

# **Bachelorarbeit**

## **Charakterisierung des Azofarbstoffs 5-(4-Nitrophenylazo)salicylsäure auf Au(111) mittels Rastertunnelmikroskopie**

**von Maximilian Ruschmeier  
Bochum | 21.12.2015**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>3</b>
2.1	Rastertunnelmikroskopie . . . . .	3
2.1.1	Tunneleffekt und Messprinzip des RTM . . . . .	3
2.1.2	Piezoelektrischereffekt . . . . .	6
2.2	Gold . . . . .	6
2.2.1	Gold-(111)-Oberfläche . . . . .	7
2.2.2	Fischgrätenrekonstruktion . . . . .	7
2.3	Azobenzole . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Aufbau</b>	<b>10</b>
<b>4</b>	<b>Probenpräparation</b>	<b>11</b>
4.1	Präparation der Au(111)-Oberfläche . . . . .	11
4.2	Präparation der 5-(4-Nitrophenylazo)salicylsäure . . . . .	11
4.2.1	Erläuterung der Massenspektren . . . . .	14
<b>5</b>	<b>Charakterisierung der 5-(4-Nitrophenylazo)-salicylsäure auf der Au(111)-Oberfläche</b>	<b>17</b>
5.1	Lage der adsorbierten NAS-Moleküle auf der Goldoberfläche	17
5.1.1	Bedeckungsgrad . . . . .	17
5.1.2	Orientierung der NAS-Moleküle auf der Goldoberfläche	19
<b>6</b>	<b>Charakterisierung des NAS-Monomers</b>	<b>21</b>
6.1	Konfigurationen des NAS auf der Au(111)-Oberfläche . . . . .	24
6.2	Anlagerung von H <sub>2</sub> O an NAS . . . . .	26
<b>7</b>	<b>Elektroneninduzierte Prozesse der 5-(4-Nitrophenylazo)-salicylsäure</b>	<b>31</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>37</b>
<b>9</b>	<b>Danksagung</b>	<b>40</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>41</b>

# 1 Einleitung

Zum Ende des 20. Jahrhunderts wurde die Welt der Wissenschaft mit einer neuartigen Mikroskopie in Erstaunen versetzt. 1982 stellte der deutsche Physiker Gerd Binnig mit seinem schweizer Physikerkollegen Heinrich Rohrer das Konzept der hoch auflösenden Rastertunnelspektroskopie der wissenschaftlichen Gemeinschaft vor [1], wofür sie 1986, zusammen mit Ernst Ruska, dem Erfinder des Elektronenmikroskops, den Nobelpreis erhielten. Mit dieser Methode war es erstmals möglich einzelne Atome abzubilden. Diese Errungenschaft legte den Grundstein für Revolutionen auf den unterschiedlichsten Gebieten der Wissenschaft und Technik. Mit dieser Methode können u.a. Schaltermoleküle untersucht werden, die zukünftig als molekulare Schalter für nanotechnologie-basierte elektrische Schaltungen fungieren könnten [2]. Die bis dato verwendete siliziumbasierte Halbleitertechnik stößt bald auf ihre technischen, wie auch wirtschaftlichen, Grenzen und wird daher nicht mehr das "Moorsche Gesetz" erfüllen. Der Mitbegründer des Halbleiterherstellergiganten Intel, Gordon Earle Moore, stellte 1965 die Annahme auf [3]:

„The number of transistors on a chip seems to double every year.“

Dies ist kein naturwissenschaftliches Gesetz, aber es hat sich in der Vergangenheit bewahrt. Damit dies weiterhin zutreffend bleibt, müssen die Transistoren immer kleiner werden. Ab einer gewissen Größe jedoch spielen quantenmechanische Effekte eine Rolle, um noch kleinere elektrische Schaltung zu realisieren. Da diese molekularen Schaltermoleküle bislang nur in Lösung und flüssigkristall Phasen untersucht werden konnten [4], wobei die Wechselwirkung mit einer Oberfläche, die einen wesentlichen Bestandteil für nanobasierte Technologie spielt, nicht geklärt werden kann, ist es von großem Interesse diese nun mittels Rastertunnelmikroskop zu untersuchen. Insbesondere das, ebenfalls von Binnig entwickelte und für die Messungen dieser Arbeit verwendete, Ultrahochvakuum-Tieftemperaturen Rastertunnelmikroskop [5], spielt für die Untersuchung der molekularen Schalter eine wesentliche Rolle. Einige Azobenzole wurden bereits durch diese Weise auf ihr Schaltverhalten untersucht [6, 7]. Das für diese Arbeit untersuchte Azobenzolderivat 5-(4-Nitrophenylazo)-salicylsäure wurde jedoch noch nie

mittels Rastertunnelmikroskopie charakterisiert oder manipuliert. Mit dieser Methode können ebenfalls chemische Eigenschaften, wie die Anlagerung von Wasser an Moleküle und somit Erkenntnisse über die Solvation, untersucht werden [8, 9]. Diese könnten das Schaltverhalten eines Moleküls maßgeblich beeinflussen.

## 2 Theorie

Im folgenden Kapitel werden die grundlegenden Theorien in so weit dargelegt, wie sie zum Verständnis der Arbeit nötig sind.

### 2.1 Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie (RTM) [10–12] ist ein Teilgebiet der Rastersondenmikroskopie und ist somit keine Mikroskopie im herkömmlichen Sinne, bei dem die zu untersuchende Probe mit optischen bzw. elektronisch-optischen Methoden untersucht wird. Stattdessen wird die Wechselwirkung einer Sonde mit der Probe aufgezeichnet, um damit Erkenntnisse über die Oberflächen der Probe zu gewinnen [13]. In den folgenden Abschnitten werden zunächst die Grundlagen erläutert, die für die Rastertunnelmikroskopie (RTM) von Bedeutung sind, um dann auf das Messprinzip einzugehen. Die Grundlagen für hoch aufgelöste Messungen mittels RTM bilden zum einen der Tunneleffekt [14–16], ohne den kein Messsignal erhalten wird, und zum anderen der Piezoelektrischeeffekt [17], der für die Steuerung der Spitze verantwortlich ist.

#### 2.1.1 Tunneleffekt und Messprinzip des RTM

Nach der klassischen Mechanik kann ein Teilchen, dessen Energie  $E$  kleiner ist als das Potentialmaximum  $V$  einer Barriere diese nicht überwinden, sondern wird von dieser lediglich reflektiert [18]. 1929 entdeckte der Physiker Oskar Klein das "Durchtunneln" von Teilchen durch dünne Barrieren. Dieses Phänomen ist heute als der quantenmechanische Tunneleffekt bekannt und ist die topographische Abbildung der Probenoberflächen durch ein RTM. In Abbildung 1 ist das Prinzip des Tunneleffekts veranschaulicht. Nach der Quantenmechanik besitzt ein Teilchen vor und hinter der Barriere eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit die Proportional zum Amplitudenquadrat  $|A|^2$  der Wellenfunktion  $\psi$  ist. Durch lösen der Schrödingergleichung für die Wellenfunktion  $\psi$  wird die Tunnelwahrscheinlichkeit  $T$  Gl.(1) erhalten [13]:

$$T = \left[ 1 + \frac{(e^{\kappa L} - e^{-\kappa L})^2}{16\varepsilon(1 - \varepsilon)} \right]^{-1} \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{(2mE)^{\frac{1}{2}}}{\hbar} \quad \text{und} \quad \varepsilon = \frac{E}{V} \quad (1)$$

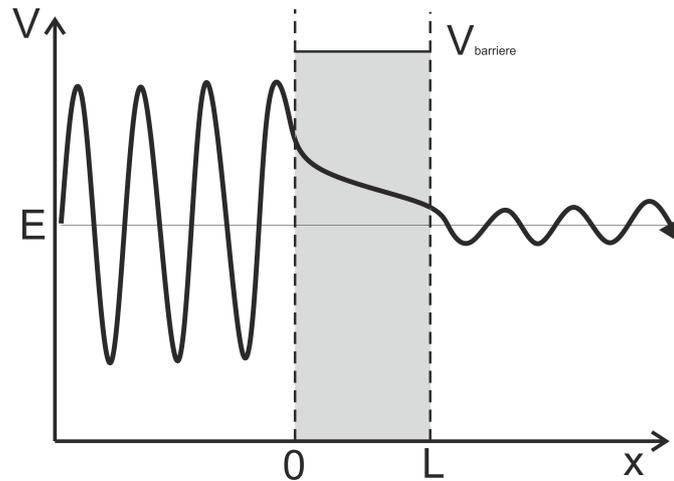


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Tunneleffekts. Ein Teilchen trifft auf die eindimensionale, rechteckige Potentialbarriere ( $E < V$ ), worauf die Amplitude  $A$  der Wellenfunktion  $\psi$  innerhalb der Barriere exponentiell abnimmt und nach der Barriere mit geringerer Amplitude  $A^1$  weiter oszilliert. Es sind nur die reellen Komponenten der Wellenfunktion gezeigt.

Dabei ist  $L$  die Dicke der Barriere,  $m$  die Masse des Teilchens und  $\hbar$  das plancksche Wirkumsquantum.

Nach Gleichung 1 nimmt die Tunnelwahrscheinlichkeit mit zunehmender Barrierenbreite oder Masse des Teilchens exponentiell ab.

Dabei wird zwischen elastischem und inelastischen Tunneln unterschieden. Beim elastischen Tunnel verliert das Teilchen keine Energie, während es sich durch die Potentialbarriere bewegt. Dies wird für das Abbilden der Topographie durch das RTM ausgenutzt. Im Fall des inelastischen Tunnels verliert das Teilchen einen Teil seiner Energie innerhalb der Potentialbarriere. Dadurch ist es möglich einen elektroneninduzierten Schaltprozess in einem Molekül, das sich auf der Oberfläche befindet, auszulösen, indem ein Teil der tunnelnden Elektronen ihre Energie an die Probe abgeben [15] (Abb. 2)

Im Prinzip wird beim RTM eine Sonde, deren Spitze möglichst aus nur einem Atom besteht, mit Hilfe von Piezokeramiken linienweise über eine elektrisch leitende Oberfläche gerastert [19]. Dabei können zwei Methoden angewendet werden. Zum einen kann die Höhe der Spitze über der Probe konstant gehalten werden und die Änderung des Tunnelstroms aufgezeichnet werden (Konstante-Höhe-Modus). Für die Messungen dieser Arbeit wird nur der Konstanter-Strom-Modus genutzt. Bei dieser Methode wird die Spitze

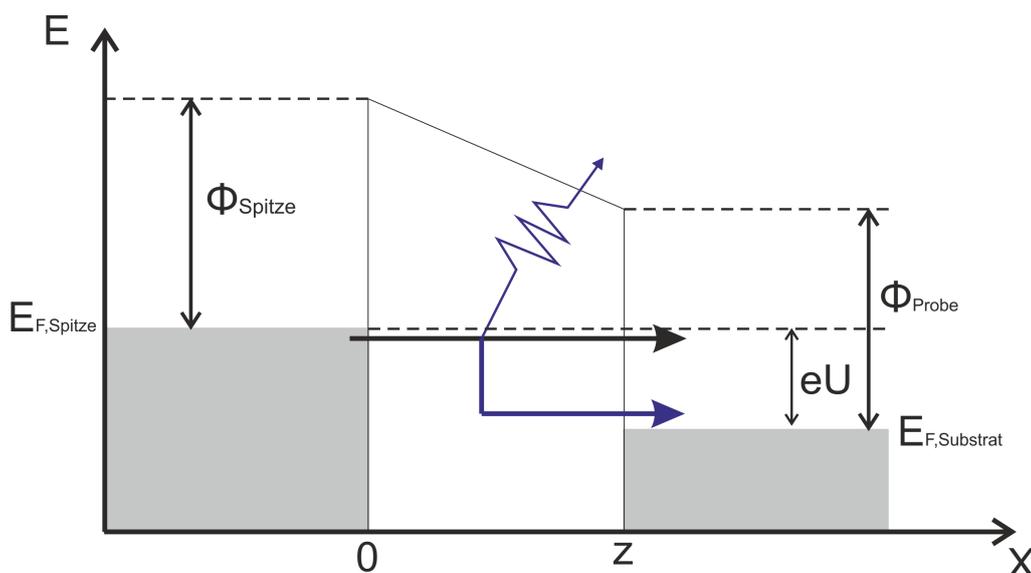


Abbildung 2: Dargestellt sind die Fermi-Niveaus der Spitze  $E_{F,Spitze}$  und des Substrats  $E_{F,Substrat}$  und die dazwischen befindliche Potentialbarriere des Vakuums. Die Pfeile, die zwischen den Niveaus verlaufen, stellen das elastische- (schwarz) bzw. inelastisch (blau) Tunneln dar. Beim unelastischen Tunneln geht Energie des Teilchens verloren (blauer Zick-Zack-Pfeil)

über die Oberfläche gerastert und dabei der Abstand der Spitze zur Oberfläche so geregelt, dass der Tunnelstrom konstant gehalten wird (Abb. 3). Bei einem geeigneten Abstand überlappen die Wellenfunktionen der Spitze und der Substratoberfläche, wodurch, bei einer angelegten Spannung  $U$ , eine Differenz der Fermi-Niveaus der Spitze  $E_{F,Spitze}$  und der Substratoberfläche  $E_{F,Probe}$  von  $e \cdot U$ , mit der Elementarladung  $e$ , entsteht [20]. Dadurch können Elektronen durch das Vakuum, das in diesem Fall die Potentialbarriere darstellt, in das Leitungsband der Metalloberfläche tunneln.

Mit der Vereinfachung  $\Phi_{Probe} = \Phi_{Substrat}$  wird für kleine Tunnelspannungen und niedrige Temperaturen näherungsweise Gleichung 2 erhalten [21]:

$$I \sim A \cdot \frac{U}{z} \cdot \exp \left\{ -B \cdot z \cdot \sqrt{\bar{\Phi}} \right\} \quad (2)$$

$A$  und  $B$  bestehen dabei aus Naturkonstanten,  $z$  ist die Breite der Barriere und  $\bar{\Phi}$  ist das gemittelte Potential von Spitze und Substrat. Es wird deutlich, dass bei kleinen Tunnelspannungen, der Tunnelstrom exponentiell von dem Abstand und proportional von der Spannung (ohmsches Verhalten) abhängt.

