

Ausrichtung, Solvatisierung und
Schaltung des Azofarbstoffes
Mordant Orange 1
auf Au(111)

Bachelorarbeit

Valerie Strotkötter

PROF. DR. KARINA MORGENSTERN
LEHRSTUHL PHYSIKALISCHE CHEMIE I
FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND BIOCHEMIE
RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM

10. November 2016

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	3
2.1	Rastertunnelmikroskopie	3
2.1.1	Das Grundprinzip	3
2.1.2	Der Tunneleffekt	4
2.1.3	Der piezoelektrische Effekt	6
2.2	Gold als Substrat	7
2.3	Azofarbstoff: <i>MO1</i>	9
3	Experimentalteil	11
3.1	Aufbau des Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops	11
3.2	Aufbau der Laseroptik	13
3.3	Probenpräparation	13
3.4	Molekülsimulation mit ArgusLab	14
4	Ergebnisse und Diskussion	15
4.1	Charakterisierung der Au(111)-Oberfläche	15
4.2	Charakterisierung des <i>MO1</i> -Monomers auf der Au(111)-Oberfläche	17
4.3	Ausrichtung des <i>MO1</i> -Monomers auf der Au(111)-Oberfläche	18
4.4	Solvatisierung von <i>MO1</i> mit D ₂ O-Molekülen	23
4.5	Schaltprozesse des <i>MO1</i> /D ₂ O-Komplexes	27
4.5.1	Elektroneninduzierte Isomerisierung	27
4.5.2	Photoneninduzierte Rotation	33
5	Zusammenfassung und Ausblick	37
6	Danksagung	39
	Literatur	40
	Selbstständigkeitserklärung	43

1 Einleitung

Die immer geringer werdende Größe elektrischer Schaltkreise macht es notwendig, sich nach Alternativen für die bis dato verwendete siliziumbasierte Halbleitertechnik umzusehen [1]. Die Miniaturisierung stößt an ihre Grenzen, da ab einer gewissen Größe der Transistoren quantenmechanische Effekte auftreten. Dies bedeutet, dass ein Transistor nicht mehr „ausgeschaltet“ werden kann, da immer ein messbarer Tunnelstrom verbleibt. Aus diesem Grund werden Moleküle in Hinblick auf ihre Eigenschaften als mögliche Schalter untersucht. Ein Erfolg wurde dahingehend im Vorfeld bereits mit Azobenzolderivaten verzeichnet [2]-[5]. In dieser Arbeit wird deshalb der Azofarbstoff *Mordant Orange 1* auf seine Schalteneigenschaften untersucht. Voraussetzung für die Schaltung eines Moleküls ist Bistabilität, Reversibilität und das Vorhandensein eines Triggers zur Initiierung des Schaltvorgangs. Anders ausgedrückt besitzt das Molekül zwei möglichst stabile Zustände, welche nur durch einen äußeren Energieeintrag umkehrbar ineinander überführt werden können. Die Energie kann dem System beispielsweise durch Photonen oder inelastisch tunnelnde Elektronen zugeführt werden. Beide Varianten werden in dieser Arbeit untersucht. Solche Betrachtungen und Manipulationen auf Molekülebene werden mit dem von Binnig und Rohrer 1982 vorgestellten Rastertunnelmikroskop möglich gemacht [6]. Als Substrat wird Gold verwendet, da die Wechselwirkungen der Oberfläche mit anderen Substanzen eher gering ist. Deshalb ist es zur Untersuchung von Schaltprozessen von Molekülen besonders geeignet.

Ein weiterer Punkt dieser Arbeit ist die Untersuchung des Solvatationsverhaltens des Azofarbstoffs. Dies ist interessant, da Wasser auf unserem Planeten eine große Rolle bei allen möglichen Prozessen einnimmt. Als wichtigstes Beispiel sei die Entstehung von Leben angeführt, was auch darauf zurückzuführen ist, dass die meisten chemischen Reaktionen im flüssigen Medium ablaufen [7]. Als Voraussetzung dafür müssen die Reaktionsteilnehmer jedoch erst gelöst sein. Am Anfang jedes Lösungsvorgangs steht das Ausbilden einer ersten Solvathülle aus Lösungsmittelmolekülen, auf der sich weitere aufbauen. So wächst das Lösungsmittel vom Molekül ausgehend nach außen, bis der Stoff per Definition in Lösung geht. Die Betrachtung von *Mordant Orange 1* ist dahingehend insofern interessant, dass der Azofarbstoff mehrere verschiedene funktionelle Gruppen aufweist. So kann untersucht werden, welche Gruppen maßgeblich am Solvatisierungsprozess beteiligt sind. Azofarbstoffe haben selbst nichts mit der Entstehung von Leben zu tun, jedoch können die selben funktionellen Gruppen, die bei *Mordant Orange 1* vorhanden sind, ebenfalls in Biomolekülen gefunden werden.

Als Grundlage dieser Arbeit wird im Vorfeld die Ausrichtung des Moleküls auf der Goldoberfläche untersucht.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Rastertunnelmikroskopie

Zur Untersuchung der *Mordant Orange 1*-Moleküle wird ein Rastertunnelmikroskop verwendet. Im folgenden Abschnitt wird das grundlegende Messprinzip erklärt, sowie der für die Funktion relevante Tunneleffekt und der piezoelektrische Effekt.

2.1.1 Das Grundprinzip

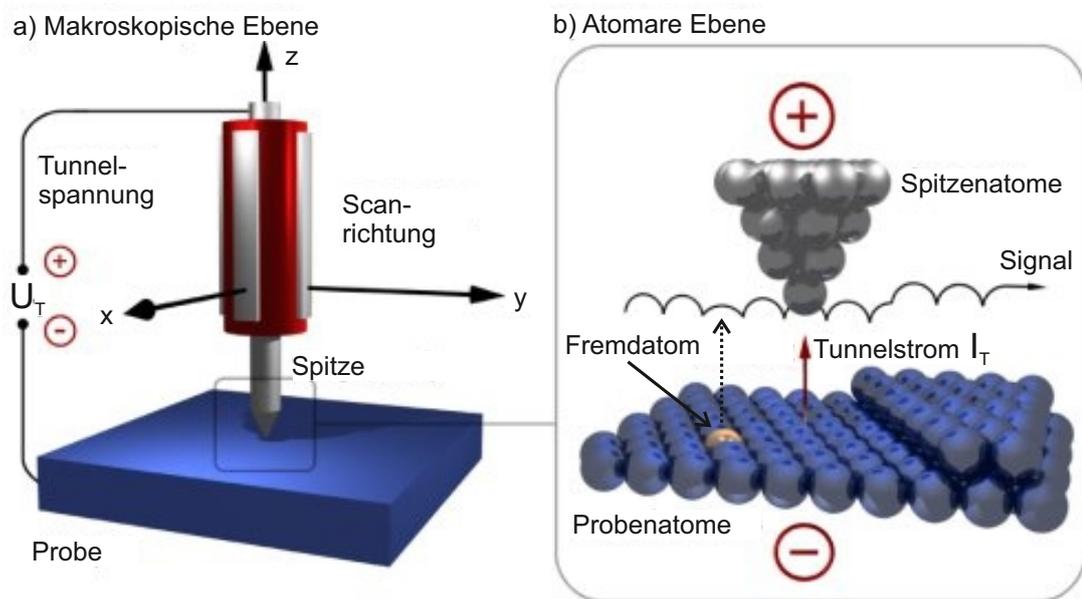


Abbildung 1: Funktionsprinzip des RTM [8]. a) Makroskopische Ebene: Es wird eine Tunnelspannung U_T zwischen Probe und Spitze angelegt und die Spitze mit Hilfe von Piezokristallen zeilenweise über die Oberfläche bewegt. b) Atomare Ebene: Zwischen Probe und Spitze fließt ein Tunnelstrom I_T . Der Betrieb findet im Konstantstrom-Modus (engl. *constant current mode*, *CMM*) statt. Das Höhensignal der Spitze ist als schwarzer, parallel zur Oberfläche verlaufender Pfeil eingezeichnet.

Um Oberflächenstrukturen und Moleküle im Realraum sichtbar zu machen, ist Lichtmikroskopie nicht mehr ausreichend. G. BINNIG und H. ROHRER entwickelten zu diesem Zweck 1981 das Konzept der Rastertunnelmikroskopie (RTM, engl. *scanning tunneling microscopy*, *STM*), mit welcher elektrisch leitende Oberflächen bis hin zur atomaren Auflösung abgebildet werden können [6], [9]. Zwischen der an ihrer dünnsten Stelle nur wenige Atome dicken Spitze und der Oberfläche wird eine Tunnelspannung U_T angelegt.

Als Folge fließt bei hinreichend geringem Abstand ein Tunnelstrom I_T . Dem Zustandekommen des Stromflusses liegt der quantenmechanische Tunneleffekt zugrunde. Für die Messung wird mit der beispielsweise aus Wolfram bestehenden Spitze ein quadratischer Bereich einer Oberfläche zeilenweise abgefahren (Abb. 1a)) und äquidistante Messpunkte aufgenommen. In dem so erhaltenen Bild entspricht ein Messpunkt einem Pixel. Der Tunnelstrom I_T ist abhängig vom Abstand zwischen Spitze und Oberfläche und der elektronischen Struktur des Substrats. Fremdatome erzeugen durch ihre sich unterscheidende elektronische Struktur ein anderes Tunnelsignal (siehe Abb. 1b)). Das aufgenommene Tunnelsignal entspricht also nicht direkt der Oberflächentopografie. Die Messung findet im Konstantstrom-Modus (engl. *constant current mode*, *CCM*) statt. Die Spannung U_T ist dabei konstant und die Höhe der Spitze über der Oberfläche variiert. Dies geschieht mit Hilfe eines Regelkreises und verhindert eine Kollision der Spitze mit der Oberfläche.

2.1.2 Der Tunneleffekt

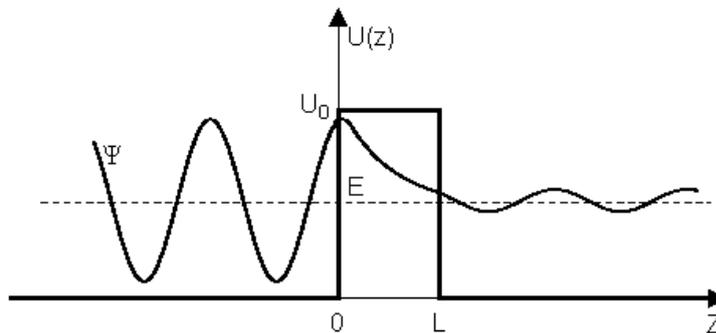


Abbildung 2: Tunneln eines Teilchens mit der Energie E und der Wellenfunktion Ψ durch eine Potentialbarriere der Höhe U_0 und der Breite L [10].

Eine der Hauptaussagen der Quantenmechanik ist, dass ein Elektron sowohl Wellen- als auch Teilchencharakter besitzt. Deshalb kann es durch eine Wellenfunktion Ψ beschrieben werden. Trifft ein Elektron mit einer Energie E auf eine Potentialbarriere der Höhe U_0 , klingt seine Wellenfunktion innerhalb der Barriere monoton ab (Abb. 2). Ist die Potentialbarriere schmal genug, besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen auf der anderen Seite anzutreffen ist. Das Überwinden einer Potentialbarriere, obwohl die Energie des Teilchens geringer ist, nennt sich Tunneleffekt [11]. In der Rastertunnelmikroskopie stellt das nichtleitende Medium zwischen Spitze und Probe diese Potentialbarriere dar. Ist der Abstand zwischen Spitze und Probe gering genug, überlappen sich die Zustände

der Elektronen der Spitzen- und Probenatome. Wird eine Tunnelspannung U_T angelegt, fließt ein Tunnelstrom I_T . Je nach Vorzeichen der Spannung fließt der Strom in die eine oder die andere Richtung. Die Farbwerte des RTM-Bildes sind dementsprechend ebenfalls umgekehrt. Die Beziehung zwischen dem messbaren Tunnelstrom I_T und dem Abstand zwischen Probe und Spitze d ist exponentiell, was I_T zu einer sehr gut messbaren Größe macht:

$$I_T \sim U_T \cdot e^{-2 \cdot \kappa \cdot d}. \quad (1)$$

Bei κ handelt es sich um die inverse Dämpfungslänge einer Wellenfunktion im Vakuum:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2 \cdot m \cdot \phi}{\hbar^2}}, \quad (2)$$

wobei m die Masse des Teilchens, ϕ die mittlere Austrittsarbeit von Spitze und Probenoberfläche und \hbar das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum ist [12].

Elektronen können elastisch oder inelastisch Tunneln. Beim elastischen Tunneln verliert das Elektron beim Durchqueren der Potentialbarriere keine Energie. Diese Elektronen stellen den gemessenen Tunnelstrom dar, welcher für die Abbildung genutzt wird. Im Fall des inelastischen Tunnelns gibt das Teilchen einen Teil seiner Energie auf seinem Weg durch die Potentialbarriere ab. Dieser Prozess wird genutzt, um sich auf der Oberfläche befindende Moleküle anzuregen und elektroneninduzierte Schaltprozesse auszulösen. Dabei geben die tunnelnden Elektronen einen Teil ihrer Energie an das Molekül ab [13]. Die inelastisch tunnelnden Elektronen machen im Bezug auf die Gesamtzahl der Elektronen nur einen geringen Anteil aus.

2.1.3 Der piezoelektrische Effekt

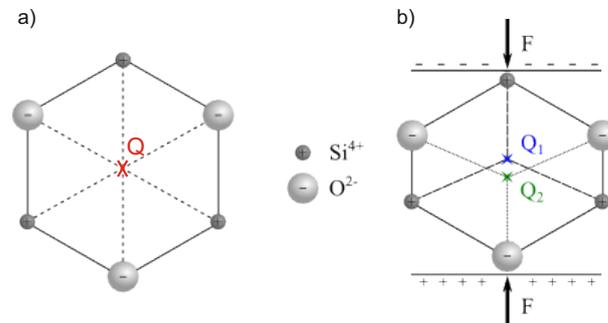


Abbildung 3: Schematische Darstellung des piezoelektrischen Effekts am Beispiel von SiO_2 [14]. a) Unverformter Kristall mit Ladungsschwerpunkt Q in der Mitte. b) Verformter Kristall durch eine von außen wirkende mechanische Kraft F . Der Ladungsschwerpunkt wird in zwei unterschiedlich geladene Punkte Q_1 und Q_2 geteilt.

Da die Spitze des RTM während einer Messung mit Subnanometer-Präzision über die Oberfläche bewegt werden muss, ist eine herkömmliche mechanische Steuerung nicht möglich. Die Steuerung erfolgt stattdessen über Piezokeramiken, welche hier am Beispiel von SiO_2 erklärt sind.

