

UNIVERSITÄT OSNABRÜCK

THEMA DER ARBEIT

Untersuchungen zur Wachstumskinetik auf Oberflächen

Autor:
Steffen PIEPER

Betreuer:
Prof. Dr. Philipp MAASS

19. August 2013

Abstract

In Bezug auf die Bestimmung von Diffusionskonstanten großer organischer Moleküle auf Oberflächen ist eine besonders vielversprechende Herangehensweise, die Fluktuationen von Signalen zu analysieren, die von Molekülen im Detektionsbereich einer über der Oberfläche angebrachten Sonde verursacht werden. Mit Hilfe von kinetischen Monte-Carlo-Simulationen werden Zeitreihen generiert, welche experimentelle Messreihen widerspiegeln. Zwei verschiedene Analysemethoden für Zeitreihen werden angewandt, die auf der Verteilung von Peakbreiten und Peakabständen in den Zeitreihen basieren. Die Ergebnisse werden mit Vorhersagen aus analytischen Vorhersagen verglichen und liefern eine gute Übereinstimmung von in die Simulation eingehenden mit den aus den Fluktuationsanalysen gewonnenen Parametern.

For determining diffusion constants of large organic molecules on surfaces a particular promising approach is to analyze fluctuations of signals which are caused by molecules, that enter a detection range of a probe fixed above the substrat. With the help of kinetic Monte Carlo simulations time series are generated which reflect experimental measurements. Two different analyses are applied, which based on the distribution of peak widths and peak intervals in the time series. The results are compared with analytical predictions and parameters extracted are in good agreement with those put in the simulations.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	kinetische Monte-Carlo Simulation	3
2.1	Einführung in die KMC-Methode	3
2.2	Implementierung eines Algorithmus	4
2.3	Randbedingungen der Simulation	5
3	Untersuchungen zum Skalierungsverhalten von Inseldichten	8
3.1	Theorie des Inselwachstums auf Oberflächen	8
3.2	Auswertung der simulierten Daten	10
4	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten anhand von Zeitreihen	13
4.1	Verteilung der Peak-Breiten	14
4.1.1	Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsverteilung	14
4.1.2	Untersuchung der Zeitreihen mit der RTD-Methode	18
4.2	Verteilung der Peak-Abstände	20
4.2.1	Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsdichte	21
4.2.2	Untersuchung der Zeitreihen mit der ITD-Methode	24
5	Diskussion	28
5.1	Test mit verschiedenen Konzentrationen	28
5.2	Test mit verschiedenen Radien	28
5.3	Test mit verschiedenen Diffusionskoeffizienten	30
6	Zusammenfassung	32

1 Einleitung

Um die Wachstumskinetik von Adsorbaten auf Oberflächen zu beschreiben, ist es wichtig, die dabei wirkenden Wechselwirkungen zu verstehen und den Diffusionskoeffizienten der Atome und Moleküle zu kennen. Die Wechselwirkungen sind zahlreich, so zum Beispiel die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und den Molekülen oder zwischen den Molekülen selbst.

In den letzten Jahren sind organische Moleküle immer interessanter geworden, um damit z.B. elektronische Strukturen auf Molekularebene herzustellen. Dabei ist es wichtig, das selbstorganisierte Wachstum der Moleküle zu verstehen und die Abhängigkeiten in bezug auf innere Freiheitsgrade und Oberflächenbeschaffenheit auf die Diffusion und Nukleation zu kennen. Organische Moleküle sind im Allgemeinen groß gegenüber der Gitterkonstanten der Oberfläche und sehr mobil.

Es existieren viele verschiedene experimentelle Möglichkeiten, den Diffusionskoeffizienten von Adsorbaten und die Struktur von Oberflächen zu bestimmen. Um den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen kann die Oberfläche in bestimmten zeitliche Abständen gescannt werden, um dann zu zählen, wie weit ein Molekül sich in der Zeit bewegt hat. Das Auszählen von Inseldichten geschieht, indem man die Oberfläche scannt und dann die Inseln auszählt. Eines der ersten Methoden zur Strukturanalyse war die Feld-Emissionsmikroskopie (Field Emission Microscopy - FEM)[1]. Durch einen spitzen Tip werden hohe elektrische Felder erzeugt. Dabei werden Elektronen aus unterschiedlichen Schichten mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten herausgelöst und auf Fluoreszenzschirm geschossen. Die unterschiedliche Geschwindigkeit der Elektron resultiert in einer unterschiedlichen Helligkeit auf dem Schirm, wodurch die verschiedenen Flächen dargestellt werden können. Eine weitere Methode, die auf der FEM basiert ist die Feld-Ionenmikroskopie (Field Ion Microscopy - FIM)[2]. Bei dieser Methode wird, anders als bei der FEM, kein Vakuum zwischen Fluoreszenzschirm und Probe hergestellt, sondern es wird mit einem Gas gefüllt, welches das Bild auf dem Schirm herstellt. Das Gas ionisiert an Kanten auf der Oberfläche und wird durch das elektrische Feld auf den Schirm beschleunigt, wodurch Kanten auf der Oberfläche aufgelöst werden können.

Ein anderer Weg, eine hohe Auflösung einer Oberfläche zu erhalten, ist das sog. Rastertunnelmikroskop (Scanning Tunneling Microscopy-STM). Dabei wird ein Potential zwischen der Oberfläche und einer Spitze angelegt, sodass Elektronen durch dieses Potential tunneln können. Es gibt zwei Möglichkeiten mit der STM die Oberfläche darzustellen. Zum Einen wird der STM-Tip auf einer konstanten Höhe über der Oberfläche gehalten während es die Oberfläche rastert. Der Tunnelstrom ist dann proportional zur Beschaffenheit der

Oberfläche. Die andere Möglichkeit ist es, den Tunnelstrom konstant zu halten, wodurch die Höhe des STM-Tips proportional zu Struktur wird. Weitere Methoden zur Strukturanalyse werden in Barth [3] vorgestellt.

Diese Verfahren sind nicht gut geeignet, um Bewegungen großer organischer Moleküle zu analysieren, denn in der FEM/FIM ist die Spitzenfläche in derselben Größenordnung wie die Fläche der Moleküle, weshalb kein Bild zustande kommen kann. Mit der STM ist es zwar möglich, beliebig große Flächen zu scannen, jedoch ist die zeitliche Auflösung schlecht, denn es muss erst die gesamte betrachtete Fläche gescannt werden. Für die Bestimmung der Inseldichte muss außerdem eine genügend große, defektfreie Region vorhanden sein, damit eine große Anzahl an Inseln vorhanden ist und eine gute Statistik bilden können.

Eine alternative Methode ist die Auswertung des Signals einer Sonde an fester Position über einer molekülfreien Oberfläche. Moleküle werden nahe der Sonde auf die Oberfläche gebracht. Diese Moleküle erzeugen dann, wenn sie unter der Sonde sind, eine Fluktuation im ansonsten konstanten Signal. Diese Messung kann z.B. mit einem lateral fixierten STM bei konstanter Höhe durchgeführt werden. Aus dem so entstehenden Signal kann durch theoretische Überlegungen der Diffusionskoeffizient auf verschiedene Weisen bestimmt werden. In dieser Arbeit werden zwei dieser Möglichkeiten vorgestellt. Die erste Methode ist, die Signal-Breiten (Peakbreiten) und deren Verteilung zu untersuchen. Dabei ist die Breite des Peaks ein Maß dafür, wie lange sich ein Molekül in dem Detektionsbereich des STM-Tips befindet. Die zweite in dieser Arbeit vorgestellten Methode ist die Untersuchung der Verteilung der zeitlichen Abstände der Peaks. Diese Abstände geben an, wie lange sich kein Molekül in dem Detektionsbereich befunden hat.

Auswertungen von Verteilungen der Peakbreiten wurde schon von Sokolowski [4] erstellt. Der Vorteil, die Verteilung der Peakabstände zu betrachten, besteht darin, dass der mögliche Einfluss des Potentials der STM-Spitze auf die Moleküle weitestgehend ausgeschlossen werden kann, da sich das Molekül außerhalb des Detektionsbereiches aufhält. Die Art der Auswertung ist generell aber unabhängig von der experimentellen Methodik. Prinzipiell können auch Messungen mit einem AFM, Laser o.ä. durchgeführt werden, sodass man nicht auf leitende Oberflächen beschränkt ist.

Desweiteren wird in dieser Arbeit das Skalenverhalten der Dichte stabiler Inseln zum $\Gamma = \frac{D}{F}$ Verhältnis untersucht. Dabei ist D die Diffusionsrate, mit der Teilchen auf der Oberfläche diffundieren und F die Depositionsrate, mit der neue Teilchen auf die Oberfläche gebracht werden.

Sämtliche hier vorgestellten Simulationen und Zeitreihen wurden mit der kinetischen Monte-Carlo Simulation durchgeführt, bzw. erstellt. Durch die kinetische Monte-Carlo Simulation (kinetic Monte-Carlo - KMC) kann durch Zuhilfenahme von Zufallszahlen eine Großzahl von statistischen Problemen nicht nur in der Physik behandelt und wichtige Größen bestimmt werden.

2 kinetische Monte-Carlo Simulation

Im Folgenden wird die Methode der kinetischen Monte-Carlo-Simulation (KMC) erläutert. Sie basiert auf dem Monte-Carlo-Prinzip, das erstmals 1949 von [5] vorgestellt wurde. Durch sehr häufig durchgeführte Zufallsexperimente können unter Zuhilfenahme der Wahrscheinlichkeitstheorie Größen numerisch bestimmt werden, die analytisch nur schwer oder sogar überhaupt nicht berechenbar sind. Mit dem Aufkommen von Computern in den 50er Jahren konnten hinreichend große Mengen an hinreichend „zufälligen“ Zahlen erzeugt werden, um dieses Prinzip anzuwenden. Während den 60er Jahren wurde dann eine neue Art von Algorithmus entwickelt, wodurch das System dynamisch von Zustand zu Zustand überführt werden konnte. Diese Übergänge erfolgen zufällig, haben aber eine gewisse Rate ($\sim s^{-1}$), durch die die zeitliche Entwicklung des Systems simuliert werden kann. In den 90er Jahren kam für diese Implementierung der Name kinetische Monte-Carlo-Simulation (KMC) auf und wird seitdem auch beibehalten [6].

2.1 Einführung in die KMC-Methode

Die Diffusion von Molekülen auf einer Oberfläche wird in dieser Arbeit mit der KMC-Methode simuliert. Die Bewegung der Moleküle auf der Oberfläche kann klassisch behandelt werden. Das Problem ist, dass jede mögliche Bewegung in die klassischen Betrachtungen eingehen muss. Das schließt die Molekülvibration mit ein, die mit einer Genauigkeit von $\sim 10^{-15}$ s aufgelöst werden müssen [6]. Andere Übergänge im System, z.B. Positionswechsel eines Moleküls, geschehen wesentlich seltener. Zum besseren Verständnis sei ein Beispiel angeführt: Bei einer Aktivierungsenergie von 0,5 eV für die Diffusion vibriert ein Molekül um ein Potentialminimum $\sim 10^{10}$ mal, bevor ein Übergang stattfindet. Selbst bei heutigem Stand der Rechenleistung würde eine solche Simulation Jahre dauern, um eine gute Statistik zu erhalten [7].

