

**Azobenzole auf Silber und dünnen
NaCl-Schichten
Bachelor-Arbeit**

Konrad Boom Matrikelnummer: 2551470

Oktober 2009

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. STM, Oberfläche und Moleküle	2
2.1. Das Rastertunnelmikroskop	2
2.2. Die Silberprobe	4
2.3. Die Azobenzole	5
2.4. NaCl auf Silber	8
2.4.1. Scheinbare Höhe der NaCl-Inseln	9
3. Verunreinigung der Para-Hydroxy-Azobenzol Moleküle	13
3.1. Identifizierung des Wassers	13
3.2. Erfolgreiche Reduzierung des Wasseranteils	15
4. Strukturanalyse Para-Hydroxy-Azobenzol	17
4.1. Strukturklassen	17
4.2. Einzelne Strukturen	21
4.2.1. Klasse I, geordnet	21
4.2.2. Klasse I, ungeordnet	23
4.2.3. Klasse II, geordnet	24
4.2.4. Klasse II und III, ungeordnet	27
4.2.5. Klasse III, geordnet	28
4.3. Helligkeitsunterschiede zwischen Amino-Nitro-Azobenzol-Molekülen	30
5. Schaltvorgänge	32
5.1. para-Hydroxy-Azobenzol auf Ag(111)	33
5.2. para-Hydroxy-Azobenzol auf NaCl/Ag(111)	36
5.3. Amino-Nitro-Azobenzol auf NaCl/Ag(111)	37
6. Zusammenfassung und Ausblick	39
A. Danksagung	40
B. Literatur	41
C. Selbstständigkeitserklärung	43

1. Einleitung

In der heutigen Zeit geht es in der Elektronik vielmals darum, immer größere Leistung auf immer weniger Raum zu ermöglichen. So sind in den letzten Jahrzehnten zum Beispiel Prozessoren und Transistoren kontinuierlich kleiner geworden. Allerdings wird sich dieser Trend mit den herkömmlichen Schaltungen nicht beliebig fortsetzen lassen, da die verwendeten Materialien dies nicht zulassen.¹ Eine Lösung für dieses Problem könnten isomerisierbare organische Moleküle sein, die sich als Schalter einsetzen lassen. Mit diesen könnten noch kleinere Schaltkreise realisiert werden.

Das Rastertunnelmikroskop (engl. Scanning Tunneling Microscope, kurz STM) bietet dazu seit seiner Erfindung im Jahr 1982^{2,3} eine neue Möglichkeit, Objekte und ihre Strukturen zu untersuchen. Während herkömmliche optische Mikroskope auf Strukturen in der Größenordnung von sichtbarem Licht, also im Bereich von mehreren hundert Nanometern, beschränkt sind, kann mit einem STM atomare Auflösung von Proben erzielt werden. Eine wichtige Einschränkung hierbei ist jedoch die Leitfähigkeit des zu untersuchenden Objekts, isolierende Schichten sind daher auf wenige Atomlagen Dicke limitiert. Mit dem STM lassen sich beispielsweise einzelne Moleküle auf Metalloberflächen besonders gut studieren, wie es hier auch geschehen ist.

Diese Arbeit ist inhaltlich in die Arbeiten von Jörg Henzl eingegliedert, dessen Forschungsbereich verschiedene Azobenzole als Schaltermoleküle umfasst.⁴⁻⁶ Seine Untersuchungen werden in dieser Arbeit aufgegriffen und erweitert.

Zunächst wird hier kurz auf die Reinheit der para-Hydroxy-Azobenzol-Moleküle eingegangen. Anschließend wird das Verhalten von zwei verschiedenen Azobenzolen untersucht, para-Hydroxy-Azobenzol und Amino-Nitro-Azobenzol. In den hier gezeigten Messreihen wurden Moleküle in unterschiedlichen Bedeckungen auf eine reine Silberprobe, sowie auf eine mit Natriumchlorid (NaCl) bedampfte Silberprobe aufgebracht und dann mit Hilfe des STMs gezielt manipuliert. Es zeigt sich, dass das para-Hydroxy-Azobenzol in höheren Bedeckungen verschiedene Strukturen entwickelt und sich in einigen von diesen Strukturen schalten lässt. Dagegen sind Schaltprozesse von Molekülen auf NaCl-Inseln bisher nur selten beobachtet worden.

2. STM, Oberfläche und Moleküle

In diesem Kapitel sollen kurz der Messaufbau, sowie die verwendete Silberprobe und die untersuchten Moleküle vorgestellt werden. Außerdem wird das als isolierendes Substrat verwendete Natriumchlorid charakterisiert.

2.1. Das Rastertunnelmikroskop

Bei einem STM wird der Tunnel-Effekt ausgenutzt, um Objekte abzubilden.² Dazu wird eine Spitze, hier aus Wolfram, ganz dicht ($\sim 1 \text{ nm}$) über eine leitende Probe gebracht. Diese Spitze kann mit Hilfe von Piezokristallen sehr genau in allen drei Raumrichtungen bewegt werden. Dann wird eine Spannung zwischen Probe und Spitze angelegt und der Strom zwischen beiden gemessen. Obwohl noch kein ohmscher Kontakt vorhanden ist, fließt ein Strom aus elastisch tunnelnden Elektronen. Da dieser Tunnelstrom exponentiell vom Abstand zwischen Spitze und Probe abhängt, verändert er sich auch bei kleinen Abstandsänderungen stark. Durch ein Abrastern der Probenoberfläche und gleichzeitiges Messen des Stroms kann die elektronische Struktur sowie das Höhenprofil der Probe erstellt werden. In Abbildung 1 ist dieser Vorgang an einem Modell zu sehen und ein Bild des verwendeten STM-Kopfes gezeigt. Man sieht den Rahmen des STMs mit den Piezos, auf denen der Spitzenhalter gelagert ist. Darunter befindet sich der Probenträger, mit dessen Hilfe die Probe unter die Spitze gebracht wird.

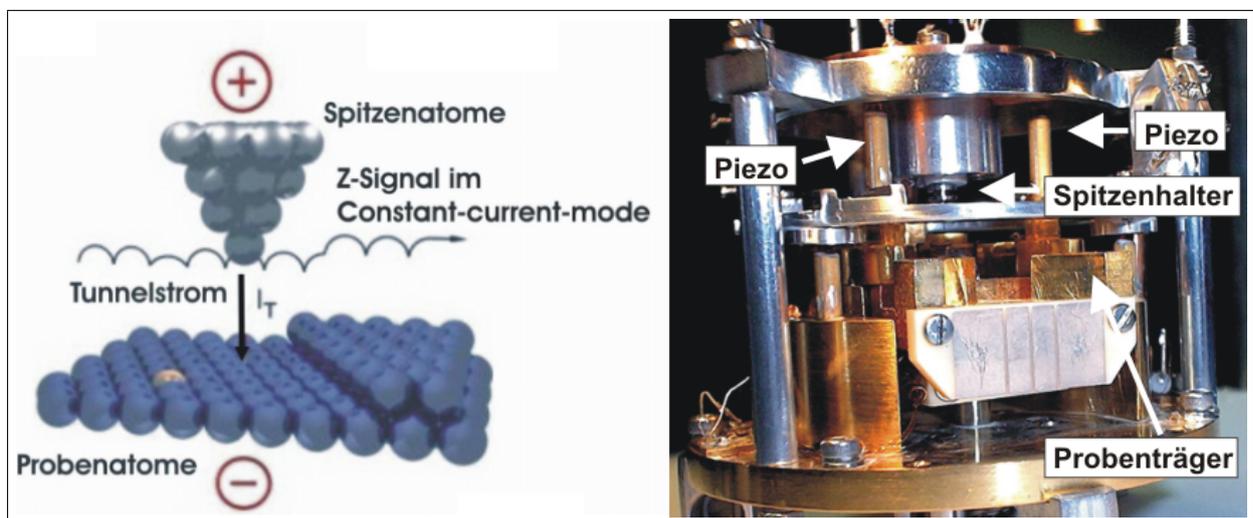


Abbildung 1: Links: Schematische Darstellung des Scanprozesses im „Constant Current“-Modus. Rechts: Bild des verwendeten STM-Kopfes in der Vakuumkammer.

Es gibt zwei grundsätzliche Messmethoden, die es ermöglichen mit einem STM Bilder aufzunehmen. Im sogenannten „Constant Height“-Modus wird die Spitze in einem festen Abstand zur Probe gehalten und aus dem gemessenen Strom wird das Bild errechnet. Hier

besteht aber die Gefahr, dass durch große Unebenheiten der Probenoberfläche Spitze und Probe kollidieren und so beschädigt werden. Um dies zu verhindern, kann eine Regelung eingesetzt werden. Beim „Constant Current“-Modus wird das Stromsignal an diese Regelung gegeben, welche den Abstand zwischen Spitze und Probe verändert, um den Strom konstant zu halten (siehe Abbildung 1 links). Auf diese Weise können erheblich größere Unebenheiten auf der Probe abgebildet werden. Alle für diese Arbeit aufgenommen Bilder wurden im „Constant-Current“-Modus erstellt. Soweit nicht anders vermerkt, werden hier hohe Bereiche im Bild hell dargestellt und tiefe Bereiche dunkel, außerdem werden zu jedem aufgenommenen Bild, Tunnelstrom und -spannung angegeben.

Alternativ zum Aufnehmen von Bildern können mit dem STM Manipulationen durch-

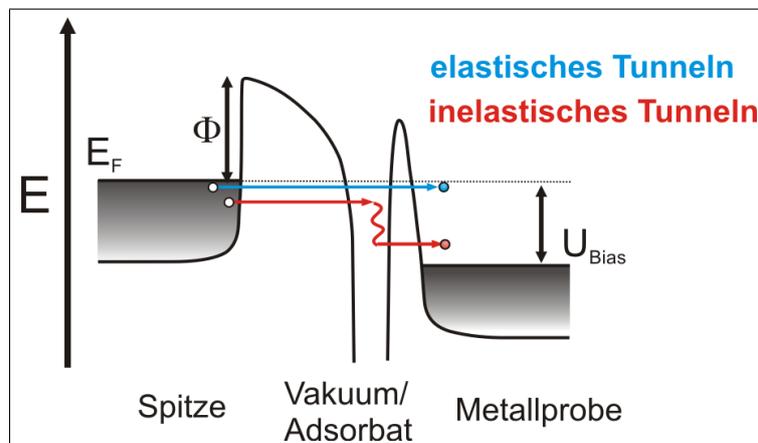


Abbildung 2: Darstellung des Tunnelprozesses in einem Energiediagramm. Die Elektronen tunneln aus dem höheren Niveau der Spitze in das niedrigere Metallniveau.

geführt werden.⁷ Dabei wird eine Spannung an die Spitze angelegt, um gezielt Elektronen gewisser Energie an bestimmte Stellen zu bringen. Bei jedem Tunnelprozess gibt es einen kleinen Anteil an Elektronen, der nicht elastisch tunneln, sondern beim Tunneln durch ein Adsorbat einen Teil seiner Energie an dieses abgibt, wodurch zum Beispiel Schaltprozesse induziert werden können. Beide Vorgänge sind schematisch in Abbildung 2 dargestellt. Die Elektronen befinden sich links in der Spitze und tunneln durch die Potentialbarriere des Vakuums in die Probe auf der rechten Seite. Dabei geben die elastisch tunnelnden Elektronen ihre Energie erst in der Probe ab, während die inelastisch tunnelnden die Energie im Adsorbat abgeben.

Während des Scannens ist die Zahl der inelastisch tunnelnden Elektronen so gering, dass es nur sehr selten zu induzierten Vorgängen kommt. Lässt man die Spitze aber einige Zeit (in der Größenordnung von Sekunden) an einer Stelle verharren, steigt die Wahrscheinlichkeit, Schaltprozesse hervorzurufen.

Zur Steuerung und Ausgabe der STM-Aufnahmen wurde das Programm STMAFM der Firma Createc verwendet.

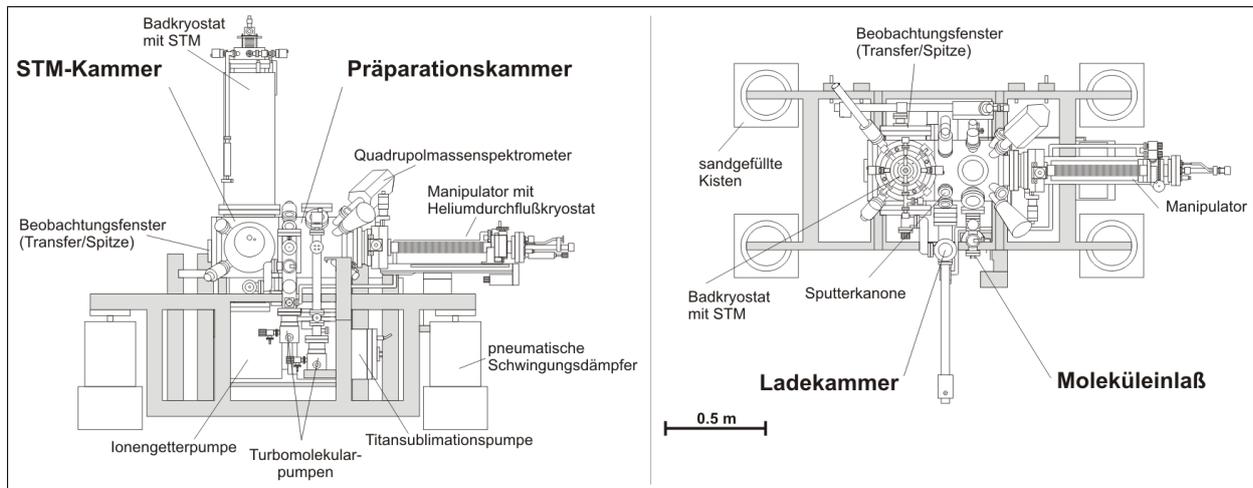


Abbildung 3: Schematische Zeichnung des experimentellen Aufbaus der Vakuumkammer.

Bei dem hier verwendeten STM handelt sich um ein Tieftemperatur-STM, bei dem mit Hilfe von zwei ineinander liegenden Kryostaten die Temperatur am STM auf etwa 5 K konstant gehalten wird. Dabei ist der äußere Kryostat mit flüssigem Stickstoff und der innere mit flüssigem Helium gefüllt. Um eine Verschmutzung von Probe und STM zu verhindern, befindet sich das STM außerdem im Ultrahochvakuum (UHV) bei etwa $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Dieses UHV wird in einem Aufbau erzeugt, der aus einer großen, von einem Ventil geteilten Hauptkammer besteht, an die zwei kleinere Nebenkammern angeschlossen sind, die Ladekammer und der Moleküleinlaß. Der verwendete STM-Aufbau ist in Abbildung 3 gezeigt. Im einen Teil der Hauptkammer befindet sich das STM mit dem Kryostat. Der andere Teil, die Präparationskammer, wird zur Probenbereitung genutzt. Jeder Kammerteil kann für sich gepumpt werden, so dass die Nebenkammern als Schleusen fungieren können.

2.2. Die Silberprobe

Auf Grund der Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit vorausgegangenen Messung wird hier für alle Versuche eine Silber(111)-Probe (chem.: Ag(111)) verwendet. Das bedeutet ein Silber-einkristall wurde in (111)-Richtung gewachsen und geschnitten, so dass die Oberseite von der (111)-Ebene des kubisch flächenzentrierten Gitters gebildet wird. In Abbildung 4 ist ein STM-Aufnahme einer solchen (111)-Ebene in atomarer Auflösung zu sehen. Auf Grund der kubisch flächenzentrierten Anordnung der Atome erkennt man ein hexagonales Muster, das aus gleichseitigen Dreiecken zusammengesetzt ist. Das Silberstück wird auf einem Probenhalter befestigt und kann mit Hilfe eines Manipulators im Vakuum bewegt werden. Um das Vakuum nicht unnötig häufig brechen zu müssen, lagert die Probe auf einer Probengarage im Vakuum. Bei Bedarf können Probe und Spitze jedoch über die Ladekammer, aus dem Vakuum heraus oder wieder hinein transferiert werden.

Um eine saubere Probenoberfläche zu erhalten, wird diese vor der Verwendung mit der Sputterkanone (Abbildung 3) ionengeätzt. Dabei werden Neonatome ionisiert und durch

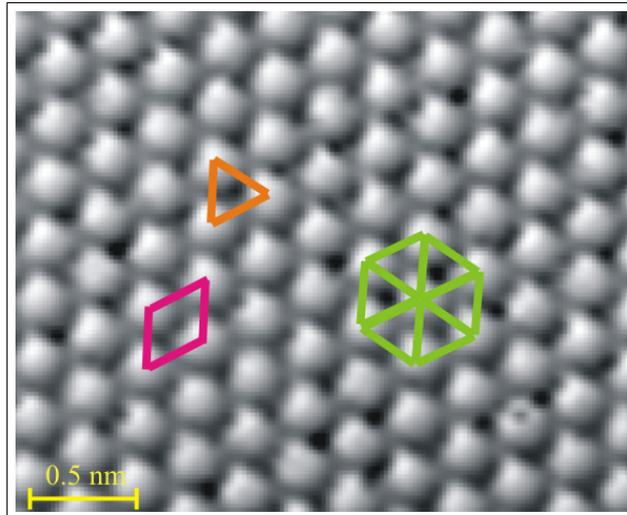


Abbildung 4: Atomare Auflösung einer (111)-Ebene. Eingezeichnet ist eine Einheitsszelle (magenta), sowie die charakteristischen gleichseitigen Dreiecke der Atomstruktur (orange), die zusammen die Hexagone der (111)-Ebene bilden (grün). Tunnelstrom 77 pA, bei einer angelegten Tunnelspannung von 66 mV.

eine Hochspannung auf die Probe beschleunigt. Durch die Kollision der Neonionen mit der Oberfläche werden Adsorbate und die obersten Metallatome entfernt. Danach wird die Probe auf etwa 600 °C geheizt, damit sich die Oberfläche wieder glätten kann. Anschließend können die gewünschten Adsorbate aufgebracht werden. Bei der Präparation werden die aufzubringenden Moleküle, hier die Azobenzole oder NaCl, in der zweiten Nebenkammer isoliert verdampft und durch zeitlich kontrolliertes Öffnen des Ventils zur Präparationskammer auf die Probe aufgedampft. Dabei kann mit Hilfe eines Durchflusskryostaten, sowie einer Heizelektronik im Manipulator die Temperatur der Probe auf wenige Grad genau gewählt werden.

2.3. Die Azobenzole

Azobenzole sind seit dem 19. Jahrhundert bekannt.⁸ Sie bestehen aus zwei Benzolringen, die über eine Stickstoff-Doppelbindung miteinander verbunden sind. An diesen Benzolringen können sich nun diverse Nebengruppen befinden. Im Fall des para-Hydroxy-Azobenzol, befindet sich an beiden Ringen jeweils eine OH-Gruppe, die genau gegenüber dem C-Atom des Stickstoffs liegt (siehe Abbildung 5). Beim Amino-Nitro-Azobenzol sind an Stelle der OH Gruppen eine Aminogruppe (NH_2) und eine Nitrogruppe (NO_2) vorhanden (siehe Abbildung 6).