Der piezoelektrische Effekt basiert auf einer internen Ladungsverschiebung, welche durch mechanischen Druck auf die Oberfläche herbeigeführt wird. Der Ladungsschwerpunkt Q teilt sich in zwei unterschiedlich geladene Ladungsschwerpunkte Q_1 und Q_2 (Abb. 3). Der erhaltene elektrische Dipol generiert ein elektrisches Feld, woraus eine elektrische Spannung resultiert. Um diesen Effekt zu erreichen, muss der Kristall bestimmte Bedingungen erfüllen. Er darf kein Inversionszentrum besitzen und muss aus einem nicht leitenden Material bestehen.

Für die Bewegung der Spitze des RTM über die Oberfläche wird die Umkehrbarkeit des piezoelektrischen Effekts ausgenutzt. Wird eine Spannung an den Kristall angelegt, erfolgt eine mechanische Verformung. Zur Steuerung des RTM werden die Piezokeramiken so angeordnet, dass eine Bewegung in x - y - und z -Richtung möglich ist [15].

2.2 Gold als Substrat

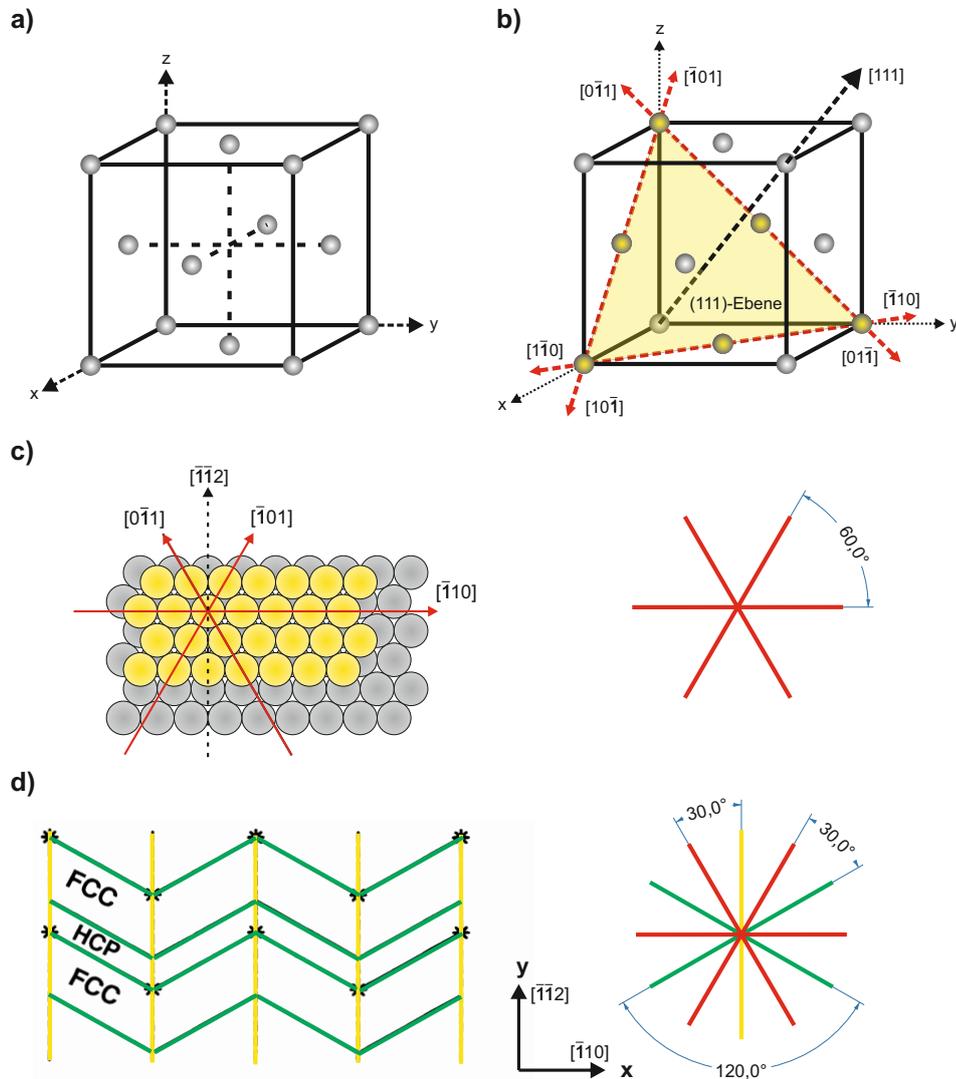


Abbildung 4: Atomare Struktur von Gold. a) Einheitszelle eines kubisch-flächenzentrierten Kristalls (fcc, *face centered cubic*). b) Darstellung der (111)-Ebene mit begrenzenden Vektoren (rot gestrichelt) und $[111]$ -Vektor, welcher orthogonal zur Ebene steht. c) Draufsicht einer (111)-Oberfläche. Die obere Lage ist gelb dargestellt, die Untere grau. Die rot gestrichelten Vektoren $[\bar{1}10]$, $[0\bar{1}1]$ und $[\bar{1}01]$ (vgl. 4b)) beschreiben die Hauptsymmetrierichtungen, welche rechts schematisch dargestellt sind [16]. d) Fischgräten-Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche. Die Solitonenwände (grün) markieren den Übergang zwischen fcc und hcp. Der Domänenwechsel (gelb) verläuft entlang der Ellbogen. Die x -Achse entspricht dem $[\bar{1}10]$ -Vektor und die y -Achse dem $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Vektor (vgl. 4c)). Der Zusammenhang zwischen Hauptsymmetrierichtungen, Domänenwechsel und Solitonenwänden ist rechts schematisch dargestellt [17].

Alle Messungen für diese Arbeit wurden auf einer Au(111)-Oberfläche durchgeführt. Deshalb soll hier auf die wichtigsten Eigenschaften von Gold als Substrat, sowie die Oberflächenstruktur eingegangen werden.

Gold besitzt die Ordnungszahl 67 und gehört im Periodensystem zur Gruppe der Übergangsmetalle. Das Standardpotential $E_0(\text{Au}/\text{Au}^{3+})$ beträgt 1,50 V, was Gold zum Edelisten aller Metalle macht [18]. Auf Grund der daraus folgenden geringen Wechselwirkung mit anderen Substanzen ist es als Substrat, auf dem Schaltprozesse von Molekülen untersucht werden sollen, besonders geeignet.

Gold bildet ein kubisch-flächenzentriertes (*fcc*, *face centered cubic*) Gitter aus, welches in Abb. 4a) schematisch dargestellt ist. Die (111)-Oberfläche ergibt sich, indem eine Ebene zwischen den ersten Atomen der [100]-, [010]- und [001]-Vektoren aufgespannt wird. Diese entsprechen den Vektoren der Koordinatenachsen x , y und z . Die erhaltene Fläche steht orthogonal zum [111]-Vektor. Veranschaulicht ist dies in Abb. 4b). In Abb. 4c) ist das Oberflächengitter der nicht rekonstruierten Au(111)-Oberfläche dargestellt. Die Vektoren $[0\bar{1}1]$, $[\bar{1}01]$ und $[\bar{1}10]$ verlaufen entlang der Hauptsymmetrierichtungen der Oberfläche (rot).

Die Oberfläche rekonstruiert in der so genannten Fischgräten-Rekonstruktion (engl. *herringbone reconstruction*, Abb. 4d)). Der Name ist auf die charakteristische Zick-Zack-Struktur zurückzuführen. In $[\bar{1}10]$ -Richtung stehen für 23 Atome nur 22 Gitterplätze zur Verfügung. Dies führt zu einer Stauchung von 4,3% in der selben Richtung, woraus folgt, dass Oberflächenatome wellenartig angehoben werden. Diese so genannten Solitonenwände stehen im Winkel von 120° zu einander. Der Übergang der Solitonenwände zwischen zwei Domänen erfolgt am so genannten Ellbogen. Zwischen den Solitonenwänden liegen die Atome abwechselnd im ursprünglichen kubisch flächenzentrierten Kristallgitter (*fcc*) und in der hexagonal dichtesten Packung (*hcp*, *hexagonal closed package*) vor. Die Schichtfolge wechselt zwischen ABCABC und ABAB [17].

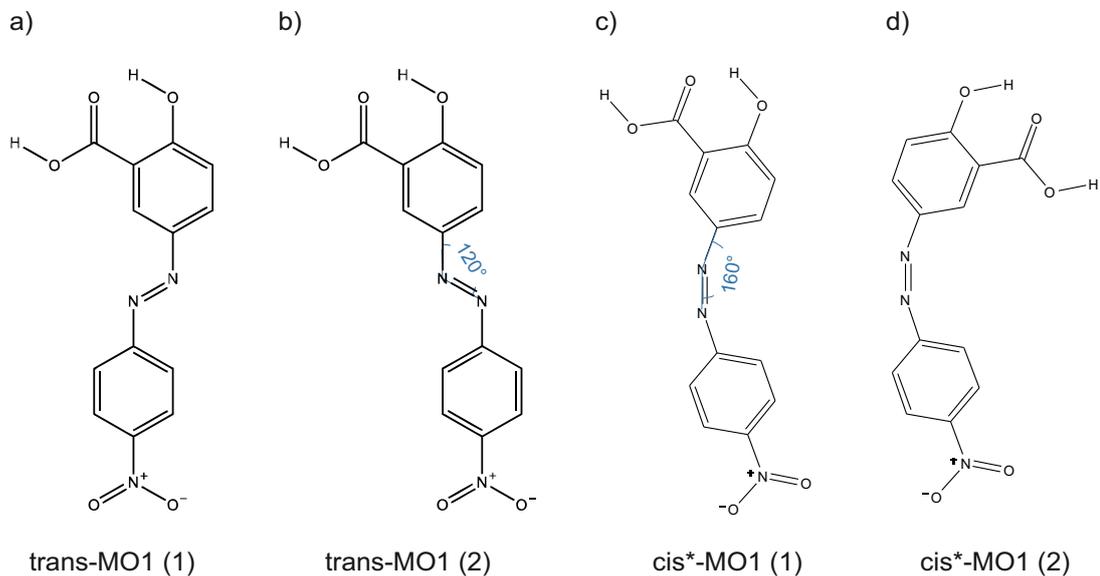
2.3 Azofarbstoff: *MO1*

Abbildung 5: Das *MO1*-Molekül, vorliegend in a) der ersten möglichen trans-Konfiguration, b) der zweiten möglichen trans-Konfiguration, c) der ersten möglichen cis*-Konfiguration und d) der zweiten möglichen cis*-Konfiguration.

Das untersuchte Molekül *Mordant Orange 1* (Abb. 5), nach IUPAC-Nomenklatur 5-[(p-Nitrophenyl)azo]salicylsäure genannt und im weiteren Verlauf als *MO1* abgekürzt, ist ein Derivat von Azobenzol und gehört zur Gruppe der Azofarbstoffe. Es besitzt neben der Azogruppe drei funktionelle Gruppen: Eine Nitrogruppe in para-Position an dem einen, und eine Hydroxygruppe in para- sowie eine Carboxygruppe in meta-Position an dem anderen Benzolring. Das Vorhandensein verschiedener funktioneller Gruppen ermöglicht die Betrachtung unterschiedlich starker Wechselwirkungen des Moleküls mit Wassermolekülen und der Au(111)-Oberfläche sowie ihren Einfluss auf die Ausrichtung des Moleküls auf der Oberfläche, Schalt- und Solvationsprozesse. *MO1* kommt auf einer Oberfläche in zwei stabilen Konfigurationen vor: cis* und trans. In der cis*-Konfiguration beträgt der Winkel zwischen Benzolring und Azogruppe 160° [19]. Die cis-Konfiguration tritt nicht auf, da ein Winkel von 120° bei einer Auflage der Benzolringe auf der Oberfläche zu gering ist. Dies liegt an der sterischen Hinderung. Der Wechsel von der einen in die andere Konfiguration erfolgt bei Azobenzolen entweder über Inversion oder Rotation [20]. Von beiden *MO1*-Konfigurationen können auf einer Oberfläche bei 6 K zwei verschiedene Konformere beobachtet werden, da auf Grund der geringen Temperatur und der planaren Molekülstruktur ohne Energieeintrag keine Molekülrotation stattfindet. *MO1* liegt in der

Gasphase bzw. in Lösung hauptsächlich in der trans-Konfiguration vor [21]. Die Klasse der Azobenzole ist besonders gut zur Untersuchung von cis/trans-Schaltvorgängen geeignet, da *MO1* durch Eintrag von Energie in die Azogruppe von der einen in die andere Konfiguration übergehen kann und die Benzolringe durch sterische Hinderung die Energiebarriere des Schaltvorgangs erhöhen und so den jeweiligen Zustand stabilisieren [22], [23].