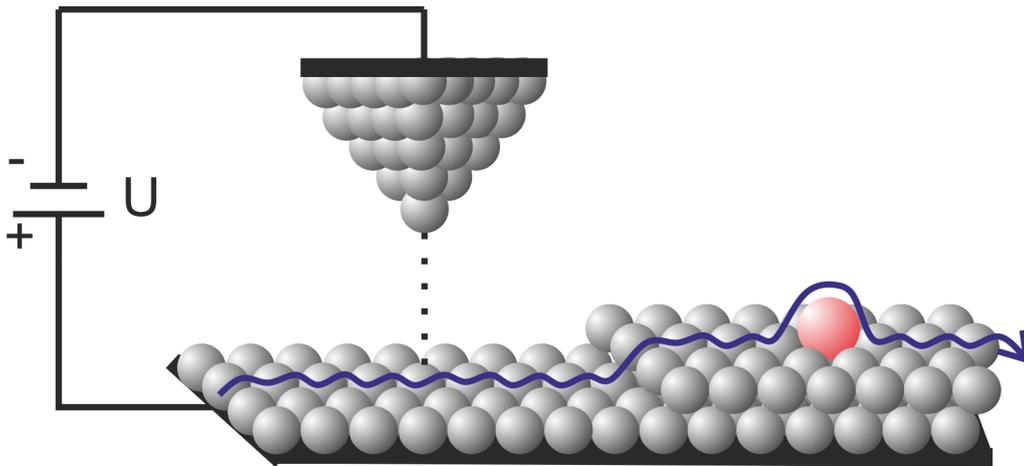


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Messprinzips. In dieser Darstellung tunneln die Elektronen von der Spitze zur Oberfläche (gestrichelte Linie). Die grauen Kugeln sind Metallatome, während die rote Kugel ein adsorbiertes Atom darstellt. die blaue Linie ist ein Linienscan.

### 2.1.2 Piezoelektrischeffekt

Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstroms mit dem Abstand der Spitze zur Oberfläche, werden Steuerelemente benötigt, die auf einige Pikometer genau steuerbar sind, welche rein mechanisch nicht realisiert werden können. Die Grundlagen hierfür lieferten 1880 die Brüder Curie. Sie entdeckten, dass mechanische Verformungen von Kristallen eine elektrische Polarisation verursacht, die elektrische Ladungen auf der Oberfläche erzeugten [22]. Dieser Effekt wird als direkter Piezoeffekt bezeichnet. Die für das RTM bedeutendere Form, ist der inverse oder reziproke Piezoeffekt. Durch das Anlegen einer Spannung erfolgt eine proportionale mechanische Deformation von wenigen Pikometern, wodurch die hohe vertikale Auflösung erzielt wird.

## 2.2 Gold

Das Gold (Au) ist ein sehr edles Übergangsmetall ( $\epsilon_0$  von  $\text{Au}/\text{Au}^{3+} = +1,498 \text{ V}$ ) [23]. Reines Gold ist damit das edelste Metall und ist somit weniger reaktiv als andere Metalle. Aus diesem Grund ist es hervorragend für Untersuchungen von Molekülen mittels RTM geeignet. In den folgenden Abschnitten wird zunächst auf die (111)-Oberfläche von Gold eingegangen und ihre Rekonstruktion beschrieben.

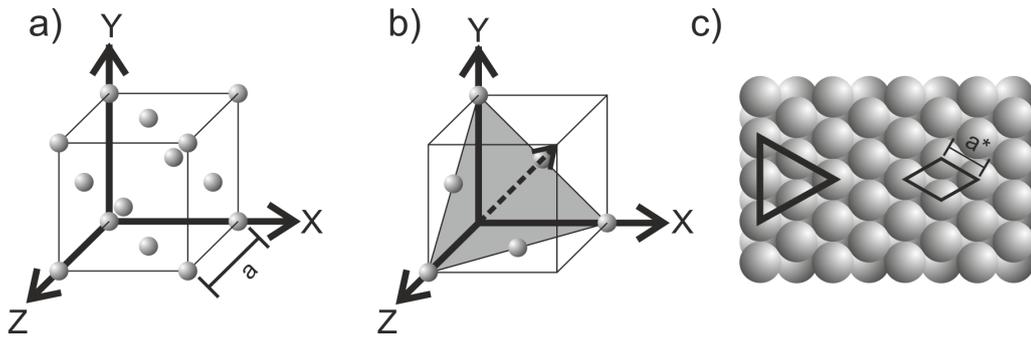


Abbildung 4: a) Einheitszelle eines kubisch-flächenzentrierten Kristalls (kfz) mit der Gitterkonstante  $a$ . b) Bei der eingezeichneten Fläche handelt es sich um die (111)-Ebene des fcc. Der Vektor ist der [111]-Vektor. c) Modell einer fcc(111)-Oberfläche. Bei dem schwarzen Dreieck handelt es sich um die Fläche in (b) und die Raute stellt die Einheitszelle der (111) Oberfläche dar.

### 2.2.1 Gold-(111)-Oberfläche

Der für die Messungen benutzte Gold-Einkristall kristallisiert in einem kubisch-flächenzentrierten Kristallgitter (kfz) (Abb.4a). Die Orientierung der (111)-Oberfläche entsteht bei einem Schnitt, der senkrecht zum [111]-Vektor verläuft. Die Ebene wird demnach von den ersten Atomen der jeweiligen Koordinatenachsen ( $[100], [010], [001]$ ) auf-gespannt [24] (Abb.4b). Daraus resultiert die dichtest gepackte Oberfläche (Abb.4c). Den Abstand den ein Atom zu seinem nächsten Nachbarn besitzt, beträgt demnach  $a^* = \frac{a}{\sqrt{2}}$ . Die Stapelfolge von Au(111) ist ABCABC. Daraus folgt der Wert für den Abstand zweier Atomlagen, also die Höhe einer Stufenkante, aus  $h = \frac{a}{\sqrt{3}}$ . Für Gold errechnet sich ein Wert von 0,288 nm für den Abstand benachbarter Atome und 0,236 nm für die Höhe einer Stufenkante [23].

### 2.2.2 Fischgrätenrekonstruktion

Die Au(111)-Oberfläche rekonstruiert in einer  $22 \times \sqrt{3}$  Struktur [25]. Diese entstehen durch eine Verdichtung entlang einer der drei  $[\bar{1}10]$ -Richtungen der Oberfläche [26]. Dadurch stehen entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung 22 Plätze für 23 Au-Atome zur Verfügung. Die Au-Atome weichen, aus der Oberfläche heraus, aus und bilden so Erhebungen, die Solitonenwände. Wenn zwei der drei  $[\bar{1}10]$ -Richtungen aufeinandertreffen spannen ihre Solitonenwände einen Winkel von  $120^\circ$  auf und vollziehen einen Orientierungswechsel, auch Ellenbogen genannt. Aufgrund dieses Zick-Zack-Musters wird die Rekonstruktion

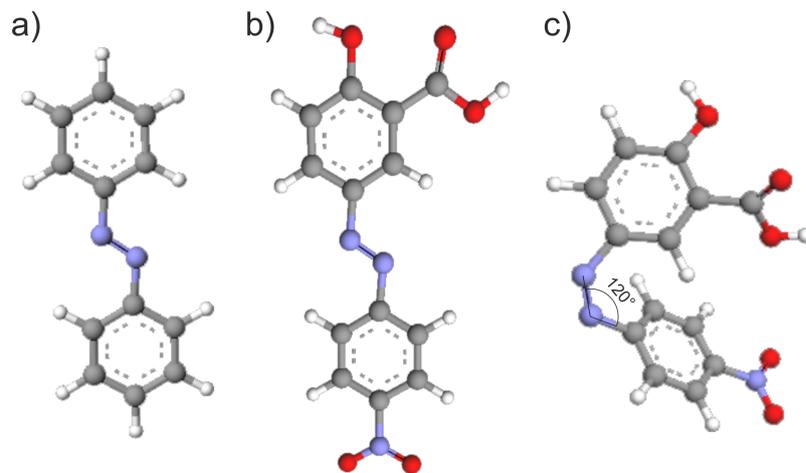


Abbildung 5: Simulierte Modelle von a) Azobenzol und NAS, in *trans*- (b) und *cis*-Konfiguration(c), mittels ArgusLab 4.0.1. Dabei ist der Kohlenstoff grau, der Wasserstoff weiß, der Stickstoff blau und der Sauerstoff rot eingefärbt.

auch Fischgrätenrekonstruktion genannt. Jeder zweite Ellenbogen weist eine Fehlstelle auf, die entstehen, da ein Au-Atom nur fünf Bindungen besitzt. Außerhalb der Solitonenwände bleibt die kfz-Struktur des Goldes erhalten, während zwischen den Wänden sich die Au-Atome in der hexagonal dichtesten Packung (hdp) neu anordnen [27].

### 2.3 Azobenzole

Azobenzole sind organische Moleküle die aus zwei, mit einer Azobridge verbundenen, Phenylringen bestehen (Abb. 5a). Aufgrund ihres photochromen Charakters sind sie als molekulare Schalter bestens geeignet [28]. Sie besitzen zwei stabile Konformere, die durch einen geeigneten Stimulus, über eine Rotation oder Inversion ineinander überführt werden können [29]. Zum einen die planare *trans*-Konfiguration und zum anderen die *cis*-Konfiguration, in der ein Ringsystem aus der Ebene herausragt, damit die Phenylringe sich nicht sterisch behindern.

Bei dem für diese Arbeit untersuchten 5-(4-Nitrophenylazo)salicylsäure (NAS) handelt es sich um ein dreifach substituiertes Azobenzolderivat. Hierbei ist das Azobenzolmolekül (Abb.5a) an einem Benzolring mit einer Nitrogruppe in *para*-Stellung und an dem anderen Benzolring mit einer Hydroxygruppe in *para*-Stellung substituiert. Zusätzlich befindet sich in *ortho*-Stellung

zur Hydroxygruppe eine Carboxygruppe (Abb.5b). In der Gasphase bzw. in Lösung befinden sich fast alle Moleküle in der *trans*-Konfiguration.

### 3 Aufbau

Das verwendete Ultrahochvakuum-Tieftemperaturen-Rastertunnelmikroskop wurde von der Firma Createc hergestellt. Dieses besteht aus vier Kammern:

**Moleküleinlass** Über diese Kammer werden die NAS-Moleküle auf die Substratoberfläche aufgedampft.

**Ladekammer** In dieser Kammer werden die Substrate von außen in die Apparatur eingebracht und in die Präperationskammer transferiert.

**Präperationskammer** Diese Kammer wird für die Präparation des Substrats und anschließendes Transferieren in den Messkopf der Messkammer verwendet.

**Messkammer** Hier befindet sich der RTM-Kopf, in dem die Probe untersucht wird. Dieser wird von einem Metallgehäuse umgeben, in dem eine Temperatur von  $\sim 5$  K herrscht.

Die Messspitze besteht aus einem 0.25 mm dicken Wolframdraht, der vorher, durch elektrochemisches Ätzen in einer 2M Natronlauge, bearbeitet wurde. Diese ist, über eine Piezokeramik, an einem Laufring befestigt. Dieser Laufring liegt wiederum auf drei äußeren Piezokeramiken. Der Probenhalter befindet sich unter der Spitze. Während der Messungen schwingt der Messkopf frei an drei Federn, damit keine mechanischen Schwingungen die Messungen beeinflussen. Zur Schwingungsdämpfung befindet sich die gesamte Apparatur zusätzlich noch auf vier pneumatischen Füßen.

Die Tunnelspannung ist an der Oberfläche angelegt. Die Spitze ist mit einem Tunnelstromverstärker verbunden, der das Signal an den Rechner weitergibt. Dabei wird jedem Höhensignal  $z$  vom Rechner ein  $x$  und  $y$  Signal zugeordnet.

## 4 Probenpräparation

Im Folgenden wird dargelegt, wie die Präparation der Metalloberfläche und das Aufbringen der Azofarbstoffmoleküle erfolgen. Des Weiteren wird erläutert, wie die Reinheit der Substrate und der Probe gewährleistet wird. Hierzu wird zunächst auf die Präparation der in dieser Arbeit verwendeten (111)-Oberfläche von Gold (Au(111)), und nachfolgend auf die Synthese, Präparation und Aufbringen der 5-(4-Nitrophenylazo)salicylsäure (NAS) eingegangen.

### 4.1 Präparation der Au(111)-Oberfläche

Bevor die NAS-Moleküle auf ein Substrat aufgebracht und untersucht werden können, ist es notwendig, eine saubere Metalloberfläche zu erzeugen, da Verunreinigungen eine Zuordnung der Erhebungen in den RTM-Aufnahmen als NAS-Moleküle erschweren und die Schaltung des Moleküls beeinflussen, indem sie mit dem NAS wechselwirken.

Dafür wird Neon ionisiert und die entstehenden Neonkationen anschließend mit einer Spannung von 1.3 kV und einem Strom von  $\sim 1 \mu\text{A}$  auf die Metalloberfläche beschleunigt. Dieses Verfahren wird als Ionenätzen bezeichnet. Durch die kinetische Energie der Neonkationen werden einige Atomlagen der Metalloberfläche und damit auch Verschmutzungen, wie zum Beispiel Schwefel, Wasser oder Kohlenstoffmonoxid abgetragen. Zurück bleibt eine saubere, raue Oberfläche. Um diese zu glätten wird daraufhin bei  $\sim 900 \text{ K}$  30 Minuten ausgeheilt.

Dieser Ablauf wird so oft wiederholt bis eine möglichst saubere Oberfläche erhalten wird.

### 4.2 Präparation der 5-(4-Nitrophenylazo)salicylsäure

Das NAS wird nach der Synthese mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie (Abb.6) auf seine Reinheit überprüft. Die Substanz und die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren werden zur Verfügung gestellt von Dirk Loose.