In den hier vorgenommenen Untersuchungen ist die wichtigste Eigenschaft der Moleküle die Isomerisierung. Über beide Moleküle ist bekannt, dass sie in der Gasphase in zwei unterschiedlichen Zuständen vorkommen und sich zwischen diesen beiden mit Licht hin- und herschalten lassen.⁹⁻¹¹ In Abbildung 5 ist von para-Hydroxy-Azobenzol und in Abbildung

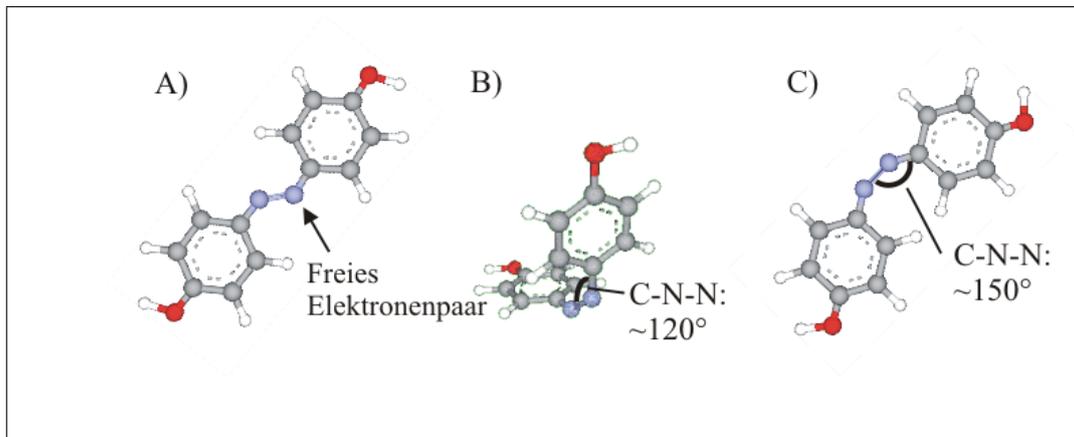


Abbildung 5: Modell von *para*-Hydroxy-Azobenzol, A zeigt die *trans*-Konfiguration, B die *cis*-Konfiguration der Gasphase und C die modifizierte *cis*-Konfiguration auf Ag(111)

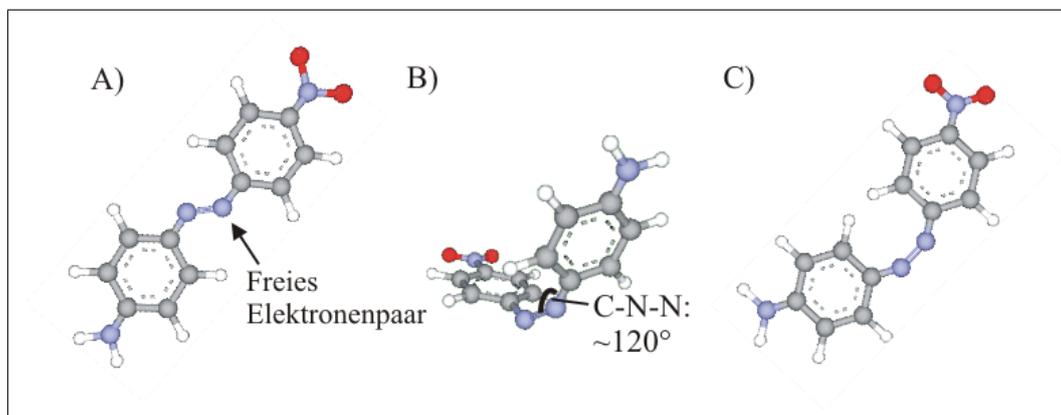


Abbildung 6: Modell von Amino-Nitro-Azobenzol, A zeigt die *trans*-Konfiguration, B die *cis*-Konfiguration in der Gasphase und C zeigt die modifizierte *cis*-Konfiguration auf Au(111)

6 von Amino-Nitro-Azobenzol jeweils in A die zweidimensionale *trans*-Konfiguration und in B die dreidimensionale *cis*-Konfiguration zu sehen.

Die Isomerisierung wird dadurch möglich, dass an den Stickstoffatomen der Stickstoffdoppelbindung jeweils ein freies Elektronenpaar existiert, das mit der Bindung seinen Platz wechseln kann. Dadurch sind eine zweidimensionale und eine dreidimensionale Anordnung der Phenylringe möglich. In der dreidimensionalen *cis*-Konfiguration führt die sterische Abstoßung der Phenylringe zusätzlich dazu, dass sich beide Ringe aus der Ebene der *trans*-Konfiguration herausdrehen, so dass der Winkel, der an den Stickstoffatomen von dem jeweils benachbarten Stickstoff- und Kohlenstoffatom gebildet wird ($C - N - N$ -Winkel) 120° beträgt.

Henzl fand heraus, dass auf der Silberoberfläche die *cis*-Konfiguration etwas variiert zu Abbildung 5 B vorliegt. Sie ist zweidimensional, wie die *trans*-Konfiguration, wodurch bei-

de Phenylringe parallel zur Oberfläche adsorbieren können, so dass die π -Elektronen mit den Metallelektronen wechselwirken. Damit beide Ringe nebeneinander auf der Oberfläche liegen können, muss der $C - N - N$ -Winkel (Abbildung 5 C) sich auf etwa 150° aufweiten. Diese Konfiguration wird im folgenden cis^* genannt werden.

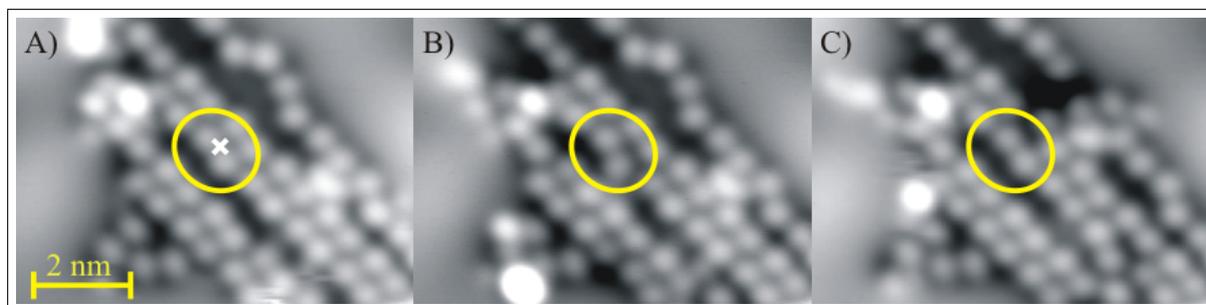


Abbildung 7: STM Bilder von *para*-Hydroxy-Azobenzol-Molekülen auf Ag(111). Jeweils zwei Erhebungen bilden ein Molekül. A zeigt das schaltende Molekül (gelber Kreis), sowie den Manipulationsort (weißes Kreuz), B die Manipulation (2,5 V, 2 s) führt zu einem Schaltprozess, C zeigt das Molekül nach einer weiteren Manipulation wieder im Ursprungszustand. 51 pA, 175 mV

Auf Oberflächen wurden Azobenzole vor allem in jüngster Zeit untersucht.^{6,12-15} In Abbildung 7 ist eine STM-Aufnahme aus Henzls Messungen von mehreren *para*-Hydroxy-Azobenzol-Molekülen auf Ag(111) gezeigt. Dabei bildet ein Molekül, sowohl in der *trans*- als auch in der cis^* -Konfiguration, im STM-Bild zwei Erhebungen, deren Maxima über den Phenylringen liegen. Diese Maxima sind etwa 0,05 nm hoch und liegen in Abbildung 7 für die cis^* -Konfiguration ($0,59 \pm 0,02$) nm und für die *trans*-Konfiguration ($0,64 \pm 0,02$) nm auseinander. Diese Veränderung ist sehr klein, wodurch die *trans*- und die cis^* -Konfiguration bei einigen Schaltprozessen nicht auf Grund einer Längenänderung zu unterscheiden sind.

Für die Isomerisierung von Molekülen auf Ag(111)-Oberflächen mit Hilfe der STM-Spitze muss eine Manipulation durchgeführt werden. Im Fall der Isomerisierung in Abbildung 7 (weißes Kreuz in gelber Markierung) wurde für eine Zeit von 2 s eine Spannung von 2,5 V angelegt. Man sieht, wie ein einzelnes Molekül aus Bild A in B leicht krümmt ist und in C wieder in seiner ursprünglichen Form vorliegt.

Obwohl die *trans*-Konfiguration stabiler ist, liegt hier die cis^* -Form vor. Die *trans*-Form ist etwas länger, als die cis^* -Konfiguration und kann in Abbildung 7 aus geometrischen Gründen nicht vorliegen. Bei den dort gezeigten Doppelreihen von Maxima muss es sich vielmehr um Doppelreihen von cis^* -Molekülen handeln.

Eine entsprechende Konfiguration von Amino-Nitro-Azobenzol existiert auch (siehe Abbildung 6 C), aber sie wurde bis jetzt nur auf Gold(111) beobachtet.⁶ Auf der hier verwendeten Silberoberfläche wurde zwar die *trans*-Konfiguration gefunden, es wurden aber keine Manipulationen vorgenommen.¹⁶ Amino-Nitro-Azobenzol bildet in der *trans*-Form auf Silber ebenfalls zwei Erhebungen über den Phenylringen. Da aber auf NaCl die *cis*-Konfiguration nicht flach liegt, erscheint es im STM-Bild als eine einzelne Erhebung, die etwas höher ist,

als die Erhebungen des trans-Moleküls¹⁶ (siehe dazu auch Kapitel 5.3).

Zur Präparation wurden beide Moleküle in kristalliner Form in einer Knudsenzelle im Moleküleinlass ausgegast und verdampft. Experimentell ließen sich sowohl para-Hydroxy-Azobenzol als auch Amino-Nitro-Azobenzol bei einer Temperatur zwischen 120 °C und 140 °C mit einem Quadrupolmassenspektrometer nachweisen.

2.4. NaCl auf Silber

Wie erwähnt ist eine wichtige Eigenschaft von möglichen Schaltermolekülen das Verhalten auf Oberflächen. Dabei spielen in der späteren Anwendung aber Metalloberflächen eine eher untergeordnete Rolle, da Schaltkreise auf nicht leitenden Materialien aufgebracht werden müssen. Um unkontrollierte Ströme zu verhindern, werden die leitende Bahnen auf Isolatoren fixiert, ein molekularer Schalter würde also ebenfalls auf einem solchen Isolator aufgebracht arbeiten. Von erheblichen Interesse ist daher die Isomerisierbarkeit der Moleküle auf isolierenden Stoffen. Allerdings ist eine Voraussetzung für STM-Untersuchungen, dass die Probe leitfähig ist (siehe Kapitel 2.1). Die Moleküle können also nicht auf einen reinen Isolator aufgedampft und dann mit dem STM vermessen werden, da kein Tunnelstrom durch den Isolator fließen würde.

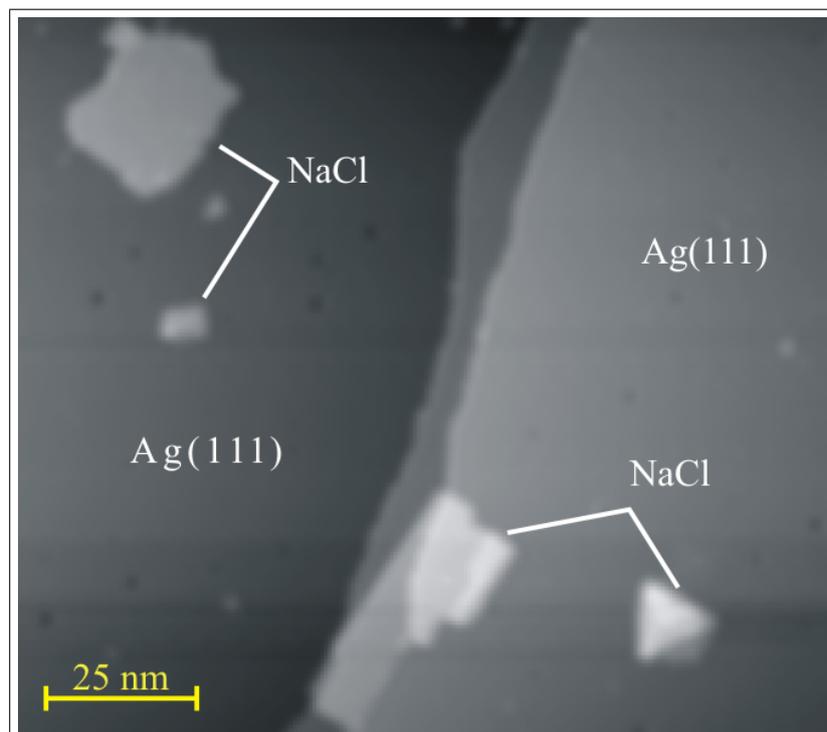


Abbildung 8: Übersichtsbild mit NaCl-Inseln (markiert) auf Ag(111) sowohl auf den Terrassen, als auch an den Stufenkanten. 190 pA, 1069 mV

Um trotz dieses Problems Schaltermoleküle auf Isolatoren untersuchen zu können, bringt

man den Isolator auf die Metallprobe auf. Dabei wird die Schichtdicke wenige Atomlagen dünn gewählt, dass die Elektronen sowohl durch das Vakuum, als auch durch den Isolator in das Metall tunneln können. Man kann also STM-Bilder aufnehmen, aber auch Manipulationen auf dem Isolator vornehmen.

Der hier gewählte Isolator ist Natriumchlorid. Es wurde mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers im Moleküleinlass verdampft. Erst in einem zweiten Schritt werden die Moleküle aufgedampft. In Abbildung 8 ist ein Übersichtsbild mit einigen NaCl-Inseln zu sehen. Die Inseln lagern sich bevorzugt an Stufenkanten und Gitterfehlern oder Verunreinigungen auf den Terrassen an. Beide Varianten sind in Abbildung 8 gezeigt. Auf der Ag(111)-Oberfläche bildet NaCl hauptsächlich Inseln mit (100)-Oberflächen, welche rechtwinkligen Kanten ausbilden, wie die oberen Inseln und die an der Stufenkante in Abbildung 8. Bei der Insel unten rechts handelt es sich dagegen um eine Insel mit (111)-Oberfläche, erkennbar an der dreieckigen Form, verursacht durch die hexagonale Anordnung (entsprechend Abbildung 4). Bei dieser Orientierung entsteht eine polare Oberfläche, weshalb diese Art energetisch ungünstiger ist. In Abhängigkeit von den gewählten Parametern beim Verdampfen des NaCl bilden sich weniger dieser Inseln aus.

Um eine Aussage über die Auswirkung eines Isolators auf die Schaltermoleküle treffen zu können, muss dieser zunächst charakterisiert werden. Die Orientierung der NaCl-Inseln hat Safiei schon untersucht.¹⁶ Eine weitere wichtige Frage ist die Dicke der vorliegenden NaCl-Schicht. Diese wird im folgenden Kapitel näher untersucht.

2.4.1. Scheinbare Höhe der NaCl-Inseln

In STM Bildern muss grundsätzlich darauf geachtet werden, dass die von der Spitze gemessene Höhe, die sogenannte scheinbare Höhe, über einer Probe nicht der geometrischen Höhe der Struktur entsprechen muss. Auf Metallen, die eine sehr hohe Zustandsdichte ohne Bandlücke haben, ist der Abstand der Spitze zur Oberfläche etwa 1 nm. Bei Halbleitern oder Isolatoren ist dagegen die Zustandsdichte in der Bandlücke gleich null. Wird in diesem Bereich getunnelt, ist der Strom sehr niedrig und die Spitze wird näher an die Oberfläche gebracht, was eine niedrigere gemessene Höhe zur Folge hat. Wählt man beim Scannen die Spannung so, dass die Energie der Elektronen außerhalb der Bandlücke, also innerhalb dem Bereich möglicher Zustände, liegt, erhält man einen Strom wie über Metalloberflächen und die mit dem STM gemessene Höhe stimmt wieder mit der geometrischen überein.

Ein Beispiel für diesen Effekt ist die Höhe von NaCl-Inseln auf Silber. In Abbildung 9 und 10 sind zwei NaCl-Inseln zu sehen, die mit unterschiedlichen Spannungen vermessen wurden. Die an die Spitze angelegte Spannung ist jeweils in jedem Teilbild angegeben. Für niedrige Spannungen (Abbildung 9) ist die Veränderung bei steigender Spannung noch minimal, hier bleibt die Energie innerhalb der Bandlücke. Im Bereich ab 2,5 V entstehen an der Inselkante deutliche Erhebungen, die bei kleineren Spannungen nicht aufgetreten sind. Auch die Insel erscheint im STM mit zunehmender Spannung höher. Abbildung 10 zeigt eine zweite Insel bei höheren Spannungen. Bis 3,5 V sieht man hier die gleichen Erhebungen an den Kanten, wie in Abbildung 9. Für höhere Spannungen verschwindet dieser Effekt wieder. Dies zeigt, dass für bestimmte Spannungen an den Kanten der Inseln Effekte

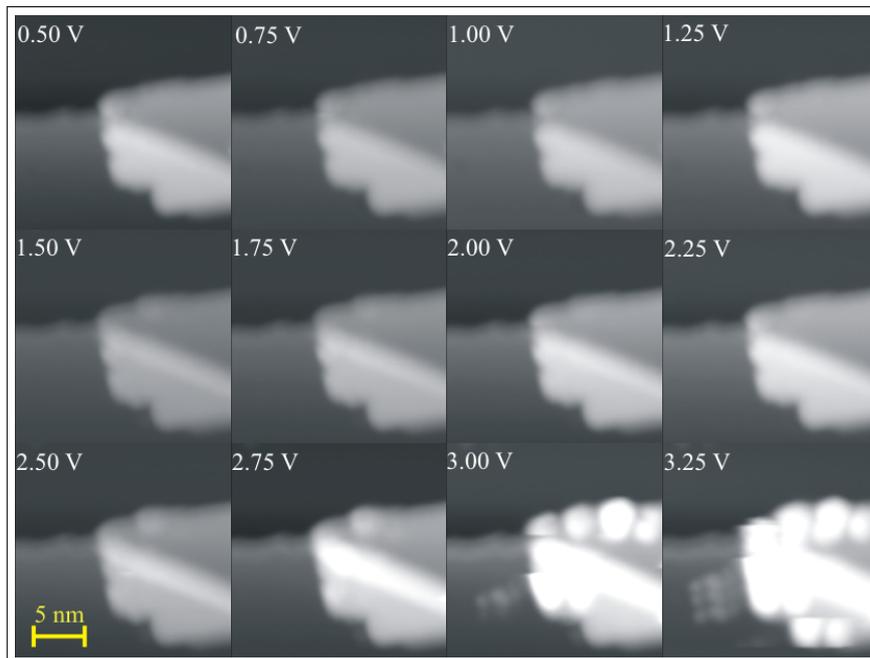


Abbildung 9: *Spannungsreihe für eine NaCl Insel. Für jedes Bild ist die Scanspannung angegeben. Bei höheren Messspannungen scheinen vor allem die Kanten der Insel höher. Für hohe Spannungen treten beim Scannen Störungen der Spitze auf. Die Grauskala wurde so angepasst, dass die Metallterassen möglichst gleich hoch erscheinen. 61 pA*

auftreten, die einige Stellen besonders hoch erscheinen lassen.