3 Experimentaltteil

3.1 Aufbau des Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops

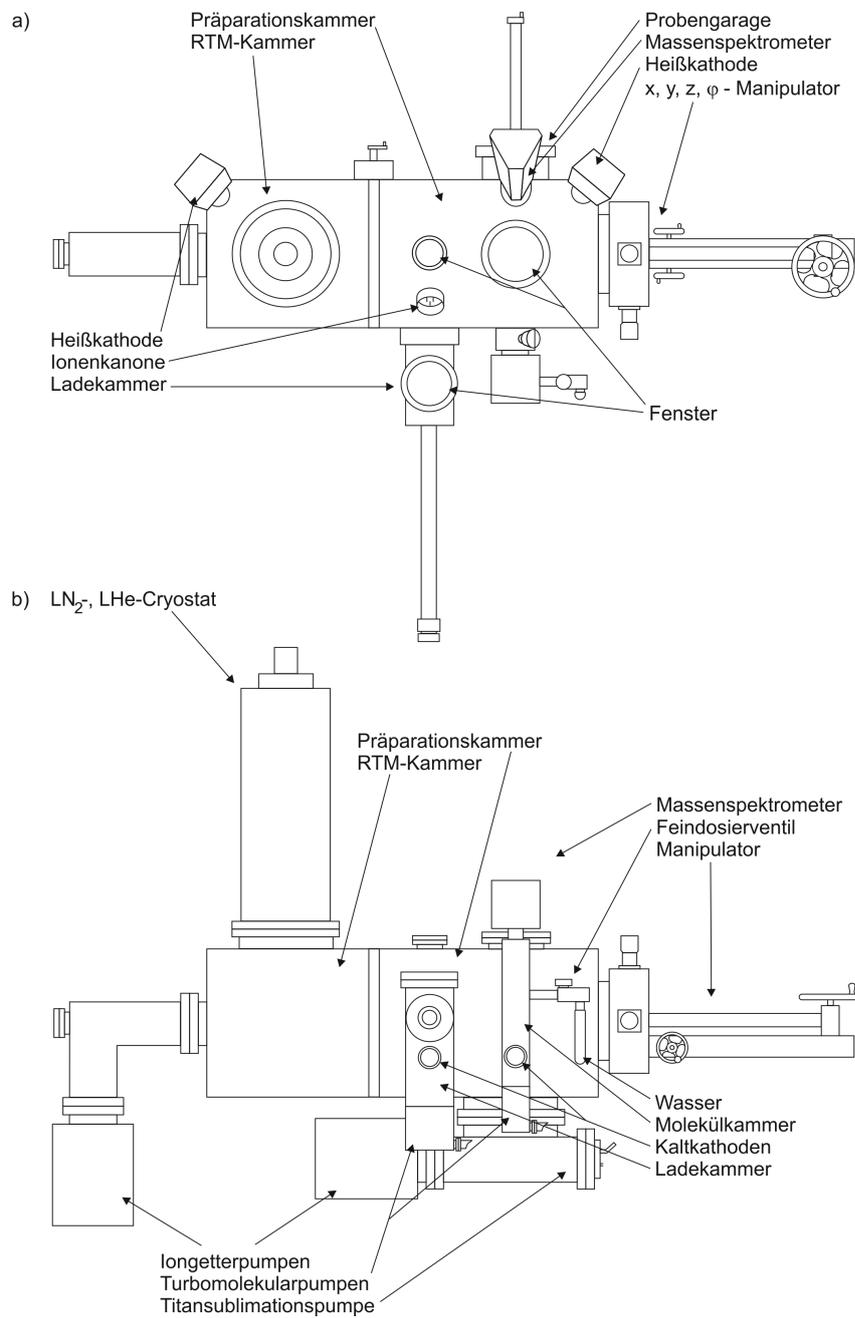


Abbildung 6: Schema der UHV-Anlage mit den wichtigsten Komponenten [24]. a) Draufsicht. b) Seitenansicht.

Für die Messungen wird ein von der Firma CreaTec Fischer & Co. GmbH hergestelltes Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop (TT-RTM) verwendet, welches im Ultrahochvakuum (UHV) betrieben wird. Es verfügt über vier Kammern (siehe Abb. 6).

In der RTM-Kammer befindet sich das RTM selbst, hier werden die Messungen durchgeführt. Es handelt sich um ein *beetle-type STM*, welches über eine Rampe gesteuert wird. Mit Hilfe eines 4l fassenden Flüssig-Helium-Kryostaten, welcher seinerseits von einem 14l fassenden Flüssig-Stickstoff-Kryostaten umgeben ist, wird das RTM auf eine Temperatur von bis zu 5 K abgekühlt. Isoliert wird es von zwei Kühlschilden. Der UHV-Druck in der Kammer beträgt $< 2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Erreicht wird dies durch eine Ionengetterpumpe und dem Kryopumpeneffekt.

Der Zugang zur RTM-Kammer erfolgt über die Präparationskammer, welche zur Vorbereitung der Probe dient. Durch einen Manipulator kann die Probe in x- y- und z-Richtung bewegt, sowie um 360° um die Manipulatorachse rotiert werden. Ein Heliumdurchflußkryostat ermöglicht die Kühlung der Probe auf < 23 K. Eine Ionengetterpumpe und eine kühlbare Titansublimationspumpe (TSP) erreichen einen UHV-Druck von $< 6 \cdot 10^{-10}$ mbar. Neben einer Probengarage, in welcher Proben und RTM-Spitzen gelagert werden können, befinden sich in der Präparationskammer eine Ionenkanone (engl. *sputter gun*), ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS), eine Heißkathodenmeßröhre und ein Gaseinlasssystem.

An die Präparationskammer schließen sich die Molekülkammer und die Ladekammer an. Durch die Ladekammer werden Proben und RTM-Spitzen in das RTM transferiert. Mit einer Turbomolekularpumpe (TMP) wird ein UHV-Druck von $< 5 \cdot 10^{-9}$ mbar erreicht. In der Molekülkammer sind die für die Präparation verwendeten Substanzen gelagert. Durch das Verbauen von zwei Verdampfeinheiten können ohne Belüftung nacheinander zwei verschiedene Substanzen in die Präparationskammer eingeleitet und auf die Probe aufgedampft werden. Im Falle dieser Arbeit sind das *MO1* und D_2O . Über ein Massenspektrometer wird ihre Reinheit kontrolliert. Ein UHV-Druck von $1 \cdot 10^{-9}$ mbar wird ebenfalls durch eine TMP erzeugt und aufrecht erhalten. Beiden TMP sind Vordruckpumpen vorgeschaltet. Dabei handelt es sich um eine Kombination von Minuturbopumpen und Membranpumpen, die einen Druck von 0,01 mbar erreichen.

Die gesamte UHV-Kammer steht auf vier pneumatischen Füßen, um das STM von Gebäudeschwingungen zu entkoppeln. Der Druck von RTM- und Präparationskammer wird mit Hilfe von Heißkathoden gemessen, der von Molekül- und Ladekammer mit Kaltkathoden.

3.2 Aufbau der Laseroptik

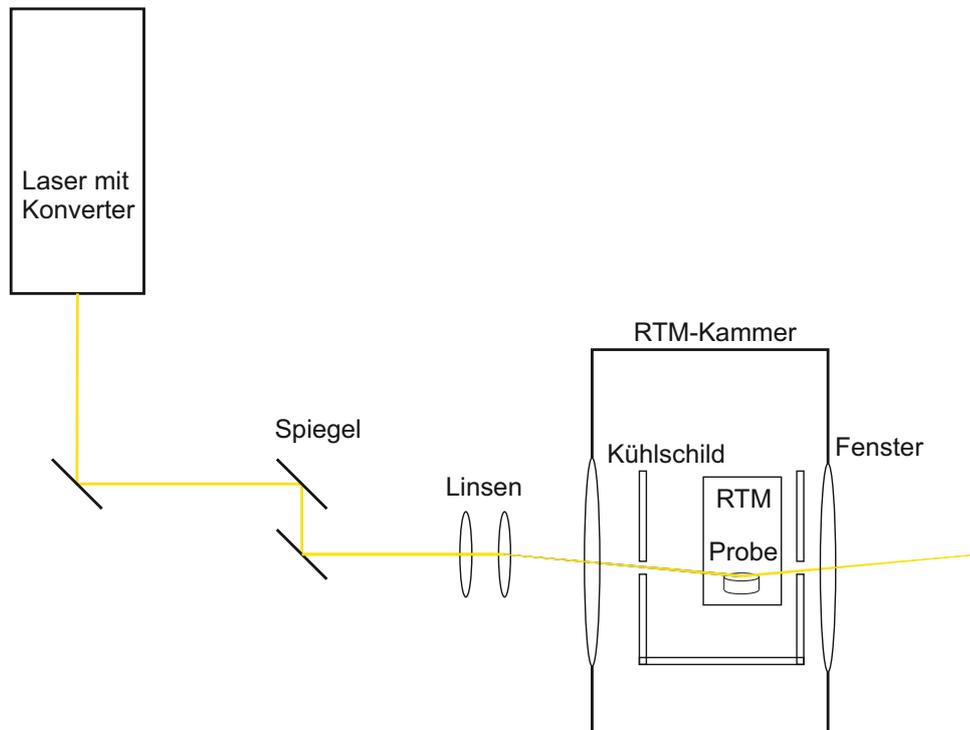


Abbildung 7: Aufbau der Laseroptik.

Zur Manipulation der Moleküle mit Photonen wird die Probe mit UV-Licht bestrahlt. Dazu wird ein Weißlicht-Pumplaser des Modells SuperK EXR-15 des Herstellers NKT Photonics verwendet [25]. Die erzielte Leistung im Arbeitsbereich zwischen 350 nm und 850 nm beträgt 1500 mW. Zur Konversion des Lichts in den UV-Bereich wird ein SuperK EXTEND-UV Konverter des selben Herstellers mit einer Bandbreite von 330-480 nm benutzt. Der Laserstrahl wird mit Hilfe von Spiegeln durch zwei Linsen, ein Saphirglasflanschfenster und den Kühlschild auf die Probe im RTM geleitet (Abb. 7).

3.3 Probenpräparation

Nach dem Transferieren der Goldprobe über den Moleküleinlass in die Präparationskammer wird mit der Ionenkanone die Goldoberfläche für 20 min mit Ionen geätzt. Dies bedeutet, dass Atome durch Beschuss mit energiereichen Neonionen aus der Oberfläche herausgelöst werden und in die Gasphase übergehen. Dadurch wird die Probenoberfläche von Fremdatomen aus der Atmosphäre befreit und ihre Reinheit gewährleistet. Nach

dem Ionenätzen (engl. *sputtern*) wird die Goldprobe für 30 min auf 923 K erhitzt, da die Oberfläche durch das *Sputtern* ihre Ordnung verliert. Dieser Prozess nennt sich Ausheilen, dabei werden die Oberflächenatome der Goldoberfläche neu geordnet und Neonatome ausgegast. Dieser Vorgang wird je nach Verunreinigung der Probe mehrfach wiederholt. Der Erfolg des Prozesses wird mit dem RTM überprüft. Vor jedem Transferieren der Probe von der Präparationskammer in die RTM-Kammer wird der Manipulatorkopf mit flüssigem Helium gekühlt, bis er eine Temperatur von 20-30 K erreicht hat. Dies vermindert den Wärmeeintrag in das RTM.

Nach dem Überprüfen der Oberfläche mit dem RTM wird in der Präparationskammer *MO1* durch die Verdampfereinheit bei einer Temperatur von 413 K aufgedampft. Dazu wird in der Präparationskammer die Probe in abgewandter Position vor dem Gaseinlasssystem positioniert, der Druck in der Molekülkammer auf $4 \cdot 10^{-8}$ mbar erhöht und das Ventil zur Präparationskammer geöffnet. In Anschluss dessen wird die Probe um 180° gedreht und nach einer festgelegten Zeit in z-Richtung weggefahren und das Ventil geschlossen. Die Präparation wird unter dem RTM überprüft.

Das Aufdampfen von D_2O erfolgt bei Raumtemperatur und $1,3 \cdot 10^{-7}$ mbar Molekülkammerdruck. Die Probe wird nach dem Öffnen des Ventils in festgelegten Zeitintervallen vier mal um jeweils 90° gedreht, bis sie wieder in abgewandter Position zum Gaseinlasssystem steht. Das Ventil wird wieder geschlossen und die Präparation unter dem RTM überprüft. War sie erfolgreich, wird die Probe zum Vermessen in der RTM-Kammer belassen. Die pneumatischen Füße werden aufgepumpt und alle mechanischen Pumpen abgeschaltet, um möglichst wenig Schwingungen in das RTM zu tragen.

3.4 Molekülsimulation mit ArgusLab

Mit Hilfe von ArgusLab 4.0.1 wird die geometrische Struktur der *MO1*-Konfigurationsisomere und Konformere semi-empirisch berechnet [26]. Dazu wird das Austin-Modell 1 (AM1) herangezogen, welches auf Werten spektroskopischer Messungen basiert [27]. Für die cis*-Konformere wird der Winkel zwischen Azogruppe und Benzolring manuell von 125° auf 160° gesetzt [19].

4 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Abschnitt wird auf die ermittelten Messergebnisse eingegangen. Im Anschluss erfolgt eine Diskussion.

4.1 Charakterisierung der Au(111)-Oberfläche

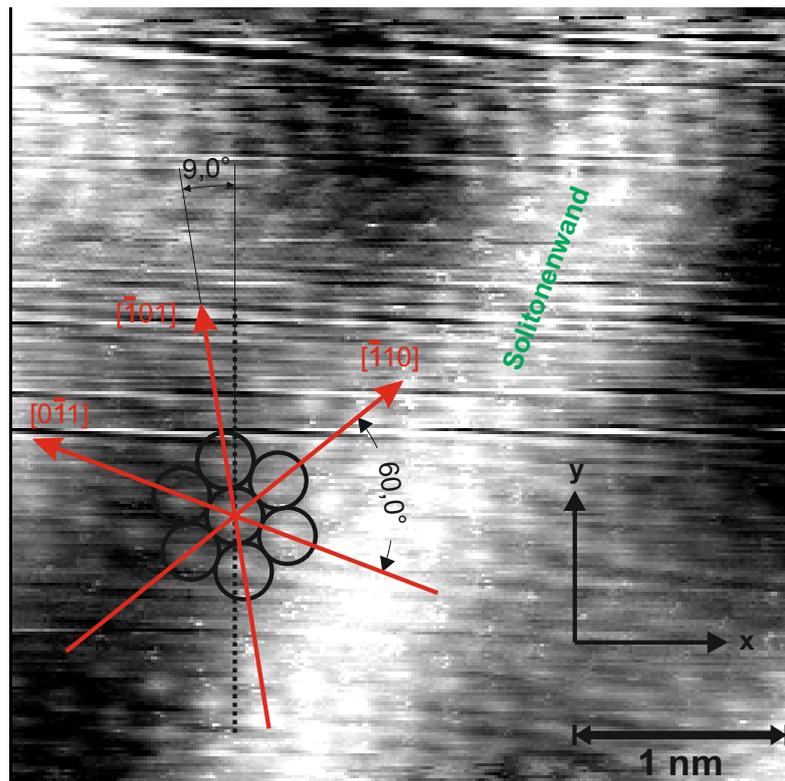


Abbildung 8: Atomare Auflösung der Au(111)-Oberfläche mit eingekreisten Goldatomen (schwarz) und den daraus resultierenden Hauptsymmetrierichtungen (rot). Tunnelparameter: $U_T = 47 \text{ mV}$, $I_T = 1,0 \text{ nA}$.

Um einen Zusammenhang zwischen der Wechselwirkung von *MO1* mit der Au(111)-Oberfläche und der Oberflächenstruktur von Au(111) zu analysieren, wird zunächst die Au(111)-Oberfläche charakterisiert. Für die Winkelbestimmung wird ein Auswertungsfehler in CorelDraw von $1,0^\circ$ ermittelt. Der Messfehler des RTM beträgt erfahrungsgemäß ca. $3,0^\circ$ [28]. Daraus folgt nach den Gesetzen der Fehlerfortpflanzung ein Fehler von $3,2^\circ$. Aufnahmen mit dem RTM (Abb. 8) ergeben, dass die drei Hauptsymmetrierichtungen $[0\bar{1}1]$, $[\bar{1}01]$ und $[\bar{1}10]$ um einen Winkel von $n \cdot 60^\circ + (9,0 \pm 3,2)^\circ$ zur y-Achse, welche

der langsamen Scanrichtung des RTM entspricht, verkippt sind. Dies gilt für alle Messungen der Messreihe. Der Winkel zwischen den drei Hauptsymmetrierichtungen beträgt $(60,0 \pm 3,2)^\circ$.

