinsischem Precursor

definierten Größen ist die Haftwahrscheinlichkeit im Fall der direkten Chemisorption dann gegeben durch:

$$S(\Theta) = (1 - \Theta) \cdot p_c \cdot \left(\frac{\bar{P}_{A0} \lambda \beta + P_{00}}{\bar{P}_{A0} + P_{00}} \right)^z \quad ; \lambda^n = \frac{F_{A^*n}}{F_{A^*0}} \leq 1$$

F_{A^*i}/F_{A^*0} beschreibt dabei das Verhältnis der Verteilungsfunktionen der Freiheitsgrade (Zustandssummen) des "aktivierten" Molekülkomplex in Abhängigkeit von der Anzahl i der nächsten Nachbarn. Hier führt nun eine repulsive Wechselwirkung $E_{A^*A} > 0$ zu einer Abnahme und eine attraktive Wechselwirkung zu einer Zunahme des Haftkoeffizienten. Der Kurvenverlauf (siehe Abbildung: 3.3.5) weicht dabei mehr oder weniger von der linearen Abhängigkeit ab und hängt sowohl von der Wechselwirkung E_{AA} zwischen den adsorbierten Teilchen untereinander wie auch derjenigen (E_{A^*A}) der adsorbierenden mit den bereits adsorbierten Moleküle ab. Als Beispiel wurde in Abbildung: 3.3.5: $E_{A^*A} = E_{AA}$ gewählt.

Abb.3.3.5: direkte Chemisorption mit lateraler Wechselwirkung.

Dies zeigt, daß man auch ohne die Annahme eines Precursor eine Abweichung vom linearen Verlauf der Bedeckungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit erhalten kann.

e) Zusammenfassung und kritische Betrachtung der Precursor-Modelle

Wie gezeigt, läßt sich aus der Bedeckungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit allein nicht auf das Vorhandensein bzw. Nichtvorhandensein von Precursor-Zuständen schließen.

Kritisch sei anzumerken, daß alle hier vorgestellten Modelle davon ausgehen, daß die Potentiale, welche die Dynamik der Adsorption beschreiben, unabhängig von der Bedeckung sind. Zum anderen fehlt die Information der räumlichen Verteilung der Potentiale über der Oberfläche. In den meisten Fällen ist der chemisorbierte Zustand an festen Adsorptionsplätzen lokalisiert, das heißt, in unmittelbarer Nachbarschaft des

Adsorptionsplatzes hat die Potentialtopftiefe um ein Vielfaches abgenommen, während ein physisorbierter Zustand über die ganze Oberfläche, mit nur schwacher Variation des Potentials, gleichmäßig verteilt sein kann.

Zum Abschluß seien noch zwei Fälle aufgeführt, bei denen Moleküle an der Oberfläche ohne das Vorhandensein eines Precursors eingefangen werden, aber nicht direkt chemisorbiert werden können:

ein unter einem "flachen" Winkel auf die Oberfläche auftreffendes Molekül verliert normal zur Oberfläche soviel Impuls, daß es nicht mehr entkommen kann, während der Impuls parallel zur Oberfläche noch so groß ist, daß es eine Vielzahl an Sprüngen macht, bevor es endgültig chemisorbiert wird/91/;

bei Durchfallen eines stark orientierungsabhängigen Potentials wird ein Teil der Translationsenergie des Moleküls in Rotationsenergie umgewandelt. Beim Stoß mit der Oberfläche verliert das Molekül ausreichend Translationsenergie, um eingefangen zu werden, kann aber auf Grund der hohen Rotationsenergie nicht direkt chemisorbiert werden. Dieser Fall kann insbesondere bei dem hier betrachteten System auftreten (siehe Abschnitt: 3.2).

In beiden Fällen hängt der Zustand des Moleküls an der Oberfläche nicht hauptsächlich von seiner potentiellen, sondern von seiner kinetischen Energie ab. Das Molekül kann also nicht durch einen adiabatischen Übergang im Potential chemisorbieren, sondern nur unter Änderung seiner inneren Energie. Daher sollen solche Zustände als Pseudo-Precursor bezeichnet werden.

3.3.1 Die Bedeckungsabhängigkeit der Asymmetrie

Wie in Abschnitt: 3.2.1 wird die Asymmetrie wieder über die bevorzugten Orientierungen^{**1} nun aber bedeckungsabhängig definiert durch:

$$A(\Theta) = \frac{S^N(\Theta) - S^O(\Theta)}{S^N(\Theta) + S^O(\Theta)}$$

^{**1} Hier bezeichnen wieder die oberen Indizes *N* und *O* die Werte für die bevorzugten Orientierungen.

Die Frage der Orientierungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten läßt sich durch die Frage nach der Orientierungsabhängigkeit der oben eingeführten Wahrscheinlichkeiten beantworten. Beim Durchfallen des Potentials, spätestens aber beim Stoß mit der Oberfläche, geht die ursprüngliche Orientierung der Moleküle verloren. Die Wahrscheinlichkeiten für Adsorption p_a , Desorption $p_{i,te}$ und Diffusion $p_{mi,me}$ aus den Precursor Zuständen sind unabhängig davon, wie die Moleküle in die Zustände gekommen sind und daher von ihrer Definition her nicht von der ursprünglichen Orientierung der Moleküle in der Gasphase abhängig. Insbesondere hängt damit die Kisliuk-Konstante k nicht von der hier definierten Orientierung ab ! Des weiteren hat ein Molekül nach einer großen Zahl von Sprüngen über eine Oberfläche die "Erinnerung" an seine ursprüngliche Orientierung in der Gasphase verloren. Es kann also davon ausgegangen werden, daß nur die Wahrscheinlichkeit für direkte Chemisorption p_c sowie die Einfangwahrscheinlichkeiten $p_{i,te}$ in die Precursor als mögliche, von der Orientierung vor dem ersten Stoß abhängige Größen übrig bleiben. Die Orientierungsabhängigkeit für die direkte Adsorption (Modell a)) ist über den Anfangs-Haftkoeffizienten gegeben und man erhält für die bedeckungsabhängige Asymmetrie:

$$A_c(\Theta) = \frac{S_0^N \cdot (1 - \Theta) - S_0^O \cdot (1 - \Theta)}{S_0^N \cdot (1 - \Theta) + S_0^O \cdot (1 - \Theta)} = \frac{p_c^N - p_c^O}{p_c^N + p_c^O}$$

Sie ist damit unabhängig von der Bedeckung und wird durch die Asymmetrie der Wahrscheinlichkeiten für direkte Chemisorption beschrieben, im Gegensatz zur Pseudo-Langmuir-Adsorption.

Setzt man die entsprechenden orientierungsabhängigen Wahrscheinlichkeiten des Kisliuk-Modells (ohne direkte Chemisorption) in die Gleichung für die Asymmetrie ein, so erhält man:

$$A_k(\Theta) = \frac{p_i^N - p_i^O}{p_i^N + p_i^O}$$

das heißt die Asymmetrie hängt, unabhängig von der Bedeckung, von der Orientierungsabhängigkeit der Einfangwahrscheinlichkeit in die Precursor ab^{**1}. Da Kisliuk ursprünglich $p_i=1$ annahm (siehe oben), wäre in diesem Fall wie bei der Pseudo-Langmuir-Adsorption ebenfalls keine Orientierungsabhängigkeit zu erwarten.

^{**1} Für die ursprüngliche Annahme $p_i=1$ von Kisliuk erhält man bei fehlender direkter Chemisorption: $A=0$ unabhängig von der Bedeckung und damit keine Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Orientierung der Moleküle !

Handelt es sich bei den Precursor um physisorbierte Zustände, so läßt sich der attraktive Teil des Potentials durch Dipol-(Bild-)Dipol- oder van-der-Waals- Wechselwirkungen beschreiben/92/. Diese Potentiale hängen aber nicht von der Orientierung ($\cos(\Phi)$), sondern vom Alignment ($\cos^2(\Phi)$) der Moleküle in der Gasphase ab. Damit ist eine Orientierungsabhängigkeit des Einfangens in die Precursor nur dann möglich, wenn der repulsive Anteil des Potentials orientierungsabhängig ist. Dies entspricht den von Kuipers et al./17/ am System NO/Ag(111) erhaltenen experimentellen und theoretischen Ergebnissen.

Im Fall schwach chemisorbierter Precursor hängen sowohl der attraktive wie auch der repulsive Potentialanteil und damit auch die Einfangwahrscheinlichkeit von der Orientierung der Moleküle ab. Ein solches Verhalten wurde von Kuipers et al./17d/ am System NO/Pt(111) bei hohen Substrattemperaturen experimentell bestätigt.

Unterscheiden sich der intrinsische und der extrinsische Precursor, so können sowohl S_0 als auch h_p (siehe Gleichung:3.3.3.c) von der Orientierung abhängen und die Asymmetrie erhält man aus:

$$A_p(\Theta) = \frac{(S_0^N + h_p^N \cdot \Theta) - (S_0^O + h_p^O \cdot \Theta)}{(S_0^N + h_p^N \cdot \Theta) + (S_0^O + h_p^O \cdot \Theta)}$$

Diese Asymmetrie wird also bedeckungsabhängig, und zwar umso stärker, je mehr die beiden Werte von h_p voneinander abweichen. Speziell hängt die Asymmetrie im Fall von Gleichung:3.3.3d nur von der Asymmetrie der Wahrscheinlichkeit für direkte Chemisorption ab, wenn $h=0$ wird. Später wird gezeigt, daß dieses Modell für das hier betrachtete System favorisiert wird.

Als letztes Modell soll noch der Fall betrachtet werden, daß nur ein extrinsischer Precursor vorliegt. Dabei wird davon ausgegangen, daß eine Diffusion aus dem Precursor in einen chemisorbierten Zustand möglich ist:

$$A_e(\Theta) = \frac{(S_0^N - S_0^O)(1 - \Theta + k_e) + (p_i^N - p_i^O)\Theta}{(S_0^N + S_0^O)(1 - \Theta + k_e) + (p_i^N + p_i^O)\Theta} \quad ; \quad k_e = \frac{p_d}{1 - p_d}$$

Für "tiefe" Temperaturen erwartet man eine hohe Einfang- und eine niedrige Desorptions-Wahrscheinlichkeit (aktivierte Adsorption/84/). Dies führt zu einem Verschwinden der Asymmetrie mit wachsender Bedeckung.

3.4 Die Methode zur Bestimmung des Haftkoeffizienten

In Abbildung: 3.4.1 ist der experimentelle Aufbau in der Streuebene der UHV-Kammer dargestellt. Alle hier beschriebenen Messungen wurden bei einem senkrechtem Einfall des Molekularstrahles (Jet) durchgeführt. Führungs- und Orientierungsfeld (siehe auch Abbildung: 2.3.7 und 2.3.8) sind in der Zeichnung nur angedeutet. Mit dem Quadrupol-Massenspektrometer QMG511 kann sowohl der direkte Strahl (durch Zurückziehen der Probe) als auch der Anteil diffus reflektierter Moleküle bestimmt werden. Das Signal des direkten Strahls ist um etwa einen Faktor 75-150 höher als das zur Bestimmung der Haftwahrscheinlichkeit aufgezeichnete Signal der nicht haftenden und diffus rückgestreuten Moleküle. Zur Bestimmung der Haftwahrscheinlichkeit wurden beide Massenspektrometer (Fa. Balzers: QMG511 mit "cross-beam" Ionenquelle; Fa. VG Instr.: DX130 mit offener "UHV" - Ionenquelle) teilweise gleichzeitig und teilweise getrennt verwendet. Durch Drehen der Probe wurde überprüft, daß mit dem Massen-Analysator DX130 keine direkt reflektierten Moleküle nachgewiesen werden (dies ist bedingt durch den seitlich offenen Aufbau der Ionenquelle). Eine Eigenheit zeigte der QMG511 Analysator: bei eingeschalteter Hochspannung wurde bei positiver Polarität ein höheres Signal als bei negativer Polarität angezeigt. Diese Unterschiede in den angezeigten Signalen waren bemerkenswerterweise von der Spannung und nicht von der Feldstärke des Orientierungsfeldes abhängig^{**1}. Da hier nur relative Messungen durchgeführt wurden, spielen diese Unterschiede bei optimaler Untergrundkorrektur keine wesentliche Rolle. Für zukünftige Messungen mit orientierten Molekülen wurde zwischenzeitlich ein zweites Massenspektrometer (Fa. VG Instr.: DX200) angeschafft das keine Probleme in der Nähe von hohen Potentialen zeigt.

Die Haftwahrscheinlichkeit wird indirekt, über den Anteil der nicht haftenden NO-Moleküle, nach der von King und Wells/89/ beschriebenen Reflektor-Technik bestimmt. Zur Bestimmung des Anteils an nicht haftenden Molekülen wird ein, sich außer Sicht des direkten bzw. des reflektierten Molekularstrahles befindliches, Massenspektrometer verwendet (siehe Abbildung: 3.4.1). Ein typischer NO-Partialdruck/Zeit Verlauf ist in Abbildung:3.4.2(oben)^{**2} wiedergegeben.

^{**1} *Möglicherweise bestimmte die Feldstärke in der Nähe von anderen Teilen der Apparatur, wie der Hochspannungszuleitung, dieses Verhalten.*

^{**2} *Es handelt sich bei der abgebildeten Kurve um eine Messung, die zu Testzwecken mit einem PC aufgenommen wurde. Da zum Zeitpunkt der Messungen dem Experiment kein eigener PC zur Verfügung stand, wurden alle hier aufgeführten Meßreihen mit einem XY-Schreiber aufgezeichnet und durch vermessen "per Hand" ausgewertet.*

Abb.3.4.1: Streuebene der UHV-Kammer;

die Massenspektrometer wurden teilweise auch vertauscht eingesetzt und an anderen Stellen eingebaut.

Ausgangspunkt ist die saubere präparierte Probe. Wird zu einem Zeitpunkt $t_0=0$ der Strahl eingeschaltet^{**1} so erhält man einen starken Anstieg des NO-Signals ($m/e=30$). Der saubere Kristall wirkt nun aufgrund der Haftwahrscheinlichkeit wie ein Getter mit einer bestimmten effektiven Pumpleistung für NO-Moleküle. Mit wachsender NO-Bedeckung Θ nimmt die Haftwahrscheinlichkeit und damit die effektive Pumpleistung ab und das

^{**1} *Dazu wird der Strahl-Blocker in der v -Selektor-Kammer (erste Abbildung in Abschnitt 2.) aus dem Strahl genommen, das Ventil zwischen Puffer- und UHV-Kammer wird bereits vorher geöffnet (leichter Druck-Ausbruch zu Beginn der Kurve) und alle benötigten Hochspannungen sind eingeschaltet.*

Abb.3.4.2: Experimentelle Bestimmung der Haftwahrscheinlichkeit

oben: Druck-Zeit Verlauf ($m/e=30$)

unten: Transformation in Bedeckungsabhängigkeit

NO-Signal steigt bis zu einem Sättigungswert bei verschwindender Haftwahrscheinlichkeit $S(\Theta=\Theta_{\text{sat}})=0$ an. Ist $p_1=p_a-p_b$ das auf den Untergrund korrigierte Anfangssignal sowie $p_2=p_e-p_b$ das korrigierte Endsignal, so ist die Anfangs-Haftwahrscheinlichkeit $S_0=S(t=0)=S(\Theta=0)$ gegeben durch/89/:

$$S_0 = \frac{p_2 - p_1}{p_2} = 1 - \frac{p_1}{p_2}$$

und entsprechend erhält man mit dem korrigierten zeitabhängigen Signal $p_1(t)=p(t)-p_b$ die Zeitabhängigkeit des Haftkoeffizienten $S(t)$ aus:

$$S(t) = 1 - \frac{p_1(t)}{p_2}$$

Aus Abbildung: 3.4.2(oben) ist ersichtlich, daß sich auch das Untergrundsignal mit der Zeit erhöht, und daher zusätzliche Korrekturen vorgenommen werden müssen. Diese sind, zusammen mit der Fehlerbestimmung, im Anhang: 6.4 genauer beschrieben.

Allgemein interessiert nun nicht die Zeit-, sondern die Bedeckungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit. Die Bedeckung erhält man aus einer Integration des Flusses der ankommenden Moleküle multipliziert mit der Haftwahrscheinlichkeit. Ist $i_0=I_0/(A \cdot t)=\text{const.}$ der konstante Fluss der einfallenden Teilchen pro Flächen- und Zeiteinheit, so erhält man die zeitabhängige absolute Bedeckung aus:

$$\Theta(t)_{\text{abs}} = i_0 \cdot \int_0^t S(t') \cdot dt'$$

Da der einfallende Fluss i_0 nicht genau bekannt ist, wird nicht die absolute Bedeckung berechnet, sondern die relative Bedeckung $\Theta=\Theta_{\text{abs}}/\Theta_{\text{sat}}$ bezogen auf die Sättigungsbedeckung Θ_{sat} . Diese erhält man durch Integration bis zu dem Zeitpunkt bei dem sich das NO-Signal nicht mehr ändert. Die Sättigungsbedeckung für NO auf Ni(100) bei tiefen Temperaturen ist gegeben durch $\Theta_{\text{sat}}=0.55\text{ML}=0.9 \cdot 10^{15} \text{Moleküle/cm}^2$ (siehe Abschnitt: 3.1). Die übliche Darstellung der Haftwahrscheinlichkeit als Funktion der Bedeckung erhält man dann durch eine Transformation der Zeitabhängigkeit in eine Bedeckungsabhängigkeit. Das Ergebnis dieser Transformation ist in Abbildung: 3.4.2(unten) wiedergegeben. Die eingezeichnete Kurve entspricht einer Anpassung an das Kisliuk-Modell (siehe Abschnitte: 3.3, 4.2 und 6.4)

Alle im folgenden beschriebenen Messungen wurden, um Dissoziation des NO zu vermeiden, bei mit flüssig Stickstoff gekühlter Probe durchgeführt. Die Probe wurde vor jeder Messung mit der in Abschnitt: 3.1 beschriebenen Methode gereinigt. Es wurde bei

allen Messungen mit einem Düsen-Vordruck von $p_{d0}=300\text{mbar}$ gearbeitet und das Gemisch NO(20%Ar,60%He) mit einer nominellen Translationsenergie von $E_{\text{trans}}=125\text{meV}$ verwendet.

4 Messungen und Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Messungen des Anfangs-Haftkoeffizienten und der Bedeckungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten vorgestellt. Die Ergebnisse werden mit den theoretischen Modellen verglichen und diskutiert.

4.1 Messung des Anfangs-Haftkoeffizienten

Es sollen zunächst die Ergebnisse der Messungen des Anfangs-Haftkoeffizienten dargestellt werden. Auf Grund eines Defektes an der Kühlung der Probe (schlechter Wärmekontakt am Probenhalter) wurden einzelne Meßreihen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. In Abbildung: 4.1.1 ist die Temperaturabhängigkeit der Anfangs-Haftwahrscheinlichkeit dargestellt. Die Haftwahrscheinlichkeit nimmt mit wachsender Temperatur ab. Mit Hilfe einer linearen Regression wurde der Temperaturkoeffizient zu $\alpha_T = -(2 \pm 0.7) 10^{-3} \text{K}^{-1}$ bestimmt.

Abb.4.1.1: Temperaturabhängigkeit des Anfangs-Haftkoeffizienten

Für diese Darstellung wurden sowohl Meßwerte für nicht orientierte als auch gewichtete Mittelwerte aus den Meßwerten für orientierte Moleküle verwendet.

Es sollen nun die Ergebnisse der Messungen mit orientierten Molekülen dargestellt werden. Die Methode zur Orientierung der Moleküle ist in Abschnitt: 2.4.3 ausführlich beschrieben, und es wird die Nomenklatur aus den vorhergehenden Abschnitten verwendet.