Das aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR (Abb.6c) weist ein Signal bei 2,5 ppm und mehrere Signale zwischen 7,1 ppm und 8,5 ppm auf. Das Signal bei 2,5 ppm ist der NMR-Lösemittelpeak (DMSO). Die anderen Signale werden durch die H-Atome der Phenylringe des NAS erzeugt. Diese stimmen mit den

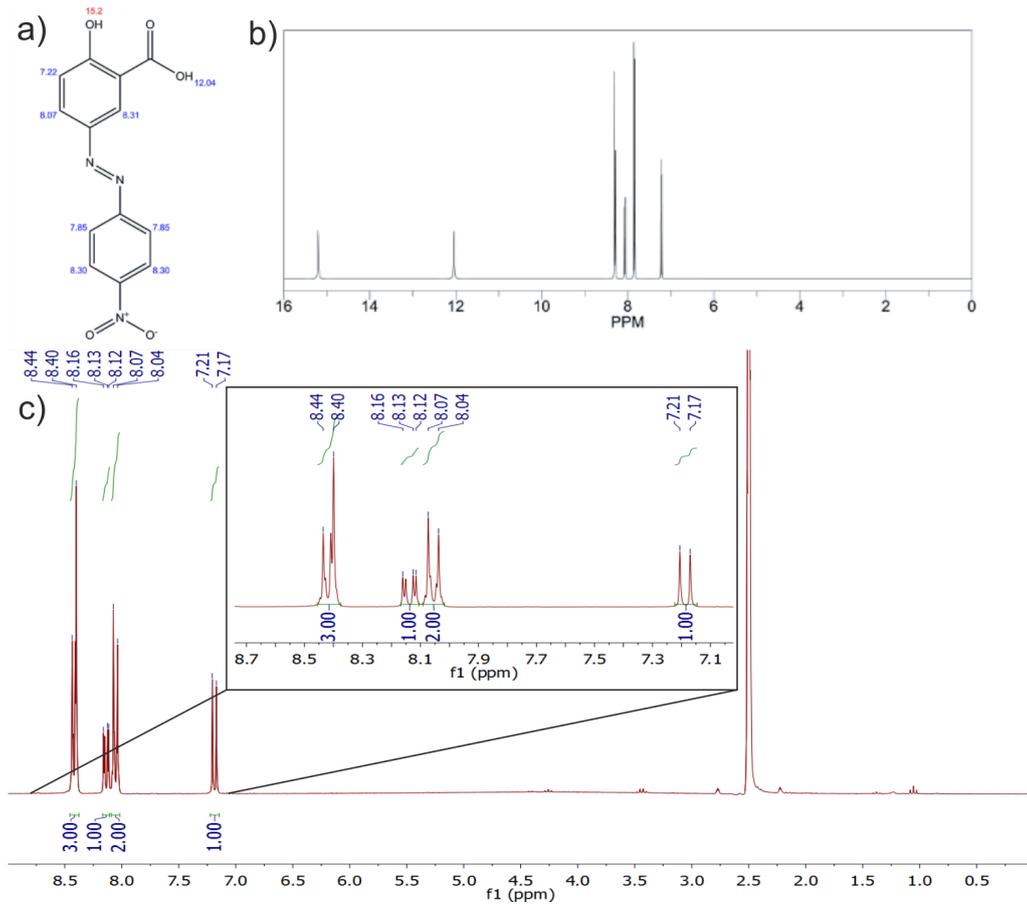


Abbildung 6: a) Berechnete Signale der Wasserstoffatome von NAS in einem  $^1\text{H-NMR}$ . b) Simuliertes  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von NAS. c) Aufgenommenes  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von NAS.

theoretisch berechneten Werten überein (Abb.6a+b). Jedoch fehlen zwei der theoretisch erwarteten Signale ( $\sim 12$  ppm,  $\sim 15$  ppm), da der Austausch der an dem Sauerstoff gebundenen H-Atome so schnell verläuft, dass er auf der Zeitskala des NMR nicht beobachtbar ist. Das  $^1\text{H}$ -NMR bestätigt die Reinheit des NAS, da bis Spuren von dem in der Synthese verwendeten Lösemittel Ethanol ( $\sim 1$  ppm,  $\sim 3,4$  ppm,  $\sim 4,2$  ppm) und Satelliten vom DMSO ( $\sim 2,3$  ppm,  $\sim 2,7$  ppm) keine weiteren Signale auftreten. Das NAS ist nach NMR zu  $>99\%$  rein.

Bevor das NAS auf die Metalloberfläche aufgebracht wird, wird es über einen Zeitraum von mehreren Tagen bei 380 K und einem Druck von  $\leq 1 \cdot 10^{-8}$  mbar ausgegast. Dies gewährleistet eine möglichst saubere NAS, da somit das im Feststoff enthaltene Wasser und andere Verunreinigungen entfernt werden. Dies wird mittels Massespektrometrie zunächst an einer Testapparatur und daraufhin in der Molekülkammer vom RTM überprüft.

Das NAS wird mittels Massespektrometrie zunächst an einer Testapparatur und daraufhin in der Molekülkammer vom RTM analysiert.

Mithilfe eines Molekülverdampfers werden die NAS-Moleküle sublimiert ( $T_{\text{Verdampfer}} = 413$  K) und bei einem statischen Druck von  $3 \cdot 10^{-8}$  mbar und einer Oberflächentemperatur der Goldprobe von  $(40 \pm 3)$  K, für 15 s auf die saubere Au(111)-Oberfläche aufgedampft. Für die Charakterisierung des Moleküls ist ein möglichst geringer Bedeckungsgrad erwünscht, damit die Moleküle sich nicht in supramolekularen Strukturen anordnen. Dies kann über die Präparationsparameter (Aufdampfzeit, Druck, Temperatur) gesteuert werden.

## 4.2.1 Erläuterung der Massenspektren

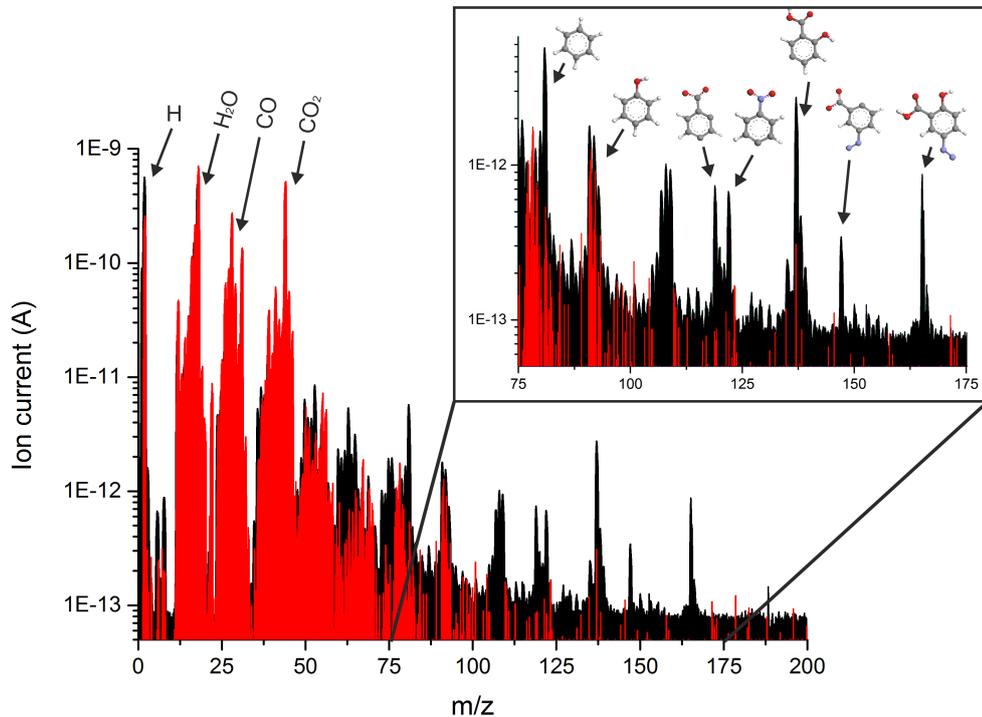


Abbildung 7: Massenspektrum aus der Testkammer (Schwarz) und der Molekülkammer (Rot). Hervorgehoben ist der Abschnitt zwischen  $75 \frac{m}{z}$  bis  $175 \frac{m}{z}$ , da dort die Fragmente des 5-(4-Nitrophenylazo)salicylsäure zu finden sind.  $T_{\text{Verdampfer}} = 413 \text{ K}$

Mithilfe der Massespektrometrie wird das, durch den Molekülverdampfer sublimierte, NAS ionisiert, fragmentiert und durch ein elektrisches Feld auf einen Analysator beschleunigt. Das Restgas und die Fragmente des NAS werden, aufgrund ihres unterschiedlichen Masse/Ladung-Verhältnisses  $\frac{m}{z}$ , unterschiedlich abgelenkt und können somit im aufgezeichneten Spektrum zugeordnet werden (Abb.7).

Das verwendete Massespektrometer ist sensitiv für Atomassen zwischen  $1 \mu$  und  $200 \mu$ , daher ist die molare Masse des NAS ( $287 \frac{g}{mol}$ ) nicht detektierbar, sondern nur dessen Fragmente. Außerdem nimmt die Empfindlichkeit des Spektrometers [30] und damit auch die Intensität der Signale bei zunehmender Masse der Ionen ab, weshalb es in beiden Massenspektren erscheint, als wäre deutlich mehr Restgas als NAS-Fragmente enthalten. In Abbildung 8 ist die Empfindlichkeit gegen die Atommasse aufgetragen. Das Massespektrometer in der Testkammer ist von der Firma Pfeiffer und

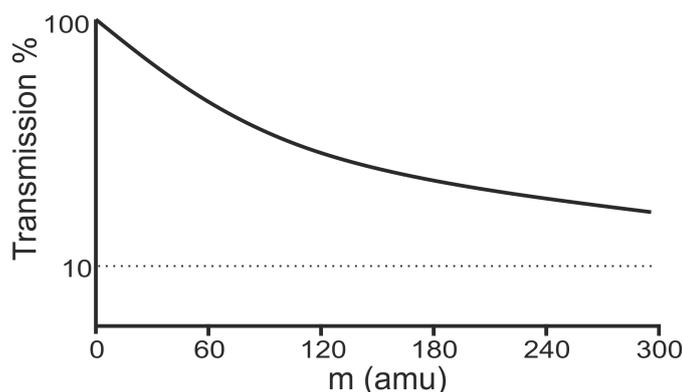


Abbildung 8: Dargestellt ist die Abnahme der Empfindlichkeit des Massenspektrometers. Es wird deutlich, dass die Empfindlichkeit bei 300 amu nur noch  $\sim 20\%$  beträgt. Es ist zu beachten, dass die Transmissionsskala logarithmisch ist. [30]

dieses besitzt einen Messbereich bis 200 u. An dem Massenspektrometer in der Testkammer von der Firma MKS, werden kaum Fragmente des NAS-Moleküls entdeckt, darum ist es unwahrscheinlich, auch wenn das Gerät es theoretisch aufzeichnen könnte, das intakte NAS-Molekül zu detektieren. Die Signale zwischen  $1 \frac{m}{z}$  -  $60 \frac{m}{z}$  sind die detektierten Restgase wie Wasser ( $\sim 18 \frac{m}{z}$ ) oder  $\text{CO}_2$  ( $\sim 44 \frac{m}{z}$ ). Danach werden die einfachen Fragmente ( $60 \frac{m}{z}$  -  $100 \frac{m}{z}$ ) und darauf folgend die komplexeren Fragmente ( $72 \frac{m}{z}$  -  $200 \frac{m}{z}$ ) des NAS detektiert. Die Atommassen und damit verbundenen Strukturen (siehe Abb.7 hervorgehobener Bereich) lassen darauf schließen, dass es sich bei der analysierten Substanz um 5-(4-Nitrophenylazo)salicylsäure handelt. Nach Bestätigung der Ergebnisse wird der Molekülverdampfer an der Moleküleinlasskammer des RTM angebracht und erneut ausgegast und im Massenspektrum überprüft.

Bei näherer Betrachtung der beiden Massenspektren fällt ein signifikanter Unterschied im Bereich der komplexeren Fragmente auf, während sich die Signale des Restgases und der einfacheren Fragmente kaum unterscheiden. Im Massenspektrum, das in der Testkammer aufgenommen wurde, sind die Signale der NAS-Fragmente deutlich zu erkennen und zuzuordnen, wohingegen im Massenspektrum aus der Molekülkammer lediglich ein Bruchteil detektiert wurde. Es ist nicht anzunehmen es sei kein NAS verdampft worden, da bei beiden Experimenten die gleiche Verdampfertemperatur eingestellt ist und weiterhin die einfacheren Fragmente detektiert werden. Vielmehr ist davon auszugehen, dass die geometrische Anordnung

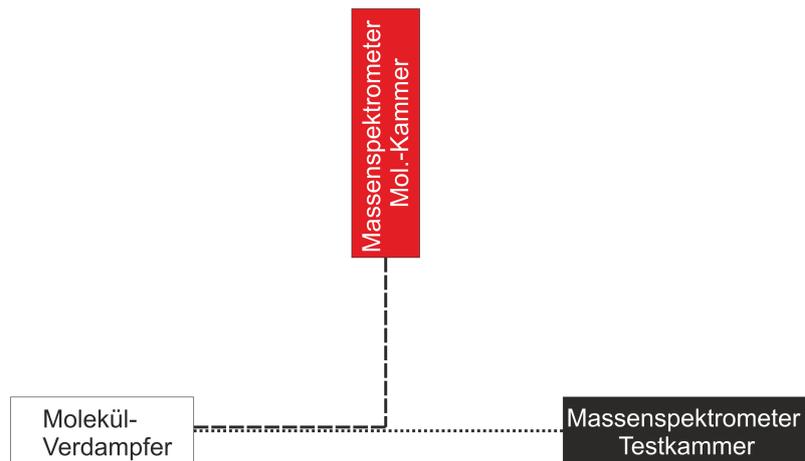


Abbildung 9: Verlauf des Molekülstrahls zwischen Molekülverdampfer und Massepektrometer in der Testkammer(gepunktet) und der Molekülkammer(gestrichelt)

von Molekülverdampfer und Massepektrometer zu einer Veränderung der Messergebnisse führt:

Während in der Testkammer der Molekülstrahl des Molekülverdampfers direkt auf das Massepektrometer gerichtet wird, befindet sich in der Anordnung in der Molekülkammer das Massepektrometer nicht direkt vor dem Molekülverdampfer, sondern orthogonal zum Molekülstrahl (Abb.9). Die Restgasmoleküle besitzen einen wesentlich höheren Dampfdruck als die NAS-Moleküle und seine größeren Fragmente. Aus diesem Grund werden diese Moleküle weiterhin detektiert, da sie über mehrere Stöße zum Detektor gelangen.