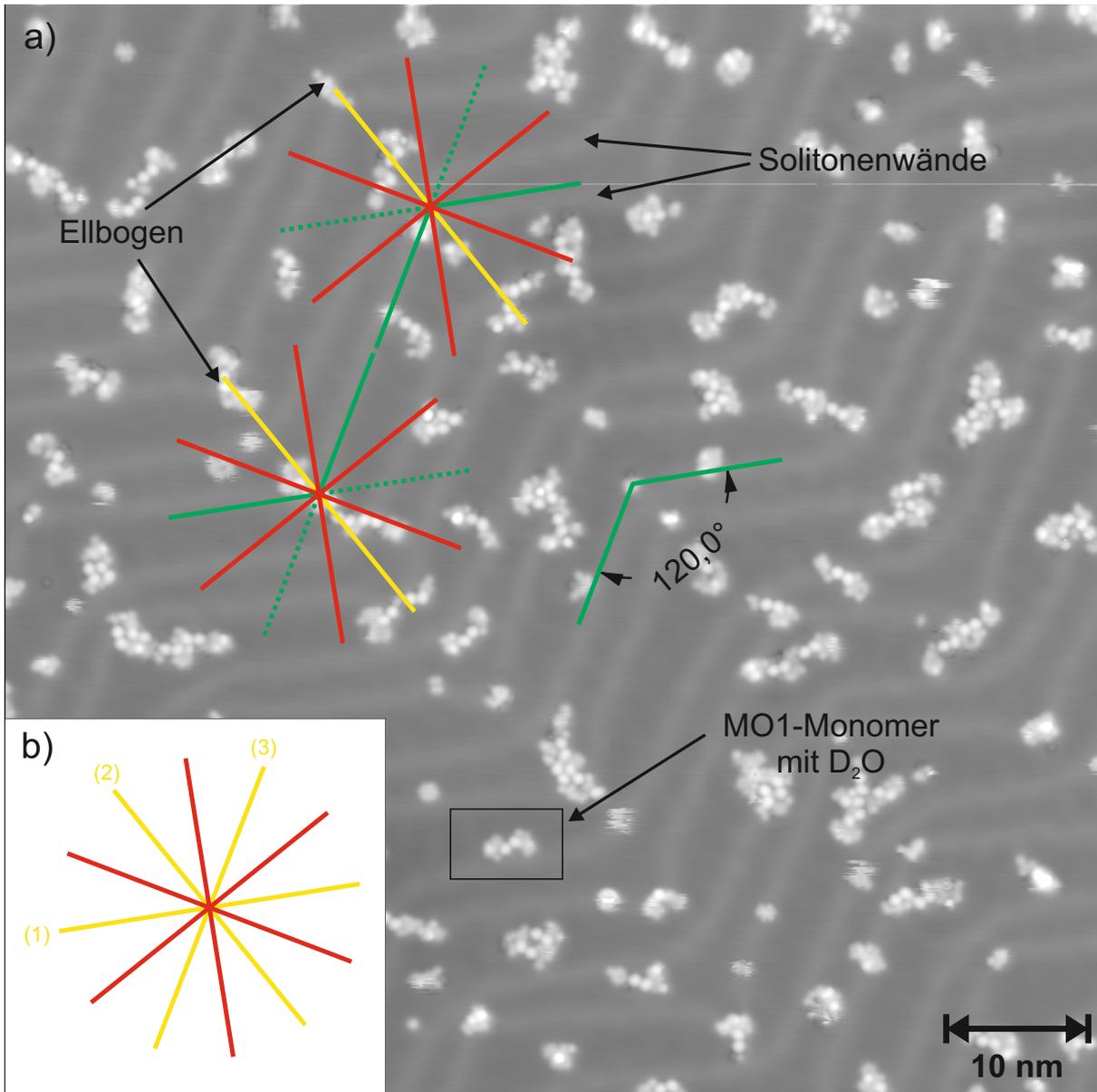


Abbildung 9: Charakterisierung der Herringbone-Struktur. a) RTM-Aufnahme der von *MO1* und D_2O bedeckten Au(111)-Oberfläche. Ein mit D_2O -Molekülen koordiniertes *MO1*-Monomer ist eingerahmt. Die Hauptsymmetrierichtungen sind rot, der Verlauf des Domänenwechsels gelb und die Solitonenwände grün dargestellt. Tunnelparameter: $U_T = 30 \text{ mV}$, $I_T = 6,0 \text{ pA}$. b) Möglicher Verlauf (1), (2) oder (3) des Domänenwechsels (gelb) im Verhältnis zu den Hauptsymmetrierichtungen (rot).

Abb. 9a) zeigt die von *MO1* und D_2O bedeckte Au(111)-Oberfläche. Ein mit D_2O -Molekülen koordiniertes *MO1*-Monomer ist schwarz eingerahmt. Der Domänenwechsel und die Solitonenwände sind markiert. Der Domänenwechsel verläuft in einem Winkel von $(30,0 \pm 3,2)^\circ$ zu den Hauptsymmetrierichtungen (siehe Abschnitt 2.2, Abb. 4d)). In Abb. 9b) sind die möglichen Verlaufsrichtungen der Domänenwechsel zu den Hauptsymmetrierichtungen dargestellt. Die Solitonenwände stehen im Winkel von $(60,0 \pm 3,2)^\circ$ zur Verlaufsrichtung des Domänenwechsels und somit im Winkel von $(120,0 \pm 3,2)^\circ$ zueinander (siehe Abschnitt 2.2, Abb. 4d)). Für die Höhe der Solitonenwände wurde ein Wert von $(16,6 \pm 1,8)$ pm bestimmt. Die auf Abb. 9 zutreffenden Verläufe des Domänenwechsels und der Solitonenwände sind in das RTM-Bild eingezeichnet.

4.2 Charakterisierung des *MO1*-Monomers auf der Au(111)-Oberfläche

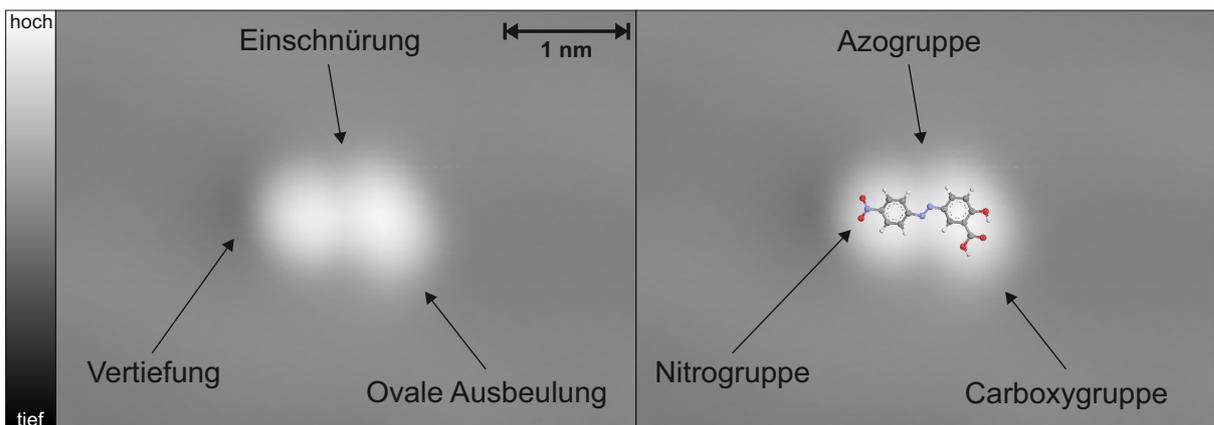


Abbildung 10: RTM-Aufnahme eines *MO1*-Moleküls. Es handelt sich zweimal um das selbe Bild. Links sind die Besonderheiten in der Darstellung markiert, rechts ihre Entsprechung in der molekularen Struktur. Dazu wird ein mit ArgusLab [26] simuliertes Molekül über die Abbildung gelegt. Tunnelparameter: $U_T = 50$ mV, $I_T = 8,0$ pA.

Zur weiteren Untersuchung von *MO1* wird als Erstes die Abbildung des RTM mit der molekularen Struktur des Moleküls in Zusammenhang gesetzt. Dazu wird mit ArgusLab [26] das elektrostatische Potential des Moleküls simuliert und mit Hilfe der Umriss der ESP-Karte die Lage des Moleküls in der RTM-Aufnahme bestimmt (Abb. 10). Die Vertiefung im Bild schließt sich der Position der Nitrogruppe an, wie in ArgusLab simuliert. Die ovale Ausbeulung entspricht der Position der Carboxygruppe sowie die Einschnürung der Position der Azogruppe. Zur Ermittlung der Punkte der höchsten Elektronendichte

des Moleküls wird auf ArgusLab verzichtet, da die Simulation nicht den Beobachtungen entspricht.

4.3 Ausrichtung des *MO1*-Monomers auf der Au(111)-Oberfläche

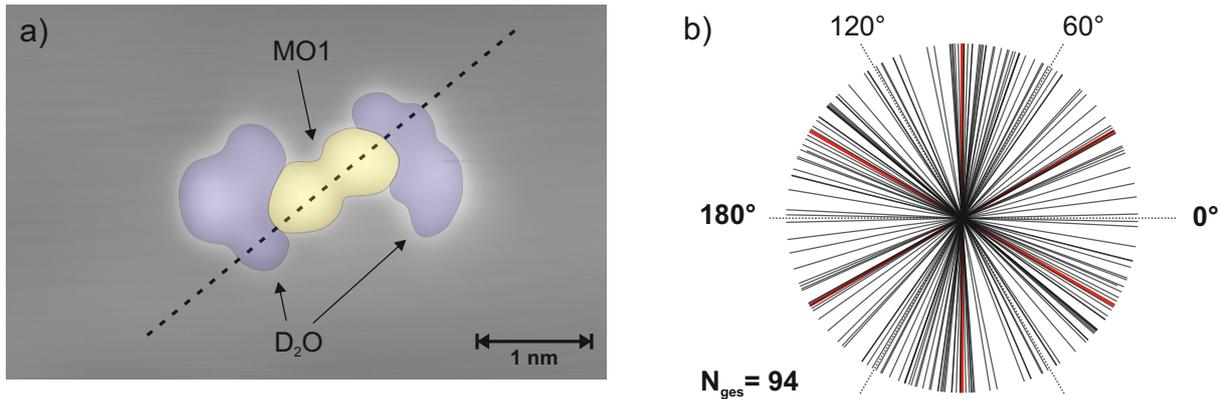


Abbildung 11: Ausrichtung des *MO1*-Monomers auf der Au(111)-Oberfläche. a) RTM-Bild eines mit D₂O-Molekülen (blau eingefärbt) dekorierten *MO1*-Monomers (gelb eingefärbt). Es handelt sich um das selbe Molekül, welches in 9a) eingerahmt ist. Die gestrichelte schwarze Linie markiert den Verlauf der Achse durch die Positionen mit dem stärksten Tunnelsignal. Tunnelparameter: $U_T = 30$ mV, $I_T = 6,0$ pA. b) Verlauf der Molekülachsen von 94 *MO1*-Monomeren im Verhältnis zu den Hauptsymmetrierichtungen der Au(111)-Oberfläche.

Um die Ausrichtung der *MO1*-Monomere auf der Au(111)-Oberfläche zu untersuchen, wurde eine Achse durch die Positionen mit dem stärksten Tunnelsignal gelegt (Abb. 11a)). Dies wurde für 94 Moleküle durchgeführt und die Achsen gemeinsam mit den Hauptsymmetrierichtungen der Au(111)-Oberfläche dargestellt (Abb. 11b)). Es wurden ausschließlich allein stehende *MO1*-Monomere untersucht, welche nicht an Ellbogen lagen.

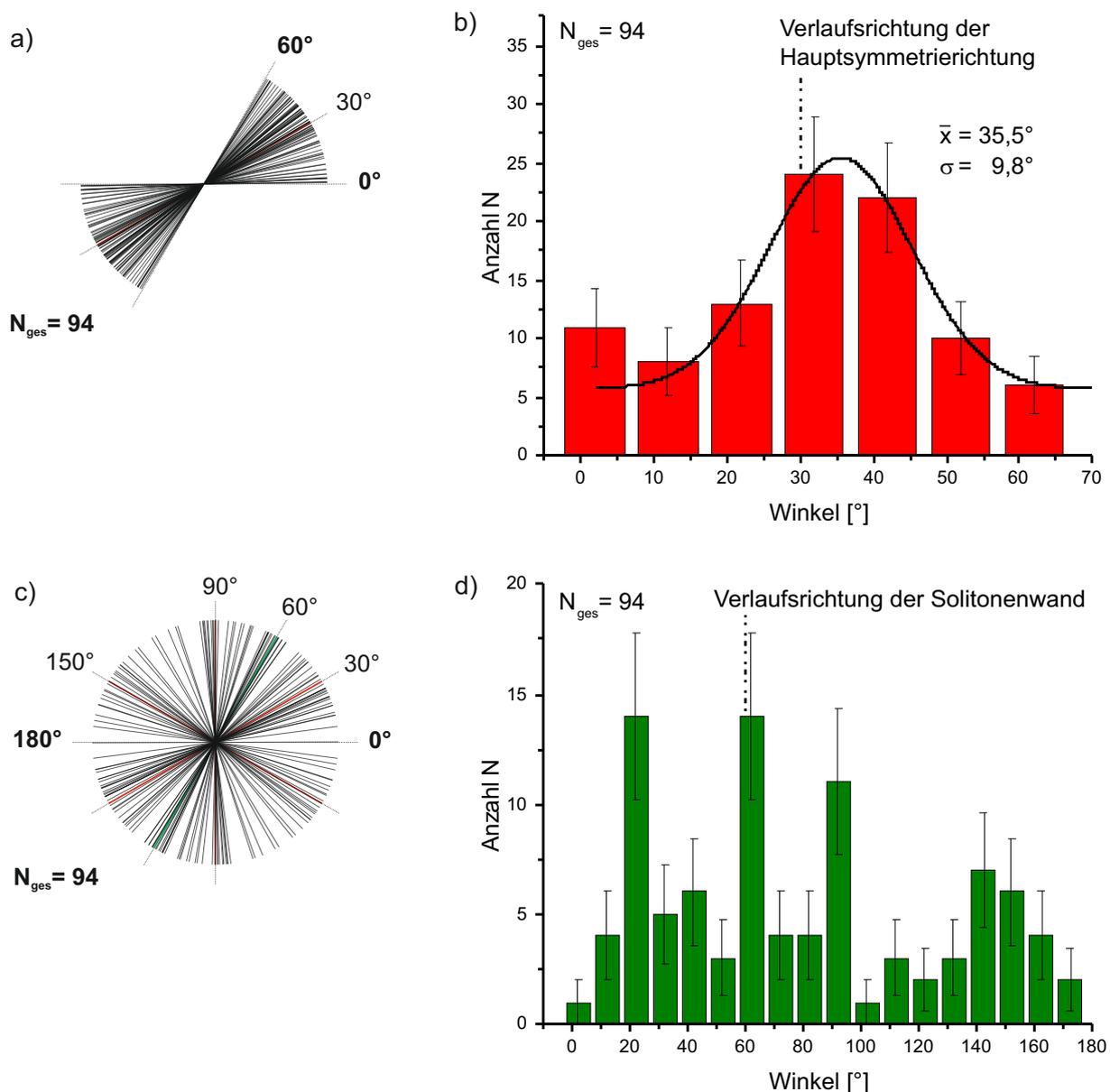


Abbildung 12: Ausrichtung der *MO1*-Molekülachsen auf der Au(111)-Oberfläche. a) *MO1*-Achsen im Bezug zu den Hauptsymmetrierichtungen der Au(111)-Oberfläche. b) Histogramm der Winkel aus 12a) mit eingezeichneter Gausskurve. Die Klassengröße des Histogramms beträgt 10° , der Start ist bei -3° . Der Standardfehler \sqrt{N} ist als Fehlerbalken eingezeichnet. Der Mittelwert der Gausskurve ist $35,5^\circ$ und die Standardabweichung $\pm 9,8^\circ$. c) *MO1*-Achsen in Abhängigkeit der Solitonenwände der Au(111)-Oberfläche. d) Histogramm der Winkel aus 12c). Die Klassengröße beträgt 10° , der Start ist bei -3° . Der Standardfehler \sqrt{N} ist als Fehlerbalken eingezeichnet.