Die Messungen bei Orientierungs-Feldstärken von $E=\pm 4, \pm 5.5, \pm 8, \pm 11$ kV/cm zeigten alle eine höhere Anfangs-Haftwahrscheinlichkeit bei positivem Potential des Orientierungsfelds gegenüber der Probe, also für Stöße, bei denen das N-Ende des Moleküls bevorzugt auf die Probe hin zeigt.

Folgende Werte ^{**1} wurden für die Haftwahrscheinlichkeit bei einer festen Feldstärke und einer Probentemperatur von $T_s=155$ K ermittelt:

Orientierungsfeld aus	$E=0$	$S_0^U = 0.44 \pm 0.03$
Orientierungsfeld an	$E=+8$ kV/cm	$S_0^N = 0.45 \pm 0.02$ (0.47 ± 0.01)
	$E=-8$ kV/cm	$S_0^O = 0.38 \pm 0.01$
Mittelwert		$\bar{S}_0 = 0.43 \pm 0.01$

Bei positiver Feldstärke ist in Klammern der Mittelwert angegeben, wenn ein Wert mit ausreißerverdacht nicht berücksichtigt wird. Es zeigt sich, daß der Mittelwert ^{**2} für orientierte Moleküle im Rahmen der Fehler gleich dem Wert für nicht orientierte Moleküle ist, das heißt es muß nicht sowohl der Wert für unorientierte als auch der für orientierte

^{**1} Es handelt sich um gewichtete Mittelwerte aus Meßreihen mit unterschiedlichen Anzahlen an Einzelwerten. Insbesondere muß zusätzlich mit den Kehrwerten aus den Anzahlen der Meßwerte gewichtet werden, wenn der Mittelwert aus Meßreihen mit unterschiedlicher Polarität des Feldes mit dem für nicht orientierte Moleküle verglichen wird.

^{**2} Die Verschiebung des (mit dem Kehrwert der Einzelfehler gewichteten) berechneten Mittelwertes auf den Wert für positive Feldstärken zu rührt daher, daß die Einzelmessungen stark unterschiedliche Fehler haben; außerdem streuten die Werte bei positiver Feldstärke (N-Ende) stärker als im umgekehrten Fall. Dies wird deutlich, wenn ein ausreißerverdächtiger Wert verworfen wird. Die angegebenen Fehler sind Standardfehler. Durch die Abweichungen (siehe Abschnitt: 3.4) zwischen den beiden verwendeten Quadrupol-Massenspektrometern ergaben sich höhere Werte für die mit dem QMG511 ermittelten Einzelwerte des Haftkoeffizienten, die Erhöhung betrug im Mittel 8%.

Werte gemessen werden, um die Asymmetrie zu bestimmen. Dies reduziert die notwendige Anzahl an Meßreihen. Die Anfangs-Asymmetrie bestimmt sich dann aus:

$$A_0^1 = \frac{S_0^N - S_0^O}{2S_0^U} = \frac{S_0^N - S_0^O}{S_0^N + S_0^O}$$

Aus den oben angegebenen Werten berechnet sich die Anfangs-Asymmetrie^{**1**2} zu:

$$A_0^1(E = \pm 8kV/cm) = 0.09 \pm 0.01$$

Diese Asymmetrie hängt quantitativ vom tatsächlichen mittleren Orientierungsgrad und damit auch, wie in Abschnitt: 2.3 dargelegt, von der Orientierungs-Feldstärke ab. In Abbildung: 4.1.2(links) ist die Abhängigkeit der Anfangs-Asymmetrie von der Orientierungs-Feldstärke dargestellt.

Die in Abbildung: 4.1.2^{**3} durchgezogen eingezeichneten Kurve wurden mit dem in Abschnitt: 2.4.2 beschriebenen Modell für die Abhängigkeit des mittleren Orientierungsgrades von der Feldstärke, unter Verwendung der theoretisch ermittelten Werte der Haftwahrscheinlichkeit aus Abschnitt: 3.2, berechnet. Mit Hilfe der in Abbildung: 2.4.6 dargestellten Abhängigkeit des mittleren Orientierungsgrades wurden die Feldstärken in einen Orientierungsgrad transformiert. Das Ergebnis zur Abhängigkeit der Anfangs-Asymmetrie vom mittleren Orientierungsgrad ist in Abbildung: 4.1.2(rechts) dargestellt. Nimmt man einen linearen Verlauf der Asymmetrie an, so erhält man aus einer linearen

^{**1} Es handelt sich um einen gewichteten Mittelwert, der aus einer Korrelation aller Einzelmessungen bestimmt wurde. Die Verwendung von Mittelwerten der Haftwahrscheinlichkeiten führt aufgrund der kleinen Anzahl (6+5) der Meßwerte durch die unterschiedlichen Anzahlen zu einem Fehler. Wurde der ausreißerverdächtige Wert nicht berücksichtigt, so ergab sich $A=0.107 \pm 0.006$.

^{**2} Bei einer Feldstärke von $\pm 8kV/cm$ betrug der Unterschied der mit beiden Massenspektrometern ermittelten Asymmetrien nur 2%, da bei $5.5kV/cm$ weniger Meßwerte für die Auswertung zur Verfügung standen, betrug dort der Unterschied 30%. Die höheren Werte lieferte in beiden Fällen das QMG511. Es ist daher zu vermuten, daß der Untergrund nicht optimal berücksichtigt wurde.

^{**3} Es wurden bei der graphischen Darstellung der Meßwerte keine Punkte verworfen.

Abb.4.1.2: Orientierungsabhängigkeit der Anfangs-Asymmetrie

links: Feldstärkeabhängigkeit

rechts: Abhängigkeit vom Orientierungsgrad

Die durchgezogene Kurven in beiden Teilbildern sind theoretisch berechnet (siehe Text); die unterbrochene Linie im rechten Teilbild wurde aus einer linearen Regression an die Meßwerte ermittelt.

Regression durch den Koordinaten-Ursprung die normierte Asymmetrie der Anfangs-Haftwahrscheinlichkeit:

$$A_0 = \frac{A_0^1}{\langle \cos(\Phi) \rangle} = 0.7 \pm 0.1$$

Die unterbrochen eingezeichnete Kurve in Abbildung: 4.1.2(rechts) wurde mit diesem Wert der normierten Asymmetrie berechnet.

4.2 Messung der Bedeckungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten

Mit Hilfe der oben beschriebenen Methode wird neben dem Anfangs-Haftkoeffizient auch die Bedeckungsabhängigkeit bestimmt. In Abbildung: 4.2.1 ist die Bedeckungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit für die beiden bevorzugten Orientierungen bei einer Feldstärke von $E=\pm 8\text{kV/cm}$ dargestellt.

Die Meßwerte wurden, wie in Anhang: 6.4 beschrieben, zunächst an das Kisliuk-Modell angepaßt. Die beste Anpassung wurde mit folgenden Werten erreicht ^{**1}:

$$\frac{S(\Theta)}{S_k} = \frac{1}{1 + k \cdot \frac{\Theta}{1-\Theta}}$$

$$S_k^N = 0.46 \pm 0.01; \quad k^N = 0.38 \pm 0.02$$

$$S_k^O = 0.37 \pm 0.01; \quad k^O = 0.36 \pm 0.02$$

Bemerkenswerterweise lagen fast alle durch Anpassung ermittelten Werte von S_k , sowohl für einzelne Meßreihen, wie auch für gemittelte Beobachtungen, unter den experimentell gewonnenen Werten der Anfangs-Haftwahrscheinlichkeit. Dies weist auf einen systematischen Fehler durch die Anpassung an das Kisliuk-Modell hin. In allen Fällen waren die Werte der Kisliuk-Konstanten k , unabhängig von der Orientierung, innerhalb der Fehler gleich. Wie gezeigt führt dies zu einem konstanten Verlauf der Asymmetrie. Dies gibt auch der Verlauf der aus den Meßwerten bestimmten Asymmetrien als Funktion der Bedeckung wieder.

Die normierte Asymmetrie der Haftwahrscheinlichkeit ist also unabhängig von der Bedeckung gegeben durch: $A=0.7$ (dabei erfolgte keine Anpassung an die Bedeckungsabhängigkeit).

^{**1} Es wurde für jede der beiden Polaritäten je eine Meßreihe verworfen, da bei einer Berücksichtigung der Kurven die Summe der Fehlerquadrate extrem zunahm. Der S_k Wert für N-End Stöße ist daher mit dem oben in Klammern gesetzten Wert zu vergleichen.

Abb.4.2.1: Bedeckungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten;
Orientierungs-Feldstärke: $E=\pm 8\text{kV/cm}$; die Linien entsprechen einer Anpassung an
das Kisliuk-Modell.

In Abbildung: 4.2.2 ist die Bedeckungsabhängigkeit der Asymmetrie und der Haftwahrscheinlichkeit für unterschiedliche mittlere Orientierungsgrade und Temperaturen dargestellt. Damit die Abhängigkeiten optisch besser verglichen werden können, wurden die Haftkoeffizienten auf den Mittelwert aus den gemessenen Anfangs-Haftkoeffizienten für die beiden bevorzugten Orientierungen normiert. Aus den oben angegebenen experimentellen Gründen sind in der Darstellung Meßwerte bei unterschiedliche Temperaturen verwendet worden. Deutlich ist zu erkennen, daß die aus den Meßwerten bestimmte Asymmetrie innerhalb der Fehler nicht von der Bedeckung abhängt. Die leichte Krümmung der aus den Anpassungen an das Kisliuk-Modell berechneten Asymmetrien wird durch kleine Unterschiede in den Kisliuk-Konstanten hervorgerufen. Eine Anpassung mit der Nebenbedingung gleicher k-Werte sowie Anpassungen an andere Modelle mit drei Parametern und Nebenbedingungen wurde wegen des erhöhten Rechenaufwandes nicht

Abb.4.2.2: normierter Haftkoeffizient und Asymmetrie als Funktion der Bedeckung. Die eingezeichneten Linien wurden durch Anpassung an das Kisliuk-Modell berechnet.

vorgenommen. Eine Anpassung an ein Modell, das nur einen extrinsischen Precursor (3.3.c5) berücksichtigt, führte zu größeren Summen der Fehlerquadrate gegenüber der Anpassung an das Kisliuk-Modell. Diese Annahme wurde daher verworfen.

Wegen großer statistischer Fehler mit wachsender Bedeckung konnten die Meßreihen bei Orientierungsfeldstärken von 4 und 11 kV/cm nicht in Abhängigkeit von der Bedeckung ausgewertet werden. Ein Teil der Meßreihen konnte nur zur Bestimmung der Anfangs-Haftwahrscheinlichkeit verwendet werden, da zwischenzeitlich die Temperatur der He-Kryopumpe stark variierte und dadurch bedingte Druckschwankungen bewirkten, daß bei den Ionengetterpumpen Edelgas-Instabilitäten auftraten. Daher konnten teilweise nur der Anfangs- und Endwert des Druck-Zeit-Verlaufs genau und daraus der Anfangs-Haftkoeffizient bestimmt werden.

4.3 Diskussion der Ergebnisse

Es soll nun eine Diskussion der Ergebnisse erfolgen; dazu werden die Messungen mit den in den Abschnitten: 3.2 und 3.3 vorgestellten theoretischen Modellen verglichen.

Zunächst soll ein Ergebnis, das mit nicht orientierten Molekülen gewonnen wurde, betrachtet werden. Im betrachteten Temperaturbereich nimmt die Anfangs-Haftwahrscheinlichkeit mit steigender Temperatur ab. Dies läßt sich, wie auch an den Trajektorien-Simulationen zu erkennen ist, dadurch erklären, daß die Abgabe von Translationsenergie an die Phononen des Kristalls mit wachsender Temperatur ineffizienter wird/**93**/. Der berechnete Temperaturkoeffizient ist um einen Faktor 2 kleiner als der aus den Messungen bestimmte, dies zeigt, daß die in den Simulationen verwendete Phononendichte, noch nicht optimal an die tatsächliche Phononendichte angepasst ist. Eine Diskussion verschiedener Modelle zur Beschreibung der Phononen-Dispersion an Ni(100) und anderen Übergangsmetall-Oberflächen findet man bei Toennies/**94**/. Gleichzeitig ist der berechnete Anfangs-Haftkoeffizient größer als der gemessene. Die Hauptursache für beide Abweichungen ist darin zu suchen, daß die Rechnungen ein-dimensional durchgeführt wurden und somit weder die Phononendichte noch das verwendete Potential die tatsächlich zwei-dimensionale Oberfläche berücksichtigen. Es ist daher zu erwarten, daß aus den Simulationen zwar qualitative, aber keine quantitativen Aussagen gewonnen werden können.

Hamza et al./**6**/ haben bei einer Oberflächentemperatur von $T_s=140\text{K}$ und einer Translationsenergie von $E_{\text{trans}}=90\text{meV}$ die Haftwahrscheinlichkeit zu $S_0=0.67\pm 0.03$ mit einer Kisliuk-Konstante von $k=0.15$ bestimmt. Bei $E_{\text{trans}}=290\text{meV}$ betragen die Werte dieser Autoren $S_0=0.52$ und $k=0.3$. Für höhere Teilchenenergien wurde $k=1$, also eine lineare Bedeckungsabhängigkeit beobachtet. Die im Vergleich zu der vorliegenden Arbeit höheren Anfangs-Haftkoeffizienten sind eventuell in Unterschieden bei der Bestimmung des Untergrunds (siehe Anhang: 6.4) begründet. Gleichzeitig zeigte die gemessene Winkelverteilung/**6**/ für die Streuung von NO an der vollständig bedeckten NO/Ni(100) Oberfläche mit wachsender Energie einen Übergang vom trapping/desorption Verhalten zu direkt inelastischer Streuung. Aus den Messungen haben die Autoren eine Bindungsenergie von $E_D \leq 260\text{meV}$ für den extrinsischen Precursor bestimmt, dies entspricht in etwa 1/4 der On-Top Bindungsenergie. Wegen des sehr effektiven Energietransfers an die bereits adsorbierten NO-Moleküle ist die Einfangwahrscheinlichkeit in den extrinsischen Precursor bei den kleineren Teilchenenergien mit $E_{\text{trans}} < 290\text{meV}$ nahezu Eins.

Ein weiteres Ergebnis, welches mit nicht orientierten Molekülen gewonnen wurde, hat einen direkten Einfluß auf die Frage nach der Orientierung der Moleküle. In Abschnitt: 3.1 wurde gezeigt, daß das Dipolmoment des adsorbierten NO dem der Gas-Phase entgegengesetzt ist. Dies wirft die Frage auf, ob dadurch die Orientierung der Moleküle während des Adsorptionsprozesses beeinflusst wird. Dreht sich das Dipolmoment p des Moleküls ^{**1}, so ändert sich im elektrischen Führungsfeld E seine Energie in Abhängigkeit von der Orientierung, und dies wiederum bewirkt ein Drehmoment auf das Molekül. Die Energieänderung für ein vollständiges Drehen des Dipolmomentes ist $(p_2-p_1)E=0.31D \cdot 11\text{kV/cm}=6.8\mu\text{eV}$ (siehe Abschnitt: 3.1) bei der höchsten hier verwendeten Orientierungsfeldstärke. Auf der anderen Seite beträgt der Unterschied in dem in Abschnitt: 3.2 vorgestellten Adsorptionspotential für ein vollständiges Drehen des Moleküls ca. 250meV , was ein ungleich höheres Drehmoment bewirkt. Der Effekt des unterschiedlichen Dipolmomentes kann daher vernachlässigt werden. Dies zeigten auch die Simulationen. Wurde dem Potential ein zusätzlicher Term angefügt, der das Orientierungsfeld berücksichtigt, so änderten sich die Ergebnisse der Rechnungen innerhalb der statistischen Fehler nicht.

Es sollen nun die Ergebnisse der Messungen mit orientierten Molekülen diskutiert werden. Dabei wird versucht, die Erhöhung der Haftwahrscheinlichkeit für Stöße mit dem N-Ende und die Absenkung für Stöße mit dem O-Ende, gegenüber dem Fall nicht orientierter Moleküle, im Rahmen der in den Abschnitten: 3.2 und 3.3 vorgestellten Modelle zu erklären.

Innerhalb der Fehler wurde für die Summe der Werte der Anfangs-Haftkoeffizienten für orientierte Moleküle $S_0^N + S_0^O = 2 \cdot S_0^U$ der doppelte Wert des unorientierten Falls gefunden. Wie in Anhang: 6.1.1 gezeigt heißt das, es lag kein wesentlicher Anteil an Molekülen mit Alignment vor, und der mittlere Orientierungsgrad kann beschrieben werden durch ein Ensemble aus statistisch orientierten Molekülen und Molekülen, die sich im Zustand mit den Quantenzahlen $J=\Omega=m_j=1/2$ befinden. Dabei sind Abweichungen zwischen A^q und A^1 aufgrund der Meßfehler nicht zu registrieren, das heißt nicht, daß eine Annahme über die Existenz von Molekülen mit Alignment verworfen werden kann oder muß, sie ist nur im Rahmen der hier durchgeführten Messungen nicht nachweisbar.

^{**1} Für die Abschätzung wird angenommen, daß die Änderung der Austrittsarbeit allein durch das Dipolmoment des NO und nicht durch eine Verschiebung der Ladungsdichte zwischen der Adsicht und der Metalloberfläche bewirkt wird.

Wie in Abschnitt: 2.4 gezeigt, bewirkt eine Mischung von Zuständen in niedrigen Orientierungsfeldern auf Grund der Hyperfine-Struktur und der λ -Verdopplung des Stickstoffmonoxid-Moleküls eine effektive Deorientierung der Moleküle. Berücksichtigt man diese, so erhält man aus den in Abhängigkeit von der Orientierungsfeldstärke gemessenen Anfangs-Haftkoeffizienten eine auf den Orientierungsgrad normierte Asymmetrie. Deren Wert beträgt: $A=0.7\pm 0.1$; die aus den Simulationen bestimmte Asymmetrie ist mit $A_{\text{sim}}=0.76$ in guter Übereinstimmung mit dem aus den Messungen ermittelten Wert. Die Simulationen zeigten dabei, daß dieser Wert auf die Anisotropie des Chemisorptionspotentials bezüglich der molekularen Orientierung vor der Wechselwirkung mit der Oberfläche zurückzuführen ist. Dabei überwiegt der Anteil der direkt chemisorbierten Moleküle.

Die experimentell ermittelte normierte Asymmetrie ist kleiner als Eins, dies bedeutet, daß unter den hier verwendeten Bedingungen ($E_{\text{kin}}=125\text{meV}$ und $T_{\text{g}}<170\text{K}$) die Haftwahrscheinlichkeit schwächer als linear von der Orientierung der Moleküle abhängt.

Die ermittelte Asymmetrie ist unabhängig von der Bedeckung, ein Precursor-Modell, das die Bedeckungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten beschreibt, muß dieses Ergebnis beinhalten. Eine Anpassung der Meßwerte an das Kisliuk-Modell ergab von Eins abweichende Konstante k , dies wird üblicherweise als Kriterium für die Existenz eines Precursor-Zustandes angesehen (siehe Abschnitt: 3.3). Die Werte der k waren unabhängig von der Orientierung innerhalb der Fehler gleich. Die Asymmetrie der Adsorption ist dann (Abschnitt: 3.3.1) durch die Asymmetrie der Einfangwahrscheinlichkeiten in die Precursor gegeben. Auf der anderen Seite haben Hamza et al./6/ aus Ihren Experimenten eine hohe Einfangwahrscheinlichkeit (nahe Eins) in den extrinsischen Precursor ermittelt. Sind nun die Einfangwahrscheinlichkeiten in die möglichen Precursor, wie im Kisliuk-Modell angenommen, gleich und ungefähr Eins, so verschwindet die Asymmetrie im Gegensatz zum gemessenen Verhalten. Sind die Einfangwahrscheinlichkeiten in die Precursor unabhängig voneinander, so muß anstelle des Kisliuk-Modells die Beschreibung mit Gleichung: 3.3.3a erfolgen.