## 5 Charakterisierung der 5-(4-Nitrophenylazo)-salicylsäure auf der Au(111)-Oberfläche

Die Interaktion mit und Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche ist von grundlegender Bedeutung für die Charakterisierung des Moleküls und die Möglichkeit ein Molekül als molekularen Schalter für eine elektronische Schaltung zu verwenden[7]. Die Fischgrätenrekonstruktion der Au(111)-Oberfläche und die Interaktion mit Atomen oder Molekülen wurden von verschiedenen Forschungsgruppen untersucht [25, 27]. Das in dieser Arbeit untersuchte 5-(4-Nitrophenylazo)salicylsäure wurde bisher nicht mittels RTM auf dessen Charakteristika und Interaktion mit der Au(111)-Oberfläche untersucht. In den folgenden Kapiteln wird die Untersuchung und Charakterisierung des NAS dargelegt.

### 5.1 Lage der adsorbierten NAS-Moleküle auf der Goldoberfläche

In diesem Abschnitt wird auf den Bedeckungsgrad, den das Substrat nach der Präparation aufweist, beschrieben und auf die Orientierung der NAS-Moleküle auf der Goldoberfläche eingegangen.

#### 5.1.1 Bedeckungsgrad

Um den Bedeckungsgrad des Substrats zu bestimmen werden Aufnahmen genutzt die mindestens eine Größe von  $(40 \times 40) \text{ nm}^2$  aufweisen und deren Auflösung hoch genug ist um die einzelnen Moleküle deutlich voneinander unterscheiden zu können.

Beim Zählen der Moleküle wird zwischen Monomer, Dimer und Trimer unterschieden. Größere Oligomere sind auf den aufgenommenen Bildern nicht zu finden. Ein Monomer ist definiert als eine längliche Erhebung, die wiederum aus zwei runden Signalen besteht (siehe Kap.6). Daran kann eine weitere Erhebung lokalisiert sein, wie zum Beispiel Wasser (Abb.10, blau umrandet). Beide Formen werden zu Bestimmung des Bedeckungsgrades als ein NAS-Molekül gewertet. Dimere (Abb.10, grün umrandet) bestehen entsprechend der Anlagerung zweier Monomere - damit als zwei NAS-Moleküle zu werten - und ein Trimer (Abb.10, rot umrandet) entsteht aus der Anla-

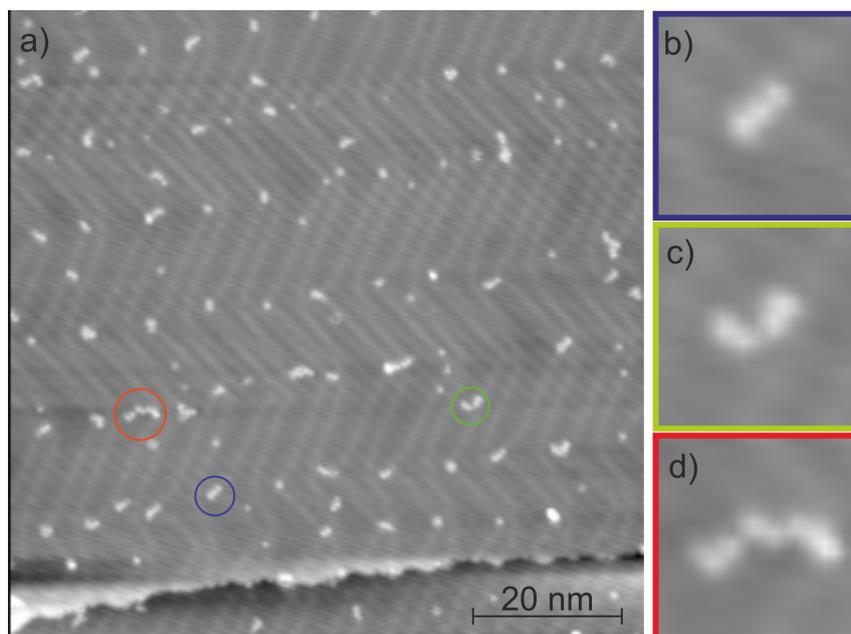


Abbildung 10: RTM-Aufnahme((85x85) nm<sup>2</sup>) der präparierten Goldoberfläche. Monomer blau, Dimer grün und Trimer rot umrandet. Tunnelparameter:  $I = 0,7 \text{ pA}$ ,  $U = 100 \text{ mV}$

gerung dreier Monomere - als drei NAS-Moleküle zu werten.

Dementsprechend werden die Moleküle gezählt und der Bedeckungsgrad bestimmt.

Es resultiert ein durchschnittlicher Bedeckungsgrad von  $0,01 \frac{\text{Moleküle}}{\text{nm}^2}$ . Dabei liegen  $(57 \pm 5)\%$ , der 249 identifizierten NAS-Moleküle, als Monomer vor,  $(37 \pm 4)\%$  sind als Dimer und  $(6 \pm 5)\%$  sind als Trimer angeordnet. Für diese Verteilung ist neben der geringen Bedeckung die Temperatur der Oberfläche verantwortlich. Durch die geringe Temperatur während des Aufdampfens verlieren die auftreffenden NAS-Moleküle schnell ihre Energie, diffundieren daher nicht weit und adsorbieren in der Nähe der Stelle, an der sie aufgetroffen sind (*"hit and stick"*-Mechanismus) [31].

Dies ermöglicht die Charakterisierung der einzelnen NAS-Moleküle, da diese sich durch die geringe Bedeckung des Substrats und den *"hit and stick"*-Mechanismus nicht in größeren Oligomeren oder supramolekularen Strukturen anordnen.



Es befinden sich  $(15\pm 2)\%$  der 246 beobachteten NAS-Moleküle in den kfz-Domänen,  $(7\pm 2)\%$  in den hdp-Domänen und  $(78\pm 6)\%$  an den Ellenbogen. Aufgrund der Fehlstellen an den Ellenbogen der Fischgrätenrekonstruktion sind dort die bevorzugten Adsorptionsplätze für die NAS-Moleküle auf der Au(111)-Oberfläche. Falls diese belegt sind weichen die Moleküle auf die kfz- bzw. hdp-Domänen aus. Dabei werden die Adsorptionsplätze der kfz-Domänen eher besetzt, da diese mit  $(3.6\pm 0.1)$  nm um 1 nm breiter ist als die hdp-Domäne mit  $(2.6\pm 0.1)$  nm [25, 27]. Die Solitonenwände sind von den genannten Domänen die schmalsten und nicht planar. Folglich werden nur vereinzelt Adsorptionsplätze auf den Wänden besetzt. Dimer und Trimere wurden nicht ausgewertet, da sie zu selten beobachtet wurden.

## 6 Charakterisierung des NAS-Monomers

Nachdem die Lage der NAS-Moleküle auf der Au(111)-Oberfläche beschrieben wurde, wird im Folgenden das NAS-Molekül im Detail betrachtet. Dazu wird das Molekül beschrieben und auf Merkmale eingegangen, die das NAS charakterisieren.

Mit der Software Arguslab wird das NAS-Molekül in der Gasphase simu-

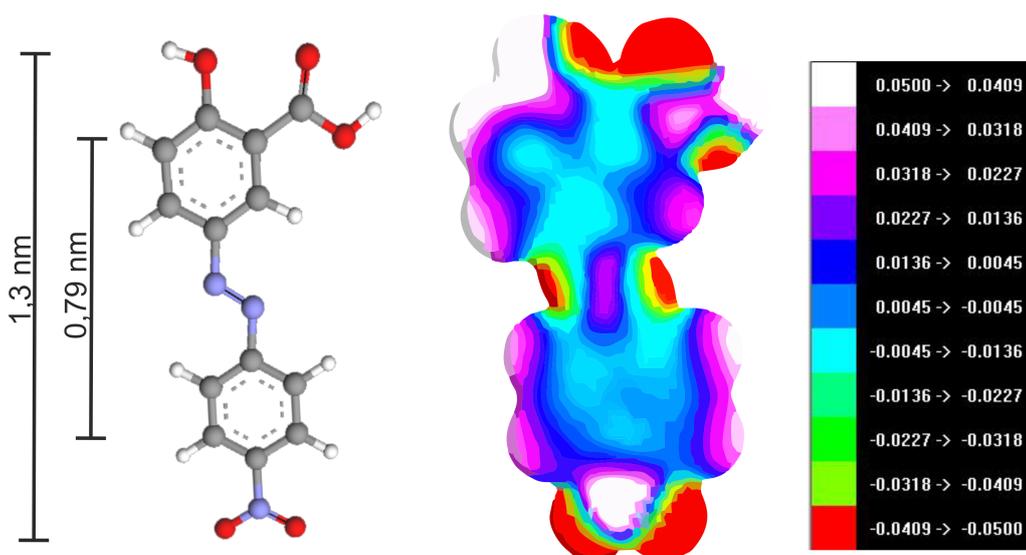


Abbildung 12: Auf der linken Seite ist die geometrisch optimierte planare *trans*-Konfiguration des NAS mit Längenbemaßung zu sehen. Auf der rechten Seite ist die ESP-Karte des NAS in der Gasphase abgebildet. Simuliert mit ArgusLab 4.0.1. Die Werte sind angegeben in Hartree ( $1H = 27.2 \text{ eV}$ )

liert und eine ESP-Karte erstellt, die zur Interpretation der Erhebungen in den RTM-Aufnahmen benutzt wird (siehe Abb. 12). In der ESP-Karte ist das elektrostatische Potential gezeigt. Die reaktiven Stellen besitzen ein hohes negatives Potential, da an diesen Stellen die Bindungen polarisiert sind, aufgrund der hohen Unterschiede in der Elektronendichte.

In der Gasphase befindet sich das NAS zum Großteil in der planaren *trans*-Konfiguration. Durch die erhöhte Temperatur während der Präparation werden zudem zusätzlich Moleküle, die sich in der *cis*-Konfiguration befinden, in die *trans*-Konfiguration überführt.

Es wird eine parallele Anordnung der Phenylringe des NAS zu der Au(111)-Oberfläche erwartet, da somit eine Überlappung der  $\pi$ -Systeme des NAS mit den Elektronen der Oberfläche erzeugt wird [7]. Demnach adsorbiert

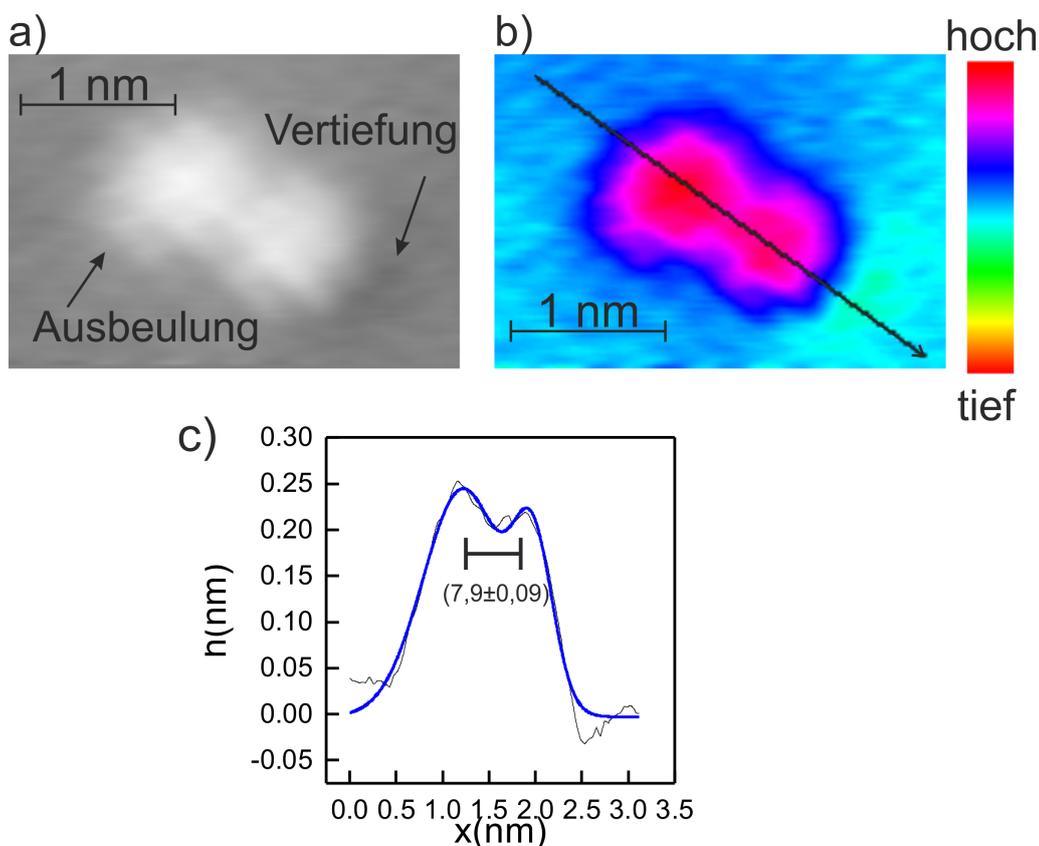


Abbildung 13: a) RTM-Aufnahme des NAS-Moleküls mit eingezeichneten Charakteristika. Farbskala: weiß-hoch; schwarz-tief b) RTM-Aufnahme des NAS-Moleküls in Falschfarben mit eingezeichneter Richtung des Höhenprofil. Farbskala: rot-hoch; grün-tief. c) Höhenprofil des NAS-Moleküls aus (a) und (b). Die blaue Linie ist eine Gaußanpassung. Tunnelparameter:  $I = 8$  pA,  $U = 50$  mV

das NAS-Molekül auf der Au(111)-Oberfläche in einer planaren Konfiguration.