Um dieses „Zeitskalen“-Problem zu lösen, muss zuerst der Begriff eines Zustandes des Systems konkretisiert werden. In einer Potentiallandschaft werden Atome in verschiedene Potentialmulden gesetzt. Wird die Gesamtenergie nun minimiert, sind alle Atome im Minimum. Dies ist Zustand 1 des Systems (Abb. 2.1a). Wird ein Atom in eine andere Mulde gelegt, und die Energie wieder minimiert, ist das System im Zustand 2. Bekommen die Atome thermische Energie, vibrieren sie um das Minimum (Abb. 2.1b). Wird die Gesamtenergie allerdings wieder minimiert, ist das System immer noch im Zustand 2. Erst wenn ein Atom durch thermische Energie die Potentialmulde verlässt und in eine andere eindringt, hat sich der Zustand verändert. Dabei „vergisst“ das Teilchen, wie es in die jeweilige Mulde gelangt ist [6]. Es wird also nicht ein Atom in einen neuen Zustand transportiert,

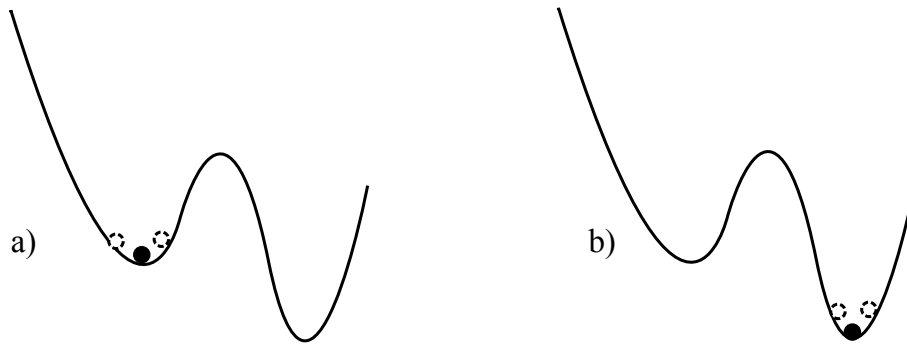


Abbildung 2.1: Ein Atom in einer Energielandschaft und zwei unterschiedlichen Zuständen. Zustand 1 beschreibt das Atom in einer Potentialmulde (a) bei minimierter Gesamtenergie (gefüllter Punkt). In dieser Mulde können durch thermische Energie Vibrationen um das Minimum erfolgen (gestrichelte Punkte). Nach Minimierung der Gesamtenergie bleibt das Atom allerdings in Zustand 1. Der Zustand hat sich erst geändert, wenn sich das Atom in einer anderen Potentialmulde (b) befindet, wodurch sich die minimierte Gesamtenergie geändert hat.

sondern das ganze System wird von einem Zustand in einen anderen versetzt. Durch diese Betrachtungsweise ist es möglich, die Diffusion von Zustand i in Zustand j getrennt von der Vibration um das Minimum zu behandeln und das „Zeitskalen“-Problem zu umgehen.

2.2 Implementierung eines Algorithmus

Um die KMC-Simulation zu programmieren, werden Raten r_i benötigt, um die Wahrscheinlichkeit angeben zu können, dass der Übergang i aus dem momentanen Zustand passiert. Mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $\Psi(t)$ erhält man die Wahrscheinlichkeit $\Psi(t)\Delta t = \psi(t)$, dass das System in einem Zeitintervall $[t, t + \Delta t]$ in einen neuen Zustand übergeht. Um $\Psi(t)$ zu erhalten, wird die Wahrscheinlichkeit $\psi(t) = e^{-Rt}$, dass das System zur Zeit t immer noch im Zustand i ist, benötigt. Das Integral über $\Psi(t)$ bis zu einem Zeitpunkt t' gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass das System bei $t = t'$ in einen neuen Zustand übergegangen ist. Diese Wahrscheinlichkeit muss gleich $1 - \psi(t')$ sein. Die negative zeitliche Ableitung der Wahrscheinlichkeit $\psi(t)$ gibt also die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\Psi(t) = -\frac{\partial\psi(t)}{\partial t} = R \cdot e^{-Rt} \quad (2.1)$$

an, wobei

$$R = \sum_i r_i \quad (2.2)$$

die Gesamtrate, also die Summe der Raten aller möglichen Einzelübergänge, ist. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_z(z)$ einer Zufallszahl z im Intervall $[0, 1)$ sei gleichverteilt. Um aus dieser Zufallszahl die Zeit $t(z)$ zu bestimmen, in der das System im Zustand i verweilt, muss die Verteilung $p_z(z)$ im Intervall $z + dz$ gleich der Wahrscheinlichkeitsdichte $\Psi(t)$ im Intervall $t + dt$ sein. Da die Zufallszahl z gleichverteilt ist, gilt $p_z(z) = 1$.

$$\begin{aligned}
 \overbrace{p_z(z)}^{=1} dz &= \Psi(t) dt \\
 z &= \int_0^z dz' = \int_0^{t(z)} \Psi(t') dt' \\
 &= \int_0^{t(z)} R \cdot e^{-Rt'} dt' \\
 &= [-e^{-Rt'}]_0^{t(z)} \\
 &= 1 - e^{-Rt(z)}
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

Die Wartezeit $t(z)$ beträgt also

$$t(z) = -\frac{1}{R} \cdot \ln(1 - z) \tag{2.4}$$

mit $z \in [0, 1)$. Anzumerken ist, dass die verstrichene Zeit nur von der Gesamtrate, nicht aber von der Rate des tatsächlich eintretenden Übergangs abhängt. Der Grund dafür ist, dass die Wartezeit die Zeit angibt, an der irgendein Übergang und nicht ein spezieller durchgeführt wird.

2.3 Randbedingungen der Simulation

Simuliert werden in diesem Fall die Diffusion und die Deposition von Teilchen auf einem quadratischen Gitter mit periodischen Randbedingungen. Bei der Deposition wird ein neues Teilchen auf einen Gitterplatz gesetzt. Ist dieser besetzt, wird erneut gesucht. Bei der Diffusion ist die Sprungweite für ein Teilchen die Gitterkonstante a , die in dieser Arbeit gleich eins gesetzt wird. Als Wechselwirkung zwischen den Teilchen wird nur „Hit & Stick“ zugelassen, was bedeutet, dass zwei Teilchen, die sich direkt nebeneinander befinden, eine Insel bilden und nicht mehr diffundieren können. So entstehen fraktale Inseln, die z.B. bei Wachstum von Metallen auf metallischen Oberflächen bei tiefen Temperaturen zu beobachtet werden [8].

Damit sich das System in der Zeit entwickeln kann, wird zuerst die Gesamtrate des Systems bestimmt. In dieser Arbeit werden zwei Raten benötigt. Zum Einen die Diffusionsrate D und zum Anderen die Depositionsrate, oder Flussrate, F . Der Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten D_0 , bzw. dem Fluss F_0 , ist wie folgt

$$D = \frac{D_0}{a^2} \quad (2.5)$$

$$F = F_0 \cdot a^2. \quad (2.6)$$

Die Gesamtrate R aus Gl. (2.2) ergibt sich dann aus zwei Teilraten r_F und r_D . Die Eine entsteht aus der Anzahl der Teilchen n , die noch diffundieren können, multipliziert mit der Diffusionsrate und die Andere aus der Anzahl der freien Plätze m , die noch ein Teilchen adsorbieren können, multipliziert mit der Flussrate,

$$R = \sum_i n_i \cdot D + \sum_j m_j \cdot F. \quad (2.7)$$

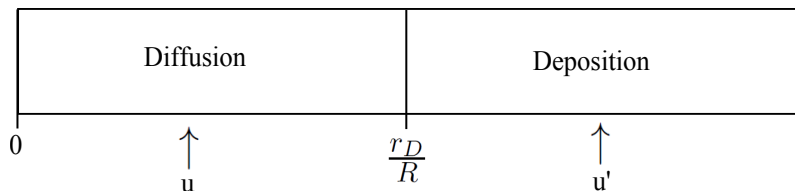


Abbildung 2.2: Ratenkatalog mit den beiden möglichen Übergängen von Zustand i zu j . Welcher Übergang stattfindet, wird mit einer Zufallszahl u bestimmt. $\frac{n_i D}{R}$ ist die normierte Summe der Diffusionsrate aller Teilchen. Ist $u < \frac{n_i D}{R}$, diffundiert ein Atom, sonst wird eines auf einen freien Gitterplatz gesetzt.

Mit dieser Gesamtrate kann nun die Zeit, bis zu der etwas passiert mit Gl. (2.4) berechnet werden. Um zu entscheiden, welchen Übergang das System ausführt, entsteht eine Liste, welche die Gesamtlänge R hat und Objekte enthält, deren Länge proportional zur entsprechenden Rate r_j sind. Für die Simulation in dieser Arbeit besteht die Liste aus zwei Boxen. Die eine Box repräsentiert die Diffusion eines Teilchens auf einen freien Nachbarplatz, die zweite Box entspricht dem Ablagern eines neuen Teilchens auf einen freien Gitterplatz. Um zu entscheiden, welcher Übergang stattfindet, wird eine Zufallszahl $u \in [0, 1]$ erzeugt. Ist $u < \frac{r_D}{R}$, findet Diffusion statt, Deposition sonst. $\frac{r_D}{R}$ ist die normierte Summe der Diffusionsrate.

Die Abbruchbedingung ist zum Einen gegeben durch eine bestimmte Bedeckung θ (siehe Kapitel 3), zum Anderen durch eine gewisse Anzahl an vollzogenen Übergängen in der Zeitreihenanalyse (siehe Kapitel 4).

Die Implementierung folgt mit den Vorüberlegungen in insgesamt vier Schritten.

1. Initialisiere die Startkonfiguration und setze die Zeit t auf einen Startwert (hier $t = 0$). Abbruchbedingung ist das Erreichen einer vorgegebenen Bedeckung θ (10%, 15%, 20% oder 25% in Kapitel (3)).
2. Berechne die Wartezeit $t(z)$ nach Gleichung 2.4, nach der ein Übergang stattfindet, wobei $z \in [0, 1)$ eine Zufallsvariable ist und setze die Systemzeit auf $t = t + t(z)$.
3. Suche aus dem Ratenkatalog mit einer weiteren Zufallszahl $u \in [0, 1[$ einen Übergang r_j aus und führe das System in den neuen Zustand.
4. Ist die Abbruchbedingung erfüllt (entweder gegebene Bedeckung θ oder Erreichen der vorgegebenen Schrittzahl), beende den Algorithmus, ansonsten mache weiter bei Schritt 2.

3 Untersuchungen zum Skalierungsverhalten von Inseldichten

Das Verhalten von Inselwachstum beim Aufdampfen von Adatomen auf Oberflächen zu kennen ist Gegenstand der Forschung im Bereich der Oberflächenphysik und von Bedeutung bei der Herstellung von Nanostrukturen.

3.1 Theorie des Inselwachstums auf Oberflächen

In diesem Abschnitt geht es darum, das Skalierungsverhalten der Dichte der stabilen Inseln zum $\Gamma = \frac{D}{F}$ Verhältnis zu bestimmen und durch eine KMC-Simulation für einfache Randbedingungen zu verifizieren. Dabei sind D die Diffusionsrate und F die Flussrate. Eine Insel wird als stabil bezeichnet, wenn sie auf der Zeitskala, auf der die Simulation durchgeführt wird, nicht in kleinere Inseln oder Monomere zerfällt und auch nicht mehr diffundieren kann [9].

Die zeitliche Entwicklung von Monomer- und Inseldichten kann durch Ratengleichungen beschrieben werden [10]

$$\frac{dn_1}{dt} = F - 2D\sigma_1 n_1^2 - Dn_1 \sum_{s=2}^{\infty} \sigma_s n_s + 2k_2 n_2 + \sum_{s=3}^{\infty} k_s n_s \quad (3.1)$$

$$\frac{dn_s}{dt} = D\sigma_{s-1} n_1 n_{s-1} - D\sigma_s n_1 n_s + k_{s+1} n_{s+1} - k_s n_s. \quad (3.2)$$

Dabei bezeichnet die linke Seite von Gl. (3.1) die zeitliche Änderung der Monomerdichte n_1 und bei Gleichung (3.2) die Änderung der Dichte der Inseln n_s mit Teilchenzahl $s \geq 2$. Anlagern von diffundierenden Monomeren an Inseln mit Teilchenzahl s wird durch die Rate $\sigma_s D n_1 n_s$ beschrieben. Die σ_s in Gl. (3.1) und (3.2) beschreiben die sog. Einfangzahlen. Sie sind ein Maß dafür, wie groß der mittlere Einfangbereich einer Insel der Größe s für Monomere ist. Abtrennen von Monomeren von Inseln der Größe s wird durch die Rate k_s charakterisiert und die Trennung von Dimeren mit der Rate k_2 . Die Anlagerungen von Atomen auf einer schon vorhandenen Insel, die Desorption ins Vakuum und der Zerfall von Inseln in kleinere wurden nicht in die Gleichungen aufgenommen, da diese Prozesse bei kleinen Temperaturen und niedrigen Bedeckungen vernachlässigt werden können [10] und in der Simulation nicht berücksichtigt werden.

Eine interessante Größe ist die kritische Inselgröße i . Inseln mit der Größe $s > i$ wachsen eher, als dass sich Monomere von ihnen ablösen, während umgekehrt Inseln mit $s \leq i$ eher zerfallen.