Berücksichtigt man direkte Chemisorption und vernachlässigt man ein Einfangen in den intrinsischen Precursor, so erhält man das Modell in Gleichung:3.3.3d**1:

$$S(\Theta) = \frac{S_0 + h\Theta}{1 + k \cdot \frac{\Theta}{1-\Theta}}$$

$$S_0 = p_c; \quad k = \frac{1 - p_{me}}{1 - p_{mi}}; \quad h = \left(p_{te} p_a - p_c \left(1 - \frac{p_{mi}}{p_{me}} \right) \right) \frac{p_{me}}{1 - p_{mi}}$$

Dabei hängen nur die Einfangwahrscheinlichkeit p_{te} und die Wahrscheinlichkeit für direkte Chemisorption p_c von der Orientierung der Moleküle ab. Ist nun $p_{me} \ll (1 - p_{mi})$ oder sind die Terme $p_c(1 - p_{mi}/p_{me})$ und $p_{te}p_a$ fast gleich, so verschwindet h und man erhält die gleiche Bedeckungsabhängigkeit wie im Kisliuk-Modell, allerdings mit dem wichtigen Unterschied, daß die Anfangs-Haftwahrscheinlichkeit nun von der direkten Chemisorption bestimmt wird, und damit auch für $p_{te}=1$ orientierungsabhängig ist.

Die Asymmetrie ist dabei gegeben durch:

$$A^1(\Theta) = \frac{S_0^N - S_0^O + (h^N - h^O)\Theta}{S_0^N + S_0^O + (h^N + h^O)\Theta} \quad \xrightarrow{h \approx 0} \quad \frac{p_c^N - p_c^O}{p_c^N + p_c^O}$$

Für verschwindendes h wird die Asymmetrie also unabhängig von der Bedeckung und ist durch die Asymmetrie der Anfangs-Haftwahrscheinlichkeit und damit der Asymmetrie der direkten Chemisorption gegeben.

Dieses Modell steht in Übereinstimmung mit den Trajektorien-Simulationen, bei denen die direkte Chemisorption bestimmend für die Anfangs-Haftwahrscheinlichkeit ist und nicht das Einfangen mit anschließender indirekter Adsorption.

Die Messungen der Orientierungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit können durch direkte Chemisorption erklärt werden. Dabei haften die Moleküle mit einer höheren Wahrscheinlichkeit, welche die Oberfläche in der bevorzugten Adsorptionslage treffen. Dies gibt direkt den Einfluß des Chemisorptionspotentials auf den Mechanismus der molekularen Adsorption wieder.

**1 Folgende Wahrscheinlichkeiten gehen in das Modell ein (siehe: 3.3):
 p_c :=direkte Chemisorption; p_a :=Adsorption aus dem intrinsischen Precursor;
 $p_{m(i,e)}$::=Diffusion aus einem Precursor in den anderen; p_{te} ::=Einfangwahrscheinlichkeit;
 i ::=intrinsisch; e ::=extrinsisch

Der sterische Effekt wird von den Autoren in Abschnitt: 1.3 auf verschiedene Arten definiert. Damit die an verschiedenen Systemen gewonnen Ergebnisse verglichen werden können, wurde versucht, die in der Literatur angegebenen Ergebnisse auf die in dieser Arbeit verwendete normierte Asymmetrie grob umzurechnen. Dies ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Autor	A	System	Bemerkung
			Theoretische Werte
/a/	0.76	NO/Ni(100)	125meV 115...220K Haften
/a/	1.18	NO/Ni(100)	225meV 115...220K Haften
/16/	0.36	NO/Ag(111)	80meV 500K Haften
/16/	2	NO/Ag(111)	250meV 500K Haften
/83/	-0.26	NO/Ag(111)	100meV Streuung winkelabhängig
			Experimentelle Werte
/a/	0.7	NO/Ni(100)	125meV Haftkoeffizient
/83/	-0.14	NO/Ag(111)	100meV 600K Streuung winkelabhängig
/17d/	0.04	NO/Pt(111)	180meV 573K Adsorption
/17d/	1.05	NO/Pt(111)	180meV 573K Streuung winkelabhängig
/18/	0.045	CH ₃ F/Graphit	116meV 298K Streuung

Die mit **/a/** gekennzeichneten Werte entstammen der vorliegenden Arbeit. Es wurden bei winkelabhängigen Messungen die jeweils maximalen Angaben verwendet. Ein sehr hoher Wert für den sterischen Effekt wurde, neben dem in dieser Arbeit ermittelten, experimentell nur am System NO/Pt(111), gefunden. Da alle aufgeführten Messungen außerhalb der vorliegenden Arbeit an nicht haftenden Systemen oder bei hohen Oberflächentemperaturen, die ein Haften der Moleküle ausschließen, durchgeführt wurden, lassen sich die Ergebnisse nicht direkt vergleichen. Die angegebenen Werte können daher nur einen Überblick über die Größenordnung der sterischen Effekte geben.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine komplexe Apparatur zur Untersuchung der Wechselwirkung von freien orientierten Molekülen mit Oberflächen aufgebaut. Mit Hilfe dieser Apparatur wurde die Haftwahrscheinlichkeit von in der Gasphase bezüglich Ihrer Achse im Raum orientierten Stickstoffmonoxid-Molekülen (NO) an Nickel (Ni(100)) bestimmt.

Die Messungen ergaben eine höhere Haftwahrscheinlichkeit für die Stickstoffmonoxid-Moleküle, welche die Nickel-Oberfläche mit dem Stickstoff-Ende zuerst treffen, also in der bevorzugten Adsorptionslage. Der Wert der auf den Orientierungsgrad normierten Asymmetrie der Haftwahrscheinlichkeit beträgt bedeckungsunabhängig: $A=0.7$.

Ein Vergleich der Messungen mit verschiedenen theoretischen Modellen zeigt, daß die Haftwahrscheinlichkeit von der Anisotropie des Chemisorptionspotentials bezüglich der Orientierung der Moleküle bestimmt wird. Es konnte gezeigt werden, daß die zusätzliche Festlegung des Parameters Orientierung im Experiment weitergehende Aufschlüsse über das Adsorptionsverhalten gibt. Insbesondere wurde dadurch gezeigt, daß die molekulare Adsorption von NO auf Ni(100) wesentlich durch die direkte Chemisorption bestimmt wird und nicht allein über ein reines Einfangen in einen Precursor mit anschließender indirekten Adsorption beschrieben werden kann.

Die theoretischen Vorhersagen lassen erwarten, daß bei höheren Teilchen-Energien größere Asymmetrien der Anfangs-Haftwahrscheinlichkeit zu erwarten sind, dies muß noch überprüft werden. Auf der anderen Seite sollte eine Änderung des Adsorptions-Potentials eine Änderung des sterischen Effekts bewirken, die auch mit den Modellen übereinstimmen muß. Es bietet sich daher an, die Experimente mit einer anderen Nickel-Oberfläche, wie Ni(111), oder an einer oxidierten Ni(100)/NiO Oberfläche durchzuführen.

Die Haftwahrscheinlichkeit gibt nur einen Teilaspekt der Adsorptions- und Streu-Dynamik wieder. So werden im hier betrachteten Fall bereits von der sauberen Oberfläche zirka 50% der eintreffenden Moleküle reflektiert. Dies kann sowohl durch direkte Streuung wie auch durch ein Einfangen mit anschließendem Desorbieren bewirkt werden. Daher soll in zukünftigen Messungen die Energie der gestreuten Moleküle über Flugzeitmessungen bestimmt werden.

Die Adsorption von NO auf Ni(100) führt zu einer Verdrängung von chemisorbiertem CO, dabei findet keine chemische Reaktion zwischen NO und CO statt/6/. Das CO ist ursprünglich orientiert an das Nickel gebunden, daher ist es mit der hier vorgestellten Methode möglich, erstmals die Auswirkungen des Stoßes zweier verschiedener, orientierter Moleküle zu beobachten. In einem weiteren Schritt bietet es sich dann an, die Auswirkung der Orientierung von NO in der Gasphase auf die katalytische Reaktion $2\text{CO}+2\text{NO}$ zu $2\text{CO}_2+\text{N}_2$ an Platin/1//2/ zu untersuchen.

In vielen Fällen ist mit wesentlich kleineren sterischen Effekten zu rechnen, daher ist es unumgänglich, die Qualität der Orientierung zu verbessern. Ein großer Teil dieser Arbeit wurde daher der Orientierung der Moleküle unter Ausnutzung des Stark-Effekts und der Zustandsselektion mittels der Hexapol-Technik gewidmet. Auf Grund dieser Überlegungen wurden zwischenzeitlich Verbesserungen am Molekularstrahl-System vorgenommen. Durch Verwendung einer gepulsten Düse soll die Rotationstemperatur der Moleküle auf $T_{\text{rot}}=5\text{K}$ abgekühlt werden, so daß die Zahl der Moleküle im Rotationsgrundzustand weiter erhöht wird. Der im Fokus des Hexapols erreichbare mittlere Orientierungsgrad hängt wesentlich von der Größe der verwendeten Blenden ab. Im hier beschriebenen Experiment führten kleine Blenden zu einem zu hohen Untergrund. Daher wurde inzwischen eine weitere differentielle Pumpstufe speziell für das Führungs- und Orientierungs-Feld zusammen mit einer zusätzlichen geteilten Blende geplant und teilweise aufgebaut. Durch diese Änderungen ist für zukünftige Messungen zu erwarten, daß der mittlere Orientierungsgrad bei hohen Orientierungs-Feldstärken in der Nähe des maximalen Wertes von $1/3$ liegt. Eine andere Möglichkeit ist das Ausweichen auf andere Moleküle wie N_2O oder Methylhalide, für die wesentlich niedrigere Orientierungs-Feldstärken benötigt werden; allerdings ist bei diesen Molekülen ein hoher Untergrund durch Zustände mit $J=K=mJ=0$, die nicht orientierbar sind, zu erwarten. Diese Moleküle sollten sich daher besser zur Untersuchung der Streuung eignen, da dabei, um einen unerwünschten Untergrund zu unterdrücken, z.B. moduliert in Lock-In-Technik gearbeitet werden kann.

6 Anhänge

6.1 Mathematische Behandlung der Orientierung von Molekülen

In Abschnitt: 1.1 wurde die Orientierung als Ausrichtung der Molekülachse, oder des elektrischen Dipolmomentes, in Bezug auf eine raumfeste Achse definiert. Aufgrund der Rotation muß die Orientierung der Moleküle quantenmechanisch behandelt werden, dies soll an dieser Stelle geschehen.

Das Dipolmoment eines freien Moleküls kann zunächst keine bevorzugte Richtung im Raum haben, da das Molekül rotiert. Auf der anderen Seite aber läßt sich quantenmechanisch die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\cos(\Phi))$ der Orientierung für einen gegebenen Rotationszustand des Moleküls berechnen/95//96/. Dabei ist $\Phi = \angle(\vec{p}, \vec{E})$ der Winkel zwischen dem Dipolmoment des Moleküls \vec{p} und der durch ein elektrisches Feld \vec{E} vorgegebenen Achse im Raum. Die Rotation des Moleküls wird durch die wie folgt zugeordneten Quantenzahlen beschrieben: J :=Gesamtdrehimpuls, K :=Projektion von J auf die Molekülachse**1 und M_J :=Projektion von J auf die raumfeste Achse. Die Orientierung eines Moleküls wird dann mit dem quantenmechanischen Drehoperator \hat{D} und den Euler'schen Winkeln α, β, γ durch die folgende Relation beschrieben:

$$\langle J, K | \hat{D}(\alpha, \beta, \gamma) | J, M_J \rangle = D_{K, M_J}^J(\alpha, \beta, \gamma)$$

Die Wigner'sche D-Funktion läßt sich mit dem Orientierungswinkel $\Phi = \beta$ explizit angeben:

$$D_{K, M_J}^J = \exp(-iK\alpha) \cdot d_{K, M_J}^J(\Phi) \cdot \exp(-iM_J\gamma)$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Orientierung eines Moleküls im Rotationszustand $|J, K, M_J\rangle$ läßt sich dann aus dem Absolutquadrat der D- bzw. d-Funktionen berechnen:

$$P(\cos(\Phi)) = D_{K, M_J}^J D_{K, M_J}^{*J} = \left| d_{K, M_J}^J(\Phi) \right|^2$$

dabei sind die d-Funktionen mit Hilfe von Jakobi-Polynomen JP darstellbar:

$$d_{K, m_J}^J = C_1 \cos^{(M_J+K)}(\Phi/2) \cdot \sin^{(M_J-K)}(\Phi/2) \cdot JP_{J-M_J}^{M_J-K, M_J+K}(\cos(\Phi))$$

**1 Im Falle von NO entspricht K der Projektionsquantenzahl des elektronischen Drehimpulses Ω . Siehe auch Abschnitt: 2.3

$$\cos(\Phi/2) = \sqrt{\frac{1 + \cos(\Phi)}{2}} \quad ; \quad \sin(\Phi/2) = \sqrt{\frac{1 - \cos(\Phi)}{2}}$$

$$JP_n^{v,\mu}(x) = C_2(1-x)^{-v} \cdot (1+x)^{-\mu} \cdot \frac{d^n}{dx^n} \{(1-x)^{v+n} (1+x)^{\mu+n}\} \quad ; \quad JP_0(x) = 1$$

Die Proportionalitätsfaktoren $C_i = C_i(J, K, M_j)$ sind abhängig von den Rotationsquantenzahlen J, K, M_j und die Funktionen sind in dieser Arbeit so normiert, das gilt:

$$\int_{-1}^{+1} P(\cos(\Phi)) d(\cos(\Phi)) = 1$$

Anhand der Verteilungsfunktion ist ersichtlich, daß die Wahrscheinlichkeit für eine Orientierung des Dipolmomentes parallel bzw. antiparallel zum äußeren elektrischen Feld nur dann nicht verschwindet, wenn der sin-Term unabhängig vom Winkel gleich \pm eins ist. Dies ist genau dann erfüllt, wenn $K = M_j$ gilt. Es ist weiterhin ersichtlich, daß für $J_0 = 1$, also $M_j = J$, keine Nebenmaxima auftreten. Die Zustände, für die also $K = M_j = J$ gilt, haben die Eigenschaft, daß eine Orientierung in Richtung des äußeren Feldes am wahrscheinlichsten ist. Moleküle, für die alle drei Rotationsquantenzahlen gleich sind, werden daher in dieser Arbeit als bestmöglich orientiert bezeichnet. Eine besondere Kennzeichnung dieser Zustände ("...not only directed but oriented...") wurde auch von Kais und Levine/97/ vorgenommen.

In vielen Fällen wird zur Berechnung von physikalischen Größen (Beispiel: Stark-Effekt) nicht die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Orientierung, sondern der räumliche Mittelwert (bezüglich $\cos(\Phi)$) der Orientierung:

$$\langle \cos(\Phi) \rangle = \int_{-1}^{+1} \cos(\Phi) P(\cos(\Phi)) d(\cos(\Phi))$$

benötigt. Dieser hängt vom Rotationszustand des Moleküls ab.

Der Erwartungswert für die Orientierung ist mit den oben eingeführten Quantenzahlen durch:

$$\langle \cos(\Phi) \rangle = \frac{K \cdot M_j}{J \cdot (J + 1)}$$

verknüpft. Dieser Erwartungswert wird als Orientierungsgrad bezeichnet. Allgemein wird ein Molekül als orientiert bezeichnet, wenn es sich in einem reinen Rotationszustand $|J, K, M_j\rangle$ befindet und der Erwartungswert der Orientierung nicht verschwindet:

$\langle \cos(\Phi) \rangle \neq 0$. Sind n_{K,M_J}^J die normierten Besetzungszahlen der Rotationszustände, dann liegt ein Ensemble von orientierten Molekülen vor, wenn gilt:

$$n_{K,M_J}^J \cdot \sum_{J,K,M_J} \langle \cos(\Phi) \rangle = \overline{\langle \cos(\Phi) \rangle} \neq 0$$

Der Mittelwert des Erwartungswertes der Orientierung über die vorhandenen Rotationszustände wird als mittlerer Orientierungsgrad bezeichnet. Die Orientierung speziell der NO-Moleküle wird in Abschnitt: 2.3 beschrieben.

Für nicht orientierte Moleküle und statistisch orientierte Ensemble ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Orientierung $P(\cos(\Phi))=1/2$ eine Gleich-Verteilung. Daher werden nur die Moleküle oder Ensemble als unorientiert bezeichnet, für die gilt:

$$\overline{P(\cos(\Phi))} = n_{K,M_J}^J \sum_{J,K,M_J} P_{K,M_J}^J(\cos(\Phi)) = 1/2$$

Verschwindet lediglich der Orientierungsgrad, ohne daß diese Bedingung erfüllt ist, so sind die Moleküle, im Sinne eines Alignments, ausgerichtet. In diesem Fall existieren nur Terme mit $\cos(\Phi)^{2i}$, $i=1,2,\dots$, also nur gerade Potenzen des Cosinus des Orientierungswinkels.

Der Begriff des Orientierungsgrades allein sagt allerdings noch nichts über die Qualität der Orientierung der Moleküle aus. Die Breite einer Verteilungsfunktion wird allgemein durch die mittlere quadratische Abweichung beschrieben. Da hier eine Orientierung parallel zum äußeren Feld als ausgezeichnet betrachtet wird, legt die mittlere quadratische Abweichung bezüglich $\langle \cos(\Phi) \rangle = 1$ die Güte der Orientierung fest:

$$\sigma_1^2 = \langle (\rho - 1)^2 \rangle = \int (\rho - 1)^2 P(\rho) d\rho = \langle \rho^2 \rangle - 2 \langle \rho \rangle + 1 \quad ; \quad \rho = \cos(\Phi)$$

Für $\sigma_1^2 = 0$ liegt eine vollständige Orientierung vor. Ein Zustand oder ein Ensemble mit höherem Orientierungsgrad ist nur dann auch "besser" orientiert, wenn gleichzeitig die mittlere quadratische Abweichung abnimmt, das heißt für größeres $\langle \rho \rangle$ darf nicht gleichzeitig $\langle \rho^2 \rangle$ entsprechend größer werden (im Fall von Ensembles sind die entsprechenden Mittelwerte zu bilden).

Zum Abschluß dieses Kapitels sollen noch die bestmöglich orientierten Zustände betrachtet werden, für sie gilt mit $K=M_J=J$:

$$P(\cos(\Phi)) = \frac{2J+1}{2^{2J+1}} \cdot (1 + \cos(\Phi))^{2J}$$

$$\langle \cos(\Phi) \rangle = \frac{J}{J+1}$$

$$\sigma_1^2 = \frac{8}{(2J+3)(2J+2)}$$

Es ist leicht zu sehen, daß die bestmögliche Orientierung für über alle Grenzen wachsende J in eine vollständige Orientierung übergeht. Die Besetzungswahrscheinlichkeit für einen solchen Zustand geht aber unabhängig von der Rotationstemperatur gegen Null, so daß eine vollständige Orientierung nicht erreichbar ist.