Die *trans*-Konfiguration besitzt ein  $\pi$ -System, das sich über das gesamte Molekül erstreckt. Dabei wechselwirken die  $\pi$ -Systeme der Benzolringe mit den  $\pi$ -Orbitalen der Stickstoffatome der Azo-Verbindung und den Substituenten der Phenylringe. Dies bestätigt sich in den RTM-Aufnahmen der einzelnen Moleküle.

In Abbildung 13 sind RTM-Aufnahmen der NAS-Moleküle im Detail zu sehen. Es sind zwei runde Erhebungen zu erkennen, die vermutlich den  $\pi$ -Systemen der Ringsysteme des NAS-Moleküls zuzuschreiben sind. Zwischen den beiden Erhebungen ist eine Verbrückung, hervorgerufen durch die Azo-Gruppe, zu erkennen.

Die Länge des simulierten NAS-Moleküls in der Gasphase beträgt  $\sim 1,3$  nm und der Abstand der Mittelpunkte der Phenylringe  $\sim 0,65$  nm (siehe Abb.12). Der Abstand der beiden Maxima der Erhebungen in den RTM-Aufnahmen beträgt  $(0,79 \pm 0,09)$  nm. Im Gegensatz zum simulierten unsubstituierten Azobenzol in der Gasphase ist der Abstand der Maxima im NAS demnach um  $0,11$  nm größer. Die Abstands- bzw. Höhenwerte und Beobachtung sind bereits bei anderen Azobenzolen entdeckt worden [6][7]. Die Ursache liegt in den elektrophilen Substituenten des NAS, die den  $\pi$ -Systemen der Phenylringe Elektronen entziehen und somit die Maxima der Elektronendichten längs der Achse zwischen Ring und Substituent nach außen verschieben.

In Abbildung 13c ist ein Höhenprofil entlang der Molekülachse, die durch die Mittelpunkte der Erhebungen definiert ist, zu sehen. Der carboxylierte Phenylring besitzt eine scheinbare Höhe von  $(0,134 \pm 0,02)$  nm und der Phenylring mit der Nitrogruppe von  $(0,126 \pm 0,02)$  nm. Diese sind jedoch, innerhalb ihrer Fehler, nicht voneinander zu unterscheiden. Die Form der Moleküle im RTM gibt darauf jedoch Aufschluss. Eine der Erhebungen weist eine elliptische statt eine kreisrunde Form auf, während sich auf der anderen Seite des Moleküls eine Vertiefung befindet. Zwischen der Achse der Ellipse und der Molekülachse, die durch den Mittelpunkt der runden Form und der Mitte der Verbrückung definiert ist (siehe Abb. 13b), wird ein Winkel von  $(116 \pm 2)^\circ$  gemessen. Dieser Winkel entspricht dem Winkel den die Achse der Carboxy-Gruppe mit der Molekülachse im simuliertem NAS-Molekül aufspannt. Demnach ist der Phenylring mit der Vertiefung, die sich auf der Molekülachse befindet, mit der Nitro-Gruppe substituiert. Die Vertiefung ist zwischen  $0,02$  nm -  $0,05$  nm tief und wird vermutlich durch eine Wechselwirkung der Nitrogruppe mit der Au(111)-Oberfläche hervorgerufen.

In Abbildung 14 sind die scheinbaren Höhen der *trans*-Konfiguration des NAS-Moleküls gegen die Spannung, bei der sie aufgenommen wurden aufgetragen. Als Vergleichswert ist die durchschnittliche scheinbare Höhe aller NAS-Moleküle als gestrichelte Linie eingefügt. Die scheinbaren Höhen in den Höhenprofilen der NAS-Moleküle stimmen innerhalb ihres Fehlers mit der durchschnittlichen scheinbaren Höhe überein. Diese sind demnach nicht von der Tunnelspannung abhängig, daher können die Aufnahmen trotz verschiedener Parameter miteinander verglichen werden (Abb. 14).

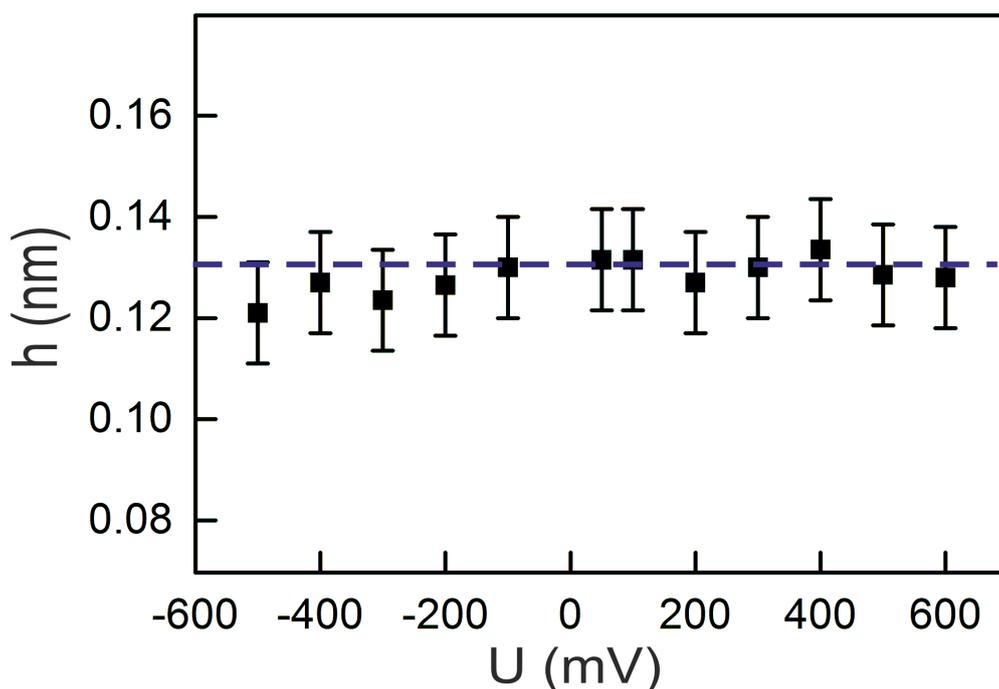


Abbildung 14: Spannungsabhängigkeit der scheinbaren Höhen. Die gestrichelte blaue Linie stellt die durchschnittliche Höhe des NAS-Moleküls dar.

## 6.1 Konfigurationen des NAS auf der Au(111)-Oberfläche

In der Literatur [7] wird die Möglichkeit diskutiert Azobenzole für zukünftige elektrische Nanoschaltungen als molekularen Schalter zu nutzen. Dafür sind zwei stabile Konfigurationen, die gezielt durch einen Impuls ineinander überführt werden können, notwendig. Die verschiedenen Konfigurationen, die das NAS auf der Au(111)-Oberfläche einnehmen kann, werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

In der bereits vorgestellten *trans*-Konfiguration ist eine planare Struktur bevorzugt, wohingegen in der *cis*-Konfiguration ein Phenylring aus der Ebene hinausragt (Abb. 5c). Auf der Au(111)-Oberfläche werden die NAS-Moleküle nur in der *trans*-Konfiguration gefunden.

Diese Konfiguration weist zwei verschiedene Formen auf. Sie unterscheiden sich in der Lage der Azobrücke zur Carboxygruppe. Das von dem mit der Carboxygruppe substituierten Phenylring aus gezählte, zweite Stickstoffatom der Azobrücke befindet sich bei einer der *trans*-Konfiguration auf der gleichen Seite von der Molekülachse, die von den Mittelpunkten der Maxi-

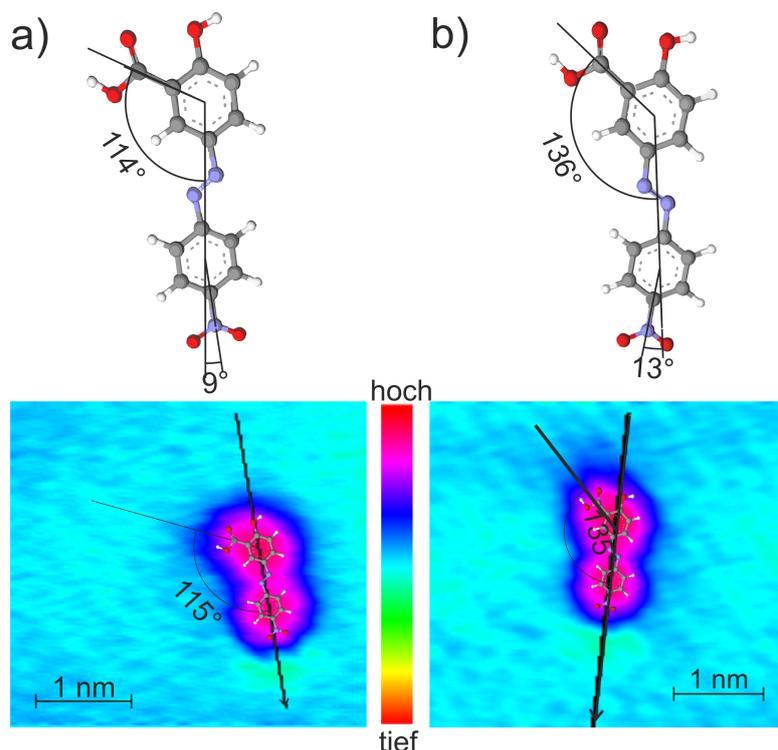


Abbildung 15: a) Simulierte  $trans_1$ -Konfiguration des NAS. Darunter ist die RTM-Aufnahme dieser Konfiguration in Falschfarben (Grün-tief, Rot-hoch) abgebildet. Tunnelparameter:  $I=40$  pA,  $U=100$  mV. b) Simulierte  $trans_2$ -Konfiguration des NAS. Darunter ist die RTM-Aufnahme dieser Konfiguration in Falschfarben (Grün-tief, Rot-hoch) abgebildet. Tunnelparameter:  $I = 40$  pA,  $U = 50$  mV

ma in den RTM-Aufnahmen definiert wird, wie die Carboxygruppe ( $trans_1$ ) (Abb. 15a) und bei der anderen Form befindet es sich auf der anderen Seite ( $trans_2$ ) (Abb. 15b). Dabei spannt die Achse der Carboxygruppe mit der Molekülachse in der  $trans_1$ -Konfiguration des simulierten NAS-Moleküls einen Winkel von  $120^\circ$  auf, während dieser Winkel bei der  $trans_2$ -Konfiguration  $140^\circ$  beträgt. In den RTM-Aufnahmen sind diese beiden Konfigurationen zu finden. Der Winkel der Achse der elliptischen Form zu der Achse, die durch die beiden Maxima verläuft beträgt  $(115 \pm 2)^\circ$  bzw.  $(135 \pm 2)^\circ$ . Die Winkel weichen um  $5^\circ$  von den simulierten, des NAS-Moleküls in der Gasphase, ab, jedoch ist der Unterschied von  $20^\circ$  aussagekräftig genug um die beiden Konfigurationen voneinander zu unterscheiden.

Eine andere Konfiguration wird nur nach einem elektroneninduzierten Schaltprozess der  $trans$ -Konfiguration vorgefunden.

## 6.2 Anlagerung von H<sub>2</sub>O an NAS

Ein weiterer Aspekt, der in dieser Arbeit dargelegt wird, ist die Anlagerung von H<sub>2</sub>O [32], welches beim Ausgasen, während der Präparation, nicht vollständig entfernt werden konnte, an das NAS-Molekül. Da die stabilen Konfigurationen des NAS auf der Au(111)-Oberfläche identifiziert sind, wird in dem folgenden Kapitel beschrieben, wie H<sub>2</sub>O an das NAS koordiniert.

H<sub>2</sub>O bindet an das NAS über Wasserstoffbrückenbindungen. Im NAS gibt es zwei bevorzugte Stellen für eine Anlagerung des H<sub>2</sub>O. Zum einen den Carboxy-Substituenten und zum anderen die Nitrogruppe. In der ESP-Karte des NAS (Abb. 12) besitzen diese beiden Gruppen das höchste negative elektrische Potential, wodurch die Bindungen am stärksten polarisiert sind und somit ideal für Wasserstoffbrückenbindungen geeignet sind. Außerdem werden diese Gruppen nicht, anders als die Stickstoffatome der Azo-Brücke, sterisch von anderen Substituenten behindert. Die Hydroxygruppe wäre ebenfalls in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, jedoch werden in den RTM-Aufnahmen an dieser Stelle keine Anlagerungen entdeckt, was auf die Nähe zur Carboxygruppe zurückzuführen ist, da dort die bevorzugte Anlagerung stattfindet. Eine H<sub>2</sub>O-Anlagerung ist bei (67±21)%, der 15 gefundenen NAS-Moleküle mit H<sub>2</sub>O-Anlagerung, an der Carboxy-, zu (20±12)% an der Nitrogruppe und zu (13±9)% an beiden Gruppen gleichzeitig zu finden [33].

In Abbildung 16 sind RTM-Aufnahmen von H<sub>2</sub>O-Anlagerungen an das NAS zu sehen.