In beiden gezeigten Spannungsreihen erscheinen in manchen Bildern waagerechten Linien, die wie Schnittkanten wirken. Diese Linien verlaufen in Scanrichtung der Spitze und entstehen, wenn die Spitze gegen ein Hindernis stößt. Durch Aufnahme oder Verlust von Atomen, die bei einem solchen Zusammenstoß vorkommen, können sich die Länge der Spitze sowie deren Eigenschaften verändern. Das führt dazu, dass die Regelungselektronik für gleiche Flächen nach der Kollision andere Höhen ausgeben kann und damit andere Graustufen verwendet (ein ähnlicher Effekt ist in Kapitel 3.1 beschrieben). Für die in Abbildung 9 und 10 dargestellten Veränderungen zeigt sich, dass die NaCl-Inseln und die Spitze später bei erneuten Messungen mit kleineren Spannungen wieder genauso aussehen, wie vor der Messung mit höheren Spannungen. Es kann also sein, dass die Spitzenänderungen hier nur scheinbar sind. Trotzdem müssen aussagekräftige Höhenmessungen innerhalb eines ungestörten Bereichs vorgenommen werden, was für höhere Spannungen sehr schwierig ist.

Die scheinbaren Höhen der Flächen von NaCl-Inseln sind in Abbildung 11 in Abhängigkeit von der Spannung gezeigt. Für die Messwerte wurde in jedem Bild jeweils an der gleichen Stelle im Bild ein Linescan (eine Höhenprofilausgabe entlang einer gewünschten Geraden) vorgenommen und an diesem die Höhe ausgemessen.

Für niedrige Spannungen ($< 3\text{ V}$) ist dies sehr einfach und ermöglicht viele Messwerte, für höhere Spannungen treten die oben beschriebenen Störungen so häufig auf, dass nur

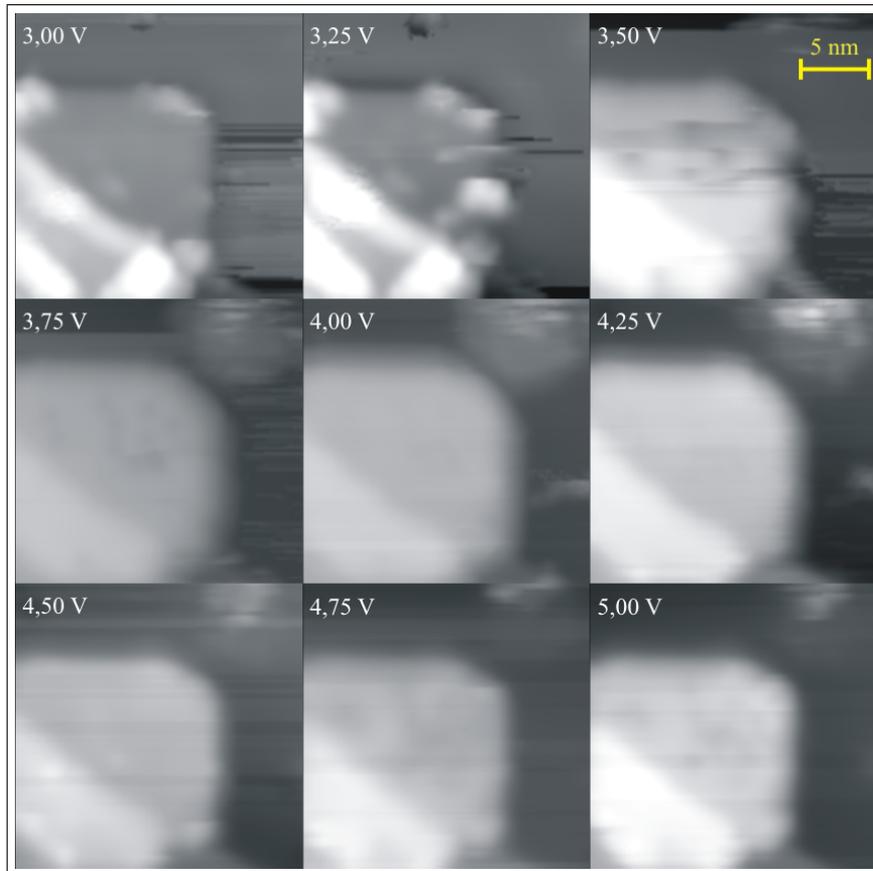


Abbildung 10: Spannungsreihe für eine weitere NaCl Insel bei höheren Spannungen. Die starken Störungen bei mittleren Spannung werden bei sehr hohen Spannungen weniger.
190 pA

bedingt gültige Werte gefunden werden können. Für Werte oberhalb von 4 V in Abbildung 11 sieht man, dass diese sehr stark schwanken und außerdem einen relativ großen Fehler aufweisen, der vor allem durch Störungen im Bild bedingt ist. Ebenfalls eingezeichnet sind frühere Messungen von Safiei.¹⁶ Man erkennt, dass die neuen Messwerte gut mit denen von Safiei übereinstimmen. Auch der Spannungsbereich, in dem die scheinbare Höhe der Inseln ansteigt liegt identisch bei ~ 3 V.

Werte für höhere Spannungen fehlen in den früheren Messungen völlig, da dort die gleichen Probleme auftraten, wie oben beschrieben wurden. Die hier zusätzlich aufgenommenen Messwerte bis 5 V ermöglichen noch keine endgültige Aussage über die scheinbare Höhe bei hohen Spannungen. Eine Monolage NaCl hat eine geometrische Höhe von 0,33 nm, eine Doppellage entsprechend 0,66 nm, und eine Dreifachlage 0,99 nm. Alle drei sind in Abbildung 11 eingezeichnet. Erkennbar ist, dass die Höhe zunächst schon für niedrige Spannungen oberhalb einer Monolage liegt und nach einem Extremwert wieder auf das Niveau einer Doppellage fällt. Besonders die vier letzten Messwerte sprechen sehr für eine vorhandene Doppellage. Obwohl zwei Messwerte deutlich über der Doppellage liegen, scheint es

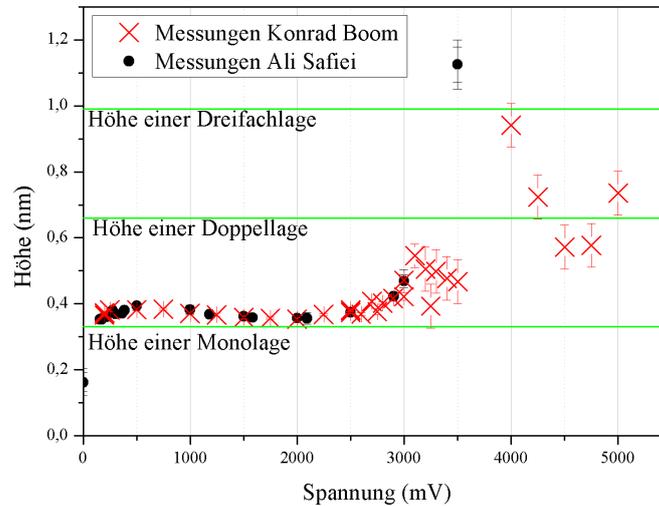


Abbildung 11: *Scheinbare Höhe der NaCl-Terrassen in Abhängigkeit von der Spannung. Vergleich der Daten von Safiei mit den neu aufgenommenen Daten. In grün sind die geometrischen Höhen einer Mono-, Doppel- und Dreifachlage eingezeichnet.*

wahrscheinlicher, dass es sich bei den NaCl-Inseln um Doppellagen handelt. Dies würde Safieis Vermutung bestätigen. Um diesen Sachverhalt zu klären, sind weitere Messungen im Spannungsbereich von 3 bis 6 V nötig, bei denen die Störungen effektiv unterbunden werden.

3. Verunreinigung der Para-Hydroxy-Azobenzol Moleküle

Während Henzls vorhergegangenen Messungen an para-Hydroxy-Azobenzol, sah man auf den STM Bildern gehäuft eine Struktur, die aus vier normalen Molekülerhebungen (also rechnerisch zwei Molekülen), sowie einer großen Erhebung in der Mitte dieser vier Punkte bestand. Aus Untersuchungen an einzelnen dieser Moleküle konnte geschlossen werden, dass diese Erhebungen in der Mitte nicht zu den Molekülen gehören konnten, sondern Verunreinigungen waren. Es wurde vermutet, dass es sich bei dieser Verunreinigung um Wasser handelt. In den Messungen dieser Arbeit soll diese Vermutung bestätigt werden. Das Ensemble wird hier vorgreifend H_2O - oder Wasserstruktur genannt werden (siehe Abbildung 12).

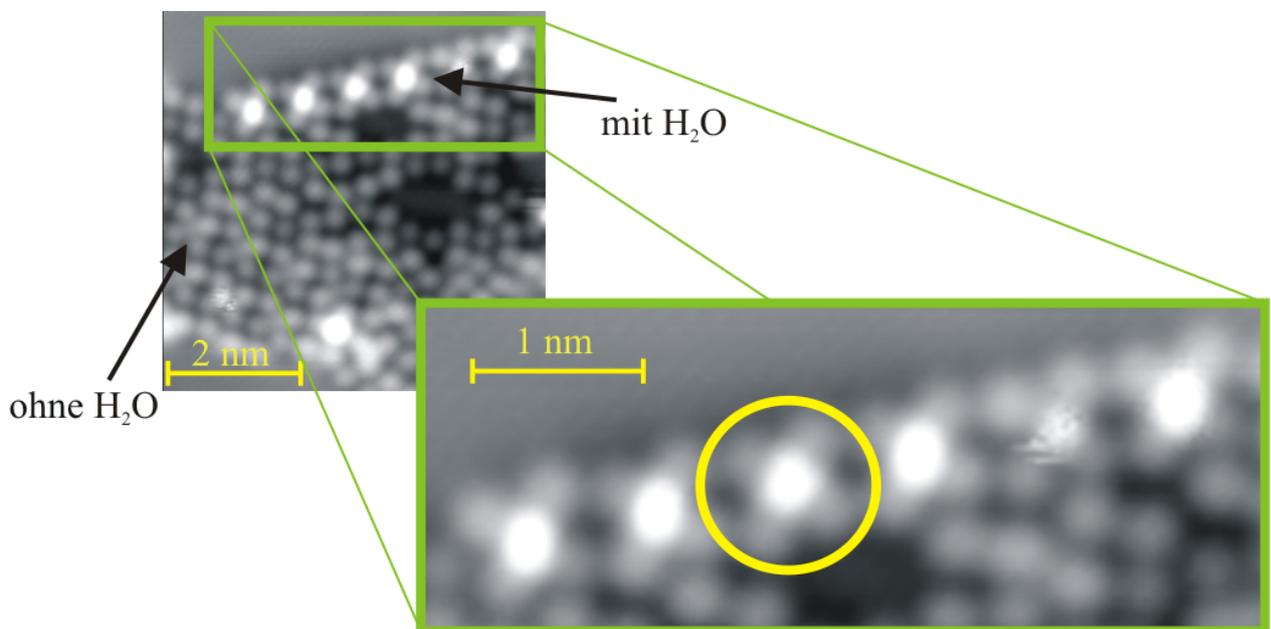


Abbildung 12: Wasser im STM-Bild. Im großen Bild ist eine Wasserstruktur markiert (gelber Kreis). Im kleinen Bild ist die charakteristische Anordnung der Struktur sowohl mit (oben), als auch ohne Wasser (unten) zu sehen. 51 pA, 125 mV

3.1. Identifizierung des Wassers

Da solche Verunreinigungen bei gleich ablaufenden Präparationen mit anderen Molekülen nicht auftraten, musste die Verschmutzung aus dem Molekülofen stammen. Die Moleküle, die vor der Präparation als Pulver aus kleinen Kristalliten in einen kleinen Tiegel gefüllt und dann aus diesem verdampft werden, erhielten wir aus dem Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover. Dort kamen sie bei der Synthese unter anderem mit Wasser in Berührung und daher könnte dieses eine mögliche Verunreinigung sein. Dafür sprach, dass ein Wassermolekül von vier *OH*-Endgruppen der para-Hydroxy-Azobenzole gebunden werden könnte und so genau die Wasserstruktur formen würde, die in den

Bildern zu sehen waren. Denn die Wassererhebungen waren in keiner anderen Struktur zu beobachten. Außerdem zeigte Henzl, dass diese Azobenzole Doppelreihen ausbilden, sich also nebeneinander anordnen, was diese These zusätzlichen stützen würde. In diesem Fall besteht also die gelb markierte Struktur in Abbildung 12 aus jeweils einem Phenyling von vier Molekülen der cis*-Konfiguration.

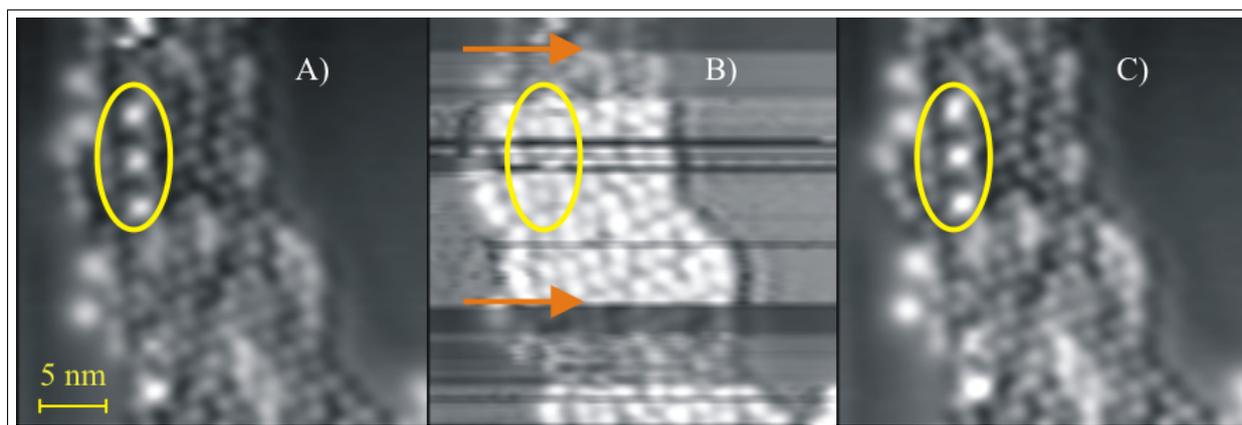


Abbildung 13: Messreihe zur Sichtbarkeit der Wasserstruktur. Die Bilder A, B und C wurden direkt nacheinander aufgenommen. A zeigt auffällige Wasserstrukturen im oberen linken Bereich, B Spitzenänderungen (Beispiele mit orangenen Pfeilen markiert) führen zu einem Bereich, in dem die Wasserstrukturen nicht zu sehen sind, C die Wasserstrukturen sind wieder zu sehen. 160 pA, 219 mV

Daneben gibt es einen weiteren Effekt, der auf Wasser schließen lässt. Nimmt man mit der Spitze CO-Atome auf, so erscheinen CO-Atome auf der Oberfläche nicht mehr schwarz (also als Löcher), sondern weiß (als Erhebungen).^{17,18} Einen ähnlichen Effekt konnten wir für diese Struktur auch beobachten. In Abbildung 13 ist eine Messreihe zu sehen, bei der dreimal hintereinander das gleiche Bild aufgenommen wurde. Während der Aufnahme des zweiten Bildes verändert sich die Spitze (orange Pfeile). Nach dieser Veränderung ist die Wasserstruktur nicht mehr zu sehen. Im gleichen Bild verändert sich die Spitze aber erneut und in der dritten Aufnahme ist die Wasserstruktur wieder sichtbar. Dass die Struktur wieder unverändert sichtbar ist, bedeutet das sich nur die Spitze verändert hat, nicht aber die Struktur. †

Unter der Annahme, dass die H_2O -Struktur wirklich von Wasser verursacht wurde, wurde eine veränderte Synthese zur Herstellung der Moleküle verwendet, sowie durch längeres Ausheizen zusätzlich versucht, dass Wasser zu entfernen. Dass diese Vorgehensweisen erfolgreich waren, ist ein zusätzliches Argument, dass es sich bei dem Phänomen wirklich um Wasseranlagerung handelt.

†Da die Wasserstruktur nicht immer erkennbar ist, wurden alle Bilder, die eine Charakteristik wie Abbildung 13 B zeigen (hoher Kontrast, scharfe Ränder, wie auch in Abbildung 23), nicht für die Auswertung zur Wasserstruktur herangezogen.

3.2. Erfolgreiche Reduzierung des Wasseranteils

In Henzls früheren Messungen war der Anteil der Wasserstruktur an der von Molekülen besetzten Fläche mit 30 – 35 % so groß, dass es kaum Bereiche gab, in denen reine Moleküle untersucht werden konnten. Deshalb war zusätzlich ein Ziel, den Anteil des Wassers zu verringern. Dazu wurden neue Moleküle verwendet, die in der Arbeitsgruppe von Herrn Professor Behrens aus dem Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover, unter Mitarbeit von Herrn Andreas Schaate, durch längeres Ausgasen oberhalb von 100°C, aber unterhalb der Schmelztemperatur der para-Hydroxy-Azobenzol Moleküle, weniger Wasser in der Kristallstruktur enthalten sollten. Diese wurden zusätzlich vor dem Aufdampfen auf die Probe für 24 h bei etwa 120°C, also genau im gleichen Temperaturbereich, gehalten um noch weniger Wasser in den Molekülen zu belassen.

Nach dieser Behandlung war es möglich, den Anteil der Wasserstruktur an der von Molekülen besetzten Fläche auf 2,33 % in den Messungen mit den neuen Molekülen reduzieren. Das entspricht einer Wasserstruktur in 87 nm² besetzter Fläche, wobei eine Wasserstruktur im Durchschnitt eine Fläche von 1,85 nm² einnimmt.