Es liegt allgemein nahe anzunehmen, daß Experimente mit orientierten Molekülen am günstigsten mit "großen" J durchzuführen sind. Um aber eine große bestmögliche Orientierung zu erreichen, müssen auf der anderen Seite auch K und M_J groß werden. Dem steht aber die thermische Besetzung der Rotationszustände entgegen. Die thermische Besetzung der Rotationszustände $|J, K, M_J\rangle$ im Falle der symmetrischen Kreiselmoleküle (NO siehe Anhang 6.2) ist in Abhängigkeit von der Temperatur T mit der Zustandssumme Q durch^{**1}:

$$n_{K, M_J}^J(T) = \frac{2}{Q} \exp\left\{-\frac{hc}{k_B T} (B(J^2 + J) + (A - B)K^2)\right\}$$

gegeben. Das heißt, auch für "hohe" Rotationstemperaturen sind die Zustände mit "kleinen" Quantenzahlen K und M_J bevorzugt besetzt. Eine Erhöhung der Temperatur hat also lediglich eine Zunahme der Besetzung "unerwünschter" Zustände und damit des Untergrundes von Molekülen mit "schlechterer" Orientierung zur Folge. Dies hat zur Konsequenz, daß Experimente mit orientierten Molekülen am günstigsten bei "niedrigen" Rotationstemperaturen mit den untersten bestmöglich orientierbaren Rotationszuständen durchzuführen sind. Die Frage, welche Zustände das sind und was unter einer niedrigen Temperatur zu verstehen ist, hängt dabei vom Molekül ab.

Die Wahrscheinlichkeitsverteilungen $P(\cos(\Phi))$ und ihre Orientierungsgrade für Zustände mit ganzzahligen Quantenzahlen bis $J=4$ und ihre Darstellung mit Hilfe von Legendre-Polynomen findet man bei Choi und Bernstein/98/, für einige halbzahlige Quantenzahlen sind sie in Anhang: 6.1.2 angegeben.

^{**1} Da die Besetzung der M_J gesucht ist, entfällt die $2J+1$ -fache Entartung, d.h.: das Maximum in der Besetzung der J ist hier wegen der Gleich-Verteilung der M_J nicht ausschlaggebend. Der Faktor 2 rührt daher, daß die Zustände $|J, K, M\rangle \Leftrightarrow |J, -K, -M\rangle$ äquivalent sind. Eine Statistik aufgrund von Kernspins ist hier nicht berücksichtigt; A, B sind die Rotationskonstante.

6.1.1 Orientierung, Meßgröße und Asymmetrie

Eine wichtige Frage bei Experimenten mit orientierten Molekülen ist, wie der winkelabhängige Effekt der Messung quantitativ erfaßt werden kann. Wie oben gezeigt, läßt sich für freie Moleküle kein fester Orientierungswinkel, sondern nur eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für diesen vorgeben; das heißt, man erhält, wenn die Meßgröße $I(\rho)$ orientierungsabhängig^{**1} ist, je zwei integrale Meßergebnisse für zwei unterschiedliche bevorzugte Orientierungen mit $+\rho$ und $-\rho$ ^{**2}, wenn die Richtung des äußeren elektrischen Feldes umgepolt wird. Dabei muß das Ergebnis der Faltungsintegrale gleich sein, wenn die unterschiedlichen Vorzeichen entweder der Meßgröße oder der Orientierungswahrscheinlichkeit zugeordnet werden; das heißt, ein Umschalten der Orientierung von $P(+\rho)$ nach $P(-\rho)$ ist äquivalent zu einer Änderung der Winkelabhängigkeit der Meßgröße von $I(+\rho)$ nach $I(-\rho)$. Für die Integralen Meßgrößen^{**3} erhält man dann:

$$I^+ = \int I(+\rho)P(\rho)d\rho = \int I(\rho)P(+\rho)d\rho$$

$$I^- = \int I(-\rho)P(\rho)d\rho = \int I(\rho)P(-\rho)d\rho$$

speziell erhält man für unorientierte Moleküle den Mittelwert der Meßgröße aus:

$$I^u = \bar{I} = \int I(\rho) \cdot \frac{1}{2} d\rho$$

Es ist leicht zu sehen, daß (außer im Fall $I(\rho)$ proportional zu ρ) nicht der Orientierungsgrad $\langle\rho\rangle$, sondern die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\rho)$ und ihre Faltung mit der Meßgröße die Orientierungsabhängigkeit der Meßgröße bestimmt.

Die einfachste Möglichkeit, die Orientierungsabhängigkeit der Meßgröße quantitativ anzugeben, ist der Quotient $q=I^+/I^-$ aus den integralen Meßgrößen oder die relative Abweichung $(I^+-I^-)/I^u$ bezogen auf den Wert für unorientierte Moleküle. Diese beiden Größen werden gewöhnlicherweise in Form von Asymmetrien geschrieben, und mit Hilfe

^{**1}In diesem Abschnitt wird für den Orientierungswinkel der Einfachheit halber $\cos(\Phi)=\rho$ verwendet.

^{**2}Das positive Vorzeichen kennzeichnet eine parallele Stellung der orientierenden Größe, hier dem äußeren elektrischen Feld, zum Laborsystem, in dem die Meßgröße definiert ist, und das negative Vorzeichen eine antiparallele Stellung:

$$I \uparrow \uparrow = I^+ = I(+\rho); I \uparrow \downarrow = I^- = I(-\rho) \quad ; \quad \rho = \cos(\Phi)$$

^{**3}Die Grenzen der Integrale: $-1, +1$ sind hier und im folgenden der Einfachheit halber weggelassen.

der oben eingeführten Integrale läßt sich der Zusammenhang zwischen diesen beiden Asymmetrien untersuchen:

$$A^q = \frac{q-1}{q+1} = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-} \quad ; \quad A^q = \frac{\int I(\rho) \{P(\rho) - P(-\rho)\} d\rho}{\int I(\rho) \{P(\rho) + P(-\rho)\} d\rho}$$

und

$$A^1 = \frac{I^+ - I^-}{2 \cdot I^u} = \frac{I^+ - I^-}{2 \cdot \bar{I}} \quad ; \quad A^1 = \frac{\int I(\rho) \{P(\rho) - P(-\rho)\} d\rho}{\int I(\rho) d\rho}$$

Unter anderem sind die beiden Asymmetrien dann gleich $A^q = A^1$ wenn gilt: $(P(\rho) + P(-\rho)) = 1$. Diese Bedingungen ist offensichtlich (außer im Trivialfall $P=1/2$) dann erfüllt, wenn $P(\pm\rho) = (1 \pm \rho)/2$, also für den bestmöglich orientierten Rotationszustand $|J, |K|, |M_J| \rangle = |1/2, 1/2, 1/2 \rangle$. Dieser Zustand kann wegen der ganzzahligen Quantenzahlen z.B. bei Methylhaliden nicht auftreten, bei NO entspricht er dem Rotationsgrundzustand (siehe Abschnitt: 2.3.1).

Hängt die Meßgröße linear von der Orientierung $\rho = \cos(\Phi)$ ab: $I(\rho) = a + b\rho$, so erhält man aus den folgenden Integralen:

$$I^{+,-} = \int (a \pm b\rho) P(\rho) d\rho = \pm b \langle \rho \rangle \quad ; \quad \bar{I} = \frac{1}{2} \int (a + b\rho) d\rho = a$$

die Asymmetrien:

$$A^q = A^1 = \frac{b}{a} \langle \rho \rangle = \frac{I(1) - I(-1)}{I(1) + I(-1)} \langle \rho \rangle$$

In diesem Fall geht der Orientierungsgrad also direkt in die gemessene Asymmetrie ein.

Hängt die Meßgröße nicht von der Orientierung der Moleküle, sondern vom Alignment ab, so muß eine typische (orientierungsabhängige) Größe wie zum Beispiel das elektrische Feld um $90^\circ = \pi/2$ gedreht werden^{**1}, die Integralen Meßgrößen sind dann:

$$I \uparrow = \int I(\cos(\Phi)) P(\cos(\Phi)) d(\cos(\Phi))$$

$$I \rightarrow = \int I(\sin(\Phi)) P(\cos(\Phi)) d(\cos(\Phi)) = \int I(\cos(\Phi)) P(\sin(\Phi)) d(\cos(\Phi))$$

^{**1} Bei Messungen z.B. mit polarisiertem Licht ist dies äquivalent zu einer Drehung des "Lichtvektors" bzw. der Polarisationsebene um 90°

und damit die Asymmetrie:

$$A^0 = \frac{I \uparrow - I \rightarrow}{I \uparrow + I \rightarrow}$$

Im Gegensatz zu der vorliegenden Arbeit wird bei Sitz et al./99/ der Drehsinn des Drehimpulses als Orientierung bezeichnet und die Asymmetrie der REMPI-Messungen mit linear polarisiertem Licht durch n-Pol Momente (Beispiel: Dipolmoment $A^{(1)}$) gekennzeichnet.

Diese Asymmetrien sollen in der vorliegenden Arbeit nicht weiter untersucht werden.

Bis hier wurden nur reine Rotationszustände behandelt; liegt ein Gemisch aus Zuständen vor, so erhält man die Meßgrößen durch Summation über die Besetzungszahlen der Zustände:

$$I^\pm = \sum n'_{K,M_j} \int I(\pm\rho) P'_{K,M_j}(\rho) d\rho$$

Im Allgemeinen muß auch ein Anteil an unorientierten Molekülen oder eine Mischung aus Molekülen in unterschiedlichen Rotationszuständen berücksichtigt werden, daher wird hier die auf den mittleren Orientierungsgrad normierte Asymmetrie wie folgt definiert:

$$A = \frac{A^1}{\langle \cos(\Phi) \rangle}$$

Eine solche Definition ist allgemein nur für A^1 möglich, da in A^q , soweit vorhanden, auch die Alignment-Terme mit ρ^{2i} ($i=1,2,\dots$) eingehen.

Eine weitere Frage ist, ob die normierte Asymmetrie einen obere Grenze besitzt und welchen Wert diese gegebenenfalls annimmt. Dies soll anhand des Rotationszustandes mit $J=\Omega=M_j=1/2$, der in dieser Arbeit von Interesse ist, untersucht werden. Es wird angenommen, daß sich ein Anteil n der Moleküle in diesem Zustand mit $P_n(\rho)=(1\pm\rho)/2$ und $\langle \rho \rangle_n=1/3$ befindet und ein Anteil $m=1-n$ der Moleküle nicht orientiert ($P_m(\rho)=1/2$, $\langle \rho \rangle_m=0$) ist. Die Orientierungswahrscheinlichkeit und der Orientierungsgrad sind dann im Mittel:

$$\overline{P(\rho)} = n \frac{1 \pm \rho}{2} + m \frac{1}{2} \quad ; \quad \overline{\langle \rho \rangle} = n \frac{1}{3}$$

Des weiteren soll sich die normierte Meßgröße als Polynom in der Form $I(\rho)=2^{-i}(1+\rho)^i$ mit ($i=1,2,\dots$) schreiben lassen. Es wären auch andere beliebige Potenzreihen denkbar, deren maximaler Wert Eins nicht überschreitet und welche die gleiche Grenzfunktion

beschreiben. Durch Einsetzen in die Integrale erhält man dann für die Intensitäten und Asymmetrien:

$$I^+ = n \frac{2}{i+2} + m \frac{1}{i+1} \quad ; \quad I^- = n \frac{2}{(i+2)(i+1)} + m \frac{1}{i+1} \quad ; \quad 2\bar{I} = \frac{2}{i+1}$$

$$A^1 = A^q = n \frac{i}{i+2} \quad ; \quad A(i) = 3 \frac{i}{i+2} \quad ; \quad A_{\max} = \lim_{i \rightarrow \infty} A(i) = 3$$

Das heißt im Falle eines vollständigen Effekts ist der Grenzwert der normierten Asymmetrie für den NO Rotationsgrundzustand $A_v=3$ und im Falle einer linearen Abhängigkeit mit $i=1$ ist $A_{\min}=1$. Für $A<1$ ist die Abhängigkeit von der Orientierung schwächer und für $A>1$ stärker als linear. Die Beziehung $A^q=A_l$ gilt, wie oben gezeigt, nur für den hier speziell betrachteten Zustand !

6.1.2 Orientierung bei halbzahligen Quantenzahlen

Wie in Abschnitt: 6.1 gezeigt berechnen sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die molekulare Orientierung und der zugehörige Orientierungsgrad aus den Wigner'schen D-Funktionen. Im folgenden sind für die bei NO halbzahligen Rotationsquantenzahlen einige der Verteilungen aufgeführt. Da zum elektronische Drehimpuls nur die Quantenzahlen $\Omega=1/2,3/2$ auftreten, können nur zwei bestmöglich orientierbare Zustände existieren: $J=\Omega=M_J=1/2,3/2$. Hier wird abweichend die Abkürzung $x=\rho=\cos(\Phi)$ verwendet. Zustände, bei denen M_J und Ω vertauscht werden, haben die gleiche Orientierungswahrscheinlichkeit. Wird das Vorzeichen von M_J vertauscht, so muß x durch $-x$ ersetzt werden.

$\Omega=1/2$			
J=	M_J =	$\langle x \rangle$ =	P(x)=
1/2	1/2	1/3	$(1+x)/2$
3/2	3/2	1/5	$3(1+x)^2(1-x)/8$
	1/2	1/15	$(1+x)(3x-1)^2/4$
5/2	5/2	1/7	$5(1+x)^3(1-x)^2/32$
	3/2	3/35	$(1+x)^2(1-x)(5x-1)^2/16$
7/2	7/2	1/9	$35(1+x)^4(1-x)^3/128$

$\Omega=3/2$			
J=	M_J =	$\langle x \rangle$ =	P(x)=
3/2	3/2	3/5	$(1+x)^3/8$
	1/2	1/5	$3(1+x)^2(1-x)/8$
5/2	5/2	3/7	$5(1+x)^4(1-x)/32$
	3/2	9/35	$(1+x)^3(5x-3)^2/32$
7/2	1/2	3/35	$(1+x)^2(1-x)(5x-1)^2/16$
	7/2	1/3	$21(1+x)^5(1-x)^2/32$
9/2	9/2	3/11	$21(1+x)^6(1-x)^3/128$

6.2 Besetzung der Quantenzustände

Abb.6.2.1: Energieschema der Rotationszustände;
die Energie-Achse für den Zustand mit $\Omega=3/2$ ist verschoben dargestellt.

NO befindet sich wegen des ungepaarten Elektrons in einem $^2\Pi$ -Zustand mit der Quantenzahl des elektronischen Drehimpulses $\Omega=1/2,3/2$. Diese beiden elektronischen Grundzustände sind um $\Delta=W(3/2)-W(1/2)$ getrennt, siehe Abbildung: 6.2.1. Da die Besetzung der Rotationszustände vor der Fokussierung durch den Hexapol eine wichtige Rolle spielt und in der allgemeinen Lehrbuchliteratur für halbzahlige Rotationsquantenzahlen nicht behandelt wird, soll dies an dieser Stelle (analog zu Herzberg/32/) geschehen. Die Besetzung der elektronischen Zustände ist gegeben durch:

$$\frac{N_{\Omega}(T)}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta \cdot (\Omega - 1/2)}{k_B \cdot T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B \cdot T}\right)}$$

Berücksichtigt man die $(2J+1)$ -fache Entartung des Gesamtdrehimpulses J bezüglich der M_J , so erhält man die Zustandssumme aus:

$$Q = \left(1 + \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B \cdot T}\right)\right) \cdot \sum_{\Omega=1/2}^{3/2} \sum_{J=\Omega}^{\infty} (2J+1) \cdot \exp\left(-\frac{B}{k_B \cdot T} (J^2 + J - \Omega^2)\right)$$

dabei ist $E_{\text{rot}0}=B/2$ die Energie des Rotationsgrundzustandes.

Die Besetzung der Rotationszustände: $|J, \Omega, M_J\rangle$ ist dann gegeben durch:

$$\frac{N_{\Omega, M_J}^J(T)}{N} = Q^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{B}{k_B \cdot T}(J^2 + J - \Omega^2)\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B \cdot T}(\Omega - 1/2)\right)$$

Der Faktor $(2J+1)$ entfällt hier, da er in der Gleich-Verteilung der Besetzung von M_J (bei festem J) berücksichtigt ist:

$$N_{\Omega}^J(T)/N = (2 \cdot J + 1) \cdot N_{\Omega, m_J}^J(T)/N$$

Im Text der vorliegenden Arbeiten werden immer die normierten Besetzungszahlen:

$$n_{\Omega, M_J}^J = N_{\Omega, M_J}^J/N \text{ angegeben.}$$

Für "höhere" Temperaturen ($T > 5\text{K}$) läßt sich die Summation bezüglich J in der Zustandssumme durch eine Integration annähern. Dabei wurde der Einfachheit halber $a=B/k_B T$ und $i=J+1/2$ gesetzt.

$$Q_r = \sum_{i=0}^{\infty} 2i \cdot \exp(-a(i^2 - 1/4)) \approx 2 \cdot \exp(a/4) \int_0^{\infty} i \cdot \exp(-a \cdot i^2) di$$

Damit erhält man für die Besetzung der J -Zustände:

$$\frac{N^J(T)}{N} \approx \frac{B}{k_B \cdot T} (2J + 1) \cdot \exp\left(-\frac{B}{k_B \cdot T}(J^2 + J + 1/4)\right)$$

Das Maximum dieser Verteilung liegt in Abhängigkeit von der Temperatur bei:

$$J_{\text{max}}(T) = \sqrt{\frac{k_B \cdot T}{2B}} - 1/2 \quad ; \quad J_{\text{max}} \in \{n - 1/2\} \quad ; n = 1, 2, \dots$$

Für NO sind die Aufspaltung der Rotationszustände J bzw. der elektronischen Zustände Ω durch die folgenden äquivalente Temperaturen gegeben:

$$B/k_B=2.453\text{K} \quad \text{und} \quad \Delta/k_B=173.9\text{K} \text{ /33/}$$

In Abbildung: 6.2.2 ist eine typische Verteilung der Besetzungszahlen von J bei einer Temperatur von $T_{\text{rot}}=5\text{K}; 35\text{K}$, sowie in Abbildung: 6.2.3 die Besetzung der elektronischen Zustände in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Abbildung: 6.3.4 stellt die Besetzung der beiden Rotationsgrundzustände für ein festes M_J gegenüber.

Man beachte den logarithmischen Maßstab der Besetzungs-Achse in Abbildung: 6.2.4. Es ist deutlich zu erkennen, daß der energetisch tiefer liegende Zustand temperaturunabhängig eine höhere Besetzung hat. Dies ist zum einen darin begründet, daß der $\Omega=3/2$ Zustand eine niedrigere Besetzung hat (siehe Abbildung: 6.2.3) und zum anderen darin, daß der $J=\Omega=1/2$ Zustand nur in 2 Unterniveaus M_J aufspaltet im Gegensatz zu 4 Niveaus bei

Abb.6.2.2: Besetzung der Rotationszustände;
Gesamtdrehimpuls mit Quantenzahl J bei $T_{\text{rot}}=5\text{K}$; $T_{\text{rot}}=35\text{K}$.

$J=\Omega=3/2$. Da immer nur ein M_J Unterniveau fokussiert und zur Orientierung "verwendet" wird, ist die $(2J+1)$ -fache Entartung, die zum Maximum in Abbildung: 6.2.2 führt, aufgehoben.

oben:

Abb.6.2.3: Temperaturabhängigkeit der Besetzung der elektronischen Grundzustände.

unten:

Abb.6.2.4: Vergleich der thermischen Besetzung der beiden Grundzustände des NO-Moleküls.