Analog zu [10] wird angenommen, dass bei einer Inselgröße von $2 \leq s \leq i$ ein quasi-statisches Gleichgewicht zwischen Abtrennen von und Anlagerungen an Inseln angenommen werden kann. Diese Annahme führt zur Walton-Relation $n_s \cong b_s n^s$ mit $b_s \propto e^{E_s/k_b T}$. $E_s > 0$ kann dabei als Bindungsenergie der Insel aufgefasst werden. Eine weitere Folge aus dem quasi-statischem Gleichgewicht ist, dass alle Terme in (3.1) für $2 \leq s < i$ verschwinden. Desweiteren wird die Dichte stabiler Inseln N und eine mittlere Einfangzahl $\bar{\sigma}$

$$N = \sum_{s=i+1}^{\infty} n_s \quad (3.3)$$

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{N} \sum_{s=i+1}^{\infty} \sigma_s n_s \quad (3.4)$$

eingeführt. Damit reduzieren sich die Ratengleichungen (3.1) und (3.2) auf

$$\frac{dn_1}{dt} = F - (1 + \delta_{i,1})\sigma_i D n n_i - D n \bar{\sigma} N \quad (3.5)$$

$$\frac{dN}{dt} = \sigma_i n D n_i. \quad (3.6)$$

Die Zeit als Parameter wird durch die Bedeckung

$$\theta(t) = Ft \quad (3.7)$$

ersetzt, indem die Ratengleichungen durch die Flussrate geteilt wird.

Da die Γ -Skalierung der Insel-, bzw Monomerdichte bei gleichbleibender Bedeckung untersucht werden soll und bei steigendem Γ die Dichten bei gleicher Bedeckung abnehmen, wird nach [10] folgender Skalierungsansatz gemacht

$$n(\Gamma, \theta) \sim \Gamma^{-\zeta} n(\theta) \quad (3.8)$$

$$N(\Gamma, \theta) \sim \Gamma^{-\chi} N(\theta), \quad (3.9)$$

mit $\zeta, \chi > 0$. Für die Inseldichten gilt mit den obigen Annahmen

$$\Gamma^{-\chi} \frac{dN}{d\theta} \sim \sigma_i b_i \Gamma^{1-(i+1)\zeta} n^{i+1} \quad (3.10)$$

$$\Gamma^{-\zeta} \frac{dn}{d\theta} \sim 1 - (1 + \delta_{i,1})\sigma_i b_i \Gamma^{1-(i+1)\zeta} n^{i+1} - \bar{\sigma} \Gamma^{1-\zeta-\chi} n N \quad (3.11)$$

Durch Koeffizientenvergleich ergibt sich aus Gl. (3.10) $\chi = (i+1)\zeta - 1$ und aus Gl. (3.11) $1 - \zeta - \chi = 0$. Auflösen nach χ bringt $\chi = \frac{i}{i+2}$. Mit der Anfangsbedingung $N(0) = 0$ ergibt sich aus den Relationen der gesuchte Zusammenhang zwischen N und Γ

$$N(\Gamma) \propto \Gamma^{-\frac{i}{i+2}} \quad (3.12)$$

3.2 Auswertung der simulierten Daten

In der Simulation wurde aufgrund des Hit & Stick Modells eine kritische Inselgröße von $i = 1$ gewählt, weshalb eine Skalenrelation $N \propto \Gamma^{-\frac{1}{3}}$ (siehe Kap. 3.1) erwartet wird. Ob dies auch zutrifft, wird in diesem Abschnitt untersucht.

Zur Auswertung der Daten wird ein doppellogarithmischer Plot benutzt. Mit dem Proportionalitätsfaktor α wird die o.g. Skalenrelation zur Gleichung $N = \alpha\Gamma^{-\frac{1}{3}}$. Diese wird durch logarithmieren zu einer Geradengleichung

$$\log(N) = -\frac{1}{3}\log(\Gamma) + \log(\alpha) \quad (3.13)$$

umgeformt. Um den Exponenten χ in der Skalenrelation $N \sim \Gamma^{-\chi}$ zu bestimmen, genügt es in dieser Darstellung, die Steigung der Geraden zu bestimmen.

Abhängigkeit der Inseldichte von der Bedeckung

Um die Skalenrelation zu verifizieren, werden bei einem Γ von $10^2 - 10^9$ die jeweiligen Inseldichten ausgegeben. Die Größe des Gitters wird auf $L = 500$ gesetzt, da für den mittleren Abstand l zwischen zwei Inseln nach [11] Kap.2.2 $l \approx \Gamma^{\frac{1}{6}}$ gilt. Die Teilchen auf der Oberfläche diffundieren im Mittel die Strecke l bis sie sich an eine Insel anschließen oder zwei Teilchen eine neue Insel bilden. In diesem Kapitel ist l maximal 32. Da in diesem Kapitel nur stabile Inseln betrachtet werden sollen, die Größe der Inseln aber egal ist, ist die hier benötigte Inseldichte N aus Gl. (3.3).

Die Simulation bricht ab, wenn eine vorgegebene Bedeckung im Bereich $\theta = 10 - 25\%$ erreicht ist. Zu Erwarten ist, dass sich für solche Bedeckungen nur der Absolutwert von N ändert, nicht aber die Skalierung [11]. Abb. 3.1 zeigt, dass dies für drei beliebige Bedeckungen aus diesem Bereich der Fall ist. Weiterhin kann so Koaleszenz ausgeschlossen werden, die laut Abb. 5c) in [12] ab ca. 40% Bedeckung auftritt und die Inseldichte stark beeinflussen würde. Die Bedeckung wird daher im Folgenden stets auf $\theta = 15\%$ gesetzt.

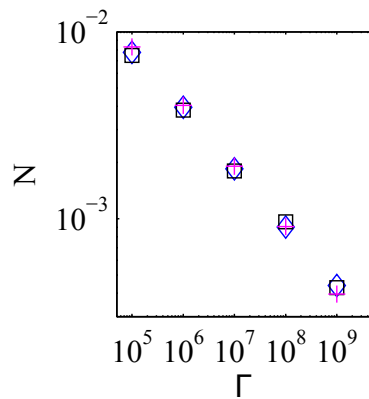


Abbildung 3.1: Doppellogarithmischer Plot von $\Gamma = D/F = 10^2 - 10^9$ gegen die Inseldichte N für drei verschiedene Bedeckungen (\diamond , \square , $+$ für 10%, 20%, 25%). Das Skalierungsverhalten bei diesen Bedeckungen unterscheidet sich kaum.

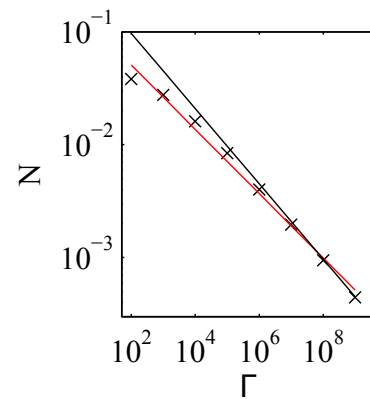


Abbildung 3.2: Doppellogarithmischer Plot von Γ gegen die Inseldichte N . Die rote Gerade stellt den Fit mit allen Punkten dar. Die Steigung beträgt $m = -0,28 \pm 0,03$. Die schwarze Gerade hat die erwartete Steigung $-\frac{1}{3}$. Zu sehen ist, dass die Datenpunkte für kleine Γ -Werte von der schwarzen Geraden immer stärker abweichen.

Bestimmung der Steigung

In Abb. 3.2 sind die logarithmierten Daten aufgetragen. Der Fit wurde mit allen Werten durchgeführt und ergibt eine Steigung der Geraden von $m = -0,28$.

Dieser Wert liegt um 16% über dem erwarteten Wert von $-\frac{1}{3}$. Die starke Abweichung resultiert zum Einen daraus, dass das Skalierungsverhalten eine Näherung für große $\Gamma \geq 10^5$ ist [11] ist und zum Anderen geht man bei der Herleitung (Kapitel 3.1) davon aus, dass es sich um kompakte und nicht um fraktale Inselbildung handelt. Dadurch haben auch die Einfangzahlen leichten Einfluss auf das Skalierungsverhalten [11].

Um das Verhalten der Steigung genauer zu untersuchen, wird ein „Steigungsplot“ erstellt. Dabei wird die Steigung zwischen jeweils zwei benachbarten Punkten ermittelt und aufgetragen. Dieser Graph sollte für große Γ gegen den erwarteten Wert $-\frac{1}{3}$ gehen, da es sich bei der Theorie in Kapitel (3.1) um Vorhersagen für das asymptotische Verhalten im Grenzfall $\Gamma \rightarrow \infty$ handelt. In Abb. 3.3 sieht man, dass die Steigung ab $\Gamma = 10^5$ nahezu linear ist.

Abb. 3.4 zeigt nochmal die gemessenen Inseldichten, diesmal jedoch mit einem Fit, der die Werte des linearen Bereichs in Abb. 3.3 berücksichtigt. Die Steigung von $m = -0,32$ weicht nur noch um 4% vom erwarteten Wert ab.

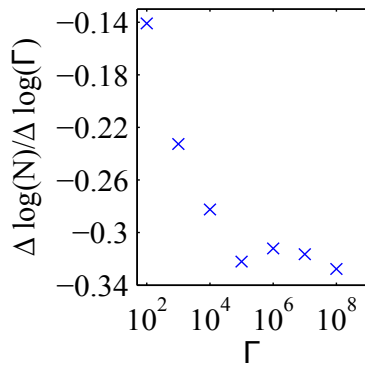


Abbildung 3.3: Steigungsplot für die Datenpunkte aus Abb. 3.2. Dargestellt wird die Steigung zwischen zwei benachbarten Punkten. Der Wert bei $\Gamma = 10^2$ bedeutet, dass die Steigung der Geraden zwischen den Werten von $\Gamma = 10^2$ und 10^3 ca. $-0,14$ beträgt.

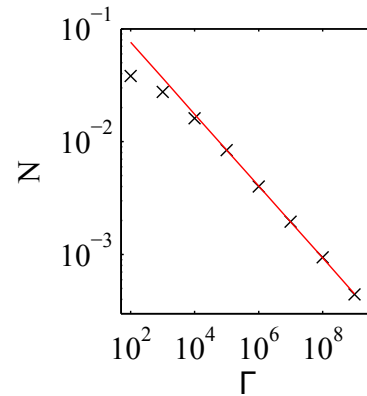


Abbildung 3.4: Dieselben Daten wie in Abb. 3.2. Der Fit wurde hier mit den Datenpunkten ab $\Gamma = 10^5$ durchgeführt, da ab diesem Wert der lineare Bereich in Abb. 3.3 beginnt. Die Gerade hat eine Steigung von $m = -0,32$.

Damit ist die Theorie, bei einer kritischen Inselgröße von $i = 1$ ein Skalierungsverhalten von $N \propto \Gamma^{\frac{i}{i+2}} = \Gamma^{-\frac{1}{3}}$ zu erhalten im Rahmen der Ungenauigkeiten, die durch die fraktale Inselbildung zustande kommt [11], bestätigt.

4 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten anhand von Zeitreihen

In den nächsten Kapiteln werden verschiedene Auswertungsmethoden von simulierten Zeitreihen zur Bestimmung der Diffusionskonstanten D vorgestellt. Die Zeitreihen werden einer Simulation nach Kapitel 2 entnommen. Dabei stellt die Simulation ein Experiment nach, bei dem eine punktförmige Sonde über der Mitte der Oberfläche fixiert ist. Sie nimmt immer dann ein Signal auf, wenn sich ein Teil eines Moleküls darunter befindet. Anders betrachtet, immer dann, wenn das Zentrum eines kreisförmigen Moleküls eine Fläche unter der Sonde betritt, die die gleiche Ausdehnung hat, wie das Molekül selbst (siehe Abb. 4.1). So ergibt sich eine Zeitreihe mit den Werten 1 (mindestens ein Molekül ist im Detektionsbereich) und 0 (kein Molekül ist im Detektionsbereich). Ein Beispiel einer solchen Zeitreihe wird in Abb. 4.2 beispielhaft dargestellt. Die Abbruchbedingungen sind entweder eine bestimmte Anzahl an Simulationsschritten ($\sim 10^9$) oder eine Inselbildung im Detektionsbereich. Im letzteren Fall würde das Signal durchgehend auf 1 stehen bleiben.