Ausrichtung in Abhängigkeit der Hauptsymmetrierichtungen der Au(111)-Oberfläche

Für die Betrachtung der Ausrichtung der *MO1*-Moleküle in Abhängigkeit der Hauptsymmetrierichtungen wird davon ausgegangen, dass jede der Hauptsymmetrierichtungen einen gleichwertigen Einfluss auf die Ausrichtung hat. Für die Auswertung werden in Folge dessen die Winkel zwischen 60° und 120° sowie zwischen 120° und 180° um 120° , bzw. 60° gedreht (Abb. 12a)), sodass der $\pm 30^\circ$ Bereich jeder der drei Hauptsymmetrierichtungen übereinander liegt. Die Statistik wird dadurch verbessert. Der Winkel der Hauptsymmetrierichtung ist als 30° definiert. Die Darstellung der Winkel in einem Histogramm mit einer Klassengröße von 10° (Abb. 12b)) zeigt eine Tendenz der Moleküle, sich entlang der Hauptsymmetrierichtungen auszurichten. Es werden 94 Moleküle betrachtet.

Die Häufung der Molekülachsen fällt nicht exakt mit der Orientierung der Hauptsymmetrierichtung zusammen. Dabei kann es sich um einen systematischen Fehler handeln, da davon auszugehen ist, dass die verschiedenen *trans-MO1*-Konformere im selben Verhältnis vorliegen und sich gleichwertig zu beiden Seiten der Hauptsymmetrierichtung anlagern. An das Histogramm wird eine Gaußkurve angepasst und ein Mittelwert von $35,5^\circ$ mit einer Standardabweichung von $\pm 9,8^\circ$ bestimmt. Die Abweichung von der Hauptsymmetrieachse bei 30° beträgt $+5,5^\circ$.

Die Abweichung ist mit $+5,5^\circ$ größer als der für die Messung ermittelte Fehler von $3,2^\circ$. Dies kann daran liegen, dass es sich entweder um keinen systematischen Fehler handelt oder dass zur Bestimmung der Ausrichtung der Hauptsymmetrierichtungen nur ein RTM-Bild (Abb. 8) herangezogen wird. Die Orientierung der Hauptsymmetrierichtungen kann deshalb nicht statistisch ermittelt werden, wodurch beispielsweise ein Nachkriechen der Piezos nicht ausgeschlossen werden kann. Die Größe der Abweichung kann ebenfalls mit der gewählten Klassengröße sowie dem Startpunkt des Histogramms zusammenhängen. Es ist nicht auszuschließen, dass das Histogramm nicht die genaue Größe sowie Abweichung des systematischen Fehlers von der Hauptsymmetrierichtung wiedergibt.

Ausrichtung in Abhängigkeit der Ausrichtung der Solitonenwände der Au(111)-Oberfläche

Für die Betrachtung der Ausrichtung der *MO1*-Moleküle in Abhängigkeit der Ausrichtung der Solitonenwände werden die Molekülachsen je möglicher Ausrichtung der Solitonenwände gesammelt und dann so gedreht, dass die Ausrichtung der Solitonenwand (grün) einen Winkel von 60° einnimmt. Diese Achsen werden wiederum übereinander gelegt (Abb. 12c)). Als Abgrenzung zwischen den Ausrichtungen der Solitonenwände wurden

die Ellbogen verwendet (vgl. Abb. 9). Aus dem Histogramm der Achsen (Abb. 12d)) geht hervor, dass bei einer Klassengröße von 10° und einem Startpunkt von -3° in der Klasse mit dem Schwerpunkt von 62° 14 *MO1*-Achsen liegen, die *MO1*-Monomere also entlang der Solitonenwände ausgerichtet sind. Die Anzahl der *MO1*-Achsen in den Klassen mit den Klassenschwerpunkten von 22° sowie 82° beträgt 14 bzw. 11. Dies bedeutet, dass es eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für die Ausrichtung des Moleküls entlang der Hauptsymmetrierichtungen, welche am nächsten zur Solitonenwand sind, gibt.

Es ist ebenfalls ein leichter Anstieg der Achsenanzahl im Bereich um die Hauptsymmetrierichtung bei 150° zu sehen (Abb. 12c)/d)).

Erklärung der Streuung um die Hauptausrichtungen der *MO1*-Achsen

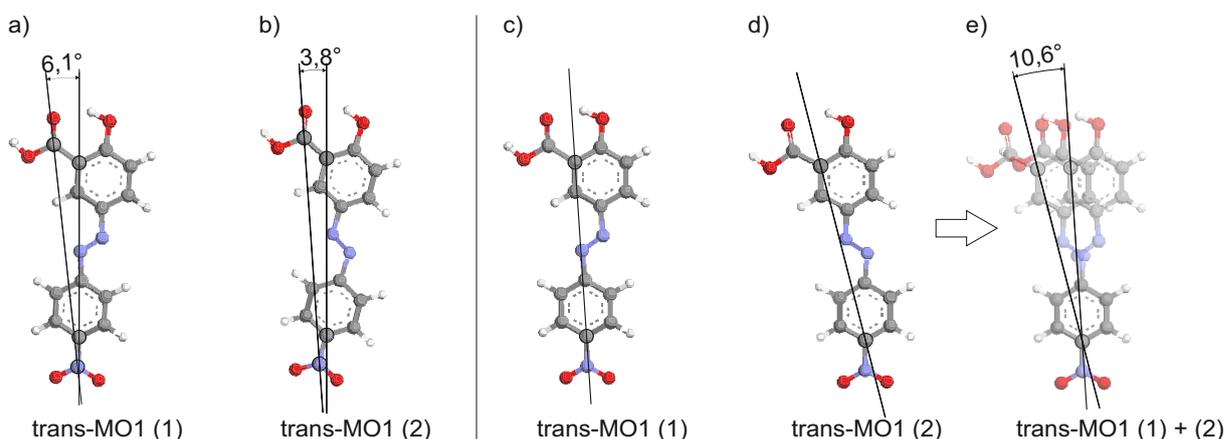


Abbildung 13: Winkerverschiebung der Achsen der verschiedenen *trans-MO1*-Konformere. a) und b) zeigt *trans-MO1* (1) und (2), ausgerichtet entlang der Molekülachse. Die andere Achse ist durch die Carboxy- und die Nitrogruppe gelegt und der Winkel zur Molekülachse eingezeichnet. c) und d) zeigt *trans-MO1* (1) und (2), ausgerichtet am Benzolring mit der Nitrogruppe. Die Molekülachsen sind eingezeichnet. e) *trans-MO1* (1) und (2) übereinandergelegt, sodass sich die Benzolringe der Nitrogruppe überschneiden. Der Winkel zwischen den beiden Molekülachsen ist eingezeichnet.

Im Falle der zur Verfügung stehenden Möglichkeiten gibt es verschiedene Ansätze, die Streuung der Molekülachsen zu interpretieren. Es ist nicht aufgeklärt, welche Molekülstrukturen des *MO1*-Monomers den größten Einfluss auf die Ausrichtung des Moleküls auf den Gitterplätzen der Au(111)-Oberfläche haben. Deshalb werden verschiedene Ausrichtungsmöglichkeiten vorgeschlagen und mit den Molekülachsen in Zusammenhang gesetzt. Gesichert ist, dass das *MO1*-Molekül fast ausschließlich in der *trans*-Konfiguration vor-

liegt, weswegen die *cis**-Konfiguration in der Betrachtung vernachlässigt werden kann. Es ist davon auszugehen, dass verbliebene *cis*-Moleküle bereits in der Gasphase durch die hohe Temperatur von 413 K während der Präparation in die *trans*-Konfiguration überführt werden. Ebenso ist davon auszugehen, dass das *trans*-Konfigurationsisomer zu selben Teilen in zwei verschiedenen Konformeren vorliegt. Mit Hilfe von ArgusLab [26] wird die geometrische Struktur der Moleküle innerhalb der molekularen Mechanik berechnet und dargestellt (Abb. 13). Durch die C-Atome mit der höchsten Ladungsdichte wird eine Achse gelegt, welche der in die STM-Bilder gelegten Molekülachse entspricht. Bei den Achsenatomen handelt es sich um die C-Atome im Benzolring, an welche die Carboxy- und die Nitrogruppe binden. Die Stellen, wo die größten Wechselwirkungen mit der Oberfläche stattfinden, sind jedoch wahrscheinlich die funktionellen Gruppen selbst. Werden Achsen durch die Positionen der höchsten Elektronendichte sowie die Carboxy- und die Nitrogruppe gelegt, wird ein Winkel zwischen den Achsen von $3,8^\circ$ bzw. $6,1^\circ$ erhalten (Abb. 13a) und b)). Sollte sich *MO1* entlang dieser funktionellen Gruppen ausrichten, sind dies die Winkel, um welche die Molekülachse je nach *trans*-Konformer im Verhältnis zu den Hauptsymmetrierichtungen und den Solitonenwänden verschoben ist.

Werden *trans-MO1* (1) und (2) anhand der Nitrogruppe ausgerichtet und übereinander gelegt (Abb. 13e)), wird ein Winkel zwischen den Molekülachsen von $10,6^\circ$ erhalten. Dieser Winkel entspricht dem größten möglichen Unterschied zwischen den Molekülachsen der beiden *trans-MO1*-Konformere. Grundlage dieser Betrachtungsweise ist, dass sich die Konformere anhand der Benzolringe auf der Oberfläche ausrichten.

Bei Betrachtung des Histogramms im Bezug auf die Hauptsymmetrierichtungen (Abb. 12b)) wird aus der Gausskurve eine Standardabweichung von $\pm 9,8^\circ$ erhalten. Dies bedeutet, dass der Orientierungswinkel der Molekülachsen um diesen Wert um den Orientierungswinkel der Hauptsymmetrierichtungen streut.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Streuung der Molekülachsen auf das Vorkommen der verschiedenen *trans-MO1*-Konformere zurückzuführen ist. Die Standardabweichung ist mit $\pm 9,8^\circ$ kleiner als der Winkel von $10,6^\circ$ zwischen den Molekülachsen der verschiedenen *trans-MO1*-Konformere und größer als der größere Winkel zwischen Molekülachse und der Achse zwischen der Nitro- und der Carboxygruppe von $6,1^\circ$. Letzterer Winkel ist nicht innerhalb des Bestimmungsfehlers der Achsen von $3,2^\circ$.

Das Ergebnis ist nicht als gesichert anzusehen, da durch das Auswerten eines Histogramms eine Darstellungsungenauigkeit erfolgt. Werden Startpunkt und Klassen verschoben, bzw. die Klassengröße verändert, ergibt sich eine andere Gausskurve mit anderer Standardabweichung. Außerdem ist es möglich, dass die *trans*-Konformere nicht genau im

selben Verhältnis vorliegen. Dies hätte sowohl Einfluss auf den Mittelpunkt der Gausskurve als auch auf die Standardabweichung. Es ist ebenfalls möglich, dass es nicht nur eine bevorzugte Orientierung des *MO1*-Moleküls auf den Gitterplätzen der Oberfläche gibt, sondern Mehrere. Außerdem ist nicht geklärt, inwieweit die Solvatisierung Einfluss auf die Orientierung nimmt. Das D_2O wird zwar erst nach dem *MO1* aufgedampft, allerdings könnte sich die Orientierung der *MO1*-Moleküle durch die Anlagerung verändern. Fehler, die aus Ungenauigkeiten der Gausskurve sowie des Verhältnis der trans-Konformere resultieren, ließen sich durch eine bessere Statistik ausschließen.

4.4 Solvatisierung von *MO1* mit D_2O -Molekülen

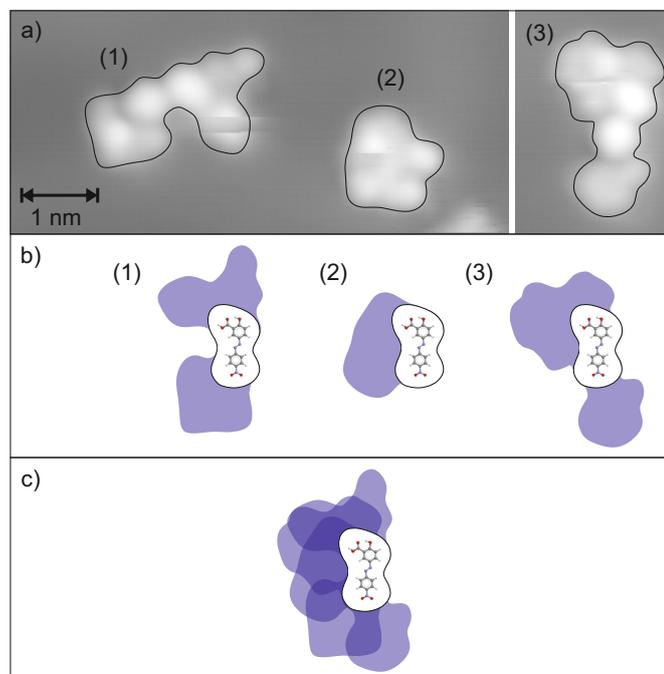


Abbildung 14: Erstellung einer Solvatisierungskarte. a) RTM-Bilder eingerahmter, mit D_2O dekoriertes *MO1*-Monomere. Tunnelparameter aller Bilder: $U_T = 30$ mV, $I_T = 6,0$ pA. b) Ausrichtung der Solvatkomplexe aus a), sodass *MO1*-Monomere gleich liegen. Einfärbung der Fläche des *MO1*-Monomers in weiß und Fläche der Solvathülle in blau. Schematische Darstellung des *MO1*-Moleküls ohne Berücksichtigung der Konfiguration. c) Transparente Superposition der ausgerichteten Solvatkomplexe anhand der Position der *MO1*-Moleküle.