6.3 Das elektrostatische Hexapolfeld

Für Moleküle, die einen linearen Stark-Effekt zeigen, ist die Stark-Energie gegeben durch^{**1} (siehe Abschnitt: 2.4.2):

$$W = W_0 - \langle \vec{p} \cdot \vec{E} \rangle = W_0 - \langle \cos(\beta) \rangle \cdot |\vec{p}| |\vec{E}|$$

Dabei ist \vec{E} die elektrische Feldstärke und \vec{p} das permanente Dipolmoment des Moleküls, und man erhält in Zylinderkoordinaten für die Kraft auf ein Molekül, in Abhängigkeit vom Polar-Winkel α und vom Radius r :

$$\vec{F}(r, \alpha) = - \frac{\partial W_s}{\partial |\vec{E}|} \cdot \frac{\partial |\vec{E}|}{\partial r} = \langle \cos(\beta) \rangle p \cdot \frac{\partial |\vec{E}(r, \alpha)|}{\partial r} \vec{e}_r$$

Dies führt dann zu einer harmonischen Bewegungsgleichung $\ddot{r} = -konst \cdot r$, wenn der Gradient des Feldstärkebetrages linear von r abhängt. Diese Forderung ist für die Feldstärke im idealen Hexapol (siehe unten) erfüllt/**100**/:

$$|\vec{E}(r, \alpha)| = \frac{3U_0}{r_0^3} r^2 \quad ; \quad \frac{\partial |\vec{E}|}{\partial r} = 6 \frac{U_0}{r_0^3} \cdot r$$

Da eine ideale hyperbolische Polanordnung experimentell nicht ausführbar ist, wird in der vorliegenden Arbeit das Feld des Hexapols durch runde Stangen simuliert. Dies führt zu Abweichungen vom elektrischen Feld und Potential eines idealen Hexapols. Die Auswirkungen dieser Abweichungen sollen hier genauer betrachtet werden.

Wir nehmen zunächst an, daß die Länge l der Pole sehr viel größer ist als ihr Abstand $l \gg 2r_0$; die Laplace-Gleichung lautet dann in Zylinderkoordinaten, wenn das Potential U in Richtung der Achse z konstant ist (Reduktion auf Polarkoordinaten)/**101**/:

$$\frac{\partial^2 U(r, \alpha)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U(r, \alpha)}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 U(r, \alpha)}{\partial \alpha^2} = 0$$

Verlangt man, daß sich die Lösung als Produkt aus einer orts- und einer winkelabhängigen Funktion schreiben läßt $U(r, \alpha) = U(r)U(\alpha)$, dann läßt sich das Potential als Reihe schreiben/**101**/:

$$U(r, \alpha) = \sum_{j=-\infty}^{j=+\infty} (A_j \cos(j\alpha) + B_j \sin(j\alpha)) r^j$$

^{**1} Um Verwechslungen mit dem Eintrittswinkel zu vermeiden, wird in diesem Abschnitt der Orientierungswinkel mit β bezeichnet.

Die Koeffizienten A und B müssen aus den Randbedingungen und der Geometrie bestimmt werden^{**1}. Ein regelmäßiger 2n-Pol besteht aus 2n auf abwechselnd unterschiedlichem Potential U_0 liegenden Polen gleicher Form, die sich im Winkelabstand π/n mit gleichen kleinsten Abständen r_0 zum Mittelpunkt der Anordnung befinden. Für einen solchen regelmäßigen 2n-Pol lautet das Potential:

$$\frac{U(\rho, \alpha)}{U_0} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{j} A_j \rho^j \cos(j\alpha) \quad ; \quad j = n(2i - 1) \quad ; \quad \rho = r/r_0$$

wenn α auf die Verbindungslinie zwischen Mittelpunkt und Polmitte bezogen wird. Ist die Form der Pole hyperbolisch, so verschwinden alle Terme außer demjenigen mit $i=1, j=n$. Diese Anordnung wird hier als ideal bezeichnet.

Potential und Feldstärke eines idealen Hexapols ($n=3$) sind gegeben durch:

$$U(r, \alpha) = U_0 \left(\frac{r}{r_0} \right)^3 \cos(3\alpha)$$

$$\vec{E}(r, \alpha) = -\vec{\nabla}_{r\alpha} U(r, \alpha) = -\frac{3U_0}{r_0^3} r^2 \{ \cos(3\alpha) \vec{e}_r \quad ; \quad -\sin(3\alpha) \vec{e}_\alpha \}$$

$$|\vec{E}(r)| = \frac{3U_0}{r_0^3} r^2$$

Dabei wurde angenommen, daß der Hexapol unendlich lang ist, das heißt: keine Feldverzerrungen an den Enden auftreten. In Abbildung: 6.3.1 sind Feld und Geometrie des idealen Hexapols dargestellt. Der Radius r_0 des Berührungskreises an die Pole wird als Semi-Apertur bezeichnet/105/.

^{**1} Dieses Potential wächst für die Teil-Reihe für $j>0$ mit r über alle Grenzen, die entsprechende Teil-Reihe für $j<0$ wird in der Mitte der Anordnung singulär. Beide Teilreihen erfüllen die Laplace-Gleichung unabhängig voneinander.

Abb.6.3.1: idealer Hexapol mit hyperbolischen Polen;
links: Feldlinien; rechts: Geometrie

Die Äquipotentiallinien und ihr Krümmungsradius $1/k$ lassen sich aus den folgenden Beziehungen berechnen/**102**/:

$$U = U(x = r \cos(\alpha), y = r \sin(\alpha))$$

$$y'(x) = -\frac{\partial U/\partial x}{\partial U/\partial y} = \frac{x^2 - y^2}{2xy} \quad ; \quad y(x_0) = y_0$$

$$y = \sqrt{(x^2 - C/x)/3} \quad ; \quad C = x_0(x_0^2 - 3y_0^2)$$

$$1/k(x, y) = \frac{\sqrt{(1 - y'(x)^2)^3}}{y''(x)}$$

und mit der Semi-*Apertur* $x_0=r_0$ erhält man: $1/k(x_0,0)=r_0/2$.

Das Feld und Potential des realen, durch runde Pole gebildeten $2n$ -Pols erhält man aus der Überlagerung der Potentiale von n Linien-Dipolen/**103**/. Dabei versteht man unter einem Linien-Dipol zwei entgegengesetzt geladene zylindrische Pole mit Radius R_0 und Länge $l \gg r_0$ mit dem Abstand $2r_0$ zwischen sich gegenüberliegenden Zylinderoberflächen.

Das komplexe Potential $U(z)$ eines aus n dieser Linien-Dipole gebildeten symmetrischen $2n$ -Pols in einem beliebigen Punkt (r, α) ist dann gegeben durch:

$$\frac{U(z = \rho e^{i\alpha})}{U_0} = C \left\{ \frac{1}{2} \ln(|z'|^2) + i\alpha' \right\} \quad ; \quad \rho = r/R$$

$$|z'|^2 = \frac{1 + 2\rho^n \cos(n\alpha) + \rho^{2n}}{1 - 2\rho^n \cos(n\alpha) + \rho^{2n}} \quad ; \quad \tan(\alpha') = \frac{2\rho^n \sin(n\alpha)}{1 - \rho^{2n}}$$

C ist eine kapazitive geometriabhängige Konstante. Die Quellpunkte der Feldlinien liegen nicht in der Mitte sich gegenüber liegender Pole im Abstand $2(r_0 + R_0)$ voneinander, sondern im Abstand $R^2 = r_0(r_0 + 2R_0)$ zum Mittelpunkt des Multi-Pols, dies entspricht dem Abstand des Berührungspunktes der Tangente an einen Pol zum Mittelpunkt der Anordnung. Die Äquipotentiallinien erhält man aus dem Realteil, die Feldlinien aus dem Imaginärteil des komplexen Potentials.

Für einen Hexapol ist der Abstand zwischen benachbarten Zylinderoberflächen $r_0 - R_0$ und den Radius der Pole $R_0 = r_0/2$ wählt man allgemein so, daß er dem Krümmungsradius des idealen Hexapolfeldes entspricht (siehe Abbildung: 6.3.1). Das Potential und die Feldstärke eines Hexapols erhält man dann aus:

$$\frac{U(r, \alpha)}{U_0} = 4C \ln \frac{1 - 2(r/R)^3 \cos(3\alpha) + (r/R)^6}{1 + 2(r/R)^3 \cos(3\alpha) + (r/R)^6}$$

$$\frac{|E(r, \alpha)|}{3U_0} = C \frac{(r/R)^2}{R \sqrt{1 - 2(r/R)^6 \cos(6\alpha) + (r/R)^{12}}}$$

$$C = 2 \left\{ \ln \frac{z^3 + 1}{z^3 - 1} \right\}^{-1} \quad ; \quad z = \frac{R}{r_0} \quad ; \quad R = \sqrt{r_0(r_0 + 2R_0)}$$

Ein Vergleich mit dem Betrag der Feldstärke des idealen Hexapols zeigt, daß dieser nun auch vom Winkel α abhängt. Dies führt dazu, daß sich die Moleküle wegen $\partial |\vec{E}| / \partial \alpha \neq 0$ auf Spiralbahnen bewegen.

Der Verlauf der Feldstärke auf der Verbindungslinie zwischen zwei sich gegenüberliegenden Polen, wird mit der Spannung $2U_0$ zwischen den Polen beschrieben durch:

$$\frac{E_{(0-3)}(r)}{3U_0} = C \frac{(r/R)^2}{R(1 - (r/R)^6)}$$

Das Maximum der Feldstärke liegt in der Oberfläche der Zylinder ($r=r_0$), durch eine Reihenentwicklung des Logarithmus erhält man:

$$\left| \frac{E_{\max}}{3U_0} \right| = \frac{2z^4}{R(z^6 - 1) \ln \frac{z^3 + 1}{z^3 - 1}} \approx \frac{z^4}{R \left\{ z^3 - \frac{2}{3}z^{-3} - \frac{2}{15}z^{-9} - \dots \right\}} \approx \frac{1}{r_0}$$

Vergleicht man diesen Wert mit dem für den idealen Hexapol, so läßt sich das Feld in erster Näherung durch runde Pole mit dem angegebenen Radius verwirklichen.

Abb.6.3.2: realer Hexapol;
links: Feldstärke; rechts: Potential

Die Abweichung der Feldstärke des realen Hexapols von der des idealen beträgt (für $r_0=2R_0$) an der Oberfläche zweier sich gegenüberliegender Pole ca 9.5%; da die Feldstärke höher ist, bedeutet dies eine stärkere Beeinflussung der Molekül-Trajektorien im polnahen Bereich und damit eine Verschiebung des Fokus auf den Hexapol zu. Diese höhere Feldstärke kommt dadurch zustande, daß der Krümmungsradius der idealen Pole $1/k(r)>r_0/2$ für jedes r größer als der von realen runden Polen ist.

Eine wesentlichere Abweichung vom idealen Hexapolfeld ergibt sich im Bereich zwischen zwei benachbarten Polen, da sich hier die Krümmung der Feldlinien bei einem bestimmten Radius umkehrt (und damit auch die Kraft auf die Moleküle). Aus geometrischen Überlegungen (siehe Abbildung: 6.3.2) befindet sich dieser kritische Radius bei $r_{kr} = (r_0 + R_0)\sqrt{3/4}$.

Die Eintrittsblende wurde bei dem in dieser Arbeit verwendeten Hexapol daher so gewählt, daß die maximale Auslenkung der Trajektorien $y_{\max}=r_0$ beträgt (siehe unten). Die beiden

hier beschriebenen Effekte ergeben zusammengenommen die zusätzliche Aberration des realen Hexapols. Die Abweichungen in der Feldstärke sind in Abhängigkeit vom Radius für die zwei extremen Winkel in Abbildung: 6.3.3 dargestellt.

Abb.6.3.3: Abweichung des Hexapolfeldes

Denison/**104**/ gibt an, wie der Radius R_0 eines elektrostatischen Quadrupols optimiert werden kann. Dabei wird das Potential in Abhängigkeit von R_0/r_0 numerisch bestimmt und im Innenbereich ($r < r_0$) des Quadrupols durch Regression (minimale quadratische Abweichung) an die oben angegebene Reihe angepaßt. Der optimale Pol-Radius R_{0opt} ist dann erreicht, wenn das Glied mit $i=2$ ($j=9$ im Fall des Hexapols) verschwindet^{**1}. Ein geerdetes Gehäuse wurde dabei berücksichtigt. Everdij et al./**108**/ geben, ohne Angabe der verwendeten Methode, den optimalen Hexapol Polradius mit $R_{0opt}/r_0=0.56028$ an.

Weitere Fehler bei der Bestimmung des Feldes sind:

Die analytische Darstellung des Hexapolfeldes ist nicht korrekt, sondern eine Näherung (die angegebene Gleichung gilt exakt nur für den Linien-Dipol, $n=1$). Sie gilt nur, wenn sich die Äquipotentiallinien auf den Poloberflächen durch Kreise darstellen lassen, was

^{**1} Eine Anpassung an das analytische Potential (s.o.) führt für den Hexapol zu keinem Ergebnis d.h.: a_9 verschwindet nicht für $0 < R_0 < r_0$.

allgemein nur für $r_0 \gg R_0$ der Fall ist. Diese Abweichungen machen sich hauptsächlich im Bereich zwischen benachbarten Polen bemerkbar.

Im Allgemeinen befindet sich der Hexapol in einem geerdeten Gehäuse, dies führt dazu, daß das Feld aus der Überlagerung der Felder des Hexapols und seines Bild-Hexapols bestimmt werden muß. Befindet sich der Hexapol in einem Zylinder mit Radius r_z , so findet man die Mittelpunkte der Pole seines Bild-Hexapols auf einem Kreis mit dem Radius $r_b = r_z^2 / (r_0 + R_0)$. Im Falle des vorliegenden Hexapols ist $r_z = 75 \text{ mm}$ und damit $r_b = 625 \text{ mm}$ und die Abweichung des Feldes daher nur gering. Die Abweichungen des Feldes durch das geerdete Gehäuse machen sich hauptsächlich im Bereich außerhalb des Hexapols bemerkbar.

Im Bereich der Enden klingt das Feld stetig aus. Der Bereich wird von Septier/105/ mit $a(E=E_0)=r_0$ im Inneren und $b(E=0)=5r_0$ außerhalb (für einen Quadrupol) angegeben. Da bei dem hier betrachteten Hexapol $L_h/r_0=290$ beträgt, spielt eine effektive Verlängerung $b'/r_0 < 5$ keine Rolle. Neben der Berechnung der effektiven Länge werden in der genannten Arbeit unter anderem auch die Methoden zur Berechnung von Aberrationen^{**1} für Quadrupole angegeben. Treten solche Fehler an den Enden auf, so können sie durch geeignete Formgebung der Pol-Enden minimiert werden.

Weitere Fehler bei der Bestimmung der Bewegungsgleichung:

Da NO in "niedrigen" Feldern einen quadratischen Stark-Effekt zeigt (Abschnitt: 2.3.2), ergibt sich eine nichtlineare Bewegungsgleichung. English/106/ hat gezeigt, daß auch ein quadratischer Stark-Effekt zu einer Fokussierung der Moleküle führt. Die Lösungen der Bewegungsgleichung sind periodische "elliptische Jakobi-Funktionen". Da das Vorzeichen der Stark-Energie durch das Vorzeichen des Orientierungsgrades (vgl. Abschnitt: 2.3.2) festgelegt wird, findet eine Zustandsselektion nach einem positiven Stark-Effekt statt^{**2}.

Trajektorien von NH_3 , das einem dem NO (in "mittleren" Feldern) ähnlichen Stark-Effekt zeigt, wurden für Multipol-Felder von Vonbuhn/107/^{**3} berechnet. Auch in diesem Fall erhält man eine Fokussierung und Zustandsselektion.

^{**1} *Sphärische Aberration (kreisförmige Abbildung eines Punkts im Fokus), Star (sternförmig), Rosette und Kombinationen daraus.*

^{**2} *Man beachte, daß das Vorzeichen des quadratischen Stark-Effekts bei symmetrischen Kreiselmolekülen auf eine andere Art festgelegt ist und daher eine Fokussierung nur für bestimmte Rotationszustände erfolgt.*

^{**3} *In dieser Arbeit ist der Feldlinienquellpunkt falsch angegeben.*

6.3.1 Berechnung von Transmission und Elementen des Hexapols

In vorhergehenden Abschnitt ist das Potential zur Bestimmung der Bewegungsgleichung von polaren Molekülen, die einen linearen Stark-Effekt zeigen, im idealen und realen elektrostatischen Hexapolfeld angegeben. Hier sollen nun die Einflüsse der Trajektorien auf die Fokussierungseigenschaften des Hexapols und speziell die sich daraus ergebenden Konstruktionsparameter berechnet werden.

Im Hauptteil (Abschnitt: 2.3.1) ist in Abbildung: 2.3.1 der Querschnitt und in Abbildung: 2.3.2 der Längsschnitt für die hier verwendete Hexapol-Geometrie dargestellt. Die Bewegungsgleichung im idealisierten Hexapol mit der Semi-Apertur r_0 lautet:

$$m\ddot{r} = -\frac{\partial W_S}{\partial r} = -\frac{\partial W_S}{\partial E} \cdot \frac{\partial |\vec{E}(r, \alpha)|}{\partial r}$$

Setzt man für den Radialteil $r=y$ und berechnet die Ableitung der Stark-Energie W_S nach der Feldstärke sowie die des Betrages der Feldstärke im Hexapol nach dem Radius r (siehe oben), so erhält man daraus:

$$\ddot{y} + \omega^2 y = 0 \quad ; \quad \omega^2 = -6\langle \cos(\beta) \rangle \frac{p U_0}{m r_0^3}$$

Im Allgemeinen interessiert man sich nicht für die Zeitabhängigkeit, sondern für die Ortsabhängigkeit in Ausbreitungsrichtung z der Moleküle. Ist die Geschwindigkeit v_0 der Moleküle in Richtung des Strahls z konstant, $v(z)=v_0$; es wirkt also keine Kraft in Richtung der Strahlachse auf die Moleküle, und man erhält durch Substitution die Bewegungsgleichung:

$$\frac{d^2 y}{dz^2} + k^2 y = 0$$

$$k = \frac{\omega}{v_0} \quad ; \quad k^2 = -3\langle \cos(\beta) \rangle \frac{p U_0}{E_k r_0^3}; \quad E_k = \frac{1}{2} m v_0^2$$

Dabei wurden die Geschwindigkeit v_0 und die Masse m des Moleküls durch die Translationsenergie E_k ersetzt. k^{**1} ist die Wellenzahl.

***1 Im Falle von NO ist das Dipolmoment $p=0.15872D/33/$ und der Orientierungsgrad in Abhängigkeit von den Rotationsquantenzahlen (siehe Abschnitt: 2.4) gegeben durch:*

$$\langle \cos(\beta) \rangle = \frac{m_J \cdot \Omega}{J(J+1)}$$

Für die zwei bestmöglich orientierten Zustände mit $J=\Omega=M_J=1/2, 3/2$ erhält man die beiden jeweils maximal möglichen Orientierungsgrade: $1/3$ bzw. $3/5$.

Neben der Hexapol-Geometrie hängt die Bewegungsgleichung also vom Orientierungsgrad und von der kinetischen Energie der Moleküle ab.

Die zur Berechnung der Trajektorien benötigten Größen sind:

L_0 := Abstand Düse Hexapol; L_h := Hexapollänge; L_f := Abstand Hexapol Fokus; Φ := Eintrittswinkel; Θ := Austrittswinkel.

Am Eintritt des Hexapols gelten für die Trajektorien die Anfangsbedingungen:

$$y(L_0) = L_0 \tan(\Phi) \quad ; \quad y'(L_0) = \tan(\Phi)$$

Im folgenden wird wegen $\Phi \ll 1$ angenommen, daß die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle im ausgenutzten Bereich nahe der Strahlachse nicht winkelabhängig ist ($I_v(\Phi) = I_v(0)$ ^{**1}).

Zur Lösung der oben angegebenen Differentialgleichung muß man eine Fallunterscheidung für die verschiedenen möglichen Vorzeichen des Orientierungsgrades vornehmen.