Bei einer H<sub>2</sub>O-Anlagerung an der Carboxygruppe besteht, anders als bei der Nitrogruppe, die Möglichkeit der Anlagerung von mehr als einem H<sub>2</sub>O-Molekül (Abb. 16a) [33]. Dies liegt an der Eigenschaft der Carboxygruppe als Akzeptor und auch als Donator für Wasserstoffbrückenbindungen zu fungieren. Deshalb sind H<sub>2</sub>O-Moleküle hauptsächlich dort lokalisiert und es kann eine Anlagerung von mehr als einem H<sub>2</sub>O-Molekül stattfinden. Bei einer Anlagerung von mehr als einem H<sub>2</sub>O-Molekül kann die genaue Anzahl nicht bestimmt werden, da die Erhebungen nicht mehr zu unterscheiden sind. Der Winkel zwischen Molekülachse und der Achse vom Maxima des Phenylrings mit dem H<sub>2</sub>O variiert, abhängig von der Anzahl der angelagerten H<sub>2</sub>O-Moleküle, zwischen 115° (ein H<sub>2</sub>O-Molekül), welcher dem Winkel im NAS-Molekül ohne Anlagerung entspricht, bis 127° bei mehreren H<sub>2</sub>O-

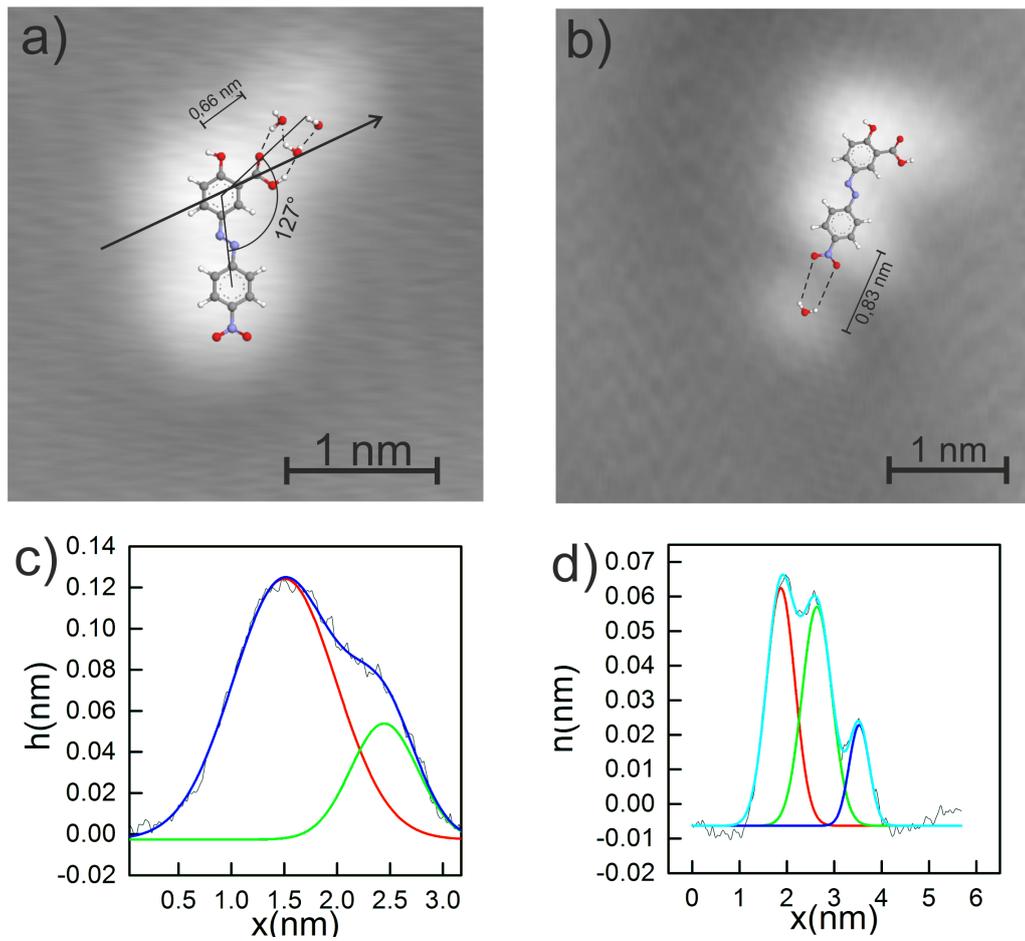


Abbildung 16: RTM-Aufnahmen von einer H<sub>2</sub>O-Anlagerung an der Carboxygruppe (a) und an der Nitrogruppe (b) vom NAS. Darunter ist das Höhenprofile von der Anlagerung von H<sub>2</sub>O an der Carboxygruppe (c) bzw. das Höhenprofil eines NAS-Moleküls mit H<sub>2</sub>O an der Nitrogruppe (d) zu sehen. Tunnelparameter: a)  $I = 5 \text{ pA}$ ,  $U = 50 \text{ mV}$  b)  $I = 10 \text{ pA}$ ,  $50 \text{ mV}$

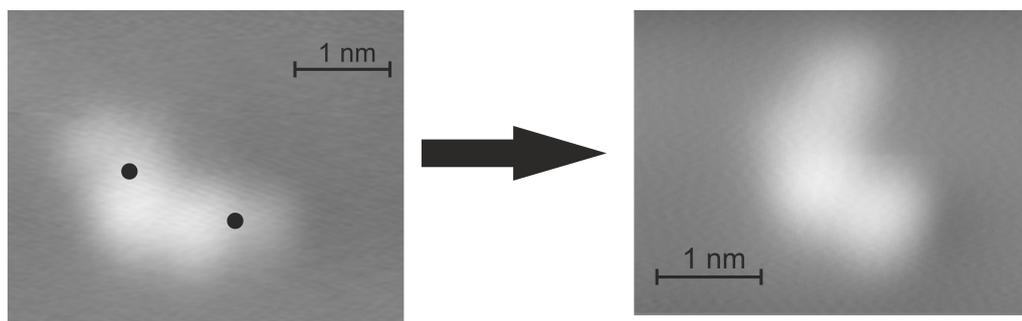


Abbildung 17: Es ist die Veränderung der Wasseranlagerung durch Spannungspulse, auf die funktionellen Gruppen des Wassers, gezeigt. Tunnelparameter:  $I = 5 \text{ pA}$ ,  $U = 50 \text{ mV}$

Molekülen. Dies liegt an der hohen Flexibilität der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle, wodurch die Anlagerung mehrerer Moleküle immer unterschiedlich abläuft. In Abbildung 16a ist die Mögliche Anlagerung von drei  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen simuliert. Bei der Anlagerung nur eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls beträgt der Abstand zwischen dem mit der Carboxygruppe substituiertem Phenylring und dem  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül  $(0,66 \pm 0,05) \text{ nm}$ . Der Abstand zwischen Phenylring mit der Nitrogruppe und  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül hingegen beträgt  $(0,83 \pm 0,04) \text{ nm}$ . Diese scheinbar schwächere Wechselwirkung des Wassers mit der Nitrogruppe konnte bestätigt werden, indem auf beide Seiten ein Spannungspuls gesetzt wird (Abb.17). Während an der Carboxygruppe das Wasser auch nach mehrerer Pulsen weiterhin an dem NAS-Molekül lokalisiert ist, ist das Wasser von der Nitrogruppe vom NAS-Molekül wegdiffundiert. Die scheinbare Höhe eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls ergibt  $(0,08 \pm 0,01)$ , welche der Höhe von einer Monolage Wasser entspricht. (Bilage  $\sim 150 \text{ nm}$  (vgl. [32])).

Der Abstand der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle zum NAS-Molekül ist größer als der Abstand von  $\sim 0,3 \text{ nm}$  [23, 32], den zwei Sauerstoffatome in einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen besitzt. Die Maxima der Erhebungen des NAS-Moleküls liegen nicht über den funktionellen Gruppen des NAS-Moleküls, sondern in etwa zwischen Mittelpunkt der Phenylringe und funktionellen Gruppen, wodurch ein scheinbarer erhöhter Abstand zu beobachten ist.

Während beim Höhenprofil vom Abstand des Wassers von dem carboxylierten Phenylring die Wassererhebung teilweise von dem Signal des Carboxygruppe überlagert wird (Abb. 16c), sind in dem Höhenprofil des Abstandes des Wasser von dem anderen Phenylring zwei klar unterscheidbare Erhe-

bungen zu erkennen (Abb. 16d). Dies liegt daran, dass der Abstand den ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül zur Nitrogruppe besitzt um 0.19 nm größer ist als den, den es zur Carboxygruppe aufweist. Die Differenz der Abstände hängt von der Art der Anlagerung an den Gruppen ab. Die Nitrogruppe besitzt zwei Sauerstoffatome, die nur als Akzeptor für Wasserstoffbrückenbindungen fungieren können. Das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül lagert sich an der Stelle an, an der typischerweise die Vertiefung lokalisiert ist. Demzufolge orientiert sich das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül so, dass die Wasserstoffatome auf die Nitrogruppe gerichtet sind (siehe Abb. 16b). Dadurch kann sich vermutlich keine optimale Wasserstoffbrückenbindung, bei der die Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung des Wassers auf einer Achse mit der Stickstoff-Sauerstoff-Bindung des NAS liegen würde, ausbilden, wodurch die Wechselwirkung zwischen den Molekülen geschwächt und somit der Abstand vergrößert ist.

Die Anlagerung des Wassers ist nicht beschränkt auf die Lokalisation an nur einer Stelle des Moleküls. Es sind Moleküle auf den RTM-Aufnahmen zu finden, an denen  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle sowohl an der Carboxygruppe als auch an der Nitrogruppe angelagert sind (Abb. 18). Dies ermöglicht die Einteilung in die verschiedenen *trans*-Konfigurationen.

In Abbildung 18 eine RTM-Aufnahme einer Anlagerung von zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen dargestellt. Die Abstände der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle zum NAS entsprechen denen die zuvor bei der einseitigen Anlagerung besprochen wurden. In den simulierten NAS-Molekülen mit zwei Anlagerungen ist in der *trans*<sub>1</sub>-Konfiguration ein 117°- und einen 6°-Winkel vorzufinden, wobei sich die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle auf den entgegengesetzten Seiten den NAS befinden, während diese Winkel in der *trans*<sub>2</sub>-Konfiguration 129° bzw. 14° betragen und die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle sich auf der gleichen Seite des NAS befinden (Abb. 18). Die RTM-Aufnahme kann demzufolge der *trans*<sub>2</sub>-Konfiguration zugeordnet werden. Die Unterschiede der Winkel in Abbildung 18 zu denen in Abbildung 15 sind auf die Berechnungen von ArgusLab 4.0.1 zurückzuführen, die bei der Simulation nach dem Einfügen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle durchgeführt werden.

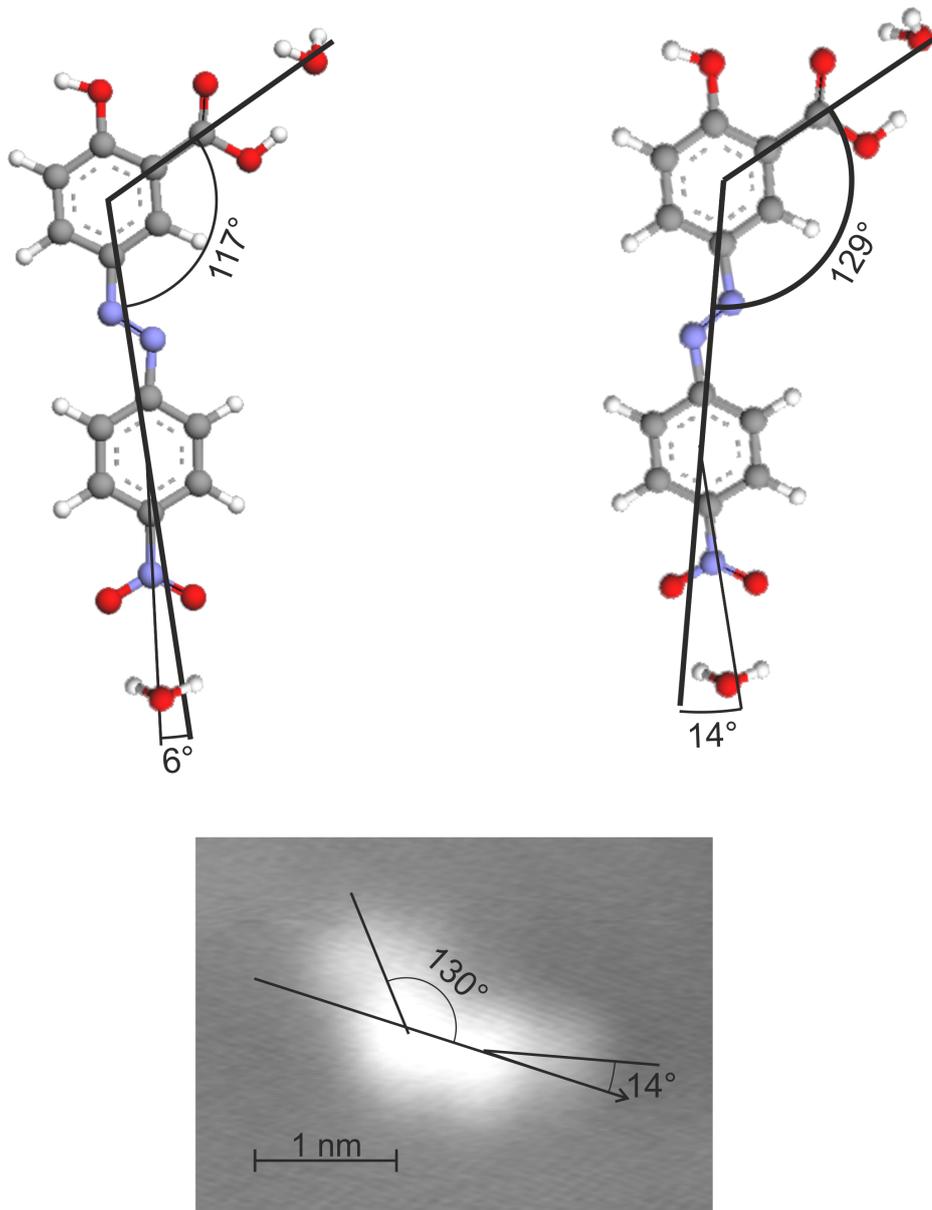


Abbildung 18: Simulierte NAS-Moleküle mit beidseitiger H<sub>2</sub>O-Anlagerung der *trans*<sub>1</sub>- bzw. *trans*<sub>2</sub>-Konfiguration. Darunter befindet sich eine RTM-Aufnahme dieser Anlagerungen. Tunnelparameter:  $I = 10 \text{ pA}$ ,  $U = 50 \text{ mV}$

## 7 Elektroneninduzierte Prozesse der 5-(4-Nitrophenylazo)-salicylsäure

Eine der zentralen Fragestellungen für die Charakterisierung und mögliche Verwendung als molekularer Schalter, ist die Reaktion des NAS auf äußere Stimuli [6, 34, 35]. Im folgenden Kapitel wird auf die elektroneninduzierten Prozesse, die durch das RTM hervorgerufen werden, näher eingegangen.