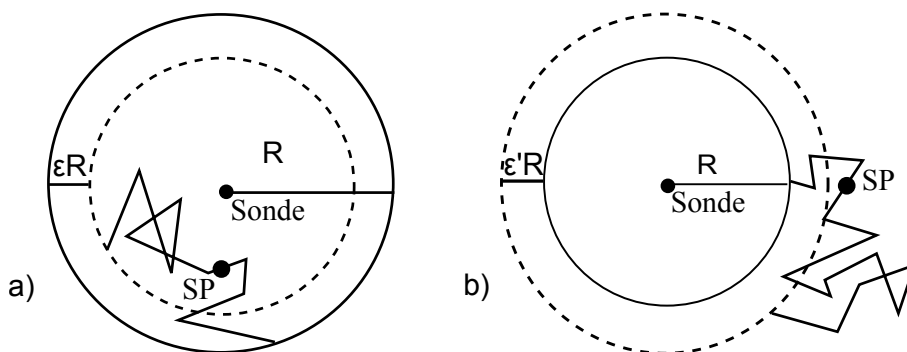


Abbildung 4.1: Der Schwerpunkt SP des Moleküls bewegt sich über die Oberfläche. Die gestrichelte Linie ist die gleichverteilte ringförmige Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte zum Zeitpunkt $t = 0$ für (a) die Verteilung der Verweildauer innerhalb einer kreisförmigen Fläche (Kapitel 4.1) bzw. (b) die Verteilung der Aufenthaltszeiten außerhalb einer kreisförmigen Fläche (Kapitel 4.2). Die durchgezogene Linie ist der absorbierende Rand.

Für die Auswertung der Zeitreihen werden zwei Fälle unterschieden. Zum Einen wird die Verweildauer eines Moleküls im Detektionsbereich betrachtet (Kapitel 4.1) und zum Anderen die Zeit, in der sich kein Molekül dort aufhält und sich außerhalb bewegt (Kapitel 4.2).

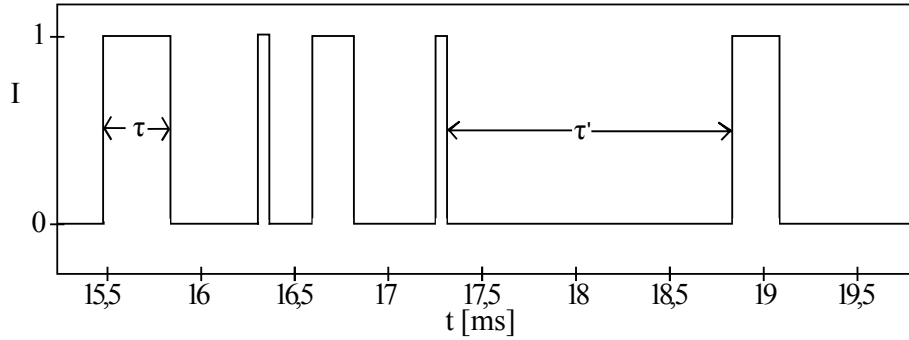


Abbildung 4.2: Das Rechtecksignal I aus der Simulation. Die Breite τ eines Peaks gibt die Aufenthaltsdauer im Detektionsbereich an und der Abstand τ' zwischen zwei Peaks die Zeit, in der kein Molekül im Detektionsbereich ist.

4.1 Verteilung der Peak-Breiten

Um die Verteilung der Peak-Breiten (Residence Time Distribution RTD) zu beschreiben, wird folgende Situation betrachtet. Ein Teilchen erreicht den kreisförmigen Bereich und bewegt sich in diesem, bis es den Rand erreicht, an dem es zu allen Zeiten absorbiert wird. Die Zeit, in der das Teilchen in dem kreisförmigen Bereich war, entspricht der Peak-Breite τ aus Abb. 4.2. Da in einer Kontinuumsbeschreibung die initiale Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte wegen der Absorptionsbedingung nicht auf dem Rand liegen kann, wird ihr Träger um ϵ in den Kreis verschoben. ϵ kann hier als eine minimale Sprungweite der Teilchen angesehen werden. Da es für die Verweildauer egal ist, von wo das Teilchen in den Kreis gekommen ist, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zu Beginn ringförmig mit Radius $r = R(1 - \epsilon)$ (siehe Abb. 4.1). Die Situation darf als kontinuierlich beschrieben werden, da die Oberfläche isotrop ist und keine bevorzugten Plätze für Atome existieren [4]. Die Diffusionsgleichung muss mit diesen Randbedingungen gelöst werden, was in Kapitel 4.1.1 weitestgehend nach Carslaw [13] durchgeführt wird.

4.1.1 Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsverteilung

Für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $p(\vec{r}, t)$, ein Teilchen zur Zeit t am Ort \vec{r} anzutreffen, gilt die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial p(\vec{r}, t)}{\partial t} = D\Delta p(\vec{r}, t), \quad (4.1)$$

wobei Δ der Laplace-Operator und D die Diffusionskonstante ist. Das Problem wird im Folgenden in Zylinderkoordinaten beschrieben. Da es sich hier um eine kreisförmige Fläche handelt, die z -Achse in die Zylinderachse gelegt werden kann und die Wahrscheinlichkeit nicht von ϕ und z abhängig ist, wird aus Gl. (4.1)

$$\frac{\partial p(r, t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 p(r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial p(r, t)}{\partial r} \right) \quad (4.2)$$

Als Randbedingungen wird der Kreisrand $r = R$ als absorbierend betrachtet, also $p(R, t) = 0$. Desweiteren gilt zum Zeitpunkt $t = 0$

$$\begin{aligned} p(r, 0) &= p_0(r) \\ &= \frac{1}{2\pi R(1 - \epsilon)} \delta(r - R(1 - \epsilon)). \end{aligned} \quad (4.3)$$

ϵR bezeichnet dabei den Abstand eines Kreisringes vom äußeren Rand R , der als anfängliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens angesehen wird (siehe Abb. 4.1a).

Zum Lösen der Diffusionsgleichung (4.2) wird ein Separationsansatz gewählt

$$p(r, t) = u(r) \cdot e^{-D\alpha^2 t}. \quad (4.4)$$

Aus Gl. (4.2) wird mit Gl. (4.4) die Besselsche Differentialgleichung nullter Ordnung

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} + \alpha^2 u = 0. \quad (4.5)$$

Die Lösung dieser Gleichung sind die Besselfunktionen $J_0(\alpha r)$ nullter Ordnung erster Art und zweiter Art $Y_0(\alpha r)$. Die Besselfunktion zweiter Art wird im Folgenden aber nicht von Bedeutung sein, da ein Bereich von $r = 0 - R$ betrachtet wird und es dort zu Singularitäten in den Neumann-Polynomen kommt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist gegeben durch

$$p(r, t) = A J_0(\alpha r) e^{-D\alpha^2 t} \quad (4.6)$$

Um die Randbedingung $u(R) = 0$ zu befriedigen, muss $J_0(\alpha R) = 0$ gelten, d.h. das $x_n = \alpha_n R$, mit $n = 1, 2, \dots$, die Nullstellen von $J_0(x_n)$ sind. Da die Funktionen $J_0(x_n \frac{r}{R}) = J_0(\alpha_n r)$ ein vollständiges System auf dem Intervall $0 \leq r \leq R$ bilden, kann $u(r)$ nach diesen $J_0(\alpha_n r)$ entwickelt werden

$$\begin{aligned} u(r) &= A_1 J_0(\alpha_1 r) + A_2 J_0(\alpha_2 r) + \dots \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} A_n J_0(\alpha_n r). \end{aligned} \quad (4.7)$$

Damit ergibt sich

$$p(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n J_0(\alpha_n r) e^{-D\alpha_n^2 t} \quad (4.8)$$

Um die Koeffizienten A_n aus der Anfangsbedingung $p(r, t = 0) = p_0(r)$ zu bestimmen, wird Gl. (4.8) mit der Gewichtung $r J_0(\alpha_l r) dr$ multipliziert und vom Ursprung bis zum Rand R integriert. Für die rechte Seite gilt dann

$$\int_0^R \sum_{n=1}^{\infty} A_n J_0(\alpha_n r) r J_0(\alpha_l r) dr = A_l \int_0^R r (J_0(\alpha_l r))^2 dr, \quad (4.9)$$

wobei die Orthogonalitätsrelationen der Besselfunktionen $J_0(\alpha_n r)$ verwendet wurden. Das Integral auf der rechten Seite kann nach [13] gelöst werden

$$\int_0^R r (J_0(\alpha_l r))^2 dr = \frac{R^2}{2} (J_0'(\alpha_l R))^2. \quad (4.10)$$

Das linke Seite von Gl. (4.8) wird mit Gl. (4.3) und der Gewichtung zu

$$\int_0^R \frac{r \delta(r - R(1 - \epsilon))}{2\pi R(1 - \epsilon)} J_0(\alpha_l r) dr = \frac{J_0(\alpha_l R(1 - \epsilon))}{2\pi}. \quad (4.11)$$

Die Koeffizienten A_l sind mit Gl. (4.11) und (4.10) gegeben durch

$$A_l = \frac{1}{\pi R^2} \frac{J_0(\alpha_l R(1 - \epsilon))}{(J_0'(\alpha_l R))^2} \quad (4.12)$$

und damit auch $p(r, t)$ zu allen Zeiten t

$$p(r, t) = \frac{1}{\pi R^2} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-D\alpha_n^2 t} \frac{J_0(\alpha_n R(1 - \epsilon)) J_0(\alpha_n r)}{(J_0'(\alpha_n R))^2} \quad (4.13)$$

Es bietet sich an, $\alpha_n R = \beta_n$ zu setzen.

$$p(r, t) = \frac{1}{\pi R^2} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-D\beta_n^2 \frac{t}{R^2}} \frac{J_0(\beta_n(1 - \epsilon)) J_0(\beta_n \frac{r}{R})}{(J_0'(\beta_n))^2} \quad (4.14)$$

Mit dieser Wahrscheinlichkeitsdichte wird im Folgenden die Verteilung $\psi(t)$ der Verweildauer eines Teilchens in der Kreisfläche berechnet. Diese Verweildauer entspricht dann dem RTD-Spektrum, welches man im Experiment findet.

Herleitung der Verweildauer

Um $\psi(t)$ zu bestimmen, wird zunächst die Wahrscheinlichkeit betrachtet, dass das Teilchen die Fläche des Detektionsbereiches bis zur Zeit t noch nicht verlassen hat

$$\phi(t) = \int_A d^2r p(\vec{r}, t). \quad (4.15)$$

Weiterhin ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen im Zeitintervall $[t, t + \Delta t[$ die Fläche verlässt gegeben durch

$$\phi(t) - \phi(t + \Delta t) = -\frac{d\phi(t)}{dt} \Delta t + O(\Delta t^2). \quad (4.16)$$

Daraus ergibt sich für die Wahrscheinlichkeitsdichte, dass das Teilchen zum Zeitpunkt t die Fläche verlässt

$$\begin{aligned} \psi(t) &= -\int_A d^2r \frac{\partial p(\vec{r}, t)}{\partial t} \\ &= \int_A d^2r \vec{\nabla} \cdot \vec{j}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Hier wurde die Kontinuitätsgleichung angewandt, um auf den Fluss \vec{j} durch die Fläche zu gelangen. Mit dem Integralsatz von Gauß wird Gl. (4.17) zu

$$\int_A d^2r \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = \oint_{\partial A} ds \vec{n} \cdot \vec{j}, \quad (4.18)$$

wobei \vec{n} der Normalenvektor auf das Linienelement ds ist. Für Kreissymmetrie kann das Linienelement durch $ds = R d\phi$ parametrisiert werden und der Normalenvektor \vec{n} durch den Einheitsvektor \vec{e}_r ausgedrückt werden

$$\begin{aligned} \oint_{\partial A} ds \vec{n} \cdot \vec{j} &= 2\pi R \vec{e}_r \cdot \vec{j} \\ &= -2\pi D R \vec{e}_r \cdot \vec{\nabla} p. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Hier wurde das erste Fick'sche Gesetz angewandt, um den Fluss \vec{j} in die Wahrscheinlichkeit p umzuschreiben. Durch das Skalarprodukt geht nur die r -Komponente des Gradienten ein. Die Verweildauer wird damit zu

$$\psi(t) = -2\pi D R \left. \frac{\partial p(\vec{r}, t)}{\partial r} \right|_{r=R}. \quad (4.20)$$

Verhalten der Verweildauer in verschiedenen Zeitintervallen

Mit Gl. (4.13) wird $\psi(t)$ zu

$$\psi(t) = \frac{2D}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \beta_n \frac{J_0(\beta_n(1-\epsilon))}{J_1(\beta_n)} e^{-D\beta_n^2 \frac{t}{R^2}} = \frac{2}{\tau_R} \sum_{n=1}^{\infty} \beta_n \frac{J_0(\beta_n(1-\epsilon))}{J_1(\beta_n)} e^{-\beta_n^2 \frac{t}{\tau_R}}, \quad (4.21)$$

wobei $\tau_R = \frac{R^2}{D}$ die mittlere Zeit ist, die ein Teilchen benötigt, um eine Strecke R zurückzulegen. Für die folgende Auswertung wird ein spezifischer Bereich der Verteilung betrachtet für den $t \gg \tau_R$ ist. In führender Ordnung verbleibt in diesem Grenzfall nur der Term für $n = 1$, d.h.

$$\psi(t) \sim \frac{2}{\tau_R} \beta_1 \frac{J_0(\beta_1(1-\epsilon))}{J_1(\beta_1)} e^{-\beta_1^2 \frac{t}{\tau_R}} \quad (4.22)$$

Anschaulich bedeutet dies, dass bei großen Zeiten t eine konstante Flussrate $\sim \frac{1}{\tau_R}$ durch den Rand angenommen werden kann, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit über die Kreisfläche nahezu gleichverteilt ist.