Zunächst werden die divergenten Trajektorien betrachtet, diese erhält man im Fall $k^2 > 0$. Mit den Anfangsbedingungen für den Eintritt in den Hexapol, lautet die Lösung der Bewegungsgleichung:

$$y(z) = \tan(\Phi) \left\{ L_0 \cosh(k(z - L_0)) + \frac{1}{k} \sinh(k(z - L_0)) \right\}$$

Für $k^2 < 0$, also für $\langle \cos(\beta) \rangle > 0$ erhält man eine harmonische Differentialgleichung. Löst man mit den oben angegebenen Anfangsbedingungen die Bewegungsgleichung für die harmonischen Trajektorien im Bereich des Hexapols ($L_0 \leq z \leq L_0 + L_h$), so lautet die Lösung:

$$y(z) = \tan(\Phi) \left\{ L_0 \cos(k(z - L_0)) + \frac{1}{k} \sin(k(z - L_0)) \right\}$$

Die maximale Auslenkung y_m der Molekül-Trajektorien liegt für $y'(z_m) = 0$ an der Stelle z_m mit:

$$z_m = L_0 + \frac{1}{k} \arctan\left(\frac{1}{kL_0}\right) \quad ; \quad y_m = \frac{\tan(\Phi)}{k} \sqrt{1 + (kL_0)^2}$$

an dieser Stelle verlaufen die Trajektorien parallel zur Hexapolachse.

^{**1} Das soll neben der konstanten Intensität auch bedeuten, daß sich die Geschwindigkeit der Moleküle in Radial-Richtung y als $v_y = v_0 \sin(\Phi)$ mit $v_y/v_z = \tan(\Phi)$ schreiben läßt.

Unabhängig vom Eintrittswinkel gehen alle Trajektorien mit gleicher Wellenzahl k , die von einem Punkt auf der Hexapolachse ausgehen, im feldfreien Raum hinter dem Hexapol wieder durch einen Punkt auf der verlängerten Achse. Für ein geeignet gewähltes k gehen alle Trajektorien hinter dem Hexapol durch den Punkt $z_f(k)=L_0+L_h+L_f$ mit :

$$L_f = \frac{L_0 + \frac{1}{k} \tan(kL_h)}{kL_0 \tan(kL_h) - 1}$$

("Fokussierungsgleichung")

Dies entspricht einer Fokussierung^{**1} der Moleküle. Der Hexapol ist als eine Kombination aus zwei Linsen zu verstehen^{**2}. Auf die Berechnung der Größen einer analogen, optischen Linsenkombination wird hier verzichtet. Es ist besonders zu beachten, daß die Wellenzahl $k=f(\langle \cos(\beta) \rangle, E_k, U_0)$ sowohl vom Orientierungsgrad eines bestimmten Rotationszustandes wie auch von der Translationsenergie der Moleküle abhängt.

Der Beam-Stop dient dazu, Moleküle abzublocken, die den Hexapol im wesentlichen ohne ein Beeinflussung durchqueren (siehe Abschnitt: 2.3.1). Wenn eine mindest Feldstärke E_{\min} gefordert ist^{**3}, bestimmt sich der optimale Radius des Beam-Stop r_{BS} zu:

$$r_{BS} = \sqrt{\frac{E_{\min} r_0^3}{3U_0}}$$

Damit nicht zuviele Moleküle abgeblockt werden, ist es bei unsymmetrischem Hexapol ($L_f \neq L_0$) günstiger, den Beam-Stop nicht in die Mitte, sondern an die Stelle der maximalen Auslenkung z_m zu setzen.

Wegen der oben beschriebenen Verteilung der elektrischen Feldstärke im realen Hexapol kann nur der innere Teil mit der Semi-Apertur r_0 zur Fokussierung ausgenutzt werden. Dadurch ist die nutzbare Eingangsakzeptanz des Hexapols durch die maximal mögliche

^{**1} Die Brennweite f einer optischen Linse wird immer auf die Hauptebene bezogen. Da L_f auf den Austritt des Hexapols bezogen ist, wird diese Größe als Fokussierungslänge bezeichnet.

^{**2} Die Düse befindet sich im Brennpunkt der ersten Linse. Die Strahlen, die von dort ausgehen, verlassen diese Linse achsenparallel. Diese parallelen Strahlen werden anschließend in den Brennpunkt der zweiten Linse fokussiert.

^{**3} Eine andere Möglichkeit ist die Forderung, daß der Beam-Stop den direkten Strahl durch die Fokusblende vollständig unterdrückt:

$$\Rightarrow r_{BS} = \frac{L_0 + z_{BS}}{L_0 + L_h + L_f} \cdot r_f \approx 0.4 r_f$$

Wegen des großen Abstands zwischen Beam-Stop und Fokus wird dieses Kriterium hier nicht weiter betrachtet.

Auslenkung $y_{\max}=r_0$ der Molekül-Trajektorien gegeben; das heißt, der maximal mögliche Winkel Φ_{\max} , unter dem die Moleküle in den Hexapol eintreten können, wird bestimmt durch:

$$\tan(\Phi_{\max}) = \frac{kr_0}{\sqrt{1 + (kL_0)^2}}$$

Ist an der Stelle L_0+z_{BS} ein Beam-Stop mit Radius r_{BS} in den Strahlengang eingesetzt, so werden alle Moleküle auf Trajektorien mit $\Phi < \Phi_{\min}$ abgeblockt; dabei ist:

$$\tan(\Phi_{\min}) = \frac{kr_{BS}}{\sin(kz_{BS}) + kL_0 \cos(kz_{BS})}$$

Da $\Phi \ll 1$ gilt, kann der Raumwinkel Ω_R , aus dem die Moleküle in den Hexapol eintreten, genähert^{**1} werden durch: $\Omega_R \approx \pi \cdot \tan^2(\Phi)$.

Für die Akzeptanz des Hexapols gilt bei eingesetztem Beam-Stop also:

$$\Omega_{R,BS} \approx \pi k^2 \left\{ \frac{r_0^2}{1 + (kL_0)^2} - \frac{r_{BS}^2}{(\sin(kz_{BS}) + kL_0 \cos(kz_{BS}))^2} \right\}$$

Um Moleküle, die unter einem zu großen Winkel $\Phi > \Phi_{\max}$ in den Hexapol eintreten und daher die Semi-Apertur überschreiten würden, beziehungsweise unter einem Winkel $\Theta > \Theta_{\min}$ austreten, abzublocken, müssen am Eingang und am Ausgang des Hexapols Blenden angebracht werden. Diese Blenden verhindern außerdem, daß das elektrische Feld des Hexapols zu weit in den nominell feldfreien Raum übergreift, was zu einer effektiven Verlängerung der nominellen Hexapollänge führen würde.

Für eine ideale Fokussierung gilt aus geometrischen Überlegungen (siehe Abbildung: 2.3.4):

$$\tan(\Theta_{\min}) = \tan(\Phi_{\max}) \sqrt{\frac{1 + (kL_0)^2}{1 + (kL_f)^2}}$$

Ist die Eintrittsblende um z_e vor dem Hexapol angebracht, so berechnet sich ihr idealer Radius r_e ; und entsprechend der Radius r_a der idealen Austrittsblende am Ort z_a hinter dem Hexapol; zu:

$$r_e = \frac{kr_0(L_0 - z_e)}{\sqrt{1 + (kL_0)^2}} \quad ; \quad r_a = \frac{kr_0(L_f - z_a)}{\sqrt{1 + (kL_f)^2}}$$

^{**1} *genauer gilt:*

$$\Omega_R = 2\pi \cdot \{1 - \cos(\Phi)\} \approx \pi \left\{ \tan^2(\Phi) - \frac{3}{4} \tan^4(\Phi) + \dots \right\}$$

Sind die Radien der eingesetzten Blenden kleiner als die der idealen Blenden, so muß dies bei der Berechnung der Eingangsakzeptanz berücksichtigt werden. Der Hexapol mit Blenden und Beam-Stop ist in Abbildung: 2.3.4 im Hauptteil dargestellt.

Andere Linsenfehler (siehe oben), die sich unter anderem in einem Star und einer sphärischen Aberration ausdrücken, entstehen dadurch, daß die Pole des Hexapols durch runde Stangen gebildet werden oder durch einen quadratischen Stark-Effekt/108/. Im Prinzip lassen sich letztere Fehler durch zusätzliche Quadrupol-Felder ausgleichen**1. Da diese Aberrationen auf Grund der eingesetzten Blenden und des Beam-Stops als klein gegen die chromatische Aberration angenommen werden können, wird hier nicht genauer darauf eingegangen.

Der Molekularstrahl, der in den Hexapol eintritt, ist im Allgemeinen nicht monochromatisch, sondern hat eine Verteilung $I_v(x)$ mit einer nicht verschwindenden Breite Δv ; dies führt zu einem Verschmieren des Fokus um L_f (siehe Abbildung: 2.3.5 im Hauptteil). Der so entstehende Linsenfehler wird als chromatische Aberration bezeichnet:

$$\Delta L_f = \left| k \frac{\partial L_f}{\partial k} \right| \cdot \frac{\Delta v}{v} = C_D \cdot \frac{\Delta v}{v}$$

Für die Dispersionsfunktion $C_D(k)$ gilt:

$$C_D = \frac{(1 - (kL_0)^2) \tan(kL_h) - (1 + (kL_0)^2) (1 + (\tan(kL_h))^2) kL_h}{k(kL_0 \tan(kL_h) - 1)^2}$$

Die chromatische Aberration ΔL_f führt zu einem ausgedehnten Brennfleck mit Radius r_{CA} an Stelle eines scharfen Brennpunktes, dabei ist:

$$r_{CA} = \frac{y(L_0 + L_h)}{L_f + \Delta L_f} \Delta L_f \approx \tan(\Phi_{\max}) \{ \cos(kL_h) - kL_0 \sin(kL_h) \} C_D \frac{\Delta v}{v}$$

Durch eine Blende am Ort des nominellen Fokus werden unerwünschte Randteile des Strahles ausgeblendet.

Es soll nun der Einfluß der Geschwindigkeitsverteilung auf die fokussierte Intensität und die Besetzung der Rotationszustände im Fokus betrachtet werden. Der Aberrationsradius r_{CA} läßt sich auch als

$$r_{CA} = g \frac{\Delta v}{v} \quad ; \quad g = g(k)$$

**1 In der zitierten Arbeit von Everdij et al./108/ werden umgekehrt Quadrupol-Felder zur Fokussierung über den quadratischen Stark-Effekt, mit Hexapolfeldern zur Korrektur von linearen Effekten kombiniert.

schreiben. Die in eine Kreisfläche mit Radius r fokussierte Intensität I_r ist mit relativen Geschwindigkeiten x gegeben durch:

$$I_r(x) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{\pi g^2 x^2} & ; \quad r < r_{CA} \\ 0 & ; \quad r \geq r_{CA} \end{array} \right\} ; \quad x = \frac{\Delta v}{v_0} = \frac{v - v_0}{v_0}$$

Ist $I_v(v)$ die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle im Strahl, so erhält man für die in die Fokusblende mit dem Radius r_f fokussierten Moleküle die Transmissionsfunktion $T(r_f, v_0)$ für eine vorgegebene Geschwindigkeit v_0 aus einer Integration über alle Trajektorien, die vom Hexapole durch die Fokusblende hindurch abgelenkt werden:

$$T(r_f, v_0) = \int_0^{2\pi} \left\{ \int_{r_1}^{r_f} r \cdot \left[2 \int_{r/g}^{\infty} I_r(x) I_v(x) dx \right] dr \right\} d\alpha$$

Die Integration über den Polar-Winkel α des Hexapols (siehe Abbildung: 6.3.1 und 6.3.2) und einsetzen von $I_r(x)$ liefert:

$$T(r_f, v_0) = \frac{4}{g^2} \int_{r_1}^{r_f} \left\{ \int_{r/g}^{\infty} \frac{r}{x^2} I_v(x) dx \right\} dr$$

Beachtet man das angegebene Integrationsgebiet (siehe Abbildung: 6.3.4), so erhält man nach der Integration über r :

$$T(r_f) = \frac{2}{g^2} \cdot \left\{ g^2 \int_{r_1/g}^{r_f/g} I_v(x) dx + r_f^2 \int_{r_f/g}^{\infty} \frac{I_v(x) dx}{x^2} - r_1^2 \int_{r_1/g}^{\infty} \frac{I_v(x) dx}{x^2} \right\}$$

Für eingeschalteten Beam-Stop wird r_1 durch dessen Radius r_{BS} und Lage z_{BS} bestimmt; r_f ist der Radius der Fokusblende. Ist L_{f0} die gewünschte Fokussierungslänge und $L_f = L_f(k)$ der tatsächliche Ort des Fokus, dann gilt:

$$r_1 = \frac{k r_{BS} |L_{f0} - L_f|}{\sin(k z_{BS}) + k L_0 \cos(k z_{BS})} \sqrt{\frac{1 + (k L_0)^2}{1 + (k L_f)^2}}$$

Für $r_1 > r_f$ erhält man, wegen der Abschattung durch den Beam-Stop: $T(r_f) = 0$. Da die Geschwindigkeitsverteilung $I_v(x)$ der Moleküle im Überschall-Molekularstrahl durch eine modifizierte Maxwell-Verteilung (siehe Abschnitt: 2.2) beschrieben wird, läßt sich das Integral zunächst nicht weiter geschlossen auswerten.

Abb.6.3.4: Integrationsgebiet für Transmissionsfunktion

Die normierte Intensität der fokussierten Moleküle ist durch die Summe der Intensitäten aller fokussierbaren Zustände mit den von den Rotationsquantenzahlen abhängigen Orientierungsgraden $\langle \cos(\beta) \rangle_{(J, \Omega, M_J)}$ gegeben:

$$\frac{I_{ges}}{I_0} = \sum_{\langle \cos(\beta) \rangle} \frac{\Omega_R(k)}{\Omega_{R,0}} T(r_f) n_{\Omega, M_J}^J(T)$$

Dabei ist $n_{\Omega, M_J}^J(T)$ die normierte thermische Besetzung der Rotationszustände (siehe Anhang: 6.2) und $\Omega_{R,0}$ der Raumwinkel, aus dem die Moleküle ohne Hexapol die Fokusblende erreichen:

$$\Omega_{R,0} \approx \pi \left(\frac{r_f}{L_0 + L_h + L_{f0}} \right)^2$$

Aus einer Summation der Einzelintensitäten der Rotationszustände läßt sich die Gesamtintensität im Fokus bestimmen. Den mittleren Orientierungsgrad im Fokus erhält man aus einer Summation über die Orientierungsgrade der einzelnen, fokussierten Rotationszustände multipliziert mit den zugehörigen auf die Gesamtintensität normierten Einzelintensitäten.

$$\overline{\langle \cos(\beta) \rangle} = \frac{I_0}{I_{ges}} \cdot \sum_{\langle \cos(\beta) \rangle} \langle \cos(\beta) \rangle \cdot \frac{\Omega_R(k)}{\Omega_{R,0}} T(r_f) n_{\Omega, m_f}^J(T)$$

Die Summation über $\langle \cos(\beta) \rangle$ soll hier wie oben bedeuten, daß über die fokussierbaren Rotationszustände mit den entsprechenden Orientierungsgraden summiert wird, die Menge dieser Zustände hängt von der Hexapolspannung oder besser von den jeweiligen Wellenzahlen k ab.

6.4 Bestimmung des Haftkoeffizienten (Korrekturen und Fehler)

Bei der in Abschnitt: 3.4 beschriebenen Reflektor-Technik müssen einige Korrekturen berücksichtigt werden. Solche Korrekturen werden bei Engel/**109**/ sowie bei Rettner et al./**110**/ beschrieben.

In Abbildung: 3.4.2 (Abschnitt: 3.4) ist ein gemessener typischer Druck-Zeit Verlauf (Partialdruck bei $m/e=30$) dargestellt. Um die Einzelheiten des Verlaufs besser zu verdeutlichen, ist in Abbildung: 6.4.1 eine schematische Druck-Zeit Abhängigkeit dargestellt.

Abb.6.4.1: schematischer Druck-Zeit Verlauf.

Bei Einschalten des Strahls springt der Druck vom Untergrundwert p_b auf den Wert p_b+p_a . Der größte Anteil dieses Druckanstieges rührt von den diffus von der Probe rückgestreuten, also nicht haftenden Molekülen, her. Gleichzeitig steigt aber auch der Untergrunddruck in allen Kammern an, damit beinhaltet der Druckanstieg p_a einen Anteil p_u , der durch den Druckanstieg in der benachbarten Puffer-Kammer bewirkt wird und der sich aus den Druckanstiegen in den einzelnen Kammern bestimmen läßt.

Bei Ausschalten des Strahls fällt der Druck um einen Wert p_e ab, dieser beinhaltet wiederum den Anteil p_u aus der benachbarten Puffer-Kammer, gleichzeitig ist der neue Untergrunddruck p_b+p_h , dies beruht auf einem linearen Druckanstieg in der UHV-Kammer.

Dieser kann bestimmt werden, indem der Druckanstieg bei mit NO gesättigter Probe aufgezeichnet wird. Dieser letzte Anteil wurde nach jeder Meßreihe bestimmt und war bei allen Meßreihen gleich. In Abbildung: 3.4.2 ist außerdem zu sehen, daß der Druck bei Abschalten des Strahls nicht schlagartig abfällt, sondern dadurch, daß der zusätzliche Untergrund erst abgepumpt werden muß, langsam abklingt. Aus diesem Abklingen läßt sich p_u ebenfalls grob bestimmen. Es zeigt sich, daß p_u proportional zum Untergrund p_b ist, die Proportionalitätskonstante wurde zu $k_b=0.75$ bestimmt. Er wird daher über $k_b p_b$ bei der Auswertung berücksichtigt. Gleichzeitig werden alle Drücke zu groß bestimmt, da ein Teil der Moleküle am Rand des Orientierungsfeld und an einem dort eingebrachten Netz gestreut werden. Da die Kammer, um ein Haften von NO an den Wänden und Bauteilen der Kammer zu vermeiden, vor jeder Meßreihe mit NO abgesättigt wird, ist der entsprechende Korrekturfaktor, der durch Variation der Blende grob zu $k_n=0.25$ ermittelt wurde ^{**1}, für alle Meßreihen gleich.

Eine Response des Vakuumsystems bei Einschalten des Strahls konnte nicht beobachtet werden, sie äußerte sich nur in dem bereits erwähnten linearen Anstieg des Untergrunddruckes über die gesamte Meßdauer.

Die Druck-Anstiege und -Differenzen wurden alle auf den Mittelwert des Rauschens p_r bezogen (siehe (1) und (2) in Abbildung: 6.4.1). Der Anfangs-Haftkoeffizient S_0 und der Haftkoeffizient S_i zu einem Zeitpunkt t_i ergeben sich dann aus:

$$S_0 = \frac{p_e - p_a}{p_e - k_b p_b} \cdot \frac{1}{k_n} \quad ; \quad S_i = \frac{p_e - p(t_i)}{p_e - k_b p_b} \cdot \frac{1}{k_n}$$

Dabei wird bei der Bestimmung von $p(t_i)$ der lineare Anstieg des Untergrunddruckes berücksichtigt.

Ist p_{ri} das Rauschen zum Zeitpunkt t_i und p_{re} das Rauschen des Endwertes, wobei jeweils auch das Rauschen des Untergrunds berücksichtigt wird, so ist der Fehler bei der Bestimmung der Haftwahrscheinlichkeit:

$$\Delta S_i = \frac{1}{k_n} \sqrt{\frac{((p_e - k_b p_b) p_{ri})^2 + ((p(t_i) - k_b p_b) p_{re})^2}{(p_e - k_b p_b)^4}}$$

Zur weiteren Auswertung muß die Haftwahrscheinlichkeit zur Bestimmung der Bedekung Θ integriert werden, und sie soll anschließend nach der Methode der Minimierung der Fehlerquadratsumme an ein Kisliuk Modell angepaßt werden. Durch die Integration

^{**1} Dieser Wert geht nur in den Absolutwert der Haftwahrscheinlichkeit, nicht aber in die Asymmetrie ein und ist für diese Arbeit daher nur von sekundärer Bedeutung.