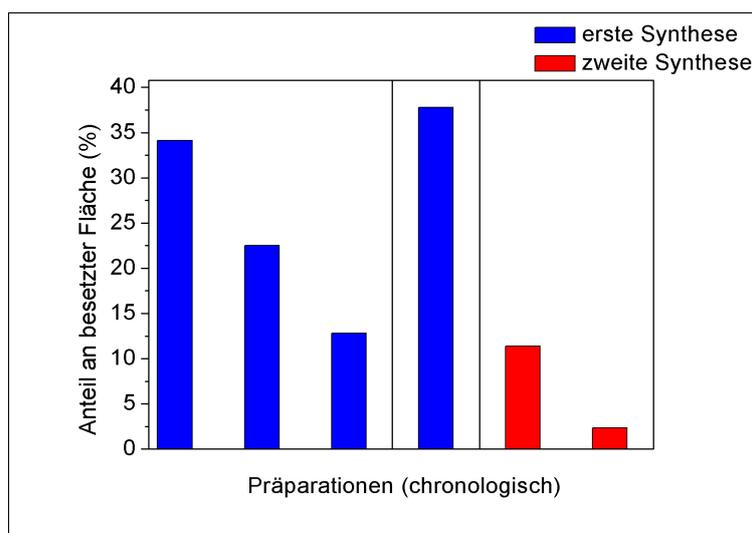


Abbildung 14: Anteil der Wasserstruktur an der von Molekülen besetzten Fläche je Präparation, geordnet in zeitlicher Reihenfolge. Die blauen Präparationen wurden vor dieser Arbeit durchgeführt, die beiden Roten sind Präparationen mit neuen Molekülen. Die senkrechten Linien stehen für ein neues Befüllen des Verdampfers.

Dass der Rückgang des Wasseranteils auf das längere Heizen der Moleküle zurückzuführen ist, zeigt sich, wenn man die Präparationen einzeln auswertet. Während die Probe vor jeder neuen Präparation durch Sputtern gereinigt wird, werden die Moleküle meist über mehrere Präparationen in dem Tiegel gelassen und nur nachgefüllt, wenn sie verbraucht sind. In Abbildung 14 sieht man, dass der Anteil der H₂O-Struktur an der besetzten Fläche in aufeinander folgenden Präparationen abnimmt. Das lässt sich darauf zurückführen, dass

der Ofen schon einige Zeit vor jeder Präparation aufgeheizt wird, um eventuelle Verunreinigungen, die sich abgesetzt haben zu desorbieren. Je häufiger also eine Füllung Moleküle zur Präparation genutzt wird, desto länger wurden die Moleküle späterer Präparationen ausgeheizt, und desto weniger Wasserstrukturen bilden sich auf der Oberfläche. Dass der Anteil der H_2O -Struktur bei der letzten blauen Präparation sprunghaft ansteigt lässt sich vermutlich auf ein Nachfüllen der Moleküle zurückführen.

4. Strukturanalyse Para-Hydroxy-Azobenzol

Bei der Präparation von para-Hydroxy-Azobenzol auf Ag(111) wurde eine wesentliche höhere Bedeckung der Oberfläche mit Molekülen gewählt, als bei vorausgegangenen Messungen. Während bei den vorausgegangenen Messungen eine Bedeckung der Oberfläche von $(4 \pm 2) \%$ vorlag, wurde für die hier vorgenommenen Messungen durch längeres Aufdampfen eine Bedeckung von $(67 \pm 2) \%$ erzielt. Die Proben­temperatur lag dabei bei $(-50 \pm 10) \text{ }^\circ\text{C}$. Während bisher nur Inseln in der Größenordnung von 100 Molekülen untersucht wurden, wurden in den hier gezeigten Präparationen in der Regel Inseln erzielt, die sich über die Grenzen der aufgenommenen Bilder hinaus erstreckten. In Abbildung 15 ist zum Vergleich jeweils ein typisches Übersichtsbild gleicher Größe gezeigt. Man erkennt deutlich die Unterschiede im Molekülanteil.[‡] Außerdem ist zu erkennen, dass bei der höheren Bedeckung regelmäßige oder auffällige Strukturen auftauchen. Ähnliche Beobachtungen wurden auch schon bei anderen Molekülen gemacht, zum Beispiel bei Cytosin auf Gold(111).¹⁹ Für para-Hydroxy-Azobenzol sind diese Strukturen noch nicht näher untersucht worden, dies soll im Folgenden geschehen.

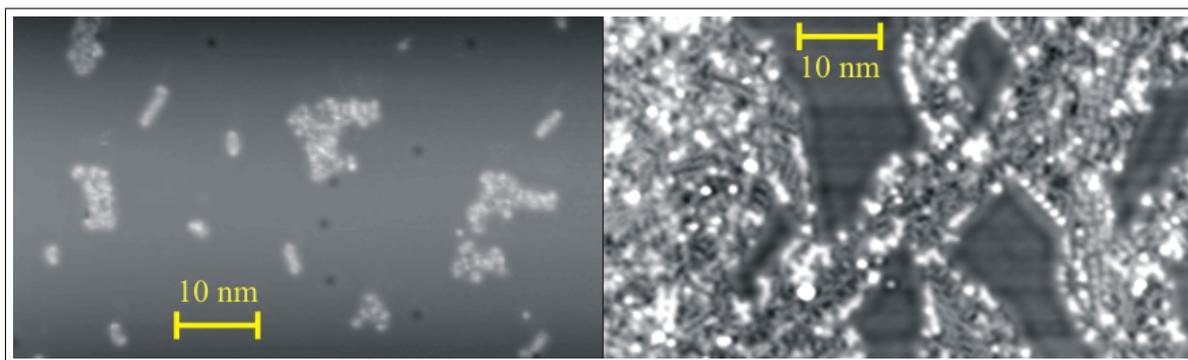


Abbildung 15: Vergleich verschiedener Präparationen. Links ist eine frühere Präparation zu sehen, 62 pA, 253 mV, rechts eine neue 51 pA, 125 mV. In der alten Präparation ist die Bedeckung mit Molekülen erheblich geringer, als in der neuen.

4.1. Strukturklassen

Auf Grund der Vielfalt an vorkommenden Formationen gibt es verschiedene Möglichkeiten, diese zusammenzufassen. Hier ist dies hauptsächlich über die Periodizität innerhalb eines Bereiches, sowie über die Moleküldichte dieses Bereiches geschehen. In Abbildung 16 ist gezeigt, wie für ein typisches Bild zusammengehörende Bereiche definiert wurden.

[‡]In Abbildung 15, links, sind am oberen und unteren Rand dunklen Streifen zu erkennen. Diese scheinbare Wölbung des Bildes beruht auf einem Fehler in der Regelung des STMs, und lässt sich wegen der starken scheinbaren Krümmung nicht heraus rechnen. Die Bedeckung bleibt von diesem Effekt ohnehin unbeeinträchtigt.

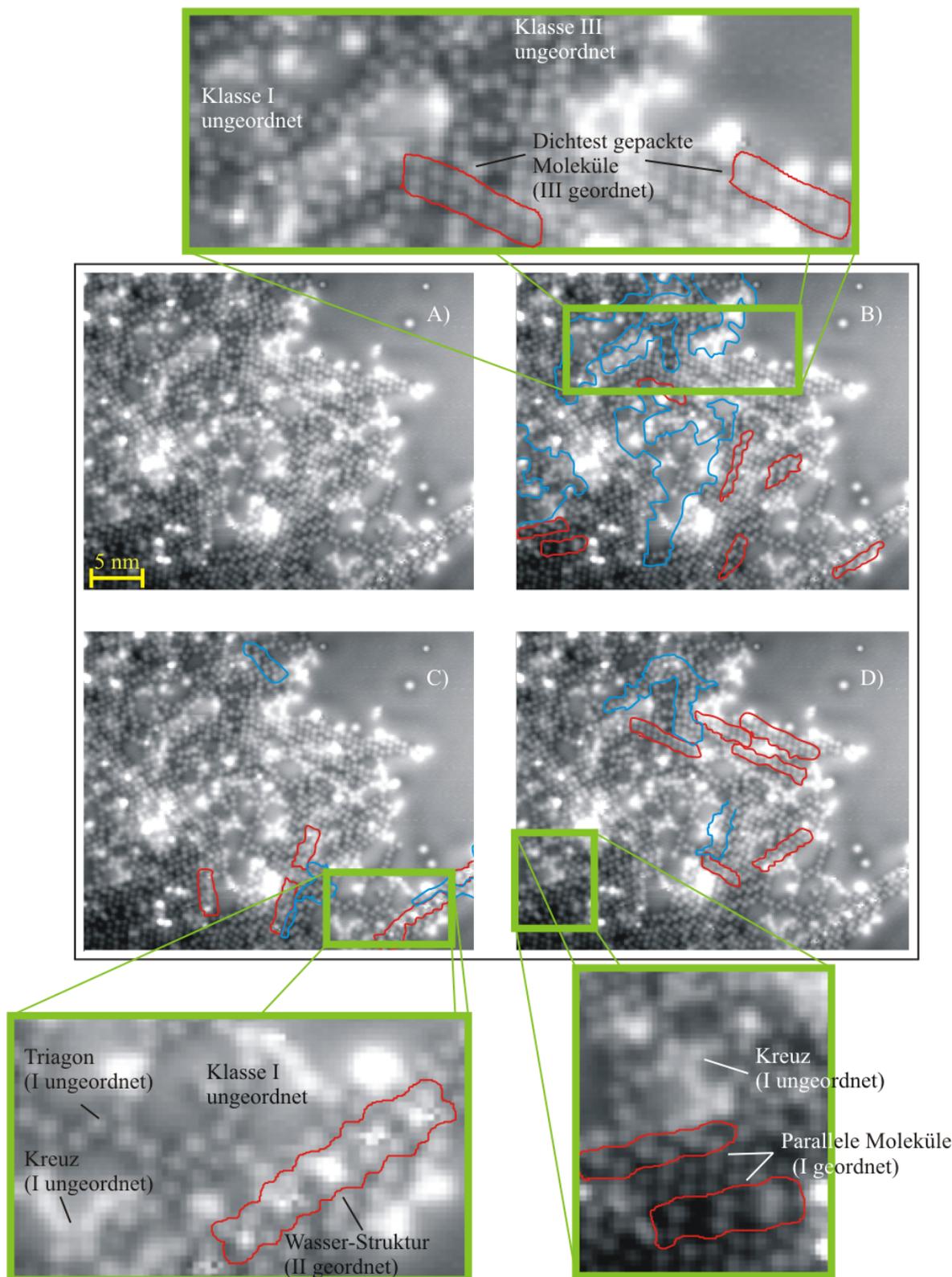


Abbildung 16: Beispiele für die Zuordnung von einzelnen Bereichen in Strukturklassen. A zeigt das Originalbild, in B, C und D sind jeweils Bereiche der Strukturklassen I, II und III markiert. Blau entspricht dabei den ungeordneten und rot den geordneten Bereichen. Außerdem sind einzelne Gebiete vergrößert, in denen Strukturen unterschiedlicher Klassen nebeneinander liegen. 51 pA, 125 mV

Zunächst wird dazu in dem zu untersuchenden Bild manuell im STMAFM-Programm die gesamte von Molekülen bedeckte Fläche ausgemessen. Mit Hilfe eines geeigneten Programms werden dann möglichst viele Bereiche einer Strukturklasse (in der Regel zu Beginn die ungeordneten Strukturen der Klasse I) markiert, wie in Abbildung 16, da das STMAFM-Programm keine Markierungen speichert. Diese Bereiche werden einzeln in STMAFM übertragen und dort ausgemessen. Nach diesem Prinzip wird danach für die restlichen Strukturklassen verfahren, wobei immer darauf zu achten ist, dass keine Überschneidungen der markierten Bereiche vorkommen. Durch eine einfache Tabellenkalkulation lässt sich dann der Anteil jeder Strukturklasse berechnen.

Für diese Art der Analyse von STM-Bildern besteht das größte Problem darin, dass nahezu alle Schritte per Hand durchgeführt werden müssen. Sowohl die Auswahl einzelner Bereiche, als auch deren Markierung und das Ausmessen können nicht automatisch erkannt, sondern müssen durch ein Abfahren der Bereiche mit der Maus definiert werden. Zusätzlich ist die Zuordnung von Strukturen in eine Klasse trotz der später genannten Kriterien teilweise nicht eindeutig vorzunehmen. Zu den manuell verursachten Fehler kommen außerdem noch Randeffekte dazu. Gerade die geordneten Strukturen sind oft auf kleine Bereiche beschränkt und haben dadurch einen anteilig entsprechend großen Randbereich. Dadurch ist der Fehler aller in diesem Kapitel gezeigten Werte größer als der rein arithmetische, lässt sich aber mit einem relativen Fehler von 5 % nach oben abschätzen.

Die in Abbildung 16 definierten Bereiche wurden zunächst optisch nach ihrer Dichte in drei Kategorien unterteilt. Als erste Klasse (I) sind offene Bereiche definiert, wie sie in Abbildung 16 B markiert sind. Kriterium für diese Strukturklasse ist, dass die Moleküle an zwei Seiten mindestens eine halbe Molekülbreite Abstand zum nächsten Molekül haben. Die dritte Klasse (III) bezeichnet Bereiche, die sehr dicht gepackt waren. Für diese Klasse lässt sich das Kriterium der Zugehörigkeit nur etwas ungenau formulieren. Es sollen nur Bereiche in diese Strukturklasse aufgenommen werden, die sich nicht mehr wesentlich dichter anordnen lassen. Die zweite Klasse ist somit die Restklasse und enthält alle Gebiete, die weder Klasse I noch Klasse III zuzuordnen sind. Das sind zum Beispiel Moleküle, die an nur an einer Seite benachbarte Moleküle aufweisen, oder Molekülanordnungen mit kleinen Zwischenräumen. Damit stehen die aufsteigenden römischen Zahlen der Klassen für die steigende Dichte der enthaltenen Strukturen.

Jede dieser Strukturklassen ist zusätzlich noch einmal unterteilt in zwei Unterklassen, eine für geordnete und eine für ungeordnete Strukturen, wobei eine geordnete Struktur eine Periodizität aufweisen muss, bei der sich wenigstens ein Molekül mindestens zweimal wiederholt. Beispiele hierfür werden unten ausführlich behandelt. In der Tabelle sind die Dichten der einzelnen Klassen zusammengefasst. Sie werden in den nachfolgenden Kapiteln erläutert.

Strukturklasse	geordnet [Moleküle/nm ²]	ungeordnet [Moleküle/nm ²]
I	0,64 bis 1,03	0,49 ± 0,03
II	1,02 ± 0,03	0,77 ± 0,03
III	1,72 ± 0,02	0,81 ± 0,04

Um die Anteile der einzelnen Klassen an der gesamten besetzten Fläche zu bestimmen, ist

es zusätzlich nötig, solche Bereiche zusammenzufassen, die sich auf Grund von Bildfehlern, Verunreinigungen oder sonstigen Ursachen nicht erkennbar einer der drei Klassen zuordnen lassen. In Abbildung 17 ist zu sehen, welche Strukturklasse welchen Prozentsatz der mit Molekülen bedeckten Fläche einnimmt. Der Anteil der am wenigsten dichten Klasse I beträgt 29,05%. Dabei entfallen nur 1,34% (schwarz) auf die geordneten Strukturen und 27,71% (rot) auf die ungeordneten. Die zweite Klasse (II) hat mit 18,74% den kleinsten Anteil, wobei 7,11% (grün) ungeordneten und 11,63% (dunkelblau) geordneten Strukturen zuzuordnen ist. 29,72% nehmen die Strukturen der dichtesten Klasse III ein, dabei besetzen die geordneten Strukturen 7,4% (cyan) und die ungeordneten 22,32% (magenta). In den untersuchten STM-Aufnahmen nicht eindeutig erkennbar waren 22,49% (gelb). Damit nehmen Klasse I und Klasse III innerhalb des Fehlers beide den größten Teil der Oberfläche ein.

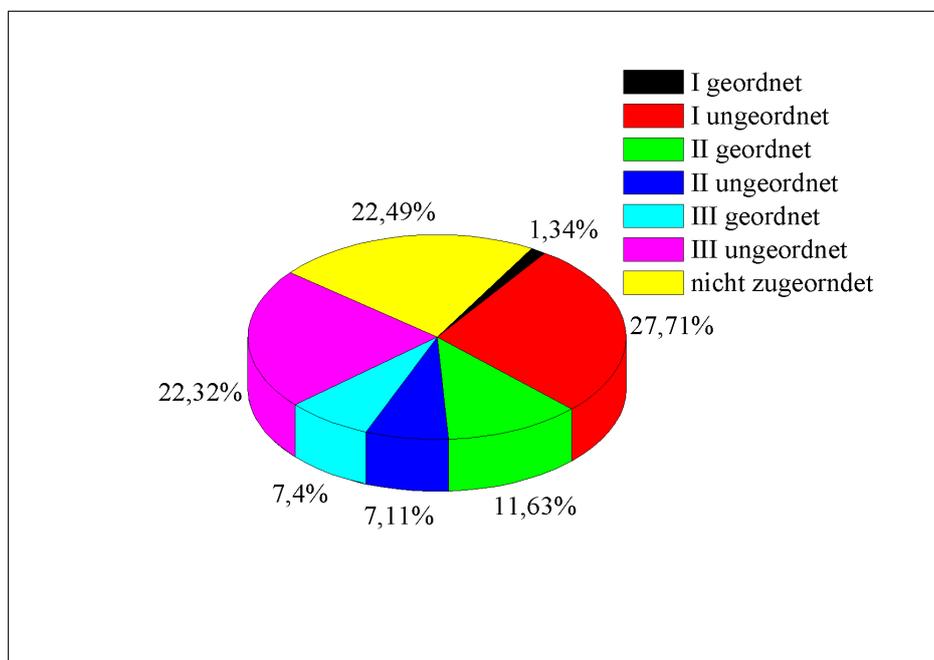


Abbildung 17: Anteile der Strukturklassen I,II und III (jeweils geordnet und nicht geordnet) an der gesamten mit Molekülen bedeckten Oberfläche.

In den Strukturklassen I und III ist jeweils der ungeordnete Anteil höher, als der geordnete. Das deutet darauf hin, dass sich geordnete Strukturen erst aus einzelnen Molekülen bilden müssen, dies aber durch eine zu geringe Proben temperatur, zu wenig Zeit zwischen Aufdampfen und Einfrieren oder zu viele störende andere Moleküle verhindert wird. Dass in Klasse II der geordnete Anteil größer ist, liegt vor allem daran, dass dieser eindeutiger der zweiten Strukturklasse zugeordnet werden kann. Ungeordnete Bereiche der Klasse II ähneln denen der ungeordneten Klasse III stark und lassen sich demnach teilweise nur schwer einordnen (siehe auch Kapitel 4.2.4).

Den kleinsten Teil der Oberfläche belegen die Moleküle der geordneten Strukturklasse I.

Dies macht plausibel, dass die Moleküle Platz benötigen, um solche Strukturen zu bilden und durch viele benachbarte Moleküle daran gehindert werden, diese zu bilden. Außerdem zeigten die Moleküle in den früheren Präparationen fast gar keine offenen Strukturen, was darauf hindeutet, dass diese energetisch nicht so günstig sind, wie dichtere. Die geordneten Strukturen der Klassen II und III sind demnach erwartungsgemäß häufiger, da sie weniger Platz benötigen und mehr Bindungsmöglichkeiten abgesättigt sind.