4.1.2 Untersuchung der Zeitreihen mit der RTD-Methode

Für die Auswertungen mit der RTD-Methode werden die simulierten Zeitreihen zuerst in ein Histogramm umgerechnet, welches die Verteilung $\psi(\tau)$ der Verweilzeiten τ eines Moleküls in dem Detektionsbereich wiedergibt. Dabei werden die Verweilzeiten aus der Simulation in Intervalle gleicher Breite eingeteilt. Ein Intervall des Histogramms repräsentiert dabei eine Aufenthaltszeit, in der sich das Molekül im Detektionsbereich aufhalten hat. Die Breite der Intervalle kann variiert werden.

Die Auswertung wird durch Anpassen (Fitten) des theoretischen Verlaufs der Kurve an die simulierte Verteilung durchgeführt. Dabei wird der Zeitbereich für große τ betrachtet, bei dem die Exponentialfunktion in Gl. (4.22) die führende Ordnung hat. Voraussetzung dafür ist, dass dieser Zeitbereich in den Verteilungen zu sehen ist. Abb. 4.3 zeigt zwei Verteilungen mit je zwei Zeitreihen, wobei die Diffusionsrate D , der Molekülradius R und die Bedeckung θ als Eingabeparameter der Zeitreihen jeweils dieselben sind. Als Diffusionsrate D wurde $D = 0.025 \text{ s}^{-1}$ gewählt. Für die Wechselwirkung zwischen den Teilchen wird bei kleinen Bedeckungen θ vermutet, dass sie eine untergeordnete Rolle spielen.

Zu sehen ist, dass die Verteilungen, bei denen keine Wechselwirkung herrscht, besser ausgeprägt sind und sich im wesentlichen nicht von den Verteilungen mit Wechselwirkung (Hit & Stick) unterscheiden. Die Vermutung wurde also bestätigt. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die Simulationen ohne Wechselwirkung durchgeführt. Ein großer Vorteil der Verteilungen ohne Wechselwirkung ist, dass sie wesentlich mehr Datenpunkte enthalten, wodurch auch der exponentielle Anteil für große Zeiten τ zusehen ist (siehe Gl. (4.22)), durch den in diesem Kapitel der Diffusionskoeffizient D und ϵ bestimmt werden soll.

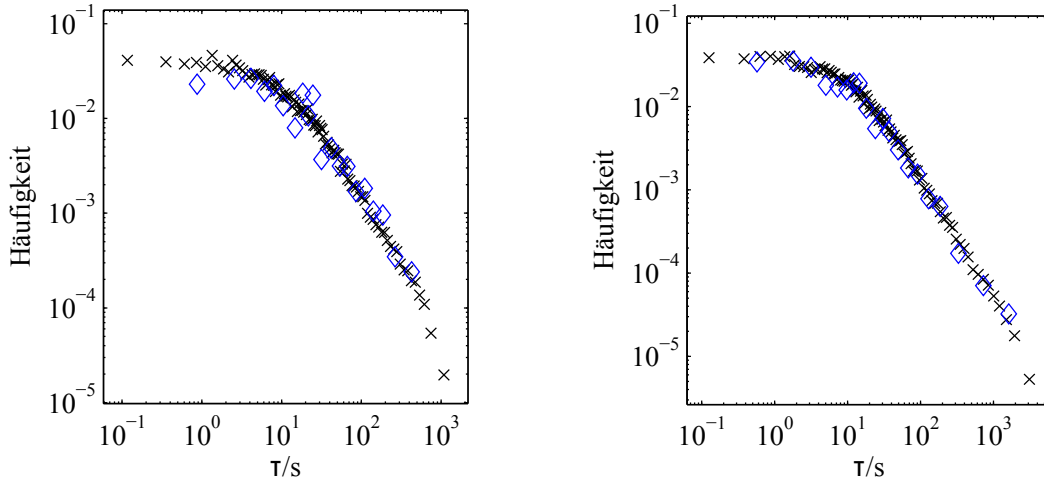


Abbildung 4.3: Zwei Verteilungen der Peakbreiten für zwei verschiedene Radien $R = 5a$ (links) und $R = 10a$ (rechts). a ist die Gitterkonstante der Oberfläche. Die Bedeckung ist $\theta = 0,0013$ für die linke Verteilung und $\theta = 0,00032$ für die rechte Verteilung. Zu sehen sind die Verteilungen von Peakbreiten bei wechselwirkungsfreier Diffusion (\times) und mit Hit & Stick (\diamond).

Um aus den Daten den exponentiellen Anteil für große Zeiten zu bestimmen, wird eine semilogarithmische Substitution der Verteilung $\psi(\tau) \rightarrow \log(\psi(\tau))$ durchgeführt. Dadurch wird Gl. (4.22) zu einer Geradengleichung

$$\log(\psi(\tau)) = \log\left(\frac{2}{\tau R} \beta_1 \frac{J_0(\beta_1(1-\epsilon))}{J_1(\beta_1)}\right) - \frac{D\beta_1^2}{R^2} t. \quad (4.23)$$

Die Steigung und damit auch der Diffusionskoeffizient D wird aus der gefitteten Steigung nach Gl. (4.23) ermittelt. In Abb. 4.4 sind wiederum dieselben Zeitreihen wie in Abb. 4.3 aufgetragen, diesmal jedoch im semilogarithmischen Plot. Es ist sehr gut zu erkennen, dass sich $\psi(\tau)$ für große Zeiten τ exponentiell verhält, da dieses Verhalten nach Definition bei einem semilogarithmischen Plot in eine Gerade übergeht.

Die rote Gerade ist jeweils die Fitgerade aus deren Steigung sich nach Gl. (4.23) der Diffusionskoeffizient ergibt, während ϵ aus dem Vorfaktor von Gl. (4.22) berechnet wird. Der schwarze Graph ist eine numerische Lösung von Gl. (4.21) und deckt sich sehr gut mit der simulierten Verteilung. In Tabelle 4.1 sind alle Parametersets aus diesem Kapitel nochmal dargestellt.

Abschließend lässt sich sagen, dass sich für diese Parameter der Diffusionskoeffizient recht gut aus den Zeitreihen ermitteln lassen kann. Weitere Untersuchungen mit der RTD-Methode werden in Kapitel 5 durchgeführt. Dafür werden verschiedene Parametersätze in die Simulation eingegeben und überprüft, inwieweit der Diffusionskoeffizient mit dem eingegebenen übereinstimmt.

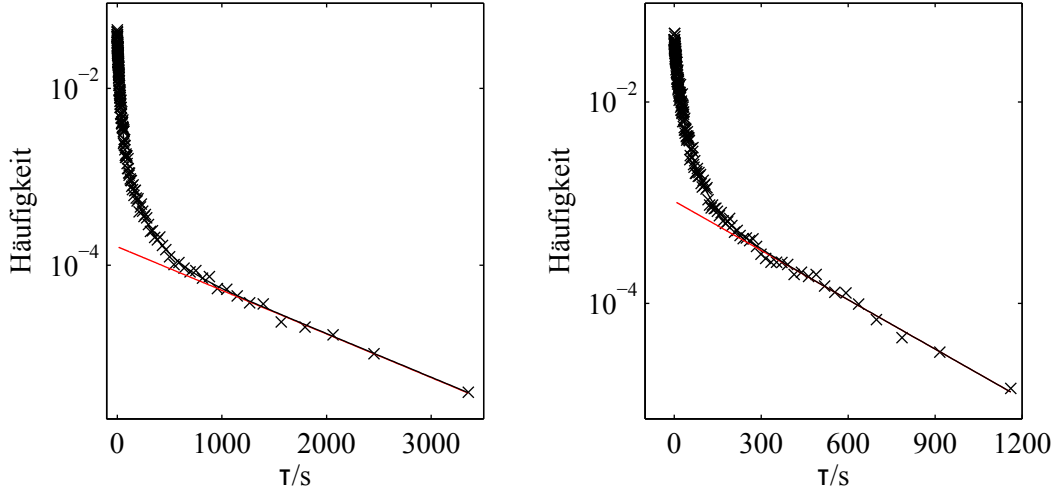


Abbildung 4.4: Verteilung der Peakbreiten mit unterschiedlichen Radien des Detektionsbereiches. Linke Grafik: $R = 10a$ bei einer Bedeckung von $\theta = 0,00032$. Der Diffusionskoeffizient ist $D = 0,020a^2s^{-1}$ und $\epsilon = 0,070$. Rechte Grafik: $R = 5a$ bei einer Bedeckung von $\theta = 0,0013$. Der Diffusionskoeffizient ist $D = 0,016a^2s^{-1}$ und $\epsilon = 0,001$. Die rote Gerade beschreibt die gefittete Gerade. Der schwarze Graph ist die numerische Lösung von Gl. 4.21. Beide passen in beiden Graphen sehr gut zu den simulierten Verteilungen.

D_{in}/a^2s^{-1}	R/a	θ	D_{out}/a^2s^{-1}	ϵ'
0,025	5	0,00130	0,016	0,13
0,025	10	0,00032	0,020	0,07

Tabelle 4.1: Vergleich der Ergebnisse aus den o.g. Verteilungen der Peakabstände.

4.2 Verteilung der Peak-Abstände

Um die Verteilung der Abstände τ' zwischen zwei Peaks (Interpeak time Distribution ITD, siehe Abb. 4.2) zu untersuchen, wird hier im Gegensatz zu Kapitel 4.1 nicht die Aufenthaltszeit im Detektionsbereich betrachtet, sondern die Zeit, in der sich ein am Rand gestartetes Teilchen außerhalb bewegt und wieder zum Rand zurückkehrt. Dabei wird der Rand zu jeder Zeit als absorbierend betrachtet, wodurch wiederum der logische Widerspruch entsteht, dass das Teilchen an einem absorbierenden Rand nicht starten kann. Deshalb wird der Radius des Startkreises um einen kleinen Wert $\epsilon'R$ vergrößert. Da es für die Aufenthaltsdauer unerheblich ist, wo das Teilchen aus dem kreisförmigen Bereich diffundiert ist, wird zum Zeitpunkt $t = 0$ die gleichverteilte initiale Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung auf einen Kreisring mit Radius $r = R + \epsilon'R$ gesetzt (siehe Abb. 4.1). Die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung muss außerdem für $r \rightarrow \infty$ verschwinden, da die Lösung sonst nicht normierbar wäre. Wie auch in Kapitel 4.1 darf die Situation kontinuierlich behandelt werden, da die Oberfläche isotrop ist und es keine bevorzugten Plätze für die Moleküle gibt [4]. Das Lösen der Diffusionsgleichung mit diesen Randbedingungen wird in

großen Teilen nach Goldstein [14] durchgeführt.

4.2.1 Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsdichte

Um die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Diffusion außerhalb des kreisförmigen Detektionsbereiches zu bestimmen, muss die 2 dimensionale Diffusionsgl. (4.1) gelöst werden. Zum Lösen der Gleichung wird sie zunächst durch eine Laplace-Transformation [15] von den Variablen r und t auf r reduziert. Die transformierte Gleichung wird dann gelöst und die Lösung aus der transformierten Gleichung wird durch die inverse Laplace-Transformation wieder auf die Variablen r und t zurücktransformiert. Außerdem wird Gl. (4.1) zuerst für die freie Diffusion mit punktförmiger Quelle im Ursprung gelöst, da diese Lösung im weiteren noch benötigt wird

$$\bar{p}(r, \lambda) = \frac{q^2}{2\pi} K_0(qr). \quad (4.24)$$

Dabei sind $K_0(\cdot)$ die modifizierte Besselfunktion nullter Ordnung zweiter Gattung, $q^2 = \frac{\lambda}{D}$ und λ eine Konstante der Laplace-Transformation. Der Vorfaktor der Besselfunktion entsteht aus der Normierung der Lösung.