über die Zeit sind aber, bei äquidistanten Zeit-Stützpunkten, die Bedeckungs-Stützpunkte nicht mehr äquidistant, sondern häufen sich bei $\Theta=1$. Dies führt bei der Anpassung zu einer starken Überbetonung der Werte des Haftkoeffizienten nahe $S(\Theta)=0$, die andererseits nur schwer zu bestimmen sind. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, daß auch die Θ -Werte, da sie aus S bestimmt werden, einen entsprechenden Fehler haben, der mit wachsender Bedeckung durch die Integration zunimmt.

Zur Anpassung einer Kurve deren funktionaler Zusammenhang zunächst nicht bekannt ist eignen sich Spline-Funktionen besonders gut, da sie im allgemeinen die glattesten Kurvenverläufe liefern/111/. Für die Beschreibung der Haftwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Zeit mit kubischen Spline gilt im Zeitintervall zwischen t_k bei m Stützstellen:

$$\text{Spline } S(t)_k = a_k(t - t_k)^3 + b_k(t - t_k)^2 + c_k(t - t_k) + d_k$$

$$t_k < t \leq t_{k+1} \quad ; \quad k = 1 \dots m - 1$$

Besonders einfach ist dann die Integration der Kurven mit Hilfe der Spline, da es sich um Polynome vom Grad 3 handelt. Das Integral im Intervall t_k ist dann:

$$I_k = \int_{t_k}^{t_{k+1}} \text{Spline } S(t)_k dt =$$

$$= \frac{a_k}{4} (t_{k+1} - t_k)^4 + \frac{b_k}{3} (t_{k+1} - t_k)^3 + \frac{c_k}{2} (t_{k+1} - t_k)^2 + d_k (t_{k+1} - t_k)$$

Die Bedeckung Θ_n an der Stützstelle n ist dann also gegeben durch:

$$\Theta_n = \int_0^{t_n} S(t) dt = \frac{1}{\Theta_{sat}} \cdot \sum_{k=1}^n I_k \quad ; \quad \Theta_{sat} = \sum_{k=1}^{m-1} I_k$$

Die Spline wurden mit einem glättenden Algorithmus bestimmt, der die Fehler der S -Werte an den Stützstellen berücksichtigt^{**1}. Im Anschluß an die Integration wurden, zur weiteren Auswertung, die Haftkoeffizienten in Abhängigkeit von der Bedeckung, wiederum mit Spline, auf äquidistante³ Stützstellen interpoliert sowie die Fehler für diese Stützstellen aus den Fehlern der benachbarten Punkte bestimmt.

^{**1} Zusätzlich zu den Fehlern wurden Glättungsfaktoren für die Spline verwendet. Dazu wurde zwei Kurven, die mit nicht orientierten Molekülen gewonnen wurden interaktiv, geglättet und gleichzeitig die Summe der Fehlerquadrate des folgenden Ausgleichs beobachtet, bis das Ergebnis optisch ausreichend erschien. Für alle Auswertungen wurde dann mit, bis auf die Fehler, gleichen Faktoren gearbeitet.

Das Kisliuk-Modell muß für die Anpassung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme zunächst linearisiert werden:

$$\frac{1}{S(\Theta)} = \frac{1}{S_k} + \frac{k}{S_k} \cdot \frac{\Theta}{1 - \Theta}$$

$$\Rightarrow y = a + b \cdot x$$

Aus den mit der Anpassung gewonnen "besten" Werten für a und b lassen sich dann der Anfangs-Haftkoeffizient S_k und die Kisliuk-Konstante k bestimmen. Zur Anpassung wurde wegen der Fehler sowohl der x- wie auch der y-Werte eine orthogonale Regression gewählt/112/. Der Fehler durch die Linearisierung des Kisliuk-Modells wurde ebenfalls bei der Bestimmung der Fehlerquadratsumme berücksichtigt. Die Fehler für S_k und k wurden mit einem F-Test für die Fehlerquadratsummen des nicht linearisierten Modells berechnet.

Die Computer-Programme zur Auswertung der Daten wurden auf einem IBM-kompatiblen PC-AT gemischtsprachig entwickelt. Graphik, Ein- und Ausgaben wurden in Microsoft Quick-Basic, rechenintensive Teile in Microsoft Fortran programmiert.

6.5 Ein universelles Adsorptionsmodell (Herleitung)

An dieser Stelle soll das in Abschnitt :3.3 vorgestellte Adsorptionsmodell unter Verwendung von Wahrscheinlichkeiten hergeleitet werden. Die Ergebnisse sind analog zu denen, die man mit Hilfe ähnlicher Herleitungen von Kisliuk/87/ oder King/88//89/ erhält. Dieses Modell kombiniert die direkte Chemisorption mit der Chemisorption über einen intrinsischen und einen extrinsischen Precursor Zustand. Der intrinsische Precursor ist dabei ein schwach gebundener Zustand über freien Adsorptionsplätzen, der extrinsische Precursor ist über besetzten Plätzen lokalisiert.

Es werden die folgenden Wahrscheinlichkeiten verwendet (siehe auch Abbildung :3.3.2 in Abschnitt: 3.3):

p_c := Wahrscheinlichkeit für direkte Chemisorption aus der Gasphase

p_{ti} := für Einfangen (Trapping) in den intrinsischen Precursor

p_a := für Chemisorption aus dem intrinsischen Precursor

p_{di} := für Desorption aus dem intrinsischen Precursor

p_{mi} := für Diffusion aus dem intrinsischen in den extrinsischen Precursor

p_{te} := für Einfangen in den extrinsischen Precursor

p_{de} := für Desorption aus dem extrinsischen Precursor

p_{me} := für Diffusion aus dem extrinsischen Precursor

Die Wahrscheinlichkeiten für die Prozesse in den Precursor-Zuständen beziehen sich auf die Zahl der Moleküle in den jeweiligen Zuständen. Sie sind davon unabhängig wie die Moleküle in die Precursor gekommen sind. Dabei gilt insbesondere ^{**1} $p_a+p_{di}+p_{mi}=1$ und $p_{de}+p_{me}=1$. Dahingegen beziehen sich die Wahrscheinlichkeiten für direkte Chemisorption und das Einfangen in die Precursor unabhängig voneinander auf die Anzahl der dem jeweiligen Zustand angebotenen Moleküle. Dabei muß $p_c+p_{ti}<1$ gelten, da die Plätze für diese beiden Prozesse äquivalent sind.

^{**1} *Diese Bedingungen werden erst bei der Vereinfachung der Gleichungen benötigt. Sie sind äquivalent zu der bei Cassuto und King/88/ mit Hilfe von Ratenkoeffizienten angegebenen Gleichgewichtsbedingung:*

$$\frac{p_{ti}}{p_{te}} = \frac{p_{me}p_{di}}{p_{mi}p_{de}}$$

Da hier auf die Angabe von Desorptions-Schemata verzichtet wurde, soll sie nicht gesondert hergeleitet werden.

Es wird die relative Bedeckung $\Theta = \Theta_{\text{abs}} / \Theta_{\text{sat}}$ als Quotient von absoluter Bedeckung zur maximalen Bedeckung bei Sättigung angegeben, das heißt der Anteil Θ der Oberfläche ist bedeckt und der Anteil $(1-\Theta)$ ist unbedeckt.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül beim Auftreffen auf die Oberfläche direkt chemisorbiert wird, ist:

$$\text{Chem} = p_c \cdot (1-\Theta),$$

und entsprechend sind die Wahrscheinlichkeiten dafür, daß es in den intrinsischen bzw. den extrinsischen Precursor eingefangen wird:

$$\text{Trap}_i = p_{i_i} \cdot (1-\Theta)$$

$$\text{Trap}_e = p_{e_e} \cdot \Theta.$$

P_i ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß neben einem Platz des intrinsischen Precursors ein Platz des extrinsischen Precursors, zu dem ein Molekül springen kann, liegt und P_e umgekehrt ^{**1}. Dabei wird vorausgesetzt, daß keine Wechselwirkungen zwischen Molekülen in der Gasphase und bereits adsorbierten stattfinden. Sind A_i und A_e die Wahrscheinlichkeiten dafür, daß sich ein Molekül im intrinsischen bzw. extrinsischen Precursor befindet, dann müssen aus Plausibilitätsgründen (die Anzahl der Moleküle muß insgesamt gleich bleiben) die Wahrscheinlichkeiten für ein Verschwinden aus dem jeweiligen Precursor genauso groß sein wie die für das Auftauchen:

$$(p_a + p_{di} + p_{mi} P_i) A_i = \text{Trap}_i + p_{me} P_e A_e$$

$$(p_{de} + p_{me} P_e) A_e = \text{Trap}_e + p_{mi} P_i A_i$$

Aus diesem Gleichungssystem lassen sich A_i und A_e bestimmen. Die Wahrscheinlichkeit S , daß ein Molekül auf der Oberfläche haftet, ist dann gegeben durch die Summe der Wahrscheinlichkeiten für direkte Chemisorption Chem und der für Chemisorption aus dem intrinsischen Precursor p_a multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit dafür, daß es sich in diesem Precursor befindet A_i und es einen freien Platz vorfindet $P_{\text{frei}} = (1-\Theta)$:

$$S = \text{Chem} + p_a A_i (1-\Theta)$$

Betrachtet man keine lateralen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen und sind diese statistisch verteilt, dann gilt:

$$P_e(\Theta) = (1-\Theta) \quad \text{und} \quad P_i(\Theta) = \Theta.$$

^{**1} Cassuto und King haben angenommen, daß die Wahrscheinlichkeiten P_i und P_e gleich den Wahrscheinlichkeiten für besetzte bzw. unbesetzte Plätze sind. Wie leicht zu sehen, stimmt dies nur, wenn diese Plätze über der Oberfläche statistisch verteilt sind. Beträgt z.B. die Bedeckung $\Theta = 1/2$, so erhält man unterschiedliche Ergebnisse, wenn ein Inselwachstum vorliegt oder die Moleküle statistisch bzw. geordnet verteilt sind.

Soll eine laterale Wechselwirkung berücksichtigt werden, so müssen noch die Wahrscheinlichkeiten $P_i(\Theta)$ und $P_e(\Theta)$ bestimmt werden. Werden die Wahrscheinlichkeiten und Ihre Zusammenhänge wie oben eingeführt, so erhält man im Fall der indirekten Chemisorption $S = P_{\text{frei}} p_a A_i$:

$$S(\Theta) = (1 - \Theta) \cdot p_a \cdot \frac{p_{ti}(1 - \Theta) + p_{te}\Theta B}{(p_a + p_{di}) + p_{mi}P_i(1 - B)} \quad ; \quad B = \frac{p_{me}P_e}{p_{de} + p_{me}P_e}$$

und wenn man die Gleichgewichtsbedingungen (s.o.) berücksichtigt daraus die folgende Beziehung:

$$S(\Theta) = \frac{p_{ti}p_a}{1 - p_{mi}} \cdot \frac{1 + \left(\frac{p_{te}}{p_{ti}} - 1\right)p_{me}\Theta}{1 + \frac{1 - p_{me}}{1 - p_{mi}} \cdot \frac{\Theta}{1 - \Theta}}$$

Diese Funktion läßt sich durch Umstellen und Zusammenfassen von Termen weiter vereinfachen. Als erstes läßt sich der Anfangs-Haftkoeffizient der indirekten Chemisorption für verschwindende Bedeckung bestimmen:

$$S_p = \lim_{\Theta \rightarrow 0} S(\Theta) = \frac{p_{ti}p_a}{p_a + p_{di}} = \frac{p_a p_{ti}}{1 - p_{mi}}$$

Führt man noch die beiden Konstante:

$$k = \frac{p_{de}}{p_a + p_{di}} = \frac{1 - p_{me}}{1 - p_{mi}} \quad ; \quad k_p = (1 - p_{de}) \left(\frac{p_{te}}{p_{ti}} - 1 \right)$$

ein, so erhält man, wenn S_c der Anfangs-Haftkoeffizient für direkte Chemisorption ist, unter Beachtung von $S_c + S_p \leq 1$, für die Bedeckungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit:

$$S(\Theta) = S_c \cdot (1 - \Theta) + \frac{S_p \cdot (1 + k_p \cdot \Theta)}{1 + k \cdot \frac{\Theta}{1 - \Theta}}$$

oder bei Zusammenfassung von direkter und indirekter Adsorption eine Bedeckungsabhängigkeit mit drei Parametern:

$$S(\Theta) = \frac{S_0 + h_p \Theta}{1 + k \cdot \frac{\Theta}{1 - \Theta}}$$

$$S_0 = S_c + S_p$$

$$h_p = S_p k_p - S_c (1 - k)$$

Bisher wurden keine Wechselwirkungen zwischen den im Precursor eingefangenen Molekülen berücksichtigt. Zhdanov/**113**/ hat, wie folgt, solche Wechselwirkungen in das Adsorptionsmodell bei indirekter Adsorption eingeführt und die Bedeckungsabhängigkeiten der Wahrscheinlichkeiten $P_i(\Theta)$ und $P_e(\Theta)$ bestimmt. Dabei werden die lateralen Wechselwirkungen durch entsprechende Modifikationen der Diffusionswahrscheinlichkeiten berücksichtigt.

Die Wechselwirkungs-Energie zwischen zwei benachbarten adsorbierten Molekülen sei E_{An} und P_{An} die Wahrscheinlichkeiten dafür, daß ein Teilchen A benachbarte Teilchen der Art n hat ($n=0$:= kein Nachbar; $n=A$:= Nachbar der Art A; $n=B$:= Nachbar der Art B bei Koadsorption unterschiedlicher Moleküle). Diese sind im Fall der monomolekularen Adsorption verknüpft durch:

$$P_{AA}+P_{A0}+P_{00}=1; \quad 2P_{AA}+P_{A0}=2\Theta; \quad P_{AA}P_{00}=P_{A0}^2\alpha/4; \quad \alpha=\exp(-E_{AA}/k_B T)$$

In der quasi-chemischen Approximation/**101**/ werden unterschiedliche Paare An als unabhängig angenommen und man erhält speziell für die Wahrscheinlichkeit, daß sich neben einem besetzten Platz ein leerer Platz befindet:

$$P_{A0} = \frac{1 - \sqrt{1 - 4 \cdot (1 - \alpha) \cdot \Theta \cdot (1 - \Theta)}}{1 - \alpha} \quad ; \quad \overline{P_{A0}} = 0.5P_{A0}$$

sowie dafür, daß benachbarte Plätze besetzt bzw. frei sind:

$$P_{AA} = \Theta - \overline{P_{A0}}$$

$$P_{00} = (1 - \Theta) - \overline{P_{A0}}$$

Die Diffusion vom intrinsische zum extrinsischen Precursor und umgekehrt wird dann durch folgende Wahrscheinlichkeiten modifiziert:

$$P_i = \frac{\overline{P_{A0}}}{P_{00} + \overline{P_{A0}}} \quad ; \quad P_e = \frac{\overline{P_{A0}}}{P_{AA} + \overline{P_{A0}}}$$

das heißt, die Wahrscheinlichkeit für die Diffusion aus einem Precursor hängt davon ab, ob sich ein entsprechender Zustand des anderen Precursors in der Nachbarschaft des Moleküls befindet.

Abb.6.5.1: indirekte Adsorption bei lateraler Wechselwirkung.

Die Haftwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Bedeckung hängt nun zusätzlich über P_i und P_e von der Bedeckung und der Wechselwirkung zwischen den Molekülen in den Precursor-Zuständen ab. Eine repulsive Wechselwirkung $E_{AA} > 0$ führt zu einer Zunahme und eine attraktive Wechselwirkung $E_{AA} < 0$ zu einer Abnahme der Haftwahrscheinlichkeit.

Für $E_{AA} = 0$ erhält man:

$$P_{A0}(\alpha = 1; E_{AA} = 0) = 2 \cdot \Theta \cdot (1 - \Theta) \quad ; \quad P_i = \Theta \quad ; \quad P_e = 1 - \Theta$$

und damit die oben beschriebene Abhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit von der Bedeckung.

Literaturverzeichnis

- [1] Ertl G., Küppers J.; "Low Energy Electrons and Surface Chemistry"; Verlag Chemie; Weinheim (1974)
Woodruff D.P.; Delchar T.A.; "Modern Techniques of Surface Science"; Cambridge University Press; Cambridge (1986)
- [2] Zangwill A.; "Physics at Surfaces"; Cambridge University Press; New York Melbourne Sidney (1988)
- [3] Benzinger J.B.; *Appl.Surf.Sci.*; 6 (1980); 105
- [4] Rawlings K.J., Foulis S.D., Hopkins B.J.; *Surf.Sci.* 108 (1981); 49
und weitere dort angegebene Literatur. (46 Zitate zu 36 verschiedenen Oberflächen)
- [5] Winsel A.; Leiter des Forschungslabors der Fa.Varta; Kelkheim; private Mitteilung (1985)
- [6] Hamza A.V., Ferm P.M., Budde F., Ertl G.; *Surf.Sci.*; 199 (1988); 13
- [7] a) Bauschlicher jr. C.W., Bagus P.S.; *J.Chem.Phys.*; 80(2) (1984); 944
b) Egelhoff jr. W.F.; *Phys.Rev.B*; 29(6) (1984); 3681
c) Stöhr J., Baberschke K., Jaeger R., Treichler R., Brennan S.; *Phys.Rev.Lett.*; 47(5) (1981); 381
- [8] Scoles G., Ed.; "Atomic and Molecular Beam Methods Vol.1"; Oxford University Press; New York (1988)
- [9] Brooks P.R.; *Science*; 193(4247) (1976); 11
- [10] Stolte S.; *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*; 86 (1982); 413
- [11] Kaesdorf S.; Schönhense G., Heinzmann U.; *Phys.Rev.Lett.*; 54(9) (1985); 885
- [12] Ghandi S.R.; Curtiss J.Z.; Bernstein R.B.; *Phys.Rev.Lett.*; 59(26) (1987); 2951
- [13] Barker J.A., Auerbach D.J.; *Surf.Sci.Rep.*; 4(1/2) (1984); 1
- [14] a) Luntz A.C., Kleyn A.W., Auerbach D.J.; *Phys.Rev.B*; 25(6) (1982); 4273
b) Kleyn A.W., Luntz A.C., Auerbach D.J.; *Surf.Sci.*; 152/153 (1985); 99
c) Sitz G.O., Kummel A.C., Zare R.N.; *J.Chem.Phys.*; 87(5) (1987); 3247
d) Jacobs D.C., Kolasinski K.W., Madix R.J., Zare R.N.; *J.Chem.Phys.*; 87(8) (1987); 5038
und
J.Chem.Soc.; Faraday Trans.2; 85(1) (1989);
e) Sitz G.O., Kummel A.C., Zare R.N., Tully J.C.; *J.Chem.Phys.*; 89(4); 2572
- [15] Novakoski L.V., McClelland G.M.; *Phys.Rev.Lett.*; 59(11) (1987); 1259
- [16] Muhlhausen C.W., Williams L.R., Tully J.C.; *J.Chem.Phys.*; 83(5) (1985); 2594
- [17] a) Kuipers E.W., Tenner M.G., Kleyn A.W., Stolte S.; *Nature*; 344(4) (1988); 420
b) Tenner M.G., Kuipers E.W., Kleyn A.W., Stolte S.; *J.Chem.Phys.*; 89(10) (1988); 6552
c) Kleyn A.W., Kuipers E.W., Tenner M.G., Stolte S.; *J.Chem.Soc., Faraday Trans.2*; 85(1) (1989)
d) Kuipers E.W., Tenner M.G., Kleyn A.W., Stolte S.; *Phys.Rev.Lett.*; 62(18) (1989); 2152
e) Kuipers E.W., Tenner M.G., Kleyn A.W., Stolte S.; *Chem.Phys.*; 138 (1989); 451
- [18] Curtiss T.J., Bernstein R.B.; *Chem.Phys.Lett.*; 161(3) (1989); 212
- [19] Allgemein:
a) Pendlebury J.M., Smith K.F.; "Molecular Beams"; in *Contemp.Phys.*; 28(1) (1987); 3
b) Ross J., Hrsg.; "Molecular Beams"; in "Advances in Chemical Physics"; Interscience Publishers; J.Wiley&Sons; New York London Sidney (Jahresangabe unbekannt)
c) Wegener P.P., Hrsg.; "Molecular Beams and Low Density Gasdynamics"; M.Dekker,Inc.; New York (1974)
- Mit Bezug auf Oberflächen:
d) Bernasek S.L., Somorjai G.A.; *Progr.Surf.Sci.*; 5 (1974); 377
e) Frankl D.R.; *Progr.Surf.Sci.*; 13(4) (1983); 285
f) Engel T., Rieder K.H.; "Structural Studies of Surfaces with Atomic and Molecular Beam Diffraction"; Springer Tracts in Mod.Phys.; 91 (1981)
- [20] Demtröder W., Foth H.-J.; *Phys.Bl.*; 43(1) (1987) 8