4.2. Einzelne Strukturen

In diesem Teil werden Beispiele für einzelne Strukturen aus jeder Strukturklasse vorgestellt, die häufig oder auffällig sind. Zusätzlich gibt es zu jedem Beispiel ein Strukturmodell.

4.2.1. Klasse I, geordnet

Wie man in Abbildung 16 schon sehen kann besteht die einzige periodische, offene Struktur aus einzelnen, parallelen Molekülen, die entlang einer geraden Kante von Molekülen angeordnet sind. Exemplarisch ist die Struktur „Parallele Moleküle“ in Abbildung 18 gezeigt. In den meisten Fällen besteht diese Struktur nur aus einer Reihe von parallelen Molekülen, in dieser Aufnahme sind aber sogar zwei Reihen zu sehen, in denen die Moleküle verschiedene Winkel zur Kante bilden. Für alle Reihen gilt aber, dass die parallelen Moleküle in einem regelmäßigen Abstand an der Kante befestigt sind, immer genau zwischen zwei Molekülen der Kante. Betrachtet man alle Bereiche dieser Struktur, lässt sich feststellen, dass sie mit Winkeln von zehn Grad bis zum rechten Winkel vorkommt. Kleinere Winkel lassen sich auch nicht ausschließen, in größeren Bildern sind „Parallele Moleküle“ mit weniger als zehn Grad aber schwer von Strukturen der ungeordneten Klasse II zu unterscheiden.

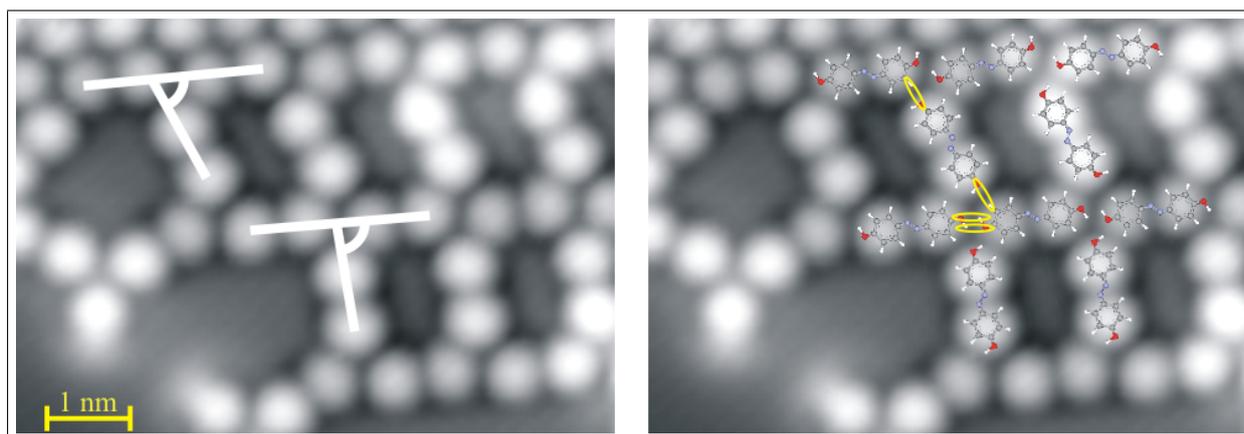


Abbildung 18: Beispiel für eine geordnete Struktur der Klasse I: Parallele Moleküle. Links das reine STM-Bild, in weiß eingezeichnet sind für beide Reihen jeweils die Winkel der parallelen Moleküle zur Kante. Rechts das Bild mit Strukturmodell, die gelben Ellipsen stehen für elektrostatische Bindungen. 51 pA, 125 mV

Rechts in Abbildung 18 ist das Strukturmodell für „Parallele Moleküle“ gezeigt. In dieser

offenen Struktur haben jeweils zwei Maxima eines Moleküls einen Abstand von $(0,74 \pm 0,02)$ nm, daher handelt es sich hier um die trans-Konfiguration. Henzl zeigte in seiner Arbeit, dass bei dichter gepackten Strukturen, wie etwa Doppelreihen, nur die etwas kompaktere cis*-Konfiguration in Frage kommt. In dichtesten gefundenen Strukturen haben die Maxima einen Abstand von $(0,67 \pm 0,02)$ nm (siehe auch Abschnitt 4.2.5). Dagegen haben die Moleküle hier auch genug Raum, um in der trans-Konfiguration auf der Oberfläche zu existieren. Entweder gibt es also einen Mechanismus, der die in trans-Konfiguration adsorbierten Moleküle bei höheren Bedeckungen in cis*-Konfiguration überführt, um dichtere Strukturen zu bilden, oder es adsorbieren beide Strukturen, aber nur die cis*-Konfiguration kann Strukturen höherer Dichte ausbilden. Auf diese Frage wird später noch einmal eingegangen.

In Abbildung 19 ist die Dichte verschiedener Bereiche dieser Struktur in Abhängigkeit vom Winkel der parallelen Moleküle zur Kante gezeigt. Diese Winkel sind in Abbildung 18, links, weiß eingezeichnet. Man erkennt eindeutig, dass mit zunehmendem Winkel die Dichte abnimmt, die Freiräume also immer kleiner werden. Dies liegt daran, dass die Freiräume zwischen den parallelen Molekülen immer ein Parallelogramm bilden. Dessen eines Seitenpaar ist durch die Moleküllänge in der Kante festgelegt. Das Andere hängt vom Winkel der parallelen Moleküle ab. Mit abnehmendem Winkel wird das Parallelogramm und damit die Fläche kleiner, die Dichte nimmt also zu. Das die Werte in Abbildung 19 keine exakte Gerade bilden ist vor allem auf das oben schon angesprochene Randwertproblem zurückzuführen. Wie man in Abbildung 16 sieht, sind die Bereiche dieser Struktur teilweise sehr klein und bestehen nur aus drei Molekülen. Dadurch kommt es zu Abweichungen der einzelnen Werte von einer „Mittelwertgeraden“. Die Varianz der Winkel in dieser Struktur

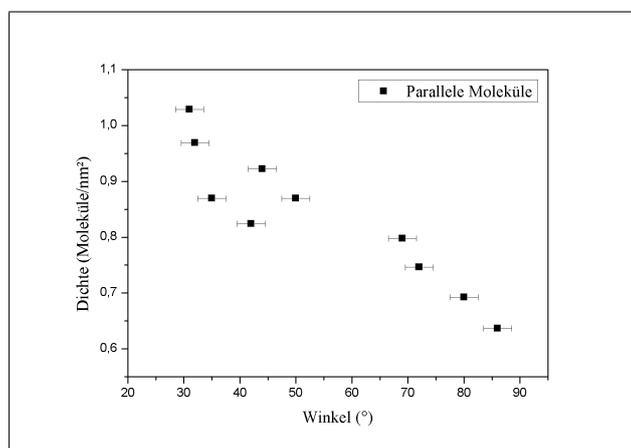


Abbildung 19: Dichte der Struktur „Parallele Moleküle“ in Abhängigkeit des Winkels der einzelnen Moleküle zur Kante

lässt sich mit der Bindungsart der beteiligten Moleküle erklären. In Abbildung 20, rechts, sind neben dem Strukturmodell auch mögliche Bindungen gezeigt. Die gelben Ellipsen sollen jeweils zwei Partner einer elektrostatischen Bindung aufzeigen. In der gezeigten Anordnung sind die Moleküle in den Kanten der Struktur durch zwei solcher Bindungen

in Längsrichtung zu einer geraden Linie gezwungen. Die zwischen den Kanten liegenden Molekülen sind dagegen nur mit jeweils einer Bindung an den Kanten befestigt. Das Vorhandensein aller möglichen Winkel spricht hier für die elektrostatische Bindung. Sie ist ungerichtet und nicht auf einen festen Bindungsabstand beschränkt. Dadurch ergibt sich ein Spielraum für Drehungen und erklärt das Vorhandensein beliebiger Winkel.

4.2.2. Klasse I, ungeordnet

Die ungeordneten Strukturen der Klasse I sind, im Gegensatz zu den geordneten, sehr vielfältig. Durch das Auswahlkriterium für diese Klasse ist aber allen gemein, dass sie aus den Knotenpunkten einzelner Molekülsträngen gebildet sein müssen, bei denen einzelne Moleküle aneinander hängen. Es ergibt sich nahezu ausschließlich eine Art Wabenstruktur mit unterschiedlich großen, umschlossenen Gebieten. Einzelne Moleküle können am Rand von besetzten Bereichen auch ein loses Ende bilden, diese sollen hier aber nicht untersucht werden.

Die gemittelte Dichte dieser Struktur beträgt $(0,49 \pm 0,03)$ Moleküle/nm². Hier sind aber wieder Randeffekte zu berücksichtigen und im einzelnen hängt die Dichte vor allem von der Größe des umschlossenen Bereichs ab.

Die Molekülstränge sind im wesentlichen immer gleich, da ein Molekül mit einer seiner Hydroxy-Gruppen eine Bindung mit der des benachbarten Moleküls eingeht. Unterschiedlich dagegen sind die Knotenpunkte solcher Ketten. Es gibt sie (neben der „normalen“ Verbindung von zwei Molekülen) sowohl mit drei, ein „Triagon“, als auch mit vier beteiligten Molekülen, welche dann ein „Kreuz“ bilden. Abbildung 20 zeigt solch ein „Triagon“, dass nur ein Molekül von einem „Kreuz“ entfernt ist.

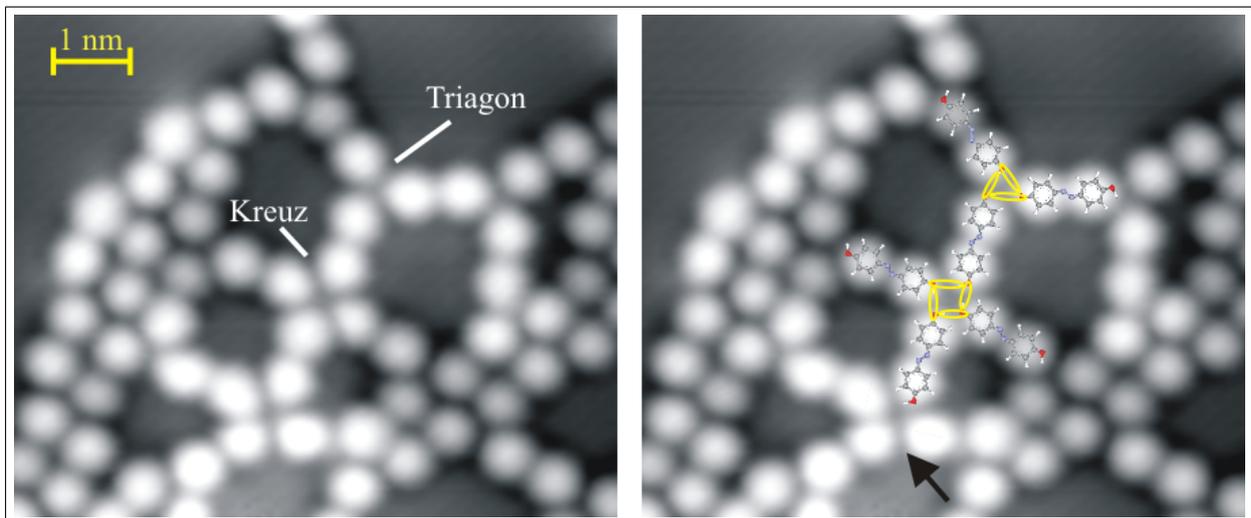


Abbildung 20: Beispiel für „Triagon“ und „Kreuz“. Links ist das reine STM-Bild zu sehen, rechts das Bild mit Strukturmodell, außerdem sind mögliche Bindungspartner der elektrostatischen Bindung gelb markiert. Der schwarze Pfeil markiert ein zweites „Kreuz“. 51 pA, 125 mV

Für den Abstand der Maxima in dieser Struktur erhält man $(0,75 \pm 0,04)$ nm, was mit dem Maximaabstand in der Struktur „Parallele Moleküle“ übereinstimmt. Demnach handelt es sich auch hier um die trans-Konfiguration des para-Hydroxy-Azobenzol. Ähnlich wie in „Parallele Moleküle“ ist in dieser Struktur genug Platz für das etwas längere trans-Molekül.

Bei der Bindung handelt es sich hier höchstwahrscheinlich ebenfalls um eine elektrostatische. Vor allem die Variation der Bindungsrichtung und -zahl spricht hier wieder für die ungerichtete elektrostatische Bindung. Neben den oben erwähnten Bindung aus zwei Molekülen in den Molekülsträngen gibt es die in Abbildung 20 gezeigten Bindungen aus drei oder vier Molekülen. Die ebenfalls denkbare Wasserstoffbrückenbindung lässt diese vielen unterschiedlichen Bindungen nicht zu. Rechts in Abbildung 20 sind zusätzlich zum Strukturmodell auch mögliche Bindungspartner markiert (gelbe Ellipsen). Da Wasserstoff in STM-Bildern nicht erkennbar ist, kann man dessen Ausrichtung nicht eindeutig bestimmen. Es kommen also für die Bindung zum Sauerstoff der *OH*-Gruppe eines benachbarten Moleküls unterschiedliche Wasserstoffatome in Frage. Trotzdem muss jedes beteiligte Sauerstoffatom wenigstens an ein Wasserstoffatom binden und so ist es beispielhaft gezeigt. Für das „Kreuz“ entsteht so ein Rechteck aus Bindungen, das im Gleichgewichtszustand vermutlich ein Quadrat bildet (wie auch fast in Abbildung 20). Durch weitere Moleküle in der Nähe kann dieser aber gestört sein. Direkt unter diesem Kreuz ist ein weiteres gezeigt (rechts, schwarzer Pfeil), bei dem ein Molekül etwas aus seiner idealen Position herausgedreht ist.

Das Triagon bildet entsprechend ein Dreieck, das idealerweise gleichseitig ist. Auch dies kann gestört sein, ist in Abbildung 20 aber nahezu ideal. In diesem Triagon sind die Bindungspartner der Sauerstoffe die Wasserstoffe der benachbarten *OH*-Gruppe, wie auch beim Kreuz. Die Wasserstoffatome der Phenylringe sind in diesem Modell zwar geometrisch weniger weit entfernt, auf Grund der hohen Elektronegativität von Sauerstoff ist die Bindung an die Hydroxy-Gruppe aber stärker.

4.2.3. Klasse II, geordnet

In dieser Unterklasse gibt es zwei immer wiederkehrende Strukturen. Bei der einen handelt es sich um die schon in Kapitel 3 beschriebene H_2O -Struktur. Diese Struktur ist in Abbildung 12 mit Wassermolekülen gezeigt und wurde so schon von Henzl untersucht, sie kommt aber auch ohne H_2O -Moleküle vor.

Abbildung 21 zeigt die Wasserstruktur in A mit und in B ohne Wassermoleküle, wobei in A die Wassermoleküle schwarz markiert sind. Daneben ist jeweils das Strukturmodell gezeigt. Im wesentlichen setzt sich die Struktur aus den von Henzl schon untersuchten Doppelreihen zusammen, wobei ein Wassermolekül sich immer an vier *OH*-Gruppen anlagert. Dies liegt vermutlich daran, dass dort die Bindung für das polare H_2O -Molekül am günstigsten ist. Denn es lässt sich durch Auszählen der Moleküle in den STM-Bildern eindeutig sagen, dass keine andere Anordnung in dieser Struktur in Frage kommt. Es handelt sich hier um die gleiche Struktur, die auch Henzl gefunden hat (siehe Kapitel 3). In Abbildung 21, rechts, ist diese Struktur mit Modell zu sehen. Man erkennt die gerade Anordnungen der Vierer-

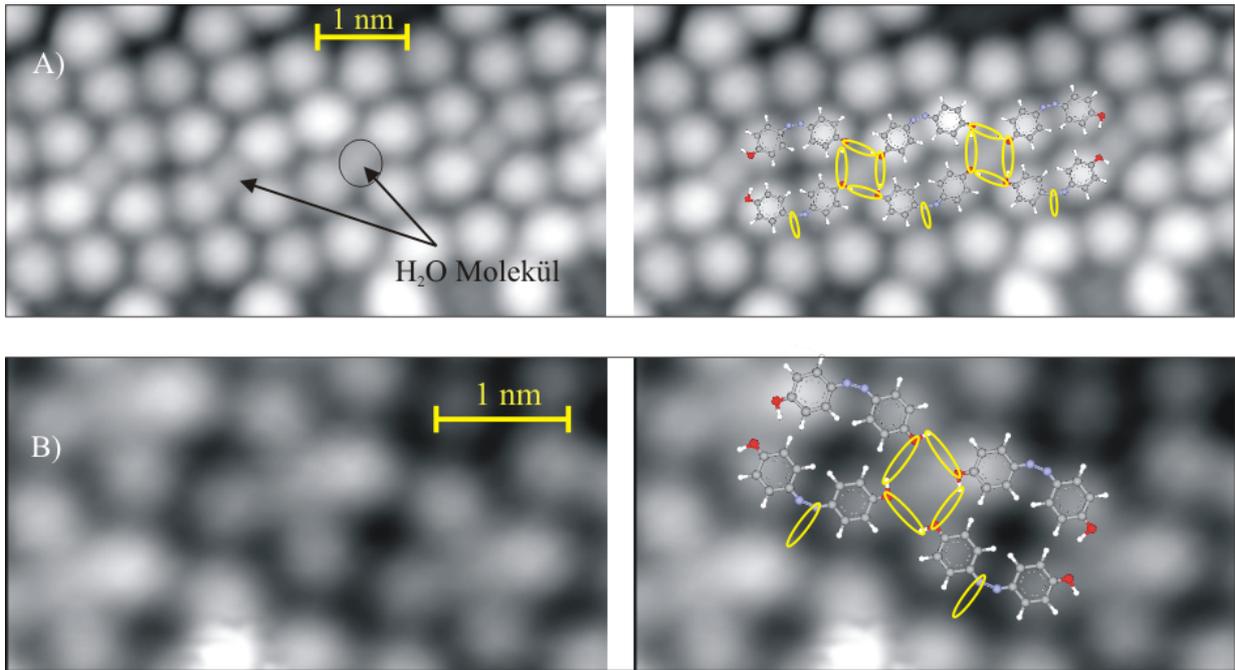


Abbildung 21: Wasserstruktur mit Strukturmodell A mit Wasser, B ohne Wasser in der Struktur. Die gelben Ellipsen stehen für elektrostatische Bindungen. 51 pA, 125 mV

gruppen direkt nebeneinander. Als Bindungen innerhalb der Reihen scheinen auf Grund des Abstandes der Moleküle elektrostatische Bindungen wahrscheinlich. Ebenso verhält es sich bei den Bindungen zwischen den Reihen. Diese binden vermutlich zwischen dem freien Elektronenpaar eines Stickstoffatoms der Stickstoffdoppelbindung und einem Wasserstoffatom der benachbarten Phenylringe.