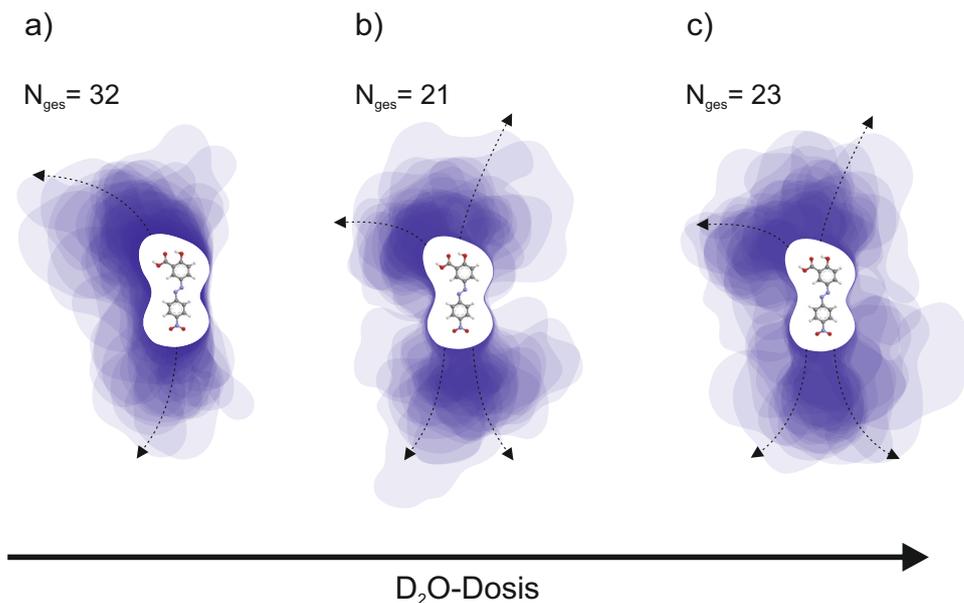


Abbildung 15: Solvatisierungskarten eines *MO1*-Moleküls mit unterschiedlicher Menge an D_2O -Molekülen bei unterschiedlicher D_2O -Dosis. Einfärbung der Fläche des *MO1*-Monomers in weiß und Fläche der Solvathülle in blau. Schematische Darstellung des *MO1*-Moleküls ohne Berücksichtigung der Konfiguration. Zustandekommen der Schattierung durch Überlagerung verschieden großer Solvathüllen verschiedener *MO1*-Monomere. Symbolisierung der Wachstumsrichtungen der Solvathülle durch Pfeile. Aufführung der durchschnittlichen bedeckten Fläche für a) b) und c) in Tabelle 1.

Tabelle 1: Durchschnittliche Fläche der in Abb. 15 dargestellten Solvathülle bei unterschiedlicher D_2O -Dosis.

Abb.	Fläche [nm^2]	D_2O -Dosis [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]
15a)	$0,96 \pm 0,02$	$1,20 \cdot 10^{-4}$
15b)	$1,80 \pm 0,04$	$3,05 \cdot 10^{-4}$
15c)	$2,28 \pm 0,05$	$1,37 \cdot 10^{-4}$

Die auf die Au(111)-Oberfläche aufgetragene D₂O-Dosis ist so gering, dass die *MO1*-Moleküle nur zweidimensional von den D₂O-Molekülen dekoriert bzw. solvatisiert werden. Zur Untersuchung der Koordination von alleinstehenden *MO1*-Monomeren mit D₂O-Molekülen wird das koordinierte *MO1*-Molekül bei ansteigenden D₂O-Bedeckungsgraden vermessen und Solvatisierungskarten (engl. *Heatmaps*) erstellt. Dazu werden die zweidimensionalen Solvatkomplexe ausgeschnitten und transparent übereinander gelegt, sodass die *MO1*-Monomere jeweils in der selben Position und Ausrichtung stehen. Es erfolgt keine Berücksichtigung der Konfiguration des *MO1*-Monomers. Die Vorgehensweise ist in Abb. 14 dargestellt. Die relative Molekülhöhe, bei der ausgeschnitten wird, beträgt $(51,6 \pm 5,7) \%$ der Gesamthöhe des Moleküls.

Die erhaltenen Solvatisierungskarten für steigende D₂O-Bedeckungsgrade (Abb. 15) treffen Aussage darüber, wie sich die Solvathülle mit steigender D₂O-Dosis ausrichtet. Die D₂O-Moleküle lagern sich bevorzugt an der Carboxy- und der Nitrogruppe an. Bei steigendem Bedeckungsgrad erfolgt ebenfalls eine verstärkte Anlagerung an der Hydroxygruppe (Abb. 15b) und c)) und die Solvathülle wächst von den genannten funktionellen Gruppen aus nach außen und zu den Seiten (siehe Pfeile in Abb. 15). Es fällt auf, dass die D₂O-Moleküle erst an den Seiten der Einschnürung des *MO1*-Monomers anzutreffen sind, wenn sich bereits Moleküle an den funktionellen Gruppen angelagert haben. Die der Carboxygruppe zugewandte Seite ist dabei leicht bevorzugt.

Die Beobachtungen sprechen für eine besonders starke Wechselwirkung der Carboxy- und der Nitrogruppe mit den D₂O-Molekülen. Die zweitgrößte Wechselwirkung erfolgt mit der Hydroxygruppe. An den hydrophoben Benzolringen finden sich erst D₂O-Moleküle, wenn die außenstehenden funktionellen Gruppen solvatisiert sind. Dies spricht gegen eine Anlagerung an die Benzolringe und für ein Wachsen der Solvathülle von den funktionellen Gruppen aus. Bei genügend D₂O-Bedeckung ist ein Schließen der Solvathülle über die Benzolringe hinweg zu beobachten. Es kann von Brückenbildung gesprochen werden, da die D₂O-Moleküle nur miteinander und nicht mit den hydrophoben Benzolringen wechselwirken. Die Azogruppe nimmt keinen Einfluss auf den Solvatisierungsprozess, da sie durch die Benzolringe sterisch abgeschirmt ist.

Für die in Abb. 15 dargestellten verschiedenen Bedeckungsgrade wird die durchschnittliche Fläche der zweidimensionalen Solvathülle in Quadratnanometern bestimmt (Tab. 1). Dazu wird die mit $(1,10 \pm 0,06) \text{ nm}^2$ bestimmte Fläche des *MO1*-Moleküls vom Solvatkomplex abgezogen und die erhaltende Fläche gemittelt. Für die Flächenbestimmung wird ein Auswertungsfehler in CorelDraw von 2 % ermittelt. Die ebenfalls in Tab. 1 dargestellte D₂O-Dosis wird bestimmt, indem die Aufdampfzeit mit dem Druck der Molekülkammer

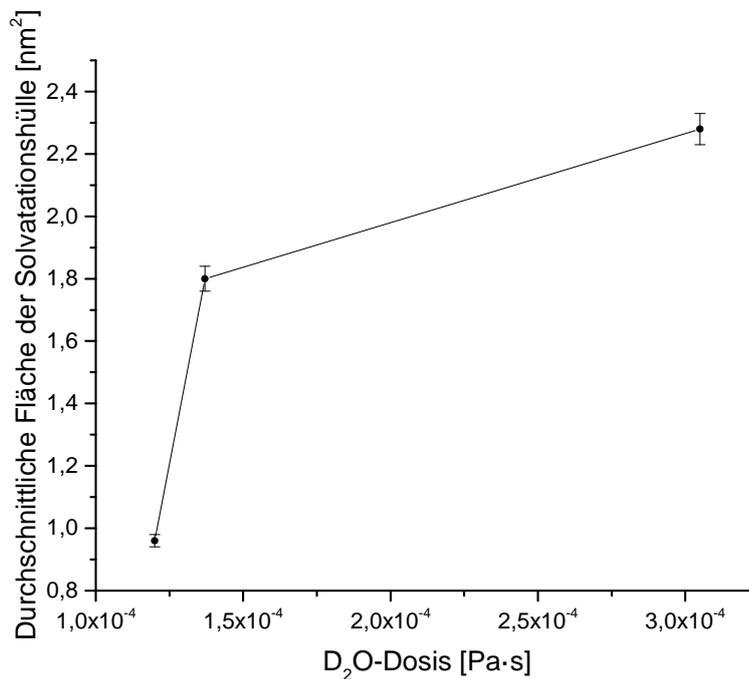


Abbildung 16: Durchschnittliche Fläche der Solvatationshülle in Abhängigkeit der D_2O -Dosis. Die Fehlerbalken entsprechen dem prozentualen Auswertungsfehler der Flächenbestimmung von 2%.

multipliziert wird. In Abb. 16 ist die bedeckte Fläche gegen die Dosis aufgetragen. Der Bedeckungsgrad steigt mit der aufgedampften D_2O -Dosis.

Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass die Solvatisierung von Molekülen mit Wasser von den hydrophilen funktionellen Gruppen aus erfolgt, sofern sie nicht durch hydrophobe Molekülelemente sterisch abgeschirmt sind. Es erfolgt keine Anlagerung der Wassermoleküle an hydrophobe Teile des Moleküls, sondern stattdessen eine Überbrückung. Diese geht von den hydrophilen Gruppen des Moleküls aus. Bei steigender Menge an Wasser wird die Solvathülle ausgehend von den funktionellen Gruppen immer größer, bis sie das Molekül schließlich vollständig umschließt. Ab einer gewissen Menge Wasser lässt sich davon sprechen, dass das Molekül in Lösung geht.

Zu beachten ist, dass der Solvatisierungsprozess nur im zweidimensionalen Raum untersucht wurde. Die Ergebnisse lassen sich deshalb nicht vorbehaltlos auf den dreidimensionalen Raum übertragen.

4.5 Schaltprozesse des $MO1/D_2O$ -Komplexes

4.5.1 Elektroneninduzierte Isomerisierung

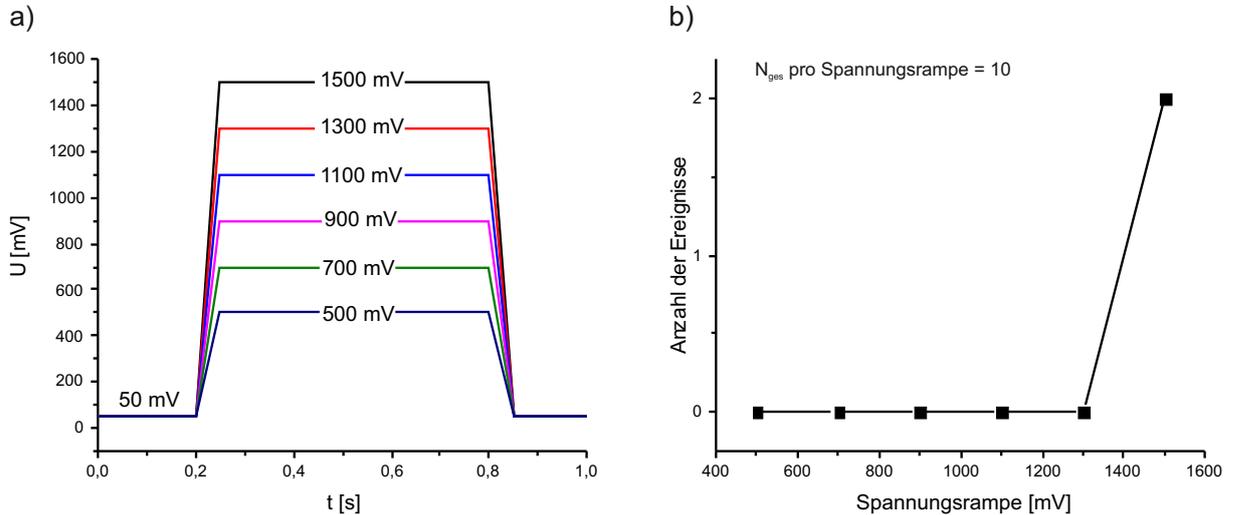


Abbildung 17: Elektroneninduzierte Isomerisierung des $MO1$ -Monomers. a) Mit der Spitze unter verschiedenen Parametern gefahrene Spannungsrampen, angelegt über die Zeit t . $U_T = 50$ mV. b) Anzahl der Isomerisierungsereignisse in Abhängigkeit der gefahrenen Spannungsrampen.

Tabelle 2: Daten der Rampe. Tunnelspannung $U_T = 50$ mV. Maximalspannung der Rampe $U_{\text{max}} = 500$ mV / 700 mV / 900 mV / 1100 mV / 1300 mV / 1500 mV.

Zeit	Spannung
t [s]	U [mV]
0,00	U_T
0,20	U_T
0,25	U_{max}
0,80	U_{max}
0,85	U_T
1,00	U_T

In diesem Abschnitt wird die Isomerisierung von freistehenden $MO1$ -Monomeren durch inelastisch tunnelnde Elektronen betrachtet.

Um Isomerisierungsprozesse zu initiieren, wird mit der Spitze die Einschnürung des $MO1$ -Monomers angesteuert und bei verweilender Spitzenposition eine Spannungsrampe

gefahren. Dies bedeutet, dass die Spannung erhöht, für einen festgelegten Zeitintervall auf einem definierten Maximum gehalten und wieder gesenkt wird (Abb. 17a)).

Tabelle 3: Isomerisierungsprozesse je Rampe.