- [21] Kaesdorf S.; "Winkelaufgelöste Photoelektronen-Spektroskopie an freien, elektrostatisch orientierten CH_3J -Molekülen"; Doktorarbeit; FU Berlin (1984)
- [22] Pawlitzky B.; "Konzeption, Bau und Test eines Geschwindigkeitsselektors für einen Überschallmolekülstrahl zur Herstellung freier orientierter NO-Moleküle"; Staatsexamensarbeit; Universität Bielefeld (1989)
- [23] a) Hamza A.V., Ferm P.M., Budde F., Ertl G.; *Surf.Sci.*; 199 (1988); 13
 b) Segner J., Robota H., Vielhaber W. Ertl G., Frenkel F., Häger J., Krieger W., Walther H.; *Surf.Sci.*; 131 (1983); 273
 c) Budde F., Mödl A., Hamza A.V., Ferm P.M., Ertl G.; *Surf.Sci.*; 192 (1987); 507
- [24] Zacharias H., Loy M.M.T., Roland P.A., Sudbo A.S.; *J.Chem.Phys.*; 81(7) (1984); 3148
- [25] Reuss J.; "State Selection by Nonoptical Methods"; in Scoles G., Hrsg.; "Atomic and Molecular Beam Methods Vol.1"; Oxford University Press; New York (1988); 276
- [26] Kramer K.H., Bernstein R.B.; *J.Chem.Phys.*; 42(2) (1965); 767
- [27] Brooks P.R., Jones E.M., Smith K.; *J.Chem.Phys.*; 51(7) (1969); 3073
- [28] Chakravorty K.K., Parker D.H., Bernstein R.B.; *Chem.Phys.*; 68 (1982); 1
- [29] Stolte S., Reuss J., Schwartz H.L.; *Physica*; 57 (1972); 254
- [30] van den Ende D., Stolte S.; *Chem.Phys.Lett.*; 76(1) (1980); 13
- [31] Bernstein R.B., Choi S.E. Stolte S.; *J.Chem.Soc, Faraday Trans.2*; 85(8); (1988); 1097
- [32] Herzberg G.; "Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules"; van Nostrand Reinhold Company; New York, Cincinnati, Toronto, London, Melbourne (1950)
- [33] Townes C.H., Schawlow A.L.; "Microwave Spectroscopy"; Dover Publications, Inc.; New York (1975)
- [34] Wollrabe J.E.; "Rotational Spectra and Molecular Structure"; Academic Press, New York and London; (1967)
- [35] Ryde N.; "Atoms and Molecules in Electric Fields"; Almquist&Wiksell Int.; Stockholm
- [36] Mizushima M.; *Phys.Rev.*; 94(3) (1954); 569
 Mizushima M.; *Phys.Rev.*; 105(4) (1957); 1262
 Mizushima M.; *Phys.Rev.*; 109(5) (1958); 1557
- [37] Alexander, M.H. und 28 andere Autoren; *J.Chem.Phys.*; 89,4 (1988); 1749
- [38] Zare R.N.; "Angular Momentum"; John Wiley&Sons; New York - Singapore (1988)
- [39] Burrus C.A., Graybeal J.D.; *Phys.Rev.*; 109(5) (1958); 1553
- [40] van den Ende D., Stolte S.; *Chem.Phys.*; 89 (1984); 121
- [41] Kuipers E.W., Tenner M.G., Kleyn A.W., Stolte S.; *Chem.Phys.*; 138 (1989); 451
- [42] Parker D.H., Jalink H., Stolte S.; *J.Phys.Chem.*; 91 (1987); 5427
- [43] Brooks P.R.; *Science*; 193(4247) (1976); 11
- [44] Stolte S.; *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*; 86 (1982); 413
- [45] Brion C.E., Cook J.P.C., Fuss I.G., Weigold E.; *Chem.Phys.*; 64 (1982); 287
- [46] Billingsley II, F.P.; *J.Chem.Phys.*; 62(3) (1975); 864
- [47] Stolte S.; "Scattering Experiments with State Selectors"; in: "Atomic and Molecular Beam Methods Vol.:I"; Ed.: Scoles S.; Oxford University Press (1988)
- [48] Maltz C., Weinstein N.D., Herschbach D.R.; *Mol.Phys.*; 24(1) (1972); 133
- [49] Nolting K.; "Präparation und Charakterisierung von sauberen Einkristalloberflächen Pd(111), Pt(111) und Ni(100) mit LEED und Augerspektroskopie"; Staatsexamensarbeit; Universität Bielefeld (1987)
- [50] Volkmer M.; Diplomarbeit; Universität Bielefeld; in Vorbereitung
- [51] Es handelt sich um eine modifizierte Methode nach:
 Nathan R., Hopkins B.J.; *J.Phys. E: Sci.Instr.*; 7 (1974); 851
- [52] Fecher G.H.; "Untersuchungen an reinen und oxidierten Rubidiumadschichten auf Pt(111)"; Diplomarbeit; Universität Kassel (1985)

- [53] Volkmer M., Nolting K., Fecher G.H., Dierks B., Heinzmann U.; *Vacuum; im Druck*
- [54] Passler M.A., Ignatiev A., Schultz J.A., Rabalais J.W.; *Chem.Phys.Lett.*; 82 (1981); 198
- [55] Price G.L., Baker B.G.; *Surf.Sci.*; 91 (1980); 571
- [56] Sakisaka Y., Miyamura M., Tamaki Y., Nishijima M., Onchi M.; *Surf.Sci.*; 93 (1980); 327
- [57] Passler M.A., Lin T.H., Ignatiev A.; *J.Vac.Sci.Technol.*; 18 (1981); 481
- [58] Peebles D.E., Hardegree E.L., White J.M.; *Surf.Sci.*; 148 (1984); 635
- [59] Avouris Ph., DiNardo N.J., Demuth J.E.; *J.Chem.Phys.*; 80(1) (1984); 491
- [60] Odörfer G., private Mitteilung, gedruckt in Kurzform in:
Odörfer G., Freund H.-J., Watson G., Tsuei K.D., Plummer E.W.; *Verh.d.DPG*; (1989) O-15.3
- [61] Budde F., Hamza V., Ferm P.M., Ertl G., Weide D., Andresen P., Freund H.-J.; *Phys.Rev.Lett.*; 60(15) (1988); 1518
- [62] Reimer W., Fink Th., Küppers J.; *Surf.Sci.*; 193 (1988); 259
- [63] Topping J.; *Proc.Roy.Soc. London*; A114 (1927); 67
- [64] Adelman S.A., Doll J.D.; *J.Chem.Phys.*; 64(6) (1976); 2375
- [65] Tully J.C.; *Acc.Chem.Res.*; 14 (1981); 188
Tully J.C., Muhlhausen C.W., Ruby L.R.; *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*; 86 (1982); 43
Tully J.C., Cardillo M.J.; *Science*; 223(4635) (1984); 445
- [66] Tully J.C., Gilmer G.H., Shugard M.; *J.Chem.Phys.*; 71(4) (1979); 1630
- [67] a) Grimmelmann E.K., Tully J.C., Helfland E.; *J.Chem.Phys.*; 74(9) (1981); 5300
b) Tully J.C.; *Surf.Sci.*; 111 (1981); 461
- [68] Tully J.C.; *J.Chem.Phys.*; 73(12) (1980); 6333
- [69] a) Muhlhausen C.W., Serri J.A., Tully J.C., Becker G.E., Cardillo M.J.; *Isr.J.Chem.*; 22 (1982); 315
b) Nyman G., Holmid L.; *Surf.Sci.*; 157 (1985); 61
c) Nyman G., Petterson J.B.C.; *J.Chem.Phys.*; 86(10) (1987); 5825
d) Xu G-Q., Bernasek S.L., Tully J.C.; *J.Chem.Phys* 88(5) (1988); 3376
e) Sitz G.O., Kummel A.C., Zare R.N., Tully J.C.; *J.Chem.Phys.*; 89(4) (1988); 2572
f) Petterson J.B.C., Nyman G., Holmid L.; *J.Chem.Phys.*; 89(11) (1988); 6963
g) Billing G.D.; *Surf.Sci.*; 195 (1988); 187
h) Jezercak M., Agrawal P.M., Thompson D.L., Raff L.M.; *J.Chem.Phys.* 90(6) (1989); 3363
i) Jacobs D.C., Zare R.N.; *J.Chem.Phys.*; 91(5) (1989) 3196
- [70] Muhlhausen C.W., Williams L.R., Tully J.C.; *J.Chem.Phys.*; 85(5) (1985); 2594
- [71] Polanyi J.C., Wolf R.J.; *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*; 86 (1982); 356
Polanyi J.C., Wolf R.J.; *J.Chem.Phys.*; 82(3) (1985); 1555
- [72] Newns D.M., Makoshi K., Brako R.; "Fermi Surface Effects in Atom and Molecule Surface Scattering"; in: Kondo J., Yoshimori A., Hrsg.; "Fermi Surface Effects"; Springer-Verlag; Berlin-Tokyo (1987); 99
- [73] Tully J.C.; *J.Chem.Phys.*; 73(4) (1980); 1975
- [74] Kittel Ch.; "Einführung in die Festkörperphysik"; R.Oldenbourg Verlag; München, Wien (1988)
- [75] Lagally M.G.; "Surface Vibrations" in : Blakley J.M., Hrsg.; "Surface Physics of Materials Vol.II"; Academic Press Inc.; New York, London (1975); 419
- [76] Ibach H., Mills D.L.; "Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations"; Academic Press; New York (1982)
Ibach H., Rahman T.S.; "Surface Phonon Dispersion" in: Vanselow R., Howe R., Hrsg.; "Chemistry and Physics of Solid Surfaces V"; Springer-Verlag; Berlin-Tokyo (1984); 455
- [77] Tully J.C.; "Energy Distributions of Thermally Desorbed Molecules: NO on Ag(111) and Pt(111)"; in: "Kinetics of Interface Reactions"; Ed.: Grunze M., Kreuzer H.J.; Springer Series in Surface Science 8; Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1987)
- [78] Egelhoff jr. W.F.; *Phys.Rev. B*; 29(6) (1984); 3681
Egelhoff jr. W.F.; *Surf.Sci.Lett.*; 141 (1984); L324
- [79] Corey C.G., Smedley J.E., Alexander M.H., Liu W.K.; *Surf.Sci.*; 191 (1987); 203
Smedley J.E., Corey G.C., Alexander M.H.; *J.Chem.Phys.*; 87(5) (1987); 3218

- [80] Collatz L.; "Numerische Behandlung gewöhnlicher Differentialgleichungen"; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg (1955)
- [81] Grigorieff R.D.; "Numerik gewöhnlicher Differentialgleichungen I-II"; Teubner-Verlag; Stuttgart (1972/77)
- [82] Binder K.; "Monte Carlo Methods in Statistical Physics"; Springer Verlag; Berlin, Heidelberg, New York (1979)
- [83] Kuipers E.W., Tenner M.G., Kleyn A.W., Stolte S.; *Surf.Sci.*; 211/212 (1989); 819
- [84] Weinberg W.H.; "Precursor Intermediates and Precursor-Mediated Surface Reactions: General Concepts, Direct Observations and Indirect Manifestation", in *Kinetics of Interface Reactions*; Ed.: Grunze M., Kreuzer H.J.; Springer Series in Surface Science 8; Springer Verlag, Berlin Heidelberg; (1987)
- [85] Langmuir I.; *Proc.Roy.Soc.*; 173 (1939) 13
Taylor J.B., Langmuir I.; *Phys.Rev.*; 44 (1933); 423
- [86] Gorte R., Schmidt L.D.; *Surf.Sci.*; 76 (1978); 559
- [87] Kisliuk P.; *J.Phys.Chem.Solids*; 3 (1957); 95
Kisliuk P.; *J.Phys.Chem.Solids*; 5 (1958); 78
- [88] Cassuto A., King D.A.; *Surf.Sci.*; 102 (1981); 388
- [89] King D.A., Wells H.G.; *Surf.Sci.*; 29 (1972) 454
- [90] Zhdanov V.P.; *Surf.Sci.*; 209 (1989); 523
- [91] Engel T.; "Precursor Mediated and Direct Adsorption: Two Channels Leading to Chemisorption"; in "Kinetics of Interface Reactions"; Ed.: Grunze M., Kreuzer H.J.; Springer Series in Surface Science 8; Springer Verlag, Berlin Heidelberg; (1987)
- [92] Langbein D.; "Van der Waals Attraction"; Springer Tracts in modern Physics; Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York; (1974)
- [93] Kimman J., Rettner C.T., Auerbach D.J., Baker J.A., Tully J.C.; *Phys.Rev.Lett.*; 57 (1986); 2053
- [94] Toennies J.P.; "The Study of Forces Between Atoms of Single Crystal Surfaces from Experimental Phonon Dispersion Curves"; in: de Wette F.W., Hrsg.; "Solvay Conference on Surface Science"; Springer-Verlag; Berlin-Tokyo (1988); 248
- [95] Edmonds A.R.; "Angular Momentum in Quantum Mechanics"; Princeton University Press; (1974)
- [96] Varshalovich D.A., Moskalev A.N., Khersonskii V.K.; "Quantum Theory of Angular Momentum"; World Scientific Publishing Co.Pte.Ltd.; Singapore (1988)
- [97] Kais S., Levine R.D.; *J.Phys.Chem.*; 91(21) (1987); 5462
- [98] Choi S.E., Bernstein R.B.; *J.Chem.Phys.*; 85(1) (1986); 150
- [99] Sitz G.O., Kummel A.C., Zare R.N., Tully J.C.; *J.Chem.Phys.*; 89(4) (1988); 2572
- [100] Williams D. (Ed.); "Methods of Experimental Physics Vol.3/Part B (2ndEd.) Vol.7/Part A"; Academic Press; (1974/68)
- [101] Smirnow W.I.; "Lehrgang der höheren Mathematik I-V"; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften; Berlin (1976)
- [102] Haf H.; Burg/Haf/Wille; "Höhere Mathematik für Ingenieure Bd.III"; B.G.Teubner, Stuttgart; (1985)
- [103] Küpfmüller K.; "Einführung in die theoretische Elektrotechnik"; Springer Verlag; Berlin/Heidelberg/New York; (1968)
- [104] Denison D.R.; *J.Vac.Sci.Techn.*; 8(1) (1971), 266
- [105] Septier A.; "Strong Focusing Lenses"; in *Adv.Electr.Electr.Phys.*; 14 (1961) 85
- [106] English T.C.; *Rev.Sci.Instr.*; 42(10) (1971); 1440
- [107] Vonbuhn F.O.; *J.Appl.Phys.*; 29(4) (1958); 632
- [108] Everdij J.J., Huijser A., Verster N.F.; *Rev.Sci.Instr.*; 44(6) (1973); 721
- [109] Engel T.; *J.Chem.Phys.*; 69(1) (1978); 373

- [110] Rettner C.T., DeLouise L.A., Auerbach D.J.; *J.Chem.Phys.*; 85(2) (1986); 1131
- [111] Späth H.; "Spline Algorithmen zur Konstruktion glatter Kurven und Flächen"; R.Oldenbourg Verlag; München Wien (1973)
- [112] Späth H.; "Algorithmen für elementare Ausgleichsmodelle"; R.Oldenbourg Verlag; München-Wien (1973)
- [113] Zhdanov V.P.; *Surf.Sci.*; 111 (1981); 63
Zhdanov V.P., Zamaraev K.I.; *Sov.Phys.Usp.*; 29(8) (1986); 755

Abbildungsverzeichnis

Orientierung und Alignment	3
Orientierung des NO- Grundzustands	4
Aufbau des Experiments (Überblick)	10
Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle	14
Aufbau der Jet-Kammer	16
Geometrie des Hexapols (Querschnitt)	20
Geometrie des Hexapols (Längsschnitt)	21
Fokussierungslänge des Hexapols	22
korrigierende Elemente	24
Aberrationsradius (chromatisch)	26
Hexapoltransmission für Dreieckverteilung	28
Intervallzerlegung für Integration (Maxwell-Verteilung)	30
"akademische" Fokussierungskurve	31
"reale" Fokussierungskurve	33
Hexapolhalterung	34
Manipulator für Hexapol und Beam-Stop	36
Fokussierungskurve für NO (gemessen)	37
Fokussierungskurve (Vergleich)	38
Kopplungsschema nach Hund's Fall a) für NO	39
Vektorschema der Rotation	41
Vektorschema der Kopplung mit Kernspin	46
NO Stark-Energieschema für verschiedene Kopplungstypen	48
Stark-Aufspaltung und Besetzung der M	50
mittlerer Orientierungsgrad (Theorie)	52
Orientierung im Laborsystem	55
Experimenteller Aufbau (Prinzip)	56
Führungs- und Orientierungs- Feld	57
Orientierungsgrad als Funktion der Feldstärke	58
UHV-Kammer (Präparations-Ebene)	60
Austrittsarbeitsänderung NO/Ni(100)	63
Geometrie für Trajektorienrechnung	66
Phononenspektrum	67
Potential für Trajektorienrechnungen	70
Orientierungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit	72
Orientierungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit NO/Ag	74
Potentiale für Precursor-Modelle	79
Adsorptionsschema mit Precursor	81
Kisliuk-Modell	84
Modell mit extrinsischem Precursor	86
direkte Chemiesorption mit lateraler Wechselwirkung	87
Streu-Ebene der UHV-Kammer	92
Experimentelle Bestimmung der Haftwahrscheinlichkeit	93
Temperaturabhängigkeit des Anfangs-Haftkoeffizienten	97
Orientierungsabhängigkeit der Asymmetrie	100
Bedeckungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten	102
Bedeckungsabhängigkeit der Asymmetrie	103
Rotationszustände NO (Energieschema)	120
Besetzung der Rotationszustände	122
Besetzung der elektronischen Zustände	123
thermische Besetzung der beiden Grundzustände	124
idealer Hexapol	127

realer Hexapol	129
Abweichung des Hexapolfeldes	130
Integrationsgebiet für Transmissionsfunktion	138
Druck-Zeit Kurve	140
indirekte Adsorption bei lateraler Wechselwirkung	149

Tabellenverzeichnis

Druckbereiche der Vakuumkammern	11
Molekularstrahl-Daten	15
Hexapol-Daten	29
Koeffizienten - quadratischer Stark-Effekt	47
Schwingungsfrequenzen (Phononen)	67
Parameter des Adsorptions-Potentials	69
Berechnete Haftkoeffizienten und Asymmetrien	76
Orientierungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten (Messung)	98
Asymmetrien (Vergleich)	108
Orientierungswahrscheinlichkeiten für NO	119