Damit ein Schaltvorgang eines Moleküls, in eine andere Konfiguration, auf einer Metalloberfläche stattfinden kann ist es notwendig, dass das Molekül eine zweite stabile Konfigurationen besitzt, damit der Schaltprozess erfasst werden kann.

Dafür muss dem NAS-Molekül eine Energie  $E$  zugeführt werden (Abb.19). Dies geschieht über einen elektroneninduzierten Prozess, indem auf das Molekül ein Spannungspuls gesetzt wird. In Abbildung 20 ist der typische Verlauf eines Spannungspulses dargestellt. Dabei wird zunächst die übliche Scanspannung von 50 mV gehalten bis die Spannung sprunghaft auf einen festgelegten Maximalwert ansteigt, der für einige Sekunden konstant gehalten wird. Um einen elektroneninduzierten Schaltprozess des NAS zu stimu-

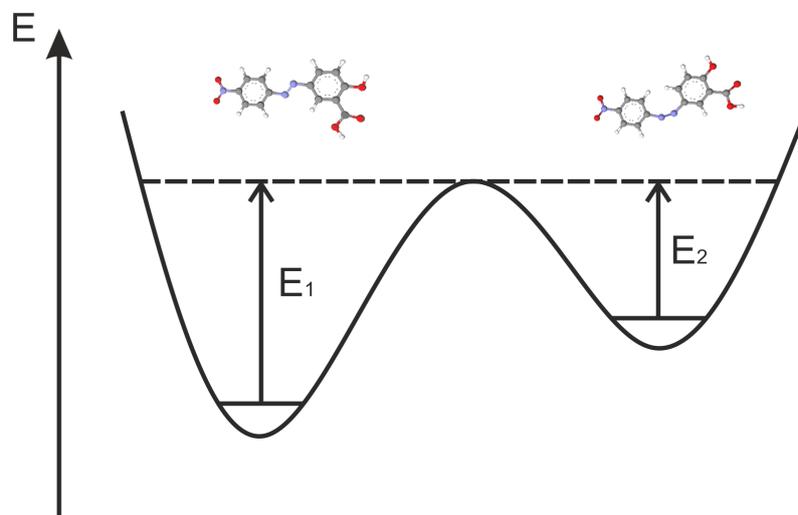


Abbildung 19: Schematische Darstellung einer Potentiallandschaft der *trans*- bzw. *cis*\*-Konfigurationen des NAS.  $E_1$  bzw.  $E_2$  ist die benötigte Energie um in die andere Konfiguration zu isomerisieren. Es ist zu erkennen, dass der stabileren *trans*-Konfiguration mehr Energie für die Isomerisierung zugeführt werden muss.

lieren, wird die Spitze des RTM mittig über das Molekül positioniert und

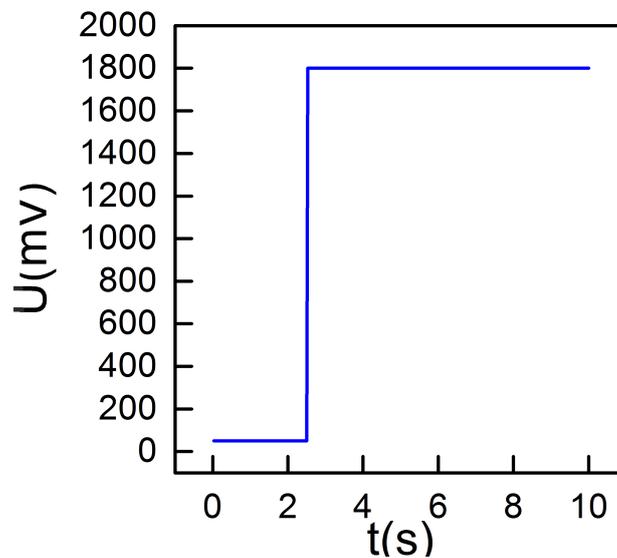


Abbildung 20: Typischer Spannungsverlauf eines Spannungspulses. Die Spannung wird innerhalb kürzester Zeit von der Scanspannung auf einen Maximalwert ansteigt.

daraufhin wird eine kontrollierte Änderung der Tunnelspannung erzeugt. In Abbildung 21 ist ein elektroneninduzierten Schaltprozess dargestellt. Im ersten Fall (Abb. 21a) wird eine Spannung von 1,95 V über  $\sim 8$  s angelegt. In den Aufnahmen ist zunächst lediglich eine Drehung des Moleküls zu erkennen.

Im zweiten Fall (Abb. 21b) wird eine Spannung von 1,8 V über  $\sim 8$  s an das gleiche NAS-Molekül angelegt, das sich zuvor gedreht hat. In diesem Fall wird das Molekül wieder gedreht und auch in eine andere Konfiguration geschaltet. Der Stromverlauf weist Ähnlichkeiten zum ersten Fall auf. In beiden Graphen ist ein zeitweiliger Abfall des Stroms auf circa die Hälfte des ursprünglichen Wertes zu erkennen. Dies lässt auf einen instabilen Zwischenzustand schließen, da der Strom größeren Schwankungen unterliegt als zuvor. Außerdem ist in beiden Graphen ein Abfall des Stroms vom Maximalwert auf  $\sim 0$  zu beobachten. An diesen Stellen ist das NAS-Molekül diffundiert und befindet sich nicht mehr unter der Spitze. Dies wird durch die Diffusion in Abbildung 22 bestätigt. Im zweiten Fall befindet sich das NAS-Molekül tatsächlich nicht mehr an dem Punkt, an dem der Spannungspuls gesetzt wurde, sondern leicht versetzt darunter. Während im zweiten Fall danach der Spannungspuls beendet ist, ist im ersten Fall zu erkennen, dass

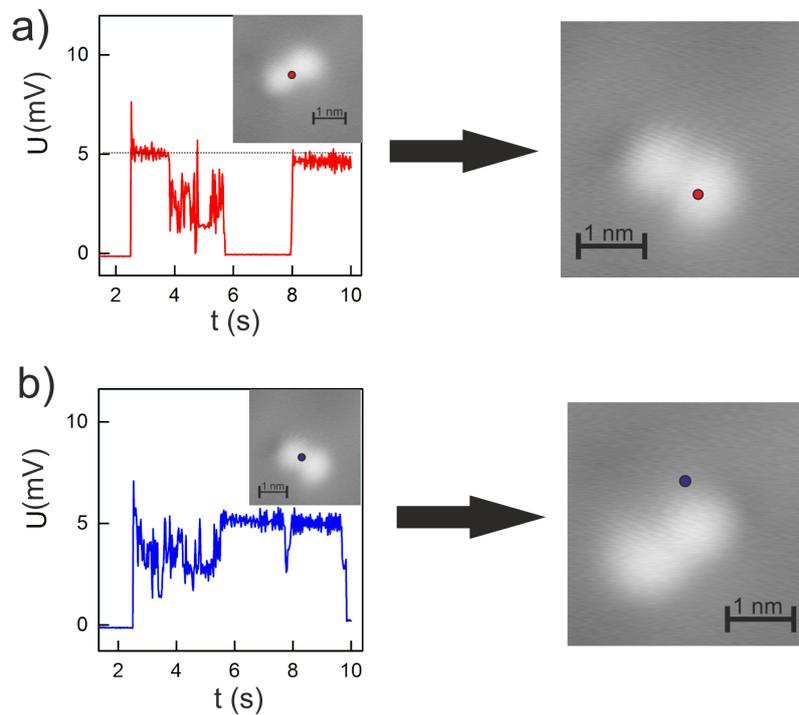


Abbildung 21: Dargestellt ist die Schaltung bzw. Drehung eines NAS-Moleküls durch einen Spannungspuls, mit den dazugehörigen Stromprofilen. Mit dem roten bzw. blauen Punkt ist die Spitzenposition dargelegt. Es sind jeweils nur Bildausschnitte zu sehen, die Spitze bleibt an der gleichen Stelle. Spannungspulse: a)  $U = 1,95 \text{ V}$ ,  $t = \sim 8 \text{ s}$  b)  $U = 1,8 \text{ V}$ ,  $t = \sim 8 \text{ s}$ . Tunnelparameter:  $I = 5 \text{ pA}$ ,  $U = 100 \text{ mV}$

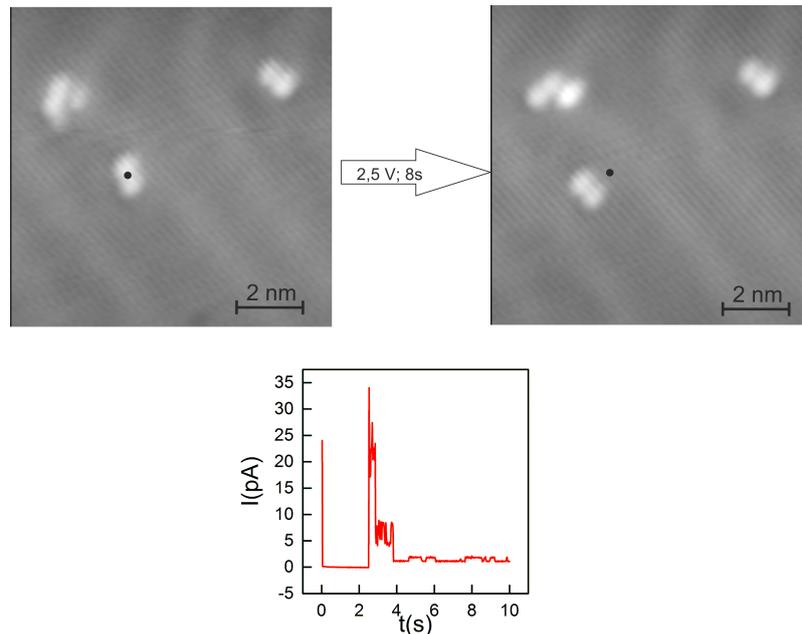


Abbildung 22: Auf den RTM-Aufnahmen ist eine Diffusion des NAS-Moleküls durch einen Spannungspuls zu erkennen. Das Stromprofil zeigt, dass zu Beginn des Spannungspulses etwas unter der Spitze lag, doch nach zwei Sekunden nicht mehr vorzufinden war. Die schwarzen Punkte zeigen die Spitzenposition. Tunnelparameter:  $I = 5$  pA,  $U = 50$  mV

der Strom wieder bis kurz unter den Maximalwert zurückspringt. Demnach befindet sich das Molekül für  $\sim 2$ s nicht unter der Spitze, bevor es sich wieder dorthin bewegt. Dies könnte daran liegen, dass das erzeugte Feld durch die Spannung weiterhin das Molekül beeinflusst. Das NAS-Molekül befindet sich nach dem Spannungsstoß nicht mehr mit seinem Mittelpunkt unter der Spitze, sondern mit einem Phenylring. Dieses Verhalten ist äußerst ungewöhnlich, da dieser Punkt des Moleküls eine größere scheinbare Höhe besitzt und daher ein höherer Strom aufgezeichnet werden sollte.

Die Schaltung des Moleküls findet von der *trans*-Konfiguration in eine planare *cis*-Konfiguration statt. Die *cis*\*-Konfiguration (Abb. 23)[7].

Die *cis*\*-Konfiguration des NAS besitzt, anders als die anderen Konfigurationen, einen aufgeweiteten Azo-Phenyl-Winkel von  $160^\circ$ . Dadurch wird eine planare Struktur erzeugt, sodass die Ringsysteme sich sterisch nicht behindern. So bleibt die maximale Wechselwirkung mit der Oberfläche bestehen. Die Nitrogruppe spannt mit der Molekülachse somit einen Winkel von  $26^\circ$  auf. In den RTM-Aufnahmen beträgt der Winkel zwischen Molekülachse und der Vertiefung, die an der Nitrogruppe lokalisiert ist,  $24^\circ$ ,

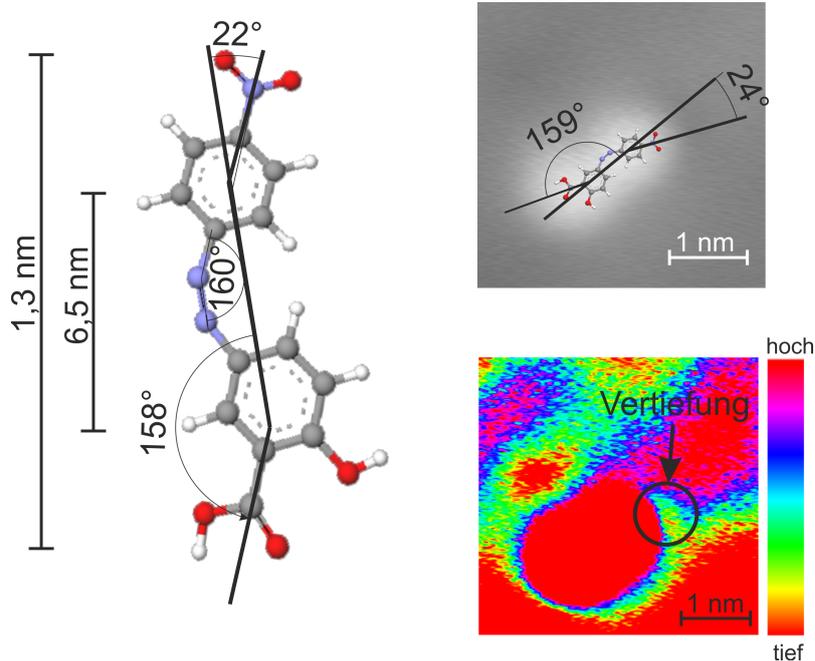


Abbildung 23: Es ist, die mit ArgusLab 4.0.1 simulierte, *cis*\*-Konfiguration vom NAS zu sehen. Daneben sind RTM-Aufnahmen dieser Konfiguration nach einem Schaltprozess dargestellt. Das obere Bild zeigt den Winkel den die Molekülachse mit der Vertiefung aufspannt. Darunter ist die gleiche Aufnahme in Falschfarben (Grün-tief, Rot-hoch) und erhöhtem Kontrast abgebildet, um die Vertiefung zu lokalisieren. Tunnelparameter:  $I = 5 \text{ pA}$ ,  $U = 50 \text{ mV}$

womit er sich deutlich von den *trans*-Konfigurationen unterscheidet. Damit das Maxima der Vertiefung bestimmt werden kann, muss der Kontrast der RTM-Aufnahme deutlich erhöht werden (Abb. 23).