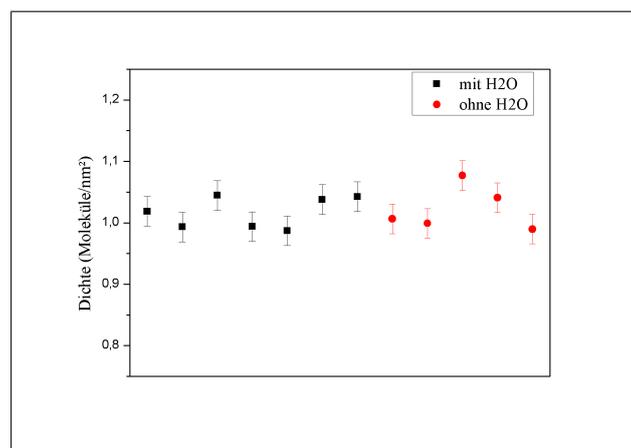


Abbildung 22: Dichten der Wasserstruktur mit und ohne Wasser im Vergleich

Es scheint in Teilbild B, dass die Moleküle ohne Wasser Gruppen mit jeweils zwei ganzen

Molekülen bilden. Untersucht man aber die Dichte der Strukturen mit und ohne Wasser, stellt man fest, dass diese nahezu identisch ist (siehe Abbildung 22).

Beide Strukturen haben also die gleiche Dichte, was auf eine gleiche Struktur hindeutet. Außerdem spricht gegen eine Umgruppierung der Moleküle ohne Wasser, dass die gerade Anordnung der Vierergruppen nirgendwo gebrochen ist. Es scheint also, dass einzelne benachbarte H_2O -Strukturen miteinander verbunden sind. Und in einigen Reihen kommt es vor, dass mit Wasser besetzte Vierergruppen direkt neben unbesetzten Vierergruppen liegen. Die Dichte dieser Struktur ergibt sich insgesamt zu $(1,02 \pm 0,03)$ Moleküle/nm².

Die zweite Struktur dieser Unterklasse ist eng mit der Wasserstruktur verwandt und wurde ebenfalls schon von Henzl beobachtet. Es handelt sich um Moleküle, die in Längsrichtung ausgerichtet sind und in Reihen nebeneinander liegen. Ein Beispiel dieser „Reihen“ ist in Abbildung 23 zu sehen.

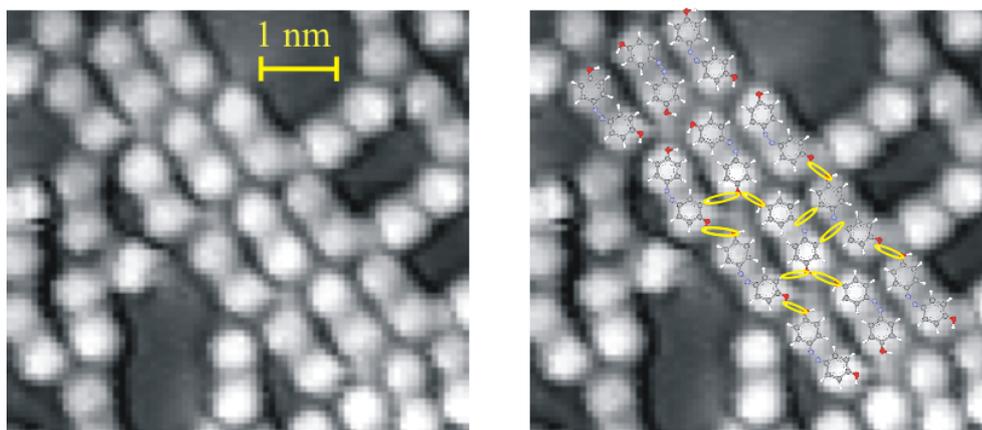


Abbildung 23: Struktur „Reihen“. Links ist das STM-Bild zu sehen, rechts das Bild mit Strukturmodell, die gelben Ellipsen stehen für elektrostatische Bindungen. 61 pA, 125 mV

Abbildung 23 wurde mit einer Spitze aufgenommen, die Wassermoleküle nicht zeigt, mit einer anderen Spitze konnte aber nach geprüft werden, dass hier kein Wasser vorhanden ist. Neben dem fehlenden Wasser unterscheidet sich diese Struktur von der Wasserstruktur dadurch, dass die einzelnen Moleküle sehr gut zu unterscheiden sind und sich eine Dreifachreihe ausgebildet hat. In der Wasserstruktur kommen ausschließlich Doppelreihen vor. Henzl hat in dieser Struktur gezeigt, dass hier ebenfalls ausschließlich cis*-Konfigurationen vorliegen. Betrachtet man den Abstand der beiden Maxima eines Moleküls in dieser Struktur erhält man $(0,70 \pm 0,03)$ nm. Dieser Wert deckt sich mit Henzls Interpretation. Errechnet man aus dem Strukturmodell die Dichte dieser Struktur, kommt man auf einen Wert von $(1,03 \pm 0,02)$ Moleküle/nm². Beides zusammen bestätigt die Annahme, dass hier cis*-Moleküle in einer Reihe liegen und diese Struktur zusammen mit der sehr ähnlichen Wasserstruktur eine gemeinsame Unterklasse bildet.

Die Bindungen sind entsprechend auch sehr ähnlich zu denen der H_2O -Struktur, es handelt sich in dieser Struktur auf Grund der leicht variierenden Abstände zwischen einzelnen Molekülen nur um elektrostatische Bindungen.

4.2.4. Klasse II und III, ungeordnet

Die Strukturen dieser Klassen weisen keinerlei regelmäßige, oder auffällige Struktur auf. In Abbildung 24 sind ungeordnete Strukturen beider Klassen gezeigt, die sich im wesentlichen nur durch die Größe der Freiräume zwischen den Molekülen unterscheiden.

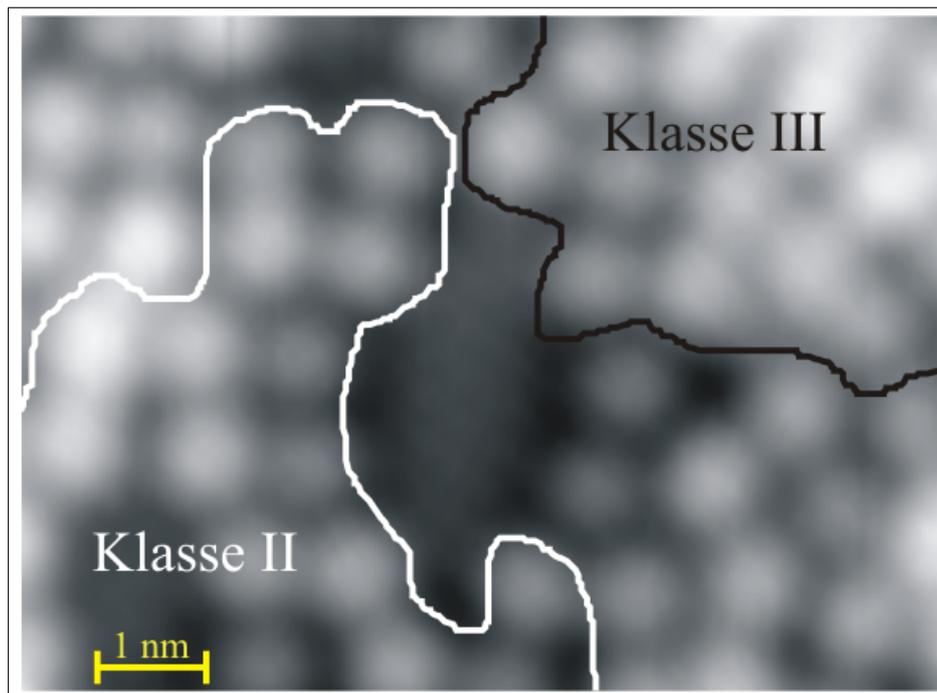


Abbildung 24: Bereiche der ungeordneten Strukturklassen II und III. Im linken Bereich liegt Klasse II vor, im rechten Klasse III, 51 pA, 125 mV

Beide Unterklassen lassen sich wegen der Definition der Auswahlkriterien nur schwer voneinander unterscheiden. Der einzige erkennbare Unterschied liegt in der Größe zugelassener Freiräume. Da aber beiden gemein ist, dass sie keinerlei Ordnung oder Auffälligkeit zeigen, werden sie hier zusammengefasst. Die Dichten der ungeordneten Bereiche liegen für Klasse II bei $(0,77 \pm 0,03)$ Moleküle/nm² und für Klasse III bei $(0,81 \pm 0,04)$ Moleküle/nm². Beide unterscheiden sich effektiv nicht, was ebenfalls eine Zusammenfassung rechtfertigt.

Diese Art von Strukturbereichen ist vor allem im mittleren Bereich größerer Inseln zu finden. Dies spricht dafür, dass es sich nicht um eine wirkliche Struktur, die sich ausbildet, handelt, sondern um ein Relikt des Aufdampfens. Nach der Adsorption bleibt den Molekülen nicht genug Zeit oder Platz, um sich in günstigeren Strukturen anzuordnen. Durch die tiefe Messtemperatur des STMs (5 K) konnten auch keinerlei Diffusion oder Veränderung innerhalb solcher Strukturen beobachtet werden.

4.2.5. Klasse III, geordnet

In diese Unterklasse fällt ausschließlich die Struktur höchster Dichte, die „Dichteste Packung“. Bei dieser Struktur liegen die Moleküle direkt aneinander, so dass keine Zwischenräume bleiben. Sie bilden dabei, wie auch in anderen Strukturen, Reihen, aber hier liegen die Moleküle innerhalb dieser Reihen mit einem Winkel von 60° zur Linienachse. Abbildung 25 zeigt ein Beispiel dieser Struktur, sowie das zugehörige Strukturmodell. Wie

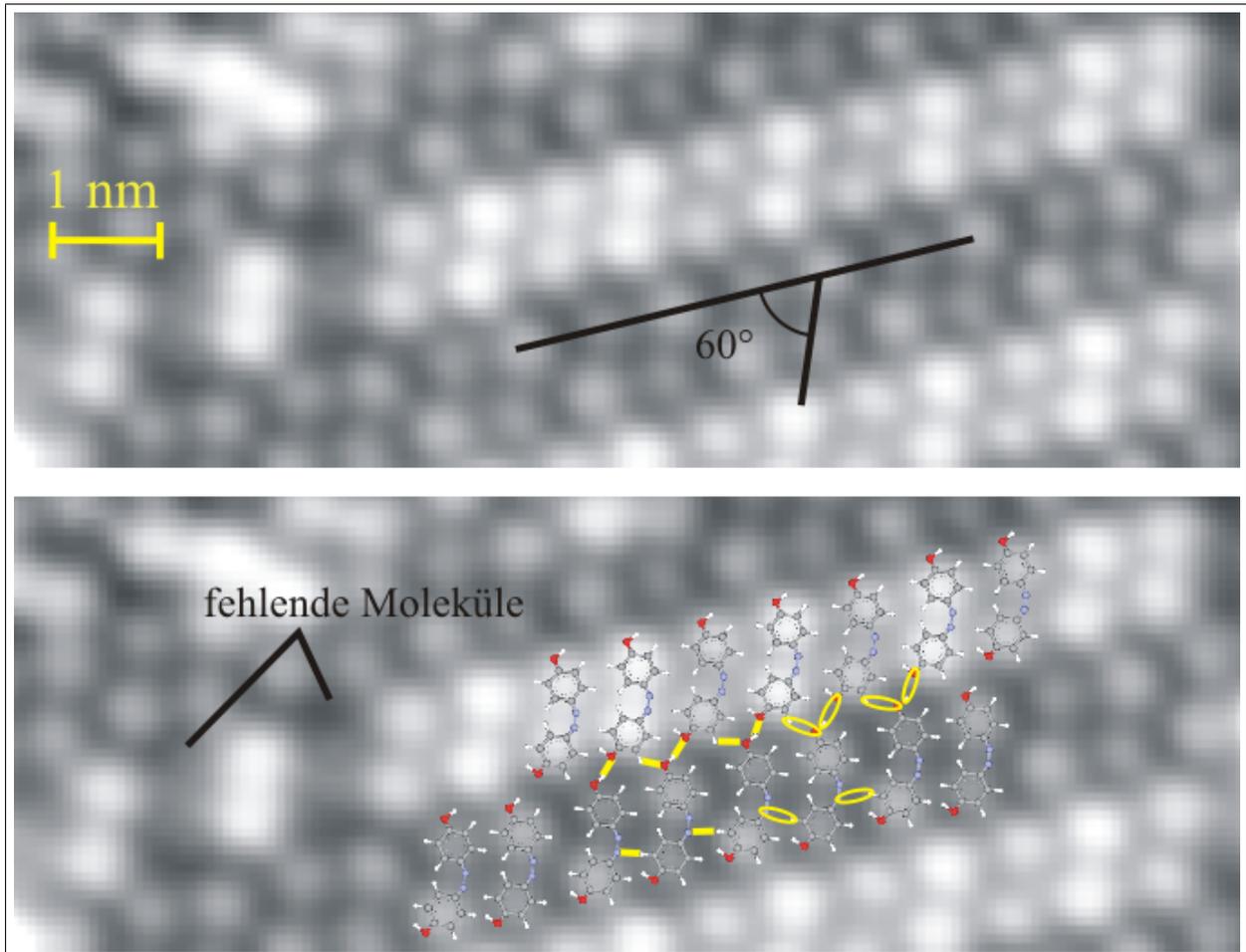


Abbildung 25: Struktur "Dichteste Packung" der geordneten Klasse III. Oben ist das STM-Bild gezeigt, unten das STM-Bild mit Strukturmodell. Im unteren Bild stehen die gelben Linien für mögliche Wasserstoffbrückenbindungen, die Ellipsen für elektrostatische Bindungen. 100 pA, 219 mV

bereits in Kapitel 2.3 erläutert, kann in engen Strukturen nur die cis*-Form vorliegen. Betrachtet man den Abstand der beiden Maxima eines Moleküls, so erhält man in dieser Struktur einen Abstand von $(0,67 \pm 0,02)$ nm. Dieser ist erheblich kleiner, als jener in der Klasse I, was auf die kompaktere cis*-Konfiguration schließen lässt. In der hier gezeigten Struktur ist zudem nicht genug Platz, als dass die Moleküle in der trans-Konfiguration

vorliegen könnten ohne zu überlappen. Es handelt sich also ausschließlich um Moleküle in der cis*-Form.

Die Lage der Moleküle ist auch ziemlich eindeutig. Da diese Struktur extrem regelmäßig ist, kann man davon ausgehen, dass sich die Moleküle in dieser Struktur periodisch wiederholen. Betrachtet man nun die hellen und dunklen Bereiche dieser Struktur scheint es sich hier, wie in der Wasserstruktur, wieder um Doppelreihen von Molekülen zu handeln. In Abbildung 25 sieht man jedoch, dass im linken Bereich des Bildes einzelne Moleküle fehlen. Die Moleküle müssen also senkrecht zur Linienachse liegen. Dabei lässt sich in diesem Bild allerdings die Orientierung der Moleküle nicht feststellen. Die Stickstoffdoppelbindung kann sowohl rechts, als auch links liegen. In Abbildung 25, unten, ist eine Variante gezeigt. Durch die große Regelmäßigkeit kann die Dichte dieser Struktur ohne Randeffekte ziemlich einfach auf $(1,72 \pm 0,02)$ Moleküle/nm² hoch gerechnet werden. Damit hat sie erwartungsgemäß die höchste Dichte aller Strukturen. Sie ist sogar höher, als ein in Abbildung 19 gedachter Grenzwert für 0°, da es sich dort um die trans-Moleküle handelt.

Die Bindungen in dieser Struktur sind dagegen schwierig zu bestimmen. Betrachtet man das Strukturmodell, so stellt man fest, dass zwischen den Sauerstoffatomen der einen Reihe und den Wasserstoffen der benachbarten Reihe ein Abstand von etwa 200 pm besteht. Dies ist gerade die Bindungslänge für eine Wasserstoffbrückenbindung. Die anderen bisher untersuchten Strukturen beruhen aber auf der elektrostatischen Bindung. Da sich die Strukturen erst nach dem Auftreffen der Moleküle auf der Oberfläche entwickeln, ist davon auszugehen, dass vor Bildung der „Dichtesten Packung“ elektrostatische Bindungen vorlagen. Im Gleichgewicht dieser Struktur wäre aber die Wasserstoffbrückenbindung energetisch günstiger. Man kann also annehmen, dass in ideal regelmäßigen Bereichen Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen, bei kleinen Störungen der Struktur und dadurch veränderten Bindungsabständen wieder elektrostatische Bindungen. Beide Varianten sind in Abbildung 25, unten, gezeigt. Die gelben Striche entsprechen Wasserstoffbrücken- und die gelben Ellipsen elektrostatischen Bindungen.

Betrachtet man die Gesamtheit aller Strukturen, stellt man zunächst fest, dass in Randbereichen besetzter Gebiete vor allem offene Strukturen vorliegen. Zur Mitte hin werden diese dann dichter und bilden teilweise dichteste Strukturen. In jedem Dichtebereich gibt es sowohl geordnete, als auch ungeordnete Strukturen, wobei die ungeordneten bei weitem überwiegen. Dies deutet darauf hin, dass diese Strukturen bestimmte Bedingungen, wie genug Platz, genug Zeit oder die richtige Temperatur benötigen, welche nur kurzzeitig und sehr lokal erreicht werden. Auffällig ist außerdem, dass die trans-Konfiguration scheinbar nur in den offeneren, äußeren Gebieten von Molekülinseln vorkommen. Dagegen konnte Henzl trans-Moleküle oder offene Strukturen bei geringeren Bedeckungen gar nicht beobachten. Es scheint also, dass die Strukturen die Konfigurationen der Moleküle beeinflussen. Offen bleibt dabei, welche Struktur wodurch verursacht wird.

4.3. Helligkeitsunterschiede zwischen Amino-Nitro-Azobenzol-Molekülen

Neben den oben beschriebenen Strukturen gab es noch eine weitere Auffälligkeit, die allerdings an dieser Stelle nur eine Beobachtung bleiben muss. In einigen STM-Aufnahmen von para-Hydroxy-Azobenzol auf Ag(111) erschienen manche Moleküle heller als andere. Ein sehr gutes Beispiel hierfür ist in Abbildung 26 zu sehen. Vor allem in den offenen



Abbildung 26: *STM-Bild mit Molekülen unterschiedlicher Helligkeit. 160 pA, 219 mV*

Strukturen wurden manche Moleküle höher abgebildet als andere. Teilweise ist sogar nur eine Hälfte eines Moleküls heller gemessen worden, als die andere. In Abbildung 25 sind solche Helligkeitsunterschiede aber auch für eine dichte Struktur zu sehen. Dort sind die Reihen abwechselnd heller und dunkler. Und in den Reihen kann man ebenfalls regelmäßige Helligkeitswechsel erkennen.

Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen könnte sein, dass es sich bei unterschiedlich hellen Molekülen um verschiedene Isomere handelt. Der Abstand der beiden Maxima für ein helles Molekül beträgt $(0,75 \pm 0,01)$ nm, der Abstand für ein dunkleres $(0,71 \pm 0,01)$ nm. Dieser Unterschied ist zwar sehr klein gegen den zwischen $(0,74 \pm 0,02)$ nm und $(0,67 \pm 0,02)$ nm in entsprechenden Strukturen, bei Schaltprozessen ist aber auch nur ein sehr kleiner Unterschied in der Länge des Moleküls zu messen (siehe Kapitel 5). Allerdings ließe sich damit nicht erklären, warum einige Moleküle „geteilt“ vorkommen. Außerdem sollte diese Beobachtung auch in anderen Strukturbereichen vorkommen.

Es könnte auch sein, dass die Wasserstoffatome des Moleküls für die Helligkeitsunterschiede verantwortlich sind. Durch ihre Lage würden sie möglicherweise die tunnelnden Elektronen beeinflussen. Dagegen spricht aber, dass Wasserstoff im STM zu schwer erkennbar ist, es also keinen messbaren Einfluss haben sollte. Zusätzlich ist davon auszugehen, dass in dichteren Strukturen durch eine erhöhte Zahl von Nachbarmolekülen mehr Wasserstoffe nach oben

zeigen würden, als in offenen. Gerade die hochzeigenden Wasserstoffatome hätten aber vermutlich den größten Einfluss, folglich müssten eher dichtere Strukturen heller erscheinen, als offenere, was nicht der Fall ist.

Die Ursache könnte auch in der Anzahl benachbarter Atome oder der Anzahl an Bindungen liegen, die einen Einfluss auf die Flachheit des Moleküls haben. Viele benachbarte Atome könnten das Molekül so binden, dass es flacher auf der Oberfläche liegt, wohingegen es mit wenigen Nachbarn etwas hochsteht. Dann müssten Moleküle mit weniger Nachbarn aber durchgängig hell erscheinen, was nicht der Fall ist. Auch müssten alle Moleküle einer Struktur gleich hoch scheinen und ein einzelnes Molekül könnte nicht zur Hälfte hell und zur Hälfte dunkel sein.

Eine weitere denkbare Erklärung könnte in den Adsorptionsplätzen der Moleküle liegen. Moleküle auf Brückenplätzen könnten heller erscheinen, als solche auf Muldenplätzen. Dann wären aber geringere Helligkeitsunterschiede als in Abbildung 26 zu erwarten, eher wie die Unterschiede innerhalb einer Reihe in Abbildung 25. Für solche dichten Strukturen wäre es vorstellbar, dass manche Moleküle auf höhere Adsorptionsplätze gezwungen werden. Allerdings lässt sich für das gezeigt Strukturmodell und die verwendete Silber(111)-Oberfläche keine Regelmäßigkeit finden, die jedes zweite Molekül heller scheinen lässt. Außerdem sollten die Moleküle in weniger dichten Strukturen, wie in Abbildung 26, genug Platz haben um eine günstige Position zu finden.

Der Grund für diese verschiedene scheinbaren Höhen lässt sich mit den hier gewonnen Bildern also nicht klären. Weitere Messungen sind demnach erforderlich um zum Beispiel zu ermitteln, ob es sich um einen tatsächlichen oder nur einen scheinbaren Höhenunterschied handelt und dessen Ursache zu finden.

5. Schaltvorgänge

Das Hauptinteresse bei Schaltermolekülen liegt natürlich in der Frage, unter welchen Bedingungen und wie zuverlässig diese Schalten können. Wie bereits in Kapitel 2.3 erwähnt, ist sowohl über para-Hydroxy- als auch über Amino-Nitro-Azobenzol bekannt, wie sie sich in der Gasphase bezüglich Schaltvorgängen verhalten. In den Experimenten zu dieser Arbeit wurde versucht, die Ergebnisse aus den Arbeiten von Henzl, sowie Safiei zu erweitern.^{4-6,16} Die Resultate sollen in diesem Kapitel kurz vorgestellt werden.

Um mit dem STM Manipulationen vorzunehmen, fährt man mit der Spitze über einen ausgewählten Punkt. An diesem wird dann für eine vorher eingestellte Zeitspanne, in der Regel von der Größenordnung einiger Sekunden, eine ebenfalls im Voraus eingestellte Spannung angelegt. Außerdem kann bei Bedarf die Spitze um eine gewünschte Strecke an die Probe angenähert werden. Wie in Kapitel 2.1 angesprochen tunneln einige Elektronen nicht elastisch durch die adsorbierten Moleküle in das Metall, geben ein Teil ihrer Energie in das Molekül auf der Oberfläche ab und induzieren so unter Anderem auch Schaltvorgänge. Dieser Effekt hat eine Rate von $10^{-4} \dots 10^{-9}$ pro Elektronenzahl, deswegen ist es für eine Manipulation nötig, die Spitze wesentlich länger als während des Scannens an einer Stelle zu halten.

Um Schaltprozesse von Molekülen auch auf dem NaCl zu erkennen, müssen diese zunächst identifiziert werden. Dazu ist in Abbildung 27 für beide in diesem Kapitel verwendeten Moleküle jeweils eines auf Ag(111) und eines auf NaCl abgebildet. In Abbildung 27 A ist

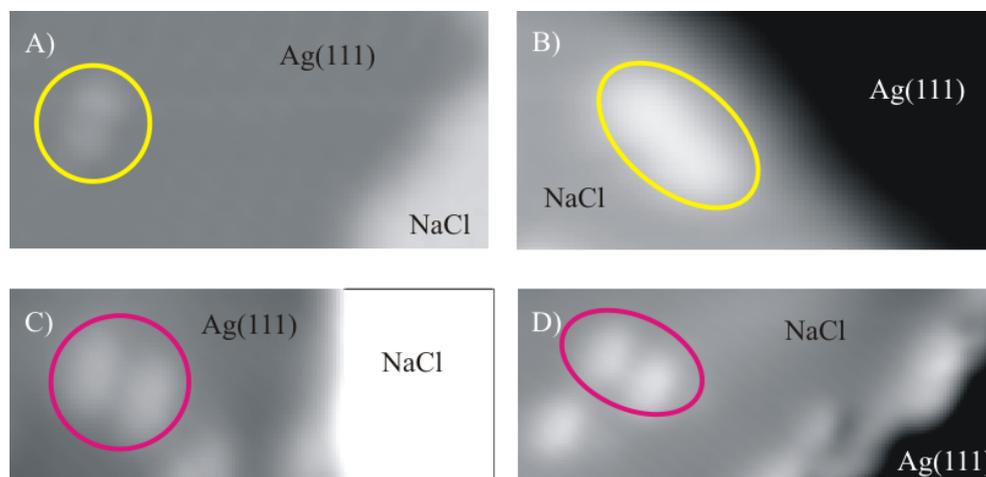


Abbildung 27: Vergleich des Erscheinungsbildes von para-Hydroxy-Azobenzol (gelb markiert) und Amino-Nitro-Azobenzol (magenta markiert) auf verschiedenen Oberflächen. A para-Hydroxy-Azobenzol auf Ag(111) 33 pA, -1096 mV, B para-Hydroxy-Azobenzol auf NaCl 17 pA, 572 mV, C Amino-Nitro-Azobenzol auf Ag(111) 52 pA, 121 mV und D Amino-Nitro-Azobenzol auf NaCl 52 pA, 121 mV.

ein para-Hydroxy-Azobenzol auf Ag(111) zu sehen (gelber Kreis). In B sieht man ebenfalls ein para-Hydroxy-Azobenzolmolekül, aber auf einer NaCl-Insel. Entsprechend ist in C ein

Amino-Nitro-Azobenzol (magenta) auf Silber und in D auf NaCl gezeigt. Beide Moleküle bilden auf Silber zwei Erhebungen, wie in Kapitel 2.3 beschreiben. Auf NaCl bilden sie gleichermaßen zwei benachbarte Maxima. Wie in Kapitel 5.2 und 5.3 gezeigt wird, handelt es sich dabei bei beiden eindeutig um die trans-Konfiguration, da die cis-Form nur eine einzelne Erhebung bildet. Auf NaCl ist somit die Unterscheidung beider Isomere erheblich einfacher, als auf der reinen Silberoberfläche.

5.1. para-Hydroxy-Azobenzol auf Ag(111)

Die Untersuchungen über das Schaltverhalten von para-Hydroxy-Azobenzol auf Ag(111), die hier zum Vergleich genutzt wurden, wurden von Henzl vorgenommen. In Abbildung 7 ist zu sehen, wie ein einzelnes Molekül zwischen der cis*- und der trans-Konfiguration schaltet.

Wie in Kapitel 4 gezeigt, folgte aus der hier vorgenommenen Präparation eine wesentliche höhere Bedeckung im Gegensatz zu denen von Henzl. In diesen sollten die Moleküle stärker gebunden sein, als es in Henzls Versuchen der Falls war. Dadurch soll einerseits die Diffusion, die ein Konkurrenzprozess zur Isomerisierung ist, möglichst vermieden werden. Andererseits benötigt ein Molekül aber Platz, um zu schalten. Die vorgenommenen Manipulationen beschränken sich daher auf Randbereiche der besetzten Flächen, oder auf offene Strukturen der Klasse I (siehe Kapitel 4.1).

Für para-Hydroxy-Azobenzol war es bisher nicht möglich, anhand eines STM-Bildes zu entscheiden, ob es sich um eine cis*- oder eine trans-Konfiguration des Moleküls handelt. Beide sind, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, im STM als Doppelerhebung zu sehen, der Unterschied in den $C - N - N$ -Winkeln ist in einem einzelnen Bild nicht zu ermitteln, obwohl die einzelnen Erhebungen der Moleküle nicht rotationssymmetrisch sind.

In Abbildung 28 ist ein Schaltprozess von para-Hydroxy-Azobenzol auf Silber zu sehen. Bild A zeigt die STM-Aufnahme vor der Manipulation, das isomerisierende Molekül ist gelb markiert. B zeigt das gleiche Bild mit eingetragenen Manipulationsort (weißes Kreuz), an dem über einen Zeitraum von 2 s die angelegte Spannung von 0 V auf 1,5 V erhöht wurde. In C ist das Bild direkt nach der Manipulation mit gelb markiertem Molekül zu sehen. In D ist in das Bild vor der Manipulation das Strukturmodell des Moleküls in der trans-Konfiguration eingefügt. E zeigt eine Überlagerung von Bild A und C. Dabei wurde das vorherige Bild blau eingefärbt, das spätere orange, der Komplementärfarbe zu blau. Durch ein „addieren“ beider Bilder, ergibt sich für identische Bereiche wieder die Originalfarbe (hier: grau). Nur in Bereichen, die sich unterscheiden, bleibt eine blaue oder orange Färbung erhalten. In Abbildung 28 E sieht man damit deutlich, dass sich eine Seite des markierten Moleküls bewegt hat, während die andere Hälfte unverändert geblieben ist. Bei diesem Vorgang handelt es sich höchstwahrscheinlich um einen Schaltprozess. In Teilbild F ist abschließend das STM-Bild nach der Manipulation mit dem Strukturmodell der cis*-Konfiguration gezeigt. Auffälligerweise liegt bei diesem Beispiel der Manipulationsort nicht direkt über dem isomerisierten Molekül, sondern etwas entfernt. Das Molekül, das direkt manipuliert wurde hat seine Position verändert, daher der blaue Schatten in Teilbild 28 E. Ebenso hat sich das Molekül rechts vom markierten Molekül bewegt. Die durch

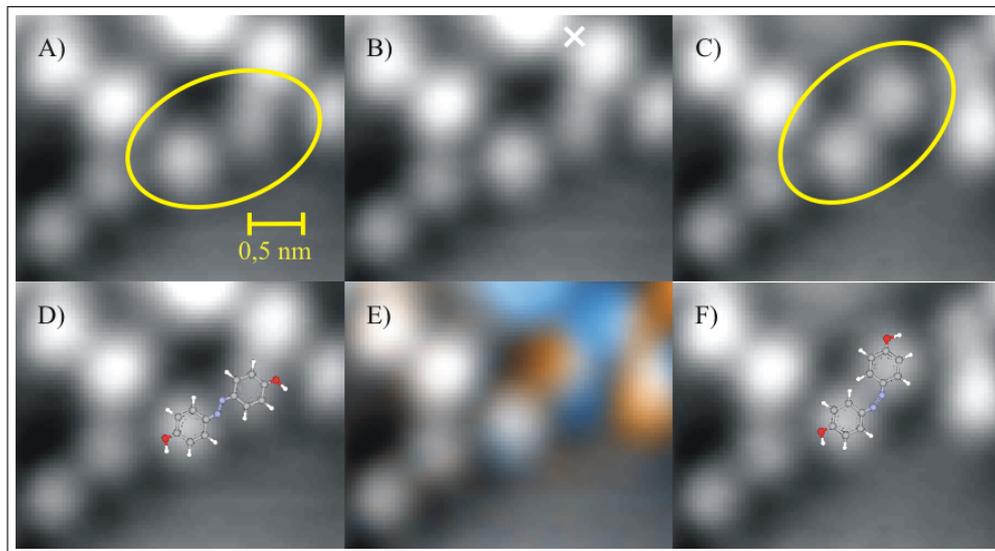


Abbildung 28: Schaltprozess von *para*-Hydroxy-Azobenzol auf Ag(111). A STM-Bild vor der Manipulation, das isomerisierende Molekül ist gelb markiert, B STM-Bild vor der Manipulation mit Manipulationsort (weißes Kreuz) 0 bis 1,5 V, 2,5 s. C zeigt das STM-Bild nach der Manipulation, das Molekül ist ebenfalls gelb markiert. D zeigt die Aufnahme vor der Manipulation (A) mit Molekülmodell in der *trans*-Konfiguration, E ist die additive Überlagerung von A und C in Komplementärfarben. F zeigt das Bild nach der Manipulation (C) mit Strukturmodell in der *cis**-Konfiguration. 61 pA, 125 mV

Manipulation hervorgerufenen Prozesse können also auch in geringer Entfernung von der Spitze stattfinden. Auszuschließen ist eine Veränderung der Moleküle durch Diffusion, da diese in Teilbild E zu erkennen wäre. Auch eine Rotation des Moleküls kann ausgeschlossen werden, da die einzelnen Maxima des Moleküls nicht rotationssymmetrisch sind. Eine Rotation wäre also ebenfalls in Teilbild E erkennbar.

Für die hier untersuchte Manipulation beträgt die Länge des Moleküls vor der Isomerisierung ($0,746 \pm 0,006$) nm, die Länge danach ($0,741 \pm 0,009$) nm. Die Änderung ist also kleiner, als der Messfehler. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, hat Henzl beobachtet, dass sich bei Schaltvorgängen die Längen der beiden Konfigurationen nur schwer unterscheiden lassen, da die Änderung zu klein ist. Hier liegt der gleiche Fall vor, so dass allein aus dem Abstand der Maxima nicht hervorgeht, welche Konfiguration vorliegt. Trotzdem lässt sich anhand der oben genannten Argumente sagen, dass eine Isomerisierung stattgefunden hat und anhand der Lage und Veränderung im Molekül lässt sich auch feststellen, dass das Molekül von der *trans*- in die *cis**-Konfiguration gewechselt ist. Abbildung 29 zeigt ein weiteres Beispiel für einen Schaltprozess von *para*-Hydroxy-Azobenzol auf Ag(111). Wie oben ist in Teilbild A und C jeweils das reine STM-Bild direkt vor und direkt nach der Manipulation zu sehen, wobei das schaltende Molekül in beiden Bildern gelb markiert ist. B zeigt wieder den Manipulationsort im STM-Bild vor der Manipulation an. Hier wurde für 2 s eine Spannung von 2 V angelegt. In D ist das Strukturmodell zu Teilbild A gezeigt,

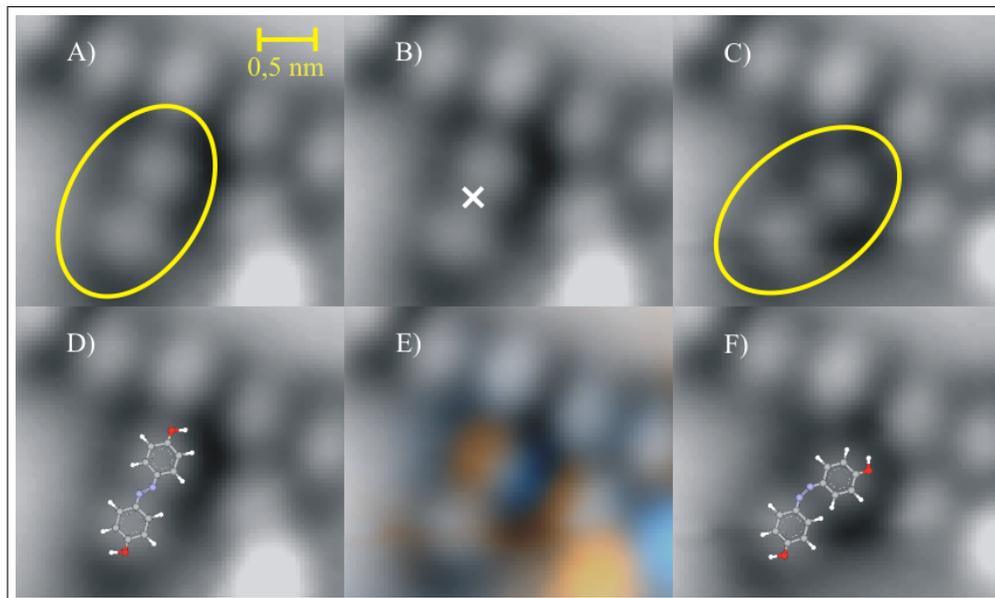


Abbildung 29: Weiterer Schaltprozess von *para*-Hydroxy-Azobenzol auf Ag(111). A STM-Bild vor der Manipulation, das isomerisierende Molekül ist gelb markiert, B STM-Bild vor der Manipulation mit Manipulationsort (weißes Kreuz), 2 V, 2 s. C STM-Bild nach der Manipulation, das Molekül ist wieder gelb markiert. D zeigt das Bild vor der Manipulation (A) mit Strukturmodell in der *trans*-Konfiguration, E die Überlagerung von A und C in Komplementärfarben und F zeigt das Bild nach der Manipulation (C) mit Strukturmodell in der *cis**-Konfiguration. 61 pA, 125 mV

in *trans*-Konfiguration. E ist die oben beschriebene Überlagerung von A und C, in der man erkennt, dass sich der obere Teil des Moleküls verändert hat, während der untere unverändert geblieben ist. Außerdem hat sich ein benachbartes Molekül unten rechts im Bild gedreht und verschoben. F zeigt auch hier das STM-Bild nach der Manipulation mit dem Strukturmodell der *cis**-Konfiguration. Für diesen Schaltvorgang ist die beobachtete Längenänderung des Moleküls etwas größer. Vor der Manipulation haben die beiden Maxima einen Abstand von $(0,685 \pm 0,008)$ nm, danach $(0,654 \pm 0,011)$ nm, also eine Differenz von $(0,031 \pm 0,019)$ nm. Diese Änderung, sowie die Ausrichtung des Moleküls vor und nach dem Schaltvorgang sprechen dafür, dass die Manipulation eine Isomerisierung von *trans* nach *cis** verursacht hat.