Rampe	500 [mV]	700 [mV]	900 [mV]	1100 [mV]	1300 [mV]	1500 [mV]
1	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	trans/cis*
4	-	-	-	-	-	cis*/trans
5	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-
9	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-

Ausgangs- und Endspannung der Rampe entsprechen der angelegten Tunnelspannung U_T (Tab. 2). Durch die rampenförmige Erhöhung der Tunnelspannung wird ein ebenfalls rampenförmiges Tunnelstromsignal erhalten, womit sich Isomerisierungs-, Rotations- oder Translationsvorgänge des Moleküls nachvollziehen lassen. Die Fläche unter dem erhaltenen Tunnelstromsignal entspricht der Ladungsmenge, woraus die Anzahl der tunnelnden Elektronen berechnet werden kann. Isomerisierungsreaktionen werden ausschließlich durch inelastisch tunnelnde Elektronen induziert (siehe Abschnitt 2.1.2), welche nur einen kleinen Anteil der Gesamtelektronenzahl ausmachen. Zusammengefasst verhält sich das Maximum der Spannungsrampe proportional zur erhaltenen Menge an inelastisch tunnelnden Elektronen.

Im Zuge der Arbeit wird untersucht, wie hoch die maximale Spannung der Rampe sein muss, um ausreichend inelastisch tunnelnde Elektronen zu erhalten, damit eine Wahrscheinlichkeit für einen Isomerisierungsprozess von freistehenden *MO1*-Monomeren erreicht wird. Dazu wird die Maximalspannung der Spannungsrampe in 200 mV Schritten von 500 mV auf 1500 mV erhöht und für jede Maximalspannung 10 Manipulationen durchgeführt (Abb. 17a)). Die Schwelle für das Initiieren einer Isomerisierungsreaktion scheint im Bezug auf die Art der gefahrenen Rampe bei 1500 mV zu liegen, da bei geringerer Spannung kein Ereignis zu beobachten ist (Tab. 3, Abb. 17b)). Diese Aussage kann nur qualitativ getroffen werden, da die Datenmenge zu gering und keine statistische Auswertung möglich ist.

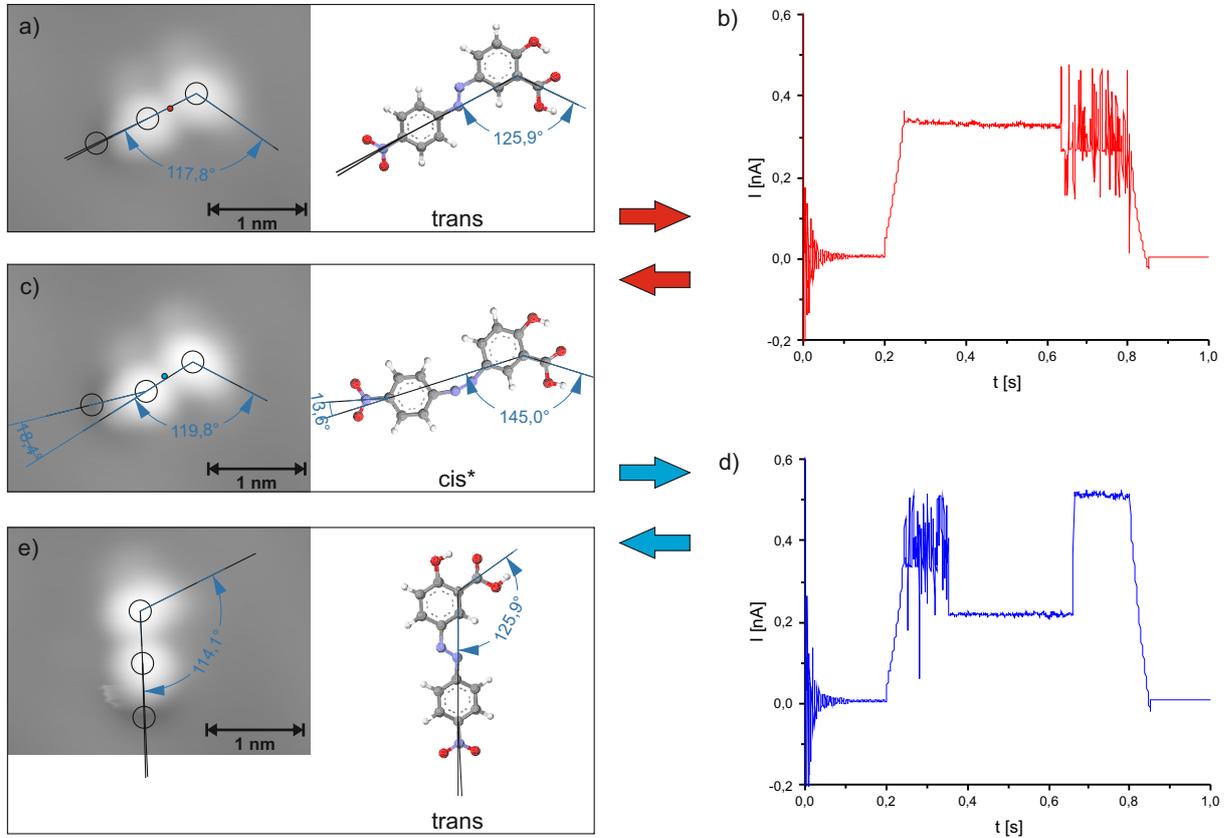


Abbildung 18: Reversibler Schaltvorgang von *MO1*. In den den RTM-Aufnahmen a), c) und e) Markierung der Positionen der stärksten positiven sowie negativen Tunnelsignale mit Kreisen und Achsenlegung durch markante Molekülstrukturen. Rechts neben den RTM-Aufnahmen schematische Darstellung der *MO1*-Konfigurationsisomere mit analog gelegten Achsen. Tunnelparameter in a), c) und e): $U_T = 50\text{ mV}$, $I_T = 8,9\text{ pA}$. Spitzenartefakt: Doppelspitze. a) *MO1*-Molekül in der *trans*-Konfiguration. Markierung der Position der Spitze während der Impulssetzung mit rotem Punkt. Der Winkel zwischen Molekülachse und Carboxygruppe beträgt $117,8^\circ$. b) Strom/Zeit-Diagramm des in a) gesetzten Impulses (rot). $U_P = 1500\text{ mV}$, $t_P = 1\text{ s}$. c) Das selbe *MO1*-Molekül nach dem Impuls (rot) in der *cis**-Konfiguration. Markierung der Position der Spitze während der Impulssetzung mit blauem Punkt. Der Winkel zwischen Molekülachse und Carboxygruppe beträgt $119,8^\circ$, der zwischen Molekülachse und der Position des stärksten negativen Tunnelsignals bei $18,4^\circ$. d) Strom/Zeit-Diagramm des in c) gesetzten Impulses (blau). $U_P = 1500\text{ mV}$, $t_P = 1\text{ s}$. e) Das selbe *MO1*-Molekül nach dem Impuls (blau), gedreht und in der *trans*-Konfiguration. Der Winkel zwischen Molekülachse und Carboxygruppe beträgt $114,1^\circ$.

Die bei einer Rampenspannung von 1500 mV beobachteten Schaltvorgänge werden qualitativ ausgewertet. Dazu werden die erhaltenen RTM-Bilder vor und nach der Isomerisierungsreaktion miteinander verglichen und mit dem Strom/Zeit-Diagramm der gefahrenen Spannungsrampe in Zusammenhang gesetzt (Abb. 18).

Für einen besseren Lesefluss werden nun Abkürzungen für die Achsen und Winkel eingeführt. Diese sind in Klammern hinter der Beschreibung angegeben.

Zur Bestimmung der Konfiguration werden neben der Molekülachse (A_M) zwei weitere Achsen in das Molekül gelegt. Die Eine geht durch die eine Position des höchsten Tunnelsignals und durch die Vertiefung (A_V); die Andere durch die andere Position des höchsten Tunnelsignals und die ovale Ausbeulung (A_{OA}). Die Winkel zwischen A_M und A_{OA} ($W(A_M/A_{OA})$) und A_M und A_V ($W(A_M/A_V)$) werden bei markanter Abweichung bestimmt und mit den äquivalenten Winkeln des mit ArgusLab simulierten *MO1*-Moleküls verglichen. Die Entsprechungen der Strukturen des RTM-Bilds im Molekül sind in Abschnitt 4.2 erklärt.

Das vor der ersten Isomerisierungsreaktion vorliegende *MO*-Monomer ist in Abb. 18a) abgebildet. Im RTM-Bild beträgt der Winkel $W(A_M/A_{OA})$ $117,8^\circ$ und die Achsen A_M und A_V liegen annähernd übereinander. Dies ist in der simulierten trans-Konfiguration des *MO1*-Moleküls ebenfalls der Fall. Der Winkel $W(A_M/A_{OA})$ beträgt $125,9^\circ$. Trotz dieser Abweichung ist davon auszugehen, dass es sich bei dem beobachteten Molekül um ein Konformer des trans-Isomers handelt, da die Simulation nur hinreichend genau ist und die beobachteten Winkel deshalb nicht immer mit denen der Simulation übereinstimmen. Die Orientierung der Achsen A_{OA} und A_V zur Achse A_M sowie der Größenbereich des Winkels $W(A_M/A_{OA})$ stimmen jedoch überein.

Die Position der Tunnelspitze während des Fahrens der Rampe ist in Abb. 18a) mit einem roten Punkt markiert. Das dazugehörige Spektrum ist in Abb. 18b) in rot dargestellt. Am Anfang des Spektrums ist eine abklingende Oszillation zu sehen, deren Ursprung in der Bewegung der Spitze zum Molekül liegen könnte. Der Strom steigt der Spannungsrampe entsprechend an. Nach 0,62 s ist eine anhaltende Schwankung im Spektrum zu sehen und der Stromfluss ist geringer. Schlussendlich wird die Spannung wieder auf den Wert der Tunnelspannung abgesenkt und der Strom erreicht seinen ursprünglichen Wert. Die Art der Schwankung lässt auf eine Isomerisierung schließen.

Abb. 18c) stellt das Molekül nach dem Fahren der beschriebenen Rampe dar. Die Achse A_V hat sich zu der zur Achse A_{OA} abgewandten Seite der Molekülachse ausgerichtet. Der Winkel $W(A_M/A_V)$ beträgt $18,4^\circ$. Der gemessene Winkel $W(A_M/A_{OA})$ von $119,8^\circ$ weicht stark vom äquivalenten Winkel von $163,2^\circ$ in der simulierten Molekülstruktur ab, aber

auf Grund der Übereinstimmung der Größenordnungen der Winkel $W(A_M/A_V)$ und der Ausrichtung der Achse A_V kann es sich nur um ein *cis**-Isomer handeln.

Die Position der Tunnelspitze während des Fahrens der zweiten Rampe ist in Abb. 18c) mit einem blauen Punkt markiert. Das dazugehörige Spektrum ist in Abb. 18d) in blau dargestellt. Am Anfang des Spektrums ist analog zu Abb. 18b) eine abklingende Oszillation zu sehen und der Strom steigt der Spannungsrampe entsprechend an. Mit Erreichen des Maximums der Spannungsrampe erfolgt eine Schwankung im Spektrum, welche 0,1 s anhält. Dies spricht für eine erneute Isomerisierungsreaktion. Danach fällt der Strom auf ein konstantes Niveau ab, bis er bei 0,66 s abrupt ansteigt, was auf eine Drehung des Moleküls schließen lässt, da die Höhe des Tunnelstromsignals unter anderem proportional zur Höhe des Substrats ist. Dieser Wert wird beibehalten, bis die Spannung wieder auf den Wert der Tunnelspannung abgesenkt wird und der Strom seinen ursprünglichen Wert erreicht.

Abb. 18e) stellt das Molekül nach dem Fahren der beschriebenen Rampe dar. Es hat sich ungefähr um 60° gegen den Uhrzeigersinn gedreht. Der Winkel $W(A_M/A_{OA})$ befindet sich mit $114,1^\circ$ in der selben Größenordnung wie der in Abb. 18a) und die Achsen A_M und A_V liegen wie die in Abb. 18a) annähernd übereinander. Daraus lässt sich schließen, dass das Molekül wieder in der *trans*-Konfiguration vorliegt. Die Beobachtungen entsprechen der Interpretation des Spektrums aus Abb. 18d).

Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass es sich um eine reversible Isomerisierungsreaktion handelt. Das Molekül kann von *trans* in *cis** und wieder in *trans* überführt werden (siehe Abschnitt 2.3).

Durch den Vergleich der Spektren aus Abb. 18b) und d) lässt sich vermuten, dass für die *cis**/*trans*-Isomerisierung weniger Energie benötigt wird als für die *trans*/*cis**-Isomerisierung.

Wenn die Spannungsrampe ihren Maximalwert erreicht, ist die Höhe der Stromkurven beider Spektren zunächst gleich. Bei der *trans*/*cis**-Isomerisierung dauert es über 0,4 s, bis eine Veränderung zu sehen ist, bei der *cis**/*trans*-Isomerisierung ist direkt eine Schwankung der Kurve zu beobachten. Durch Integration der Stromkurven ließe sich aus der Ladungsmenge berechnen, dass die Menge an benötigten Elektronen für eine *trans*/*cis**-Reaktion größer ist als für eine *cis**/*trans*-Reaktion. Die Gesamtmenge an benötigten Elektronen vor dem *trans*/*cis**-Schaltvorgang ist generell größer, da vor dem Erfolg der Manipulation bereits mehrere Rampen gefahren worden sind, welche ebenfalls integriert werden müssten und die erhaltene Elektronenzahl dazu gezählt werden müsste (siehe Tab. 3). Der *cis**/*trans*-Schaltvorgang ist hingegen direkt beim Fahren der ersten Ram-

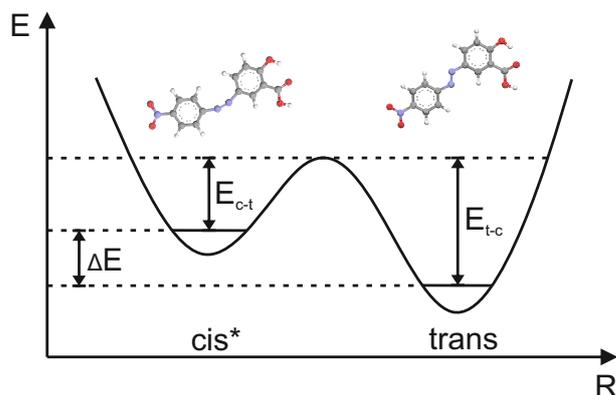


Abbildung 19: Schematische Darstellung des mutmaßlichen Potentials E von *MO1* in der *cis**- und *trans*-Konfiguration entlang einer Reaktionskoordinate R . E_{c-t} bezeichnet die Energiebarriere für die *cis**/*trans*-Isomerisierung und E_{t-c} für die *trans*/*cis**-Isomerisierung. ΔE ist die Energiedifferenz der beiden *MO1*-Isomere.

pe erfolgt. Die genaue Anzahl der für eine Manipulationswahrscheinlichkeit notwendigen Elektronen könnte trotzdem nicht genau bestimmt werden, da die Position der Tunnelspitze für das Fahren der Rampe nicht genau definiert ist und die Position von Rampe zu Rampe abweichen kann. Außerdem kann es sein, dass die Position der Azogruppe mit der Spitze nicht genau getroffen wurde.