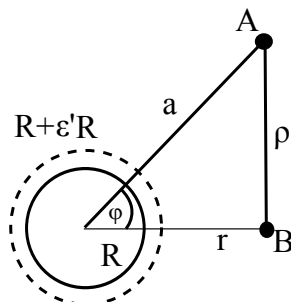


Abbildung 4.5: Die Wahrscheinlichkeitsdichte in Punkt B bei einer punktförmigen Quelle in A ist gegeben durch Gl. (4.25). Der durchgezogene Kreis bei R ist der absorbierende Rand und der gestrichelte Kreis bei $R + \epsilon'R$ die Startwahrscheinlichkeitsdichteverteilung nach Abb. 4.1. Der Abstand zwischen A und B beträgt $\rho = \sqrt{r^2 + a^2 + 2ra \cos(\phi)}$.

Abb. 4.5 zeigt, wie man die Lösung für die hier geltenden Randbedingungen erhält. Man betrachtet einen Punkt A , der einen Abstand ρ von einem weiteren Punkt B entfernt ist. Bei A sei eine stabförmige Quelle, für die die freie Lösung nach Gl. (4.24) gilt. Dann ist ihr Einfluss auf Punkt B vom Ursprung aus gegeben durch

$$\bar{p}(r, \lambda) dA = \bar{p}_0(a, \phi) a da d\phi \frac{q^2}{2\pi} K_0(q\rho), \quad (4.25)$$

wobei a der Abstand vom Punkt A zum Ursprung und ϕ der Winkel zwischen a und r ist (siehe Abb. 4.5). Geht man von einer punktförmigen zu einer ringförmig ausgedehnten Quelle mit Radius $a = R + \epsilon'R$ über, muss über alle entsprechenden Quellpunkte integriert werden

$$\bar{p}(r, \lambda) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty a da \bar{p}_0(a, \phi) \frac{q^2}{2\pi} K_0(q\rho), \quad (4.26)$$

mit

$$\bar{p}_0(a, \phi) = \frac{1}{2\pi\lambda R(1 + \epsilon')} \delta(a - R(1 + \epsilon')) \quad (4.27)$$

als initiale Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung. Die Besselfunktion $K(q\rho)$ kann mit einem Additionstheorem für die Besselfunktionen in zwei Gleichungen umgeschrieben werden [16], wobei die Fallunterscheidung $a < r$ oder $a > r$ gemacht werden muss. Die Lösungen sind durch die Additionstheoreme gegeben durch

$$\bar{p}_1(r < R, \lambda) = \frac{q^2}{2\pi\lambda} K_0(qR(1 + \epsilon')) I_0(qr) \quad (4.28)$$

$$\bar{p}_2(r > R, \lambda) = \frac{q^2}{2\pi\lambda} K_0(qr) I_0(qR(1 + \epsilon')). \quad (4.29)$$

Dabei ist $I_0(\cdot)$ die modifizierte Besselfunktion nullter Ordnung erster Gattung.

Die hier dargestellten Lösungen sind bei $r = R + \epsilon'R$ stetig und Gl. (4.29) geht für $r \rightarrow \infty$ gegen 0. Die Randbedingung für den absorbierenden Rand bei $r = R$ ist allerdings nicht erfüllt. Um dieses Problem zu lösen, wird $\bar{p}_1(a, \lambda)$ von Gl. (4.29) abgezogen. Allerdings ist dann $\bar{p}_2(r \rightarrow \infty, \lambda) \rightarrow -\bar{p}_1(a, \lambda)$, was physikalisch keinen Sinn ergibt, da die Wahrscheinlichkeitsdichte dann nicht mehr normierbar wäre. Aus diesem Grund muss $\bar{p}_1(a, \lambda)$ mit einem weiteren Faktor so gewichtet werden, dass sie nur an der Stelle $r = R$ einen relevanten Beitrag liefert und für $r < R$ bzw. $r > R$ verschwindet. Um weiterhin die Diffusionsgleichung (4.1) zu erfüllen, wird die Gewichtung $\frac{K_0(qr)}{K_0(qR)}$ gewählt. Damit wird $\bar{p}(r, \lambda)$ mit \bar{p}_2 zu

$$\bar{p}(r, \lambda) = \frac{q^2}{2\pi\lambda} [I_0(qR(1 + \epsilon')) K_0(qR) - I_0(qR) K_0(qR(1 + \epsilon'))] \frac{K_0(qr)}{K_0(qR)}. \quad (4.30)$$

Gl. (4.30) erfüllt alle Randbedingungen und löst die Diffusionsgleichung. Als letzter Schritt muss noch die Laplace-Transformation durch das Bromwich Integral rückgängig gemacht werden [14]. Damit erhält man die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte

$$p(r, t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty dv v e^{(-v^2 D t)} (-J_0(vR(1 + \epsilon')) Y_0(vR) + J_0(vR) Y_0(vR(1 + \epsilon'))) \\ \times \frac{(-J_0(vR) Y_0(vR) + J_0(vR) Y_0(vr))}{J_0^2(vR) + Y_0^2(vR)}. \quad (4.31)$$

Herleitung der Verweildauer

Wie in Kapitel 4.1 wird die Verteilung der Peak Abstände $\psi(\tau')$ ermittelt, indem der Fluss aus Gl. (4.20) durch den Rand betrachtet wird. Desweiteren wird $vR = x$ substituiert. Daraus ergibt sich die Verteilung der Peak-Abstände

$$\psi(\tau') = \frac{2D}{\pi R^2} \int_0^\infty dx x e^{-x^2 \frac{D}{R^2} \tau'} \\ \times \frac{(J_0(x) Y_0(x(1 + \epsilon')) - J_0(x(1 + \epsilon')) Y_0(x))}{J_0^2(x) + Y_0^2(x)}. \quad (4.32)$$

Verhalten der Verweildauer in verschiedenen Zeitbereichen

In den Auswertungen in Kapitel 4.2.2 wird zur numerischen Bestimmung von D und ϵ' der mittlere Zeitbereich von Gl. (4.32) betrachtet. Für Zeiten $\tau' \ll \tau_R = \frac{R^2}{D}$, wobei die Zeit τ_R die mittlere Zeit ist, die Strecke R zurückzulegen, gilt für Gl. (4.32) die Näherung

$$\psi(\tau') \sim \frac{\epsilon' R}{2\sqrt{\pi D(1 + \epsilon')}} e^{-\frac{(\epsilon' R)^2}{4D\tau'} \tau'^{-\frac{3}{2}}}. \quad (4.33)$$

Für kleine τ' steigt $\psi(\tau')$, bis es ein Maximum bei $\tau_{max} = \frac{(\epsilon' R)^2}{6D}$ durchlaufen hat. Danach fällt es nach dem Potenzgesetz $\psi(\tau') \sim \tau'^{-\frac{3}{2}}$. Dieses Potenzgesetz kann aus der Wahrscheinlichkeit erklärt werden, ein Teilchen zum Zeitpunkt t am Rand des Detektionsbereiches vorzufinden. Diese Wahrscheinlichkeit ist für kleine Zeiten $\tau' \ll \tau_R$ durch das Verhältnis der erkundeten Fläche A zum zugehörigen erkundeten Randbereich s gegeben [17]. In Abb. 4.6 ist die Situation graphisch dargestellt. Der erkundete Rand ist $s \propto \sqrt{\tau'}$, da die mittlere Zeit zum Überwinden der Strecke s durch $\tau' = \frac{s^2}{D}$ gegeben ist. Die erkundete Fläche ist $A \propto \tau'$ wodurch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit p nahe des Randes zu sein durch

$$p \propto \frac{A}{s} = \tau'^{-\frac{1}{2}} \quad (4.34)$$

gegeben ist. Um daraus die Verweildauer zu bestimmen, muss die negative zeitliche Ableitung [18]

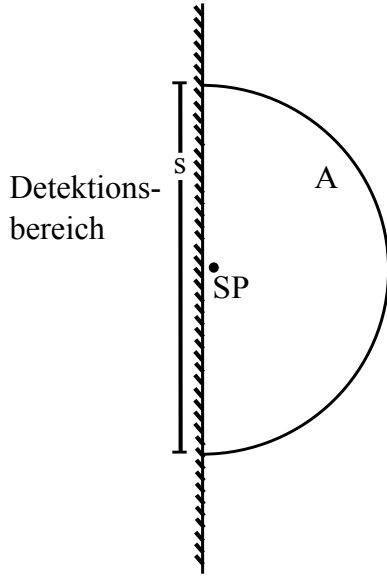


Abbildung 4.6: Bewegung eines Teilchenschwerpunktes SP nahe am äußeren Rand vom Detektionsbereich. Die durch das Teilchen erkundete Fläche ist $A \propto \tau$. Es gilt weiterhin $s \propto \sqrt{\tau}$. Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen in der Fläche A anzutreffen ergibt sich aus deren Verhältnis zueinander und ist damit nach Gl. (4.35) proportional zu $\tau'^{-3/2}$.

$$\psi(\tau') \propto -\frac{d}{d\tau'} \tau'^{-\frac{1}{2}} \propto \tau'^{-\frac{3}{2}}, \quad (4.35)$$

gebildet werden.

4.2.2 Untersuchung der Zeitreihen mit der ITD-Methode

Für die Auswertung der Zeitreihen nach der ITD-Methode muss aus den simulierten Zeitreihen die Verteilung der Peak-Abstände mittels eines Histogramms angefertigt werden (siehe Kapitel 4.1.2).

Die ITD-Methode wird in diesem Kapitel auf die Genauigkeit ihrer Aussagen über D getestet, indem in die Simulation ein bekanntes D und R eingegeben wird und D aus den Zeitreihen wieder extrahiert werden muss. Da getestet werden soll, wie gut die Methode zur Bestimmung von D ist, wird D als unbekannt behandelt, sodass es sich um eine Auswertung mit 2 Unbekannte D und ϵ' handelt. Es werden somit zwei Bestimmungsgleichungen benötigt. Zum Einen ist dies die Gleichung für den Zeitbereich, in dem der Faktor $\tau'^{-3/2}$ die führende Ordnung hat, und zum Anderen die Lage des Plateaus, also $\psi(\tau_{max}) = \psi_{max}$, bei dem der Anstieg für kleine Zeiten τ' in das Potenzgesetz übergeht. Dieser Anstieg für kleine τ' ist mit den experimentellen Daten nicht vereinbar, da es sich bei der theoretischen Beschreibung des Gitters um eine kontinuierliche Beschreibung handelt, bei der die Sprungweite der Teilchen beliebig klein werden darf. Dies ist im Experiment aber nicht der

Fall, da die Oberfläche eine Gitterstruktur aufweist und dadurch eine kleinste Sprungweite von einem Gitterplatz zum Anderen gegeben ist.

Für das Potenzgesetz ist nur der Vorfaktor α aus Gl. (4.33) der Verteilung von Bedeutung. Dieser ist

$$\alpha = \frac{\epsilon' R}{2\sqrt{\pi(1 + \epsilon')D}}. \quad (4.36)$$

Dabei ist R der als bekannt vorausgesetzte Radius der Moleküle. Die Exponentialfunktion verschwindet in diesem Zeitbereich, da ihr Exponent für große τ' gegen 0 und damit der gesamte Ausdruck gegen 1 geht.

Für das Maximum von Gl. (4.33) gilt mit $\tau'_{max} = \frac{(\epsilon'R)^2}{6D}$

$$\psi_{max} = \frac{3\sqrt{6}D}{\sqrt{\pi(1 + \epsilon')e^{3/2}\epsilon'^2 R^2}}. \quad (4.37)$$

Mit Gl. (4.36) und (4.37) lassen sich die Bestimmungsgleichungen für D und ϵ' aufstellen

$$D = \left(\frac{\psi_{max} e^{3/2} R^3}{6\sqrt{6}\alpha} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{(6\sqrt{6}\alpha)^{2/3}}{4\pi\alpha^2 e \psi_{max}^{2/3}} - 1 \right)^2, \quad (4.38)$$

$$\epsilon' = \frac{(6\sqrt{6})^{2/3}}{4\pi\alpha^2 e \psi_{max}^{2/3}} - 1. \quad (4.39)$$

In Abb. (4.7) sind zwei Verteilungen von je zwei Zeitreihen aufgetragen. Im linken Graphen sind die Eingabeparameter $R = 10a$ und $D = 0,025a^2 s^{-1}$ und im rechten Graphen ist $R = 5a$ und $D = 0,025a^2 s^{-1}$. Die Konstante a ist die Gitterkonstante der simulierten Oberfläche und wird auf $a = 1$ gesetzt.