Diese Vorgänge sind Beispiele für Schaltvorgänge, die während der Messungen zu dieser Arbeit beobachtet werden konnten. Die Erfolgsrate bei Manipulationen, also der Anteil der erkennbaren Isomerisierungen an der Zahl vorgenommener Manipulationen, für *Para*-Hydroxy-Azobenzole auf Ag(111) betrug bei etwa 135 Manipulationen nur 3 Schaltvorgänge. Daher können hier nur einzelne Vorgänge beispielhaft vorgestellt werden und keine generellen Aussagen über das Verhalten von *para*-Hydroxy-Azobenzol unter Manipulationen getroffen werden.

5.2. para-Hydroxy-Azobenzol auf NaCl/Ag(111)

Wie bereits erwähnt ist auch das Isomerisierungsverhalten auf Isolatoren von Interesse, wozu im Rahmen dieser Arbeit einige Versuche gemacht wurden. Da solche Versuche vorher noch nicht durchgeführt wurden, war es wichtig Parameter zu finden, bei denen verlässlich Schaltvorgänge beobachtet werden können. Bisher lassen sich dazu aber keine zuverlässigen Aussagen treffen, da viele Moleküle bei der Adsorption zerbrechen und die Identifizierung von Molekülen sehr schwer ist. Die wenigen erfolgreichen Manipulationen ermöglichen keine statistische Auswertung.

In Abbildung 30 ist dennoch ein Schaltprozess zu sehen, bei dem ein para-Hydroxy-Azobenzol von der trans- in die cis-Konfiguration wechselt. A zeigt das Molekül im STM-Bild vor der Manipulation, sowie den Ort der Manipulation (2 V, 2 s), B das Bild danach. Rechts ist eine Skala zur Erläuterung der Höhen zu sehen, wobei rot tief liegend und blau hoch liegend bedeutet. Im Gegensatz zu para-Hydroxy-Azobenzol auf Ag(111) liegen

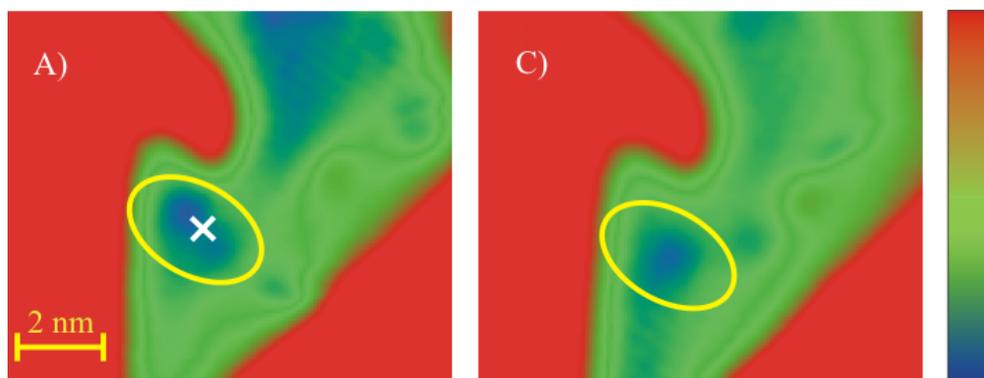


Abbildung 30: *Schaltvorgang von para-Hydroxy-Azobenzol auf NaCl. A zeigt das STM-Bild vor der Manipulation mit Manipulationsort (2 V, 2 s), B das Bild nach der Manipulation. Das Molekül ist in beiden Fällen jeweils gelb markiert. 17 pA, 572 mV*

die Maxima hier mit $(1,3 \pm 0,06)$ nm deutlich weiter voneinander entfernt. Außerdem beträgt die Höhe der Erhebungen nur $0,02 \pm 0,01$ nm. Auffällig ist weiterhin, dass auf der NaCl-Insel das Molekül von einer Form bestehend aus zwei Erhebungen in eine Form mit nur einer Erhebung im STM-Bild wechselt. Dabei handelt es sich folglich zunächst um eine trans-Konfiguration, die wie in Kapitel 2.3 für para-Hydroxy-Azobenzol auf Silber beschrieben, auch auf dem NaCl eine Doppelerhebung bildet. Auf diesem Isolator liegt die cis-Konfiguration allerdings nicht mehr in der auf der Silberoberfläche von Henzl beobachteten, flachen cis*-Konfiguration vor. Die einzelne Erhebung ist mit $(0,08 \pm 0,02)$ nm deutlich höher, als die einzelnen Maxima. Dies deutet darauf hin, dass die cis-Konfiguration hier wie in der Gasphase vorliegt. Den gleichen Effekt hat Safiei in seiner Diplomarbeit für Amino-Nitro-Azobenzol auf NaCl beobachtet.¹⁶

Genau wie für para-Hydroxy-Azobenzol auf Silber war auch hier die Erfolgsrate mit 2 Schaltvorgängen bei etwa 115 Manipulationen zu gering um allgemeine Schlüsse zu ziehen. Somit muss es bei einer beispielhaften Vorstellung bleiben.

5.3. Amino-Nitro-Azobenzol auf NaCl/Ag(111)

In diesem Kapitel soll auf Amino-Nitro-Azobenzolmoleküle auf NaCl eingegangen werden. Safiei hat diese Versuche begonnen,¹⁶ und Ziel der hier vorgestellten Versuche war es weitere Informationen über das Verhalten dieser Moleküle zu erhalten. Die Erfolgsrate war für dieses Molekül mit 7 Schaltvorgängen bei ca. 80 Manipulationen höher als bei den beiden bisher vorgestellten Systemen. Trotzdem war es nicht möglich, erfolgreiche Messreihen durchzuführen, aus denen man neue Ergebnisse hätte schließen können. Deswegen soll auch hier nur ein Beispiel für eine erfolgreiche Isomerisierung gezeigt werden. Abbildung

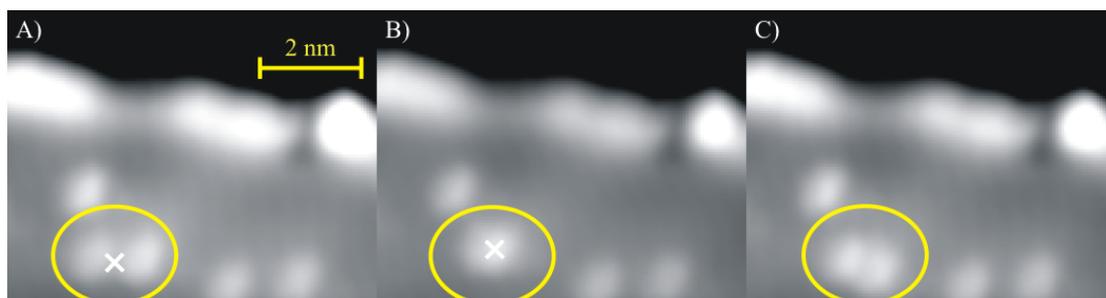


Abbildung 31: *Zweifacher Schaltprozess von Amino-Nitro-Azobenzol auf NaCl. A zeigt das Amino-Nitro-Azobenzol vor der ersten Manipulation im gelben Kreis. Grün markiert ist die Position der Spitze während der Manipulation mit 700 mV für 0,8 s. B zeigt das Molekül (gelber Kreis) nach der ersten Manipulation, mit neuem Manipulationsort (grüner Kreis), 800 mV, 0,8 s. C zeigt das Amino-Nitro-Azobenzol nach der zweiten Manipulation. 36 pA, 121 mV*

31 zeigt eine erfolgreiche doppelte Isomerisierung. Bild A zeigt das Molekül in der trans-Konfiguration bestehend aus zwei Erhebungen, wie in Kapitel 2.3 beschrieben. Außerdem ist der Ort der Manipulation eingetragen. Zwischen den Bildern A und B wurde für 0,8 s 700 mV angelegt. B zeigt das Molekül nach der zweiten Manipulation. Es besteht nun noch aus einer Erhebung. Zwischen B und C wurde erneut eine Manipulation durchgeführt. Für 0,8 s wurde an der in B mit einem weißen Kreuz markierten Stelle 800 mV angelegt. In Bild C besteht das Molekül wieder aus zwei Maxima.

Bei dem in Abbildung 31 A gezeigten Molekül handelt es sich um die in Kapitel 2.3 schon gezeigte trans-Konfiguration. Sie hat eine gemessene Höhe von $(30,2 \pm 3,2)$ pm. In Bild B ist die Erhebung mit $(46,6 \pm 5,5)$ pm erheblich höher, als die Maxima der trans-Form. Bei dem hier gezeigten Prozess handelt es sich also um eine Isomerisierung eines trans-Amino-Nitro-Azobenzols in ein cis-Amino-Nitro-Azobenzol und wieder zurück in eine trans-Konfiguration. Safiei beschreibt in seiner Arbeit genau dieses Phänomen für Amino-Nitro-Azobenzol.¹⁶

Zusammenfassend ist zu sagen, dass Schaltprozesse für para-Hydroxy-Azobenzol auf Ag(111) und auf NaCl, sowie für Amino-Nitro-Azobenzol auf NaCl, möglich sind und auch beobachtet werden können. Die Erfolgsrate ist allerdings noch so gering, dass sich keine quantitativen Aussagen über das Schaltverhalten dieser Moleküle treffen lassen. Für dieses Ziel

müssten noch weitere Messungen erfolgen, bei denen beispielsweise eine geringere Bedeckung gewählt wird, damit Schaltprozesse nicht von benachbarten Molekülen verhindert werden. Auch eine Fixierung einzelner Moleküle auf der Oberfläche wäre von Vorteil, um Diffusion zu verhindern. Nur mit einer höheren Erfolgsquote bei Manipulationen ist eine statistische Auswertung möglich.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden zwei Moleküle, para-Hydroxy-Azobenzol und Amino-Nitro-Azobenzol, hinsichtlich ihres Verhaltens auf Silber(111), sowie auf NaCl auf Ag(111) untersucht. Zunächst wurde eine Verunreinigung der para-Hydroxy-Azobenzole als Wassermoleküle identifiziert. Es konnte gezeigt werden, dass diese sich durch ein längeres Ausgasen bei 120 °C auf einen Anteil der Molekülfläche von unter 3% reduzieren lässt.

Das Hauptaugenmerk lag auf den Strukturen von para-Hydroxy-Azobenzol auf Ag(111). Verschiedene Strukturen wurden klassifiziert und für beispielhafte Strukturen wurden Strukturmodelle gezeigt. Die Untersuchungen ergaben, dass weniger dichte Strukturen aus Molekülen der trans-Konfiguration bestehen, während dichtere Strukturen eher aus cis*-Molekülen gebildet werden. Die Strukturen haben also einen Einfluss auf die Konfiguration der Moleküle. Außerdem ist als mögliche Bindungen innerhalb der Strukturen vorrangig die elektrostatische Bindung angeführt worden. In dichten Strukturen ist aber auch eine Wasserstoffbrückenbindung möglich. Um diese Strukturen noch weiter zu charakterisieren, könnten Messreihen zur Abhängigkeit des Strukturvorkommens von Bedeckung, Inselgröße Temperatur und Flux durchgeführt werden. Eine weitere Möglichkeit wäre atomar aufgelöste Bilder dieser Moleküle verschiedener Strukturen mit einem Rasterkraftmikroskop aufzunehmen.²⁰ Um weitere Eigenschaften der Bindungen innerhalb von Strukturen zu ermitteln, könnten diese mit Manipulationen gebrochen werden. Auch wäre eine Frage, ob sich Strukturen mit ihren Bindungen künstlich durch Anordnung der Moleküle mit der Spitze erzeugen lassen. Als weitere Beobachtung wurde ein scheinbarer Höhenunterschied zwischen verschiedenen Molekülen beschrieben. Dieses Phänomen konnte nur kurz diskutiert werden. Für die Helligkeitsunterschiede wären weitere Messungen erforderlich, um zu klären unter welchen Bedingungen diese auftreten.

Abschließend sind einige exemplarische Schaltprozesse gezeigt worden. Para-Hydroxy-Azobenzol lässt sich mit schon bekannten Parametern schalten. Auf NaCl ist Schalten mit ähnlichen Werten, wie auf reinem Silber, möglich. Ebenso verhält es sich für Amino-Nitro-Azobenzol, auch dieses Molekül ließ sich auf NaCl mit ähnlichen Parametern, wie denen von Safiei gefundenen, schalten.¹⁶ Für beide Azobenzole waren Moleküle, die beim Aufdampfen zerbrechen, Schwierigkeiten bei der Identifizierung von Molekülen, sowie die geringe Erfolgsrate bei Manipulationen Probleme. Diese könnten durch eine andere Wahl der Endgruppen vermieden werden um zuverlässigere Schalter zu erzeugen.

A. Danksagung

Eine wissenschaftliche Arbeit kann man nicht alleine schreiben, daher möchte ich mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die mir geholfen haben.

Prof. Dr. Karina Morgenstern danke ich dafür, dass sie es mir ermöglicht hat, diese Bachelor-Arbeit in Ihrer Arbeitsgruppe zu schreiben. Ihre Betreuung und ihre Antworten auf alle Arten von Fragen, waren zudem immer lehrreich und wertvoll.

Prof. Dr. Herbert Pfnür danke ich für die Übernahme des Amt des Zweitprüfers.

Auch bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Morgenstern möchte ich mich herzlich für die Freundlichkeit jedes einzelnen bedanken. Ich konnte jederzeit Lösungen für Fragen und Problemen erhalten.

Besonderer Dank gilt meinem Betreuer Jörg Henzl, der mir in endloser Geduld alles gezeigt und erklärt hat was nötig war, um an einem Tieftemperatur-STM zu arbeiten.

Außerdem danke ich Jörg Henzl für die „Leihgaben“ Abbildungen 4, 7 und 15, links, und Sarah Heidorn und André Sabellek für Abbildung 8.

Natürlich geht ein ganz großer Dank an meine Frau, die mich während der gesamten Zeit nach besten Kräften unterstützt hat.

B.

Literatur

- [1] R.Wasser (Editor) *Nanoelectronics and Information Technology* 1. Auflage, Wiley-VCH Verlag, 2003
- [2] G.Binning, H.Rohrer, Ch.Gerber und E.Weibel *Surface Studies by scanning tunneling microscope* Phys. Rev. Lett. **49** (1982), 57
- [3] G.Binning, H.Rohrer, Ch.Gerber und E.Weibel *Tunneling through a controllable vacuum gap* Appl. Phys. Lett. **40** (1982), 178
- [4] J.Henzl, M.Mehlhorn, H.Gawronski, K.-H.Rieder und K.Morgenstern *Reversible cis-trans Isomerization of a Single Azobenzene Molecule* Angew. Chem. Int. Ed. **2006**, 45, 603-606
- [5] J.Henzl, T.Bredow, K.Morgenstern *Irreversible isomerization of the azobenzene derivative Methyl Orange on Au(111)* Chem. Phys. Lett. **435**, (2007), 278-282
- [6] J.Henzl *Tunnelelektroneninduzierte Schaltprozesse von Azobenzolen auf Gold(111)* Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, (2005)
- [7] W.Ho *Single-molecule chemistry* J. Chem. Phys. **117** (2002), 11033
- [8] A.Noble *Zur Geschichte des Azobenzols und des Benzidins* Analen der Chemie und Pharmacie **98**(1856), 253-256
- [9] G.S.Hartley *The Cis-form of Azobenzene* Nature **140** (1937), 281
- [10] J.M.Robertson *Crystal structure and configuration of the isomeric azobenzenes* J. Chem. Soc. **1939**, 232
- [11] T.Hugel, N.B.Holland, A.Cattani, L.Moroder, M.Seitz und H.E.Gaub *Single-Molecule Optomechanical Cycle* Science **296** (2002), 1103
- [12] B.-Y.Choi, S.-J. Kahng, S.Kim, H.Kim, H.W.Kim, Y.J.Song, J.Ihm und Y.Kuk *Conformational Molecular Switch of the Azobenzene Molecule: A Scanning Tunneling Microscopy Study* Phys. Rev. Lett. **96** 156106, (2006)
- [13] M.Aleman, M.V.Peters, S.Hecht, K.-H.Rieder, F.Moresco und L.grill *Electric Field-Induced Isomerization of Azobenzene by STM* J. Am. Chem. Soc. **2006**, 128, 14446-14447
- [14] M.J.Comstock, N.Levy, A.Kirakosian, J.Cho, F.Lauterwasser, J.H.Harvey, D.A.Strubbe, J.M.J.Frechet, D.Trauner, S.G.Louis und M.F.Crommie *Reversible Photomechanical Switching of Individual Engineered Molecules at a Metallic Surface* Phys. Rev. Lett. **99** (2007), 038301

- [15] N.Henningsen, K.J.Franke, G.Schulze, I.Fernandez-Torrente, B.Priewisch, K.Rück-Braun und J.I.Pascual *Active Intramolecular Conformational Dynamics Controlling the Assembly of Azobenzene Derivates at Surfaces* Chem. Phys. **2008**, 9, 71-73
- [16] A.Safiei *Tunnelelektroneninduzierte Schaltprozesse von Amino-Nitro-Azobenzolen auf NaCl bedecktem Silber(111)* Diplomarbeit, Leibniz Universität Hannover, (2008)
- [17] L.Bartels, G.Meyer und H.-H.Rieder *Controlled vertical manipulation of single CO molecules with the scanning tunneling microscope: A route to chemical contrast* Appl. Phys. Lett. **71** 213, (1997)
- [18] L.Bartels, G.Meyer und H.-H.Rieder *The evolution of CO adsorption on Cu(111) as studied with bare and CO-functionalized scanning tunneling tips* Surf. Sci. **432** (1999), L621-L626
- [19] R.Otero, M.Lukas, R.E.A.Kelly, W.Xu, E.Lægsgaard, I.Stensgaard, L.N.Kantorovich und F.Besenbacher *Elementary Structural Motifs in a Random Network of Cytosine Adsorbed on a Gold(111) Surface* Science **319** (2008)
- [20] L.Gross, F.Mohn, N.Moll, P.Liljeroth und G.Meyer *The chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy* Science **325** (2009), 1110

C. Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, Konrad Boom, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen, als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Hannover, Oktober 2009