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde zunächst die Lage und Orientierung des NAS-Moleküls auf der Au(111)-Oberfläche untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Moleküle, aufgrund der zur Verfügung stehenden Fläche und Lokalisation der Fehlstellen, bevorzugt an den Ellenbogen der Fischgrätenrekonstruktion adsorbieren. Für weitere Untersuchungen empfiehlt es sich einen höheren Bedeckungsgrad zu wählen, um die Anordnung von Monomeren zu Dimeren, Trimeren oder supramolekulare Strukturen zu studieren.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde das NAS-Monomer erstmals durch RTM-Messungen abgebildet. Es wurde ein Abstand zwischen den Maxima von 0.79 nm und eine durchschnittliche scheinbare Höhe von 0.13 nm bestimmt. Durch die Form der Erhebungen konnte das NAS-Molekül eindeutig identifiziert werden. Zunächst wurden zwei Erhebungen gefunden, die übliche Struktur eines Azobenzols in RTM-Aufnahmen darstellt. Während die eine Erhebung eine elliptische Form aufwies, die aufgrund des bestimmten Winkels von  $116^\circ$  dem carboxylierten Phenylring zugeordnet werden konnte, befand sich auf der gegenüberliegenden Seite des Moleküls eine Vertiefung mit einer ungefähren scheinbaren Höhe von -0.3 nm. Nach der Positionierung von simulierten NAS-Molekülen in die RTM-Aufnahmen, wurde ersichtlich, dass sich die Vertiefung kein Teil des Moleküls ist, sondern wahrscheinlich eine Wechselwirkung der Nitrogruppe mit der Oberfläche. Weitere Untersuchungen des Moleküls müssen klären, wie diese Vertiefung entsteht und ob sie auch auf anderen Oberflächen auftritt. Es wurde entdeckt, dass nur die *trans*-Konfiguration des NAS-Moleküls auf der Oberfläche vorzufinden war. Die *trans*-Konfiguration ist die bevorzugte Struktur in der Gasphase bzw. in Lösung und bei tiefen Temperaturen ist die Möglichkeit einer Konformationsänderung, nach dem Auftreffen auf die Oberfläche aus der Gasphase, ohne Stimulus als gering zu betrachten. Allerdings könnte die *cis*-Konfiguration auch nicht entdeckt worden sein, da zur Charakterisierung des NAS-Moleküls nur Formen mit mindestens zwei Erhebungen untersucht wurden und die dreidimensionale *cis*-Konfiguration möglicherweise nur aus einer Erhebung besteht und ohne Linienprofil mit Verschmutzungen verwechselt wurde. Für die zukünftige Betrachtung des Moleküls ist die Auswertung von einzelnen Erhebungen in Betracht zu ziehen und es könnte untersucht werden, ob die Struktur der *trans*-Konfiguration auf der

Au(111)-Oberfläche besser als die anderen Strukturen an die hexagonale Struktur der Au(111)-Oberfläche angepasst ist. Dies könnte entweder durch atomare Auflösung oder durch die Untersuchung der Rotationsgeometrie geschehen. Falls ein bestimmter Winkel mehrmals bei Rotationen von NAS-Molekülen vorzufinden ist, könnte dies ein Indiez für eine Struktur sein, die aufgrund der Form besser an die Oberfläche adsorbiert.

Die Analyse der H<sub>2</sub>O-Anlagerung hat drei interessante Beobachtungen ergeben:

**Anlagerung mehrerer H<sub>2</sub>O-Moleküle** Die Wasseranlagerung findet nicht nur bevorzugt an der Carboxygruppe des NAS-Moleküls statt, sondern es wurden auch NAS-Moleküle mit Anlagerungen von mehr als einem H<sub>2</sub>O-Molekül an der carboxylierten Seite des NAS-Moleküls gefunden. Dies liegt daran, dass die Carboxygruppe als Akzeptor und auch als Donator für Wasserstoffbrückenbindungen fungieren kann.

**Abstände des H<sub>2</sub>O-Moleküls zum NAS** Der Abstand eines einzelnen H<sub>2</sub>O-Molekül zu dem carboxylierten Phenylring ist um  $\sim 0.17$  nm geringer als der zu dem nitrosubstituiertem Phenylring. An der Nitrogruppe ist das Wasser mit beiden Wasserstoffatomen zu dem NAS-Molekül gerichtet, wodurch keine optimale Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindung stattfindet.

**Konformationsbestimmung** Die Anlagerung von zwei H<sub>2</sub>O-Molekülen erlaubt es wesentlich einfacher die Konformation des NAS-Moleküls zu unterscheiden, da dadurch die Winkel leichter zu bestimmen sind.

Jede dieser Beobachtungen muss weiteren Analysen unterzogen werden, da zu wenig Moleküle mit H<sub>2</sub>O-Anlagerung beobachtet werden konnten und deshalb keine signifikante Statistik erhoben werden konnte. Außerdem kann der Einfluss einer solchen H<sub>2</sub>O-Anlagerung auf das Schaltverhalten durch einen Stimulus untersucht werden.

Der zum Schluss der Arbeit dargelegte elektroneninduzierte Schaltprozess des NAS müssen die meisten Untersuchungen folgen. Die Schaltung der *trans*-Konfiguration in eine andere stabile Konfiguration, die *cis*\*-Konfiguration, konnte grundsätzlich beobachtet werden, jedoch wurde diese erst bei der Auswertung der RTM-Aufnahmen entdeckt und konnte daher nicht weiter untersucht werden. Außerdem konnte der Mechanismus der Isomerisierung,

ob Inversion oder Rotation, nicht aufgeklärt werden, da die Stromprofile, während des Spannungspulses, ungewöhnliche Verläufe aufweisen. An dieser Stelle bedarf es weiterer Messungen, bei der die Dauer der Spannungspulses drastisch reduziert wird, um den einzelnen Stromverläufen die spezifische Wirkung am NAS-Molekül zuzuordnen. Der nächste Stritt wäre der Versuch einer laserinduzierten Anregung, weil die hohen Spannungspulse bei der elektroneninduzierten Schaltung die Struktur der H<sub>2</sub>O-Anlagerung ändern.

## 9 Danksagung

Vor kurzem wurde mir die Frage gestellt: Warum hast du dich für die physikalische Chemie entschieden?

Ich konnte diese Frage, zu meinem Bedauern, im ersten Moment nur unzureichend beantworten. Darum habe ich auf mein Studium der Chemie zurückgeblickt und mir Gedanken gemacht, warum ich mich für die physikalische Chemie und nicht, wie für die meisten Chemiker üblich eine der anderen großen Disziplinen, die anorganischen- oder organischen Chemie, entschieden habe. Mir ist bewusst geworden: Das Zusammenspiel der Anwendung physikalischer Gesetze auf chemische Begebenheiten und die Möglichkeit damit allgemeingültige mathematische Formeln aufzustellen hat mich fasziniert, jedoch hat die physikalische Chemie mich erst wirklich für sich eingenommen, als ich die Rastertunnelmikroskopie näher kennenlernen durfte. Es ist hat mich erstaunt die Moleküle auf atomarer Ebene auflösen zu können, zu charakterisieren und sogar zu manipulieren. Für die Möglichkeit mein Wissen und mein Interesse in diese Richtung erweitern zu können, danke ich Prof. Morgenstern. Außerdem danke ich meinen beiden Bachelorbetreuern, Karsten Lucht und Cord Betram, die mir immer mit Rat und Tat beiseite gestanden haben und mich auch in den schwierigen Phasen der Arbeit unterstützt haben. Des weiteren danke ich der restlichen Arbeitsgruppe um Prof. Morgenstern herum, die mich so freundlich in ihrer Mitte aufgenommen haben.

Außerdem möchte ich an dieser Stelle auch meiner Familie, Jan Weber und Christopher Lull danken, ohne die mein Studium nicht möglich gewesen wäre, da sie mich während der Zeit meines Chemiestudiums begleitet und mich immer ermuntert haben, nicht aufzugeben.

---

## Literatur

- [1] G Binnig and H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 126(126):236–244, 1982.
- [2] Johannes V. Barth, Giovanni Costantini, and Klaus Kern. Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces. *Nature*, 437(7059):671–679, 2005.
- [3] G. E. Moore. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics Magazine*, 38, 1965.
- [4] M. Quick, L. Dobryakov, and M. Gerecke. Photoisomerization Dynamics and Pathways of trans- and cis- Azobenzene in Solution from Broadband Femtosecond Spectroscopies and Calculations. *J. Phys. Chem.*, 118(29), 2014.
- [5] F. J. Giessibl. A low-temperature atomic force/scanning tunneling microscope for ultrahigh vacuum. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 9(1991):984, 1991.
- [6] Maciej Bazarnik. Influence of monocrystalline surfaces on switching possibilities of 4-anilino-4 ' nitroazobenzene. page 101, 2011.
- [7] Jörg Henzl. *Isomerisierungsreaktionen von Azobenzolen auf Metallen und dünnen Isolatorschichten*. PhD thesis, 2010.
- [8] Karina Morgenstern and Karl Heinz Rieder. Dissociation of water molecules with the scanning tunnelling microscope. *Chemical Physics Letters*, 358(May):250–256, 2002.
- [9] F. Delbecq, N. Kaneko, and H. Endo. Solvation effects with a photoresponsive two-component 12-hydroxystearic acid-azobenzene additive organogel. *J. Colloid Interface Sci.*, 384, 2012.
- [10] Franz J. Giessibl. Surface by Atomic Force Microscopy. *Science*, 267(13):68, 1995.
- [11] P. Varga, M. Schmid, and J. Redinger. Hochauflösende Rastertunnelmikroskopie unterscheidet Atome. *Physik in unserer Zeit*, 31(5):215–221, 2000.

- 
- [12] Gerd Binnig, Hermann Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, 1982.
- [13] Peter W. Atkins and Julio de Paula. *Physikalische Chemie (v. 4) (German Edition)*. Wiley-VCH, 4 edition, 12 2006.
- [14] Prinzip Rastertunnelmikroskops. *Rastertunnelmikroskopie : Theorie und Experiment*. pages 13–28.
- [15] Hipps K. W. and Mazur U. Inelastic electron tunneling: An alternative molecular spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 97(30), 1993.
- [16] K. Besocke. An easily operable scanning tunneling microscope. *Surface Science Letters*, 181(1-2):145–153, 1987.
- [17] a. Alvin Barlian, Woo Tae Park, Joseph R. Mallon, Ali J. Rastegar, and Beth L. Pruitt. Review: Semiconductor piezoresistance for microsystems. *Proceedings of the IEEE*, 97(3):513–552, 2009.
- [18] Michael / Schulz Beatrix Mercedes Reineker Peter / Schulz. *Theoretische Physik III Quantenmechanik 1*. 3:519, 2007.
- [19] J Tersoff and Dr Hamann. Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Physical review letters*, 50(25):1998, 1983.
- [20] J. G. Simmons. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *Journal of Applied Physics*, 34(6):1793–1803, 1963.
- [21] *Theorie der Rastertunnelmikroskopie*.
- [22] Andreas J Schmidt. Piezoprodukte-Ein kleiner Effekt mit großer Wirkung. pages 481–521.
- [23] Nils Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie (German Edition)*. Walter de Gruyter, 102nd edition, 3 2007.
- [24] Hans-Jürgen Butt, Karlheinz Graf, and Michael Kappl. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley-VCH, 3 edition, 4 2013.

- 
- [25] Tianfu Zhang, Marco Sacchi, David a King, and Stephen M Driver. Coverage-Dependent Structural Evolution in the Interaction of NO<sub>2</sub> with Au{111}. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(9):5637–5645, 2012.
- [26] S. Narashiman. Elastic stress domains and the herringbone reconstruction on au(111). *Physical Review Letters*, 69(10), 1992.
- [27] Martina Corso, Laura Fernández, Frederik Schiller, and José Enrique Ortega. Au(111)-based nanotemplates by Gd alloying. *ACS Nano*, 4(Xx):1603–1611, 2010.
- [28] H. Rau and D. Rötger. Photochromic azobenzenes which are stable in the trans and cis forms. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 246, 1994.
- [29] H. Rau and Lueddecke E. On the rotation-inversion controversy on photoisomerization of azobenzenes. experimental proof of inversion. *Journal American chemical society*, 106, 1982.
- [30] Manual Massenspektrometer MKS.
- [31] Regine Streber, Christian Papp, Michael P. a. Lorenz, O Höfert, W Zhao, S Wickert, E Darlatt, a Bayer, Reinhard Denecke, and Hans-Peter Steinrück. Influence of Steps on the Adsorption and Thermal Evolution of SO<sub>2</sub> on Clean and Oxygen Precovered Pt Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(46):19734–19743, 2010.
- [32] J. Henzl, K. Boom, and K. Morgenstern. Reorientation of a Single Bond within an Adsorbed Molecule by Tunneling Electrons. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 2014.
- [33] Authors Jörg Henzl, Konrad Boom, and Karina Morgenstern. Using the first steps of hydration for the determination of molecular conformation of a single molecule. (December):1–7, 2011.
- [34] Maciej Bazarnik, Jörg Henzl, Ryszard Czajka, and Karina Morgenstern. Light driven reactions of single physisorbed azobenzenes. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 47(27):7764–7766, 2011.

- [35] Karina Morgenstern. Controlled Manipulation of Single Atoms and Small Molecules using the Scanning Tunneling Microscope. pages 1–161.