Der Unterschied zwischen den Verteilungen ist die angenommene Wechselwirkung zwischen den Teilchen. Die Rauten markieren die Verteilung, in der die einzige Wechselwirkung die Annahme von „Hit & Stick“ ist, d.h. das nur nächste Nachbarn in der Art wechselwirken, dass sie beim Zusammentreffen (Hit) direkte Nachbarn bleiben und nicht mehr diffundieren können (Stick). Bei der mit Kreuzen markierte Verteilung ist diese Wechselwirkung nicht vorhanden. Zwischen den Teilchen herrscht also gar keine Wechselwirkung. Man sieht, dass sich die beiden Verteilung im wesentlichen Verlauf nicht unterscheiden, allerdings gibt die Simulation ohne Hit & Stick deutlich mehr Datenpunkte aus, weswegen im Folgenden diese Zeitreihen, bzw. Verteilungen benutzt werden.

Um aus den Graphen in Abb. 4.7 die Diffusionskonstante D und das ϵ' zu bestimmen, wird im Zeitbereich, in dem das Potenzgesetz führende Ordnung hat, der Vorfaktor einer

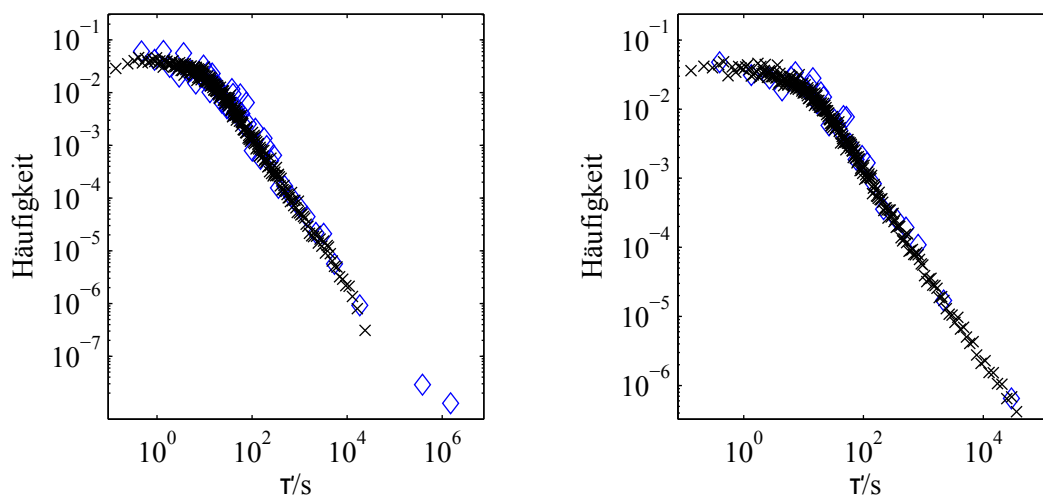


Abbildung 4.7: Verteilung der Peak-Abstände mit zwei Sets von Eingabeparametern. Links ist $R = 10a$, $\theta = 0,00032$ und $D = 0,025a^2s^{-1}$ und rechts ist $R = 5a$, $\theta = 0,0013$ und $D = 0,025a^2s^{-1}$. Dabei wird R in Vielfachen der Gitterkonstante $a = 1$ angegeben und die Diffusionsrate D nach Gl. (2.6). Zu sehen sind die Verteilungen mit Hit & Stick (\diamond) und ohne (\times). Die Verteilungen sind im wesentlichen Verlauf deckungsgleich.

Potenzfunktion mit Exponent $-\frac{3}{2}$ ermittelt. Dieser Vorfaktor und der maximale Wert ψ_{max} sind in Gl. (4.38) und (4.39) einzusetzen, wodurch D und ϵ' bestimmt werden können.

In Abb. 4.8 ist die Auswertung für zwei verschiedene Radien (siehe Tabelle 4.2) aufgetragen. Die Gerade bezeichnet das gefittete Potenzgesetz mit dem idealen Exponenten $-\frac{3}{2}$. Der durchgezogene Graph ist die Lösung (4.32) mit den aus Gl. (4.38) und (4.39) bestimmten D und ϵ' .

D_{in}/a^2s^{-1}	R/a	θ	D_{out}/a^2s^{-1}	ϵ'
0,025	5	0,00130	0,08	0,28
0,025	10	0,00032	0,15	0,19

Tabelle 4.2: Vergleich der Ergebnisse aus den o.g. Verteilungen der Peakabstände.

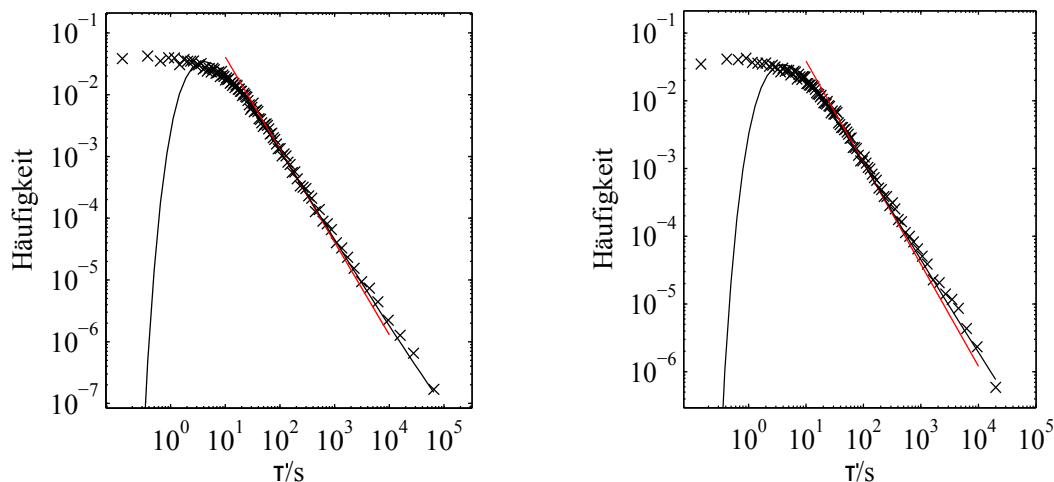


Abbildung 4.8: Verteilung der Peak-Abstände für die Radien $R = 10a$ (links) und $R = 5a$ (rechts). In beiden Simulationen wurde ein $D = 0,025a^2s^{-1}$ gewählt. Die rote Gerade gibt jeweils das Potenzgesetz mit Exponent $\gamma = -\frac{3}{2}$ und dem gefitteten Vorfaktor α wieder. Linke Grafik: Der Plateauwert ist $\psi_{max} \approx 0,03$ und der Vorfaktor ist $\alpha \approx 1,29$. Damit ergibt sich mit Gl. (4.38) und (4.39) $D = 0,15a^2s^{-1}$ und $\epsilon' = 0,19$. Rechte Grafik: Ein Plateauwert von $\psi_{max} \approx 0,03$ und ein Vorfaktor von $\alpha \approx 1,22$ ergibt $D = 0,08a^2s^{-1}$ und $\epsilon' = 0,28$. Der schwarze Graph ist die mit den ermittelten D und ϵ' Lösung (4.32)

In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse noch einmal zusammengefasst. Die ausgegebenen Diffusionskoeffizienten D_{out} unterscheiden sich im Einzelnen von dem eingegebenen D_{in} recht stark.

In Kapitel 5 werden die Grenzen dieser Methode ausgelotet, indem verschiedene Werte für die Parameter R und θ simuliert werden. Außerdem wird eine Zeitreihe für reale im Experiment ermittelten Diffusionskoeffizienten D bei gleichbleibender Bedeckung θ und gleichbleibendem Radius R durchgeführt.

5 Diskussion

In diesem Kapitel werden verschiedene Parametersets in die Simulation eingegeben und sowohl mit der ITD-Methode, als auch mit der RTD-Methode ausgewertet. Dabei ist interessant, bei welchen Sets die Auswertung keine guten Werte mehr liefert um Aussagen über die Grenzen der Methoden machen zu können. Die Größe des Gitters wurde dabei jeweils so angepasst, das sich genügend viele Moleküle auf der Oberfläche befinden, um eine gute Statistik zu erhalten.

5.1 Test mit verschiedenen Konzentrationen

Zuerst soll untersucht werden, ab welchen Konzentrationen, bzw. Bedeckungen, die Auswertung nicht mehr anwendbar wird. Es wurde eine Bedeckung im Bereich von $\theta = 3,5 \cdot 10^{-5} - 3,5 \cdot 10^{-2}$ gewählt. Dabei ist die vorgegebene Diffusionsrate $D = 0,025s^{-1}$ und der Molekülradius $R = 3a$. In Tabelle 5.1 sind die ausgewerteten Daten zu D und ϵ' aufgetragen.

Bei der Auswertung mit der RTD ist zu erkennen, dass D_{out} in einem Bereich von $\theta = 3,5 \cdot 10^{-4} - 2,1 \cdot 10^{-2}$ relativ konstant die Hälfte des eingegebenen Koeffizienten D_{in} ist. Der Faktor 0,5 kann daher rühren, dass bei der Simulation die Kreisfläche gerastert werden musste, weswegen der effektive Radius etwas größer ist, als der Eingegebene. Außerdem ist ein Fehler in den durch die jeweiligen Fits mit dem Programm MATLAB ermittelten Steigungen, welcher die Werte weiter relativiert.

In der Auswertung mit der ITD-Methode ist zu sehen, dass sich kein stabiler Bereich einstellt. Dies liegt daran, dass die Theorie zum jetzigen Stand noch nicht ausgereift ist und noch unbekannte Effekte eine Rolle spielen können. Außerdem sind die gemachten Fehler durch die Fits mit MATLAB ebenfalls zu berücksichtigen.

5.2 Test mit verschiedenen Radien

Nun wird die Auswirkung verschiedener Ausdehnungen der Moleküle auf die extrahierten Werte von D und ϵ' untersucht. Der Molekülradius wurde in einem Bereich von $R = 2a - 10a$ gesetzt. Die Bedeckung ist dabei so von R abhängig, dass die Anzahl der Teilchen auf der Oberfläche hoch genug ist. Die Diffusionsrate wurde wiederum auf $D = 0,025s^{-1}$ gesetzt. In Tabelle 5.2 sind die ausgewerteten Daten aufgetragen.

Bedeckung θ	ITD		RTD	
	ϵ'	D_{out}	ϵ'	D_{out}
$3,5 \cdot 10^{-5}$	0,47	0,013	0,47	0,050
$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,40	0,050	0,19	0,011
$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,53	0,015	0,13	0,015
$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,11	0,005	0,17	0,011
$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,20	0,015	0,17	0,013
$1,8 \cdot 10^{-2}$	0,19	0,016	0,16	0,010
$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,25	0,032	0,24	0,011
$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,28	0,046	0,18	0,009
$2,8 \cdot 10^{-2}$	0,17	0,013	0,21	0,010
$3,2 \cdot 10^{-2}$	0,20	0,023	0,20	0,008
$3,5 \cdot 10^{-2}$	0,28	0,036	0,20	0,008

Tabelle 5.1: In der Tabelle sind die Ergebnisse aus den beiden Auswertungsmethoden zusammengetragen. Dabei wurde ein Molekülradius von $R = 3a$ gewählt und eine Diffusionsrate von $D = 0,025s^{-1}$. Lediglich die Bedeckung wurde geändert.

Zu sehen ist, dass beide Methoden für einen Radius ab $R = 5a$ gute Werte für D ausgeben. Kleinere Radien lassen das Ergebnis schlechter werden. Bei der ITD-Methode führen kleine Radien dazu, dass die Rückkehr des Moleküls in den Detektionsbereich immer länger dauert, wodurch nicht der mittlere Zeitbereich, der zum Fitten der Werte benutzt wurde, sondern der Bereich mit großen Zeiten eine größere Relevanz erhält. Außerdem werden die Verteilungen schlechter, da durch die kleineren Radien weniger Datenpunkte zur Auswertung produziert werden. Bei der RTD-Methode führen kleine Radien dazu, dass der Detektionsbereich schneller verlassen wird, weswegen eher der Bereich kleinerer Zeiten besser ausgeprägt ist, als der für große Zeiten, mit dem gefittet wurde. In Abb. 5.1 ist dies noch einmal zu sehen. Dabei wurde ein Radius von $R = 2a$ und $R = 10a$ bei gleicher Anzahl der Histogrammintervalle gegenübergestellt.

Radius R	ITD		RTD	
	ϵ'	D_{out}	ϵ'	D_{out}
$2a$	0,41	0,029	0,28	0,010
$3a$	0,08	0,003	0,19	0,007
$5a$	0,15	0,019	0,13	0,016
$10a$	0,19	0,027	0,07	0,020

Tabelle 5.2: In der Tabelle sind die Ergebnisse aus den beiden Auswertungsmethoden zusammengetragen. Dabei wurde eine Diffusionsrate von $D = 0,025s^{-1}$ für die Simulation benutzt. Lediglich die Ausdehnung der Moleküle wurde geändert.

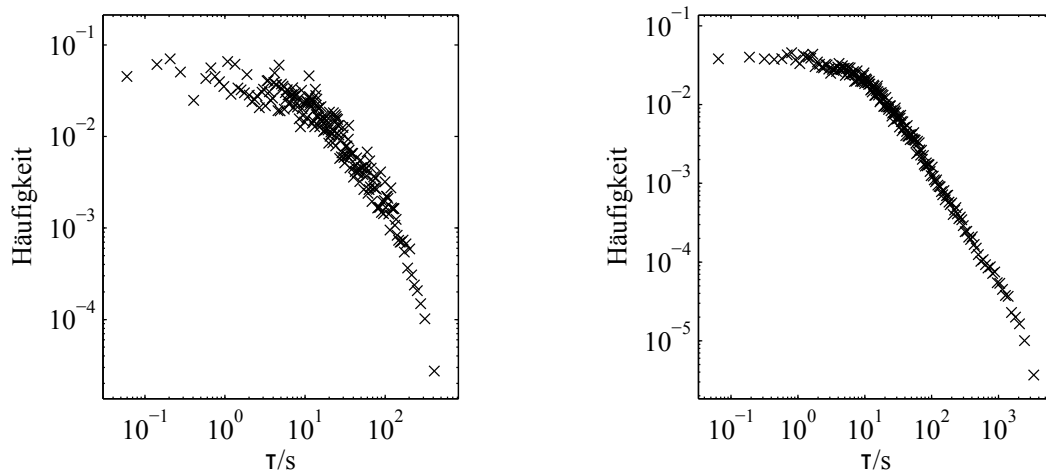


Abbildung 5.1: Im linken Graphen wurde der Radius auf $R = 2a$, im rechten auf $R = 10a$ gesetzt. Zu sehen ist, dass für kleinere Radien die Verteilung der Peakbreiten schlechter wird. Die Erklärung ist, dass die Moleküle bei kleinen Radien den Bereich eher verlassen, als bei großen Radien.

5.3 Test mit verschiedenen Diffusionskoeffizienten

Im letzten Test werden verschiedene Diffusionskoeffizienten als Parameter in die Simulation gegeben. Die Parameter mit den ausgewerteten Daten sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Der eingegebene Diffusionskoeffizient liegt im Bereich $D_{in} = 0,003a^2s^{-1} - 0,145a^2s^{-1}$ und der Radius der Moleküle liegt bei $R = 3a$.

Bei beiden Auswertungsmethoden ist zu erkennen, dass das berechnete D_{out} kleiner wird, je kleiner D_{in} wird. Bei der ITD-Methode ist das mittlere Verhältnis von Eingabe- und Ausgabekoeffizient $\frac{D_{in}}{D_{out}} \approx 9,72$, bei der RTD-Methode allerdings nur $\frac{D_{in}}{D_{out}} \approx 1,65$. Hier wird deutlich, dass die RTD-Methode zur Auswertung von Zeitreihen besser geeignet ist, wenn die experimentellen Daten genügend große Zeitbereiche abdecken.

Diffusionskoeffizient	ITD		RTD	
	ϵ'	D_{out}	ϵ'	D_{out}
0,1450	0,29	0,048	0,20	0,088
0,0982	0,20	0,012	0,20	0,060
0,0733	0,19	0,009	0,20	0,044
0,0550	0,18	0,006	0,20	0,034
0,0487	0,22	0,007	0,20	0,029
0,0420	0,19	0,005	0,20	0,025
0,0356	0,19	0,004	0,20	0,021
0,0303	0,17	0,003	0,20	0,017
0,0220	0,17	0,002	0,20	0,014
0,0158	0,15	0,001	0,20	0,010
0,0030	0,20	0,0004	0,20	0,005

Tabelle 5.3: In der Tabelle sind die Ergebnisse aus den beiden Auswertungsmethoden zusammengetragen. Dabei wurde ein Moleklradius von $R = 3a$ gewählt und eine Bedeckung von $\theta = 8 \cdot 10^{-4}$. Lediglich die Diffusionrate wurde nach experimentellen Daten geändert.

Abschließend kann gesagt werden, dass die beiden Methoden Vor- und Nachteile haben. Die RTD-Methode ist gut geeignet, wenn der Exponentialanteil in den experimentell bestimmten Zeitreihen zu sehen ist. Ist dies nicht der Fall, kann mit der ITD-Methode eine Auswertung erfolgen, wobei zu beachten ist, dass diese Methode noch nicht ausgereift ist. Allgemein sollten beide Methoden genutzt werden, um dann im Vergleich einen möglichst guten Wert für D zu erhalten [17].

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass das Skalenverhältnis $N \sim \Gamma^{\frac{i}{i+2}}$ von der Dichte N stabiler Inseln zum $\Gamma = \frac{D}{F}$ -Wert, welches aus den Ratengleichungen (3.1) und (3.2) bestimmt wurde, bei einer kritischen Inselgröße $i = 1$ gut mit den durch kinetische Monte-Carlo Methode simulierten Daten übereinstimmt. Die einzige Wechselwirkung zwischen den Teilchen ist die Annahme von Hit & Stick, das bedeutet, dass Teilchen, die nach einem Diffusionsschritt zu direkten Nachbarn wurden (Hit), als stabile Insel betrachtet werden und nicht mehr weiter diffundieren können (Stick). Dabei wurde klar gemacht, dass diese Relation einen Grenzwert für $\Gamma \rightarrow \infty$ darstellt.

Desweiteren wurden zwei unterschiedliche Methoden zur Auswertung von simulierten Zeitreihen vorgestellt. Die erste behandelt die Verteilung der Peakbreiten (Kapitel 4.1). Dabei wird für die theoretische Beschreibung angenommen, dass sich ein Teilchen in einem kreisförmigen Bereich bewegt, wobei der Rand als absorbierend betrachtet wird. Für dieses Problem wurde die Diffusionsgleichung in zwei Dimensionen gelöst und aus der Wahrscheinlichkeitsdichte die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung hergeleitet. Dabei sind zwei Parameter zum Anpassen des theoretischen Verlaufs an die experimentellen Daten vorhanden. Zum Einen ist das der Diffusionskoeffizient D und zum Anderen eine kleine Korrektur ϵ zum Kreisradius, der daraus resultiert, dass der absorbierende Kreisrand nicht als Start für die initiale Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung infrage kommt. In der Auswertung (Abb. 4.3) wurde festgestellt, dass, wenn die Wechselwirkung zwischen den Teilchen nicht mit beachtet wird, der wesentliche Verlauf der Verteilung für kleine Bedeckungen dennoch deckungsgleich ist.

Die zweite Methode, die ITD-Methode, behandelt die Peakabstände (Kapitel 4.2). Der Rand des Detektionsbereiches wird wieder als absorbierend betrachtet und wieder wird eine kleine Korrektur für die initiale Wahrscheinlichkeitsdichte eingeführt, diesmal wird der Radius allerdings um den Faktor $\epsilon' R$ vergrößert, da sich die Bewegung außerhalb des Detektionsbereiches abspielt. Mit diesen Randbedingungen wurde wiederum die zweidimensionale Diffusionsgleichung gelöst und aus der resultierenden Wahrscheinlichkeitsdichte die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung bestimmt. Zum Anpassen des theoretischen Verlaufs stehen auch hier zwei Parameter D und ϵ' zur Verfügung. Auch bei dieser Methode kann die Wechselwirkung zwischen den Teilchen bei kleinen Bedeckungen vernachlässigt werden.

Im letzten Abschnitt wurden Zeitreihen mit verschiedenen Parametern erzeugt und diese mit beiden Methoden ausgewertet, um diese vergleichen zu können. Es wurde deutlich, dass bei der Bestimmung von D mit bekanntem Molekülausmaß R die RTD-Methode

zu bevorzugen ist, wobei allerdings der Nachteil besteht, dass die Auswertung mit dieser Methode gewisse Anforderungen an die experimentellen Daten stellen (siehe Kapitel 5).

Abbildungsverzeichnis

2.1	Energielandschaft	4
2.2	Ratenkatalog	6
3.1	Test für die Bedeckung	11
3.2	Simulierte Daten mit Fit von allen Daten	11
3.3	Steigungsplot	12
3.4	Simulierte Daten mit Fit der letzten Werte	12
4.1	Bewegung des Schwerpunktes	13
4.2	Rechtecksignal	14
4.3	Vergleich von Zeitreihen	19
4.4	Auswertung der Zeitreihen für $R = 5a$, bzw. $R = 10a$	20
4.5	Betrachtungsweise für die ITD	21
4.6	Zeitverhalten	24
4.7	Vergleich von Zeitreihen	26
4.8	Auswertung mit $R = 5$ und $R = 10$	27
5.1	Vergleich $R = 2a$ mit $R = 10a$ in Bezug auf die Signalbreite	30

Tabellenverzeichnis

4.1	Ergebnisse RTD	20
4.2	Ergebnisse ITD	26
5.1	Test zur Bedeckung	29
5.2	Test von Molekölradius	29
5.3	Test von Diffusionskoeffizienten	31

Literaturverzeichnis

- [1] D.C. Ingram M. Lake C. Wang, A. Garcia and M.E. Kordesch. Cold field emission from cvd diamond films observed in emission electron microscopy. *Electronics Letters*, pages 1459 –1461, 1991.
- [2] E.W. Müller and T.T. Tsong. Letters to the editor. *Radiation Effects*, pages 287–287, 1970.
- [3] J.V. Barth. Transport of adsorbates at metal surfaces: from thermal migration to hot precursors. *Surface Science Reports*, 2000.
- [4] R.Merkel J.Ikonomov, P.Bach and M.Sokolowski. Surface diffusion constants of large organic molecules determined from their residence times under a scanning tunneling microscope tip. *Physical Review B*, 2010.
- [5] N. Metropolis and S.Ulam. The monte carlo method. *Journal of the American Statistical Association*, 1949.
- [6] A. F. Voter. Introduction in the kinetic monte carlo method. *Radiation Effects in Solids*, 2005.
- [7] G. Henkelman and H. Jónsson. Long time scale kinetic monte carlo simulations without lattice approximation and predefined event table. *Journal of chemical physics*, 2001.
- [8] M. Morgenstern Z. Zhang T. Michely M. Hohage, M. Bott and G. Comsa. Atomic processes in low temperature pt-dendrite growth on pt(111). *Phys. Rev. Lett.*, 1996.
- [9] M. Einax M. Körner and P. Maaß. Island size distributions in submonolayer growth: Prediction by mean field theory with coverage dependent capture numbers. *Phys. Rev. B*, 2010.
- [10] S. Heinrichs W. Dieterich, M. Einax and P. Maaß. Fluctuation effects in kinetic thin film growth. *Anomalous Fluctuation Phenomena in Complex Systems: Plasmas, Fluids and Financial Markets*, 2008.
- [11] H. Brune. Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation. *Surface Science Reports*, 1998.
- [12] M. Einax M. Körner and P. Maaß. Capture numbers and island size distributions in models of submonolayer surface growth. *Phys. Rev. B*, 2012.

-
- [13] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger. *Conduction of heat in solids*. 1959.
- [14] S. Goldstein. *Some two-dimensional diffusion problems with circular symmetry*, volume 34. Proceedings of the London Mathematical Society, 1932.
- [15] A.F. van Everdingen and W. Hurst. The application of the laplace transformation to flow problems in reservoirs. 1949.
- [16] G.N. Watson. *A treatise on the theory of Bessel functions*. Cambridge University Press, 1922.
- [17] M. Sokolowski S. Hahne, J. Ikononov and P. Maaß. Determining molecule diffusion coefficient on surfaces: On the analysis of stm current fluctuations. 2012.
- [18] Sidney Redner. *A Guide to First-Passage Processes*. Cambridge University Press, 2001.

Hiermit versichere ich an Eides statt und durch meine Unterschrift, dass die vorliegende Arbeit von mir selbstständig, ohne fremde Hilfe angefertigt worden ist. Inhalte und Passagen, die aus fremden Quellen stammen und direkt oder indirekt übernommen worden sind, wurden als solche kenntlich gemacht. Ferner versichere ich, dass ich keine andere, außer der im Literaturverzeichnis angegebenen Literatur verwendet habe. Diese Versicherung bezieht sich sowohl auf Textinhalte sowie alle enthaltenden Abbildungen, Skizzen und Tabellen. Die Arbeit wurde bisher keiner Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

Ort, Datum

Steffen Pieper