Obwohl für *MO1* die benötigte Energie für eine *cis**/*trans*-Isomerisierung wahrscheinlich geringer ist, als die für eine *trans*/*cis**-Isomerisierung (Abb. 19), ist es wahrscheinlicher, auf der Au(111)-Oberfläche zunächst eine *trans*/*cis**-Isomerisierung zu beobachten. Dies lässt sich damit begründen, dass auf der Oberfläche hauptsächlich *trans*-Isomere vorliegen. Die in diesem Abschnitt beschriebene *cis**/*trans*-Isomerisierung konnte nur beobachtet werden, da das Molekül zuvor durch eine *trans*/*cis**-Isomerisierung in das *cis**-Isomer überführt worden ist.

4.5.2 Photoneninduzierte Rotation

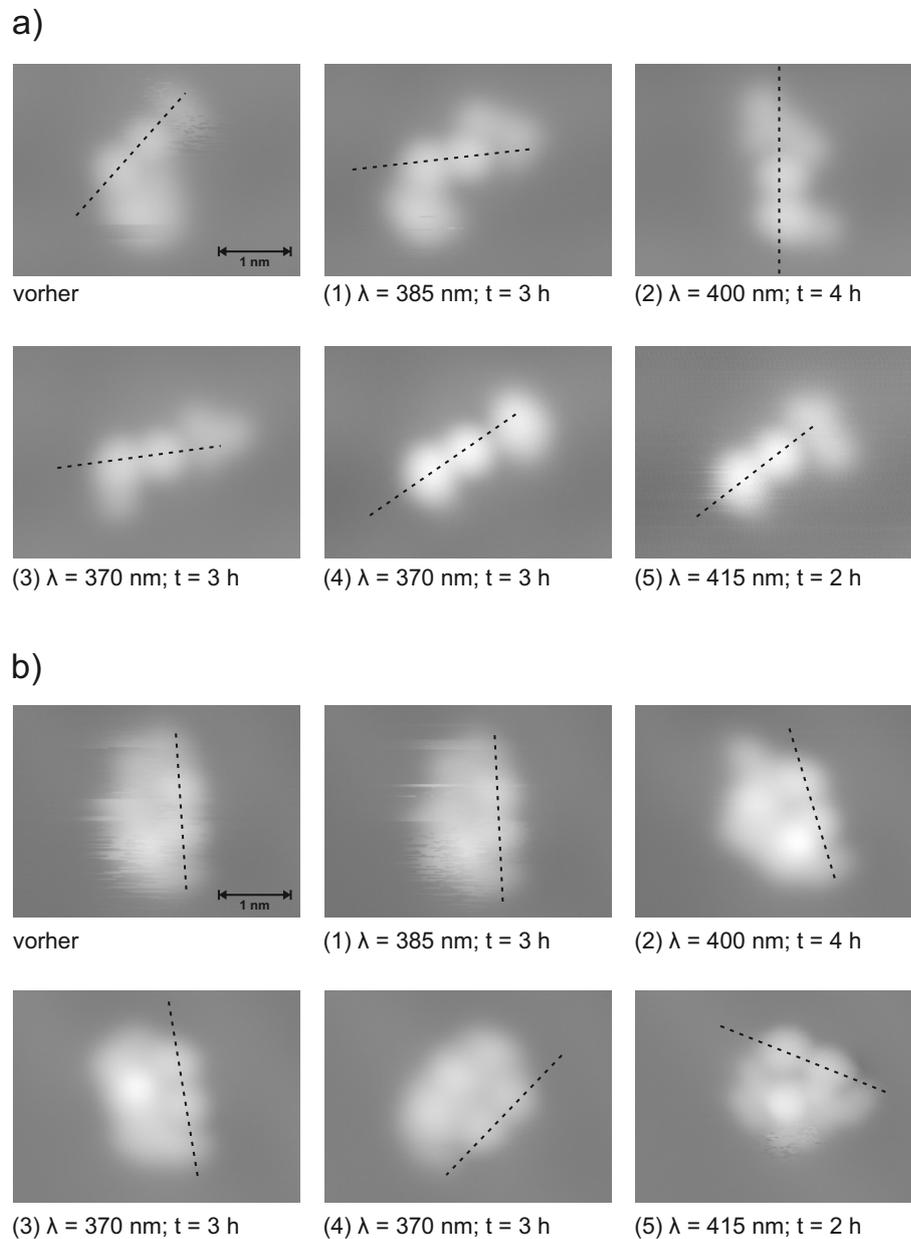


Abbildung 20: Aufnahme von zwei *MO1*-Monomeren a) und b) nach dem Beleuchten bei verschiedenen Wellenlängen und mit unterschiedlicher Dauer. Die Molekülachse ist mit einer gestrichelten Linie dargestellt. Tunnelparameter für alle Aufnahmen: $U_T = 30 \text{ mV}$, $I_T = 5,0 \text{ pA}$.

Tabelle 4: Tabelle der Daten des Beleuchtungsexperiments.

	Wellenlänge	Dauer	Rotationen/ betrachtete Moleküle	Anteil der Rotationen	Leistungs- dichte des Lasers	Anzahl der Photonen pro Fläche	Photonen pro Fläche pro Anteil
	λ [nm]	t [h]	N/N_{ges}	N_{rel}	ψ [$\frac{\mu\text{W}}{\text{mm}^2}$]	$\frac{n}{A}$ [$\frac{1}{\text{nm}^2}$]	$\frac{n}{A}/N_{\text{rel}}$ [$\frac{1}{\text{nm}^2}$]
(1)	385	3	3 / 14	0,21	147,6	$3,1 \cdot 10^{15}$	$1,4 \cdot 10^{16}$
(2)	400	4	9 / 14	0,64	178,8	$5,2 \cdot 10^{15}$	$8,0 \cdot 10^{15}$
(3)	370	3	6 / 14	0,43	134,8	$2,7 \cdot 10^{15}$	$6,3 \cdot 10^{15}$
(4)	370	3	5 / 14	0,36	134,8	$2,7 \cdot 10^{15}$	$7,6 \cdot 10^{15}$
(5)	415	2	1 / 7	0,14	169,3	$2,6 \cdot 10^{15}$	$1,8 \cdot 10^{16}$

Zur Untersuchung photoneninduzierter Schaltprozesse von freistehenden, solvatisierten *MO1*-Monomeren auf einer Au(111)-Oberfläche wird die Probe mit einer Laseroptik bestrahlt (siehe Abschnitt 3.2). Um eine Veränderung der Moleküle durch Wärmeeintrag auszuschließen, wird ein Dunkelexperiment durchgeführt. Dazu wird die Laserklappe über einen Zeitraum von 2,5 h geöffnet, wobei sich die Probe auf 10 K aufheizt. Im Vergleich der vorher und hinterher aufgenommenen RTM-Bilder ist kein Unterschied in der Molekülausrichtung zu erkennen. Die maximal erreichte Temperatur der Probe unter Laserbestrahlung beträgt 10,6 K [29]. Dies ist unabhängig von Zeit und Wellenlänge, gilt aber nur für diesen Messaufbau. Auf Grund der selben Größenordnung der Temperaturen kann eine Veränderung in Folge einer Erwärmung ausgeschlossen werden. Beobachtete Prozesse sind folglich photoneninduziert.

Das Beleuchtungsexperiment wird für den selben Bereich insgesamt fünf Mal durchgeführt. Die Beleuchtungsdauer wird zwischen 2 h und 4 h und die Wellenlänge zwischen 370 nm und 415 nm in 15 nm-Abständen variiert. Die genauen Parameter sind in Tabelle 4 aufgeführt.

In Folge der Beleuchtung mit dem Laser sind Rotations- und Translationsbewegungen der *MO1*-Monomere zu beobachten. Isomerisierungsreaktionen konnten nicht identifiziert werden. In dieser Arbeit werden die Rotationsbewegungen unabhängig von der Größe der Solvathülle näher untersucht. Abb. 20 zeigt beispielhaft zwei *MO1*-Monomere vor und nach den Beleuchtungsexperimenten. Es ist zu erkennen, dass die Moleküle rotieren. Für eine bessere Nachvollziehbarkeit des Prozesses ist die Molekülachse eingezeichnet.

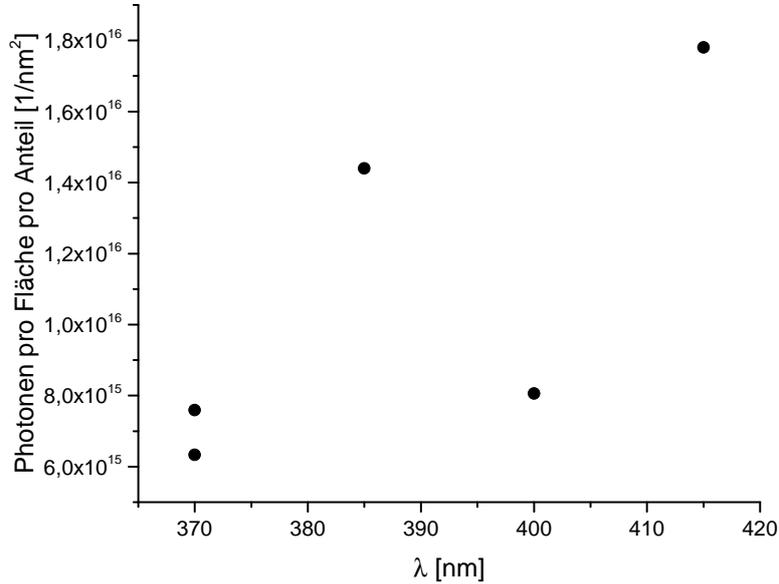


Abbildung 21: Benötigte Photonen pro Fläche um den selben Anteil der *MO1*-Moleküle zur Drehung anzuregen, in Abhängigkeit der Wellenlänge.

Um das Auftreten der Rotation zu quantifizieren, wird die Anzahl der rotierten Moleküle durch die Anzahl der beobachteten Moleküle geteilt und so der Anteil der Rotationen N_{rel} pro Beleuchtungsexperiment erhalten (Tab. 4). Dieser wird mit der Anzahl der Photonen n , der Wellenlänge λ , der Fläche A , der Leistungsdichte des Lasers ψ und der Beleuchtungsdauer t in Zusammenhang gesetzt, um durch eine Normierung der Experimente eine Vergleichbarkeit zu erreichen. Aus

$$E = n \cdot \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad (3)$$

mit der Energie E , dem Planck'schen Wirkungsquantum h und der Lichtgeschwindigkeit c , sowie

$$\frac{E}{A} = \psi \cdot t, \quad (4)$$

folgt die Anzahl der Photonen pro Fläche

$$\frac{n}{A} = \frac{\psi \cdot t \cdot \lambda}{h \cdot c}. \quad (5)$$

Der Wert wird durch den Anteil der beobachteten rotierten *MO1*-Monomere N_{rel} dividiert

und gegen die Wellenlänge λ aufgetragen (Abb. 21).

Der erhaltene Graph trifft Aussage darüber, wie effizient die gewählte Wellenlänge ist, um solvatisierte *MO1*-Monomere zur Rotation anzuregen. Dabei entspricht eine niedrige Zahl an Photonen pro Fläche pro Anteil einer hohen Effizienz und umgekehrt. Anhand der Zahl der durchgeführten Beleuchtungsexperimente lässt sich nicht sagen, ob der Verlauf der Effizienz pro Wellenlänge im Bereich zwischen 370 nm und 415 nm linear ist oder die Kurve Minima und Maxima aufweist. Die Zahl der beobachteten *MO1*-Monomere ist außerdem sehr gering, sodass N_{rel} statistisch nicht aussagekräftig ist und durch Lage der Moleküle auf der Oberfläche oder die Größe der Solvatationshülle beeinflusst sein kann. Außerdem kann nicht bestimmt werden, ob die Moleküle pro Beleuchtungsdauer einfach oder mehrfach rotiert sind. Schlussendlich kann anhand der ermittelten Daten gesagt werden, dass eine Beleuchtung bei 370 nm oder 400 nm am sinnvollsten erscheint (siehe Abb. 21). Zur Ermittlung der Wellenlänge der größten Effizienz sind mehr Messungen nötig.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Aus der Betrachtung der Ausrichtung der alleinstehenden, solvatisierten *MO1*-Monomere auf der Au(111)-Oberfläche geht hervor, dass sich die Moleküle entlang ihrer Achse an den Hauptsymmetrierichtungen und Solitonenwänden ausrichten (siehe Abschnitt 4.3). Die Häufung der Achsen erfolgt dabei mit einer Abweichung von $+5,5^\circ$ zur Hauptsymmetrierichtung und weist eine Standardabweichung von $\pm 9,8^\circ$ auf. Bei der Abweichung von $+5,5^\circ$ kann es sich um einen systematischen Fehler handeln, welcher dadurch zustande gekommen sein kann, dass nur ein RTM-Bild der atomaren Auflösung der Au(111)-Oberfläche zur Bestimmung der Hauptsymmetrierichtungen ausgewertet wurde. Die Streuung lässt sich auf das Vorkommen verschiedener trans-*MO1*-Konformere zurückführen, welche sich in ihrer Ausrichtung maximal um einen Winkel von $10,6^\circ$ unterscheiden.

Im Bezug auf die Molekülachsenausrichtung zu den Solitonenwänden wurde, neben der Häufung der Molekülachsen längs der Solitonenwände, eine Häufung entlang der Hauptsymmetrierichtungen, welche am nächsten zur Solitonenwand verlaufen, beobachtet.

Der Winkel der Ausrichtung der Molekülachse zur Ausrichtung der Hauptsymmetrierichtung bzw. Solitonenwand resultiert daraus, dass die Ankerpunkte des Moleküls offensichtlich nicht auf der Molekülachse liegen. Entlang welcher Molekülstrukturen sich das *MO1*-Monomer auf der Au(111)-Oberfläche orientiert konnte nicht ermittelt und nur diskutiert werden. Eine mögliche Fortführung der Arbeit wäre die Untersuchung bevorzugter Gitterplätze der funktionellen Gruppen des Moleküls. Um die Messergebnisse zu festigen wäre es außerdem sinnvoll, die Ausrichtung der Hauptsymmetrierichtungen der Probe statistisch zu belegen, um einen systematischen Fehler auszuschließen.

Solvatisierungskarten von alleinstehenden *MO1*-Monomeren von Präparationen mit unterschiedlicher Menge an D_2O zeigen, dass eine Solvatisierung des *MO1*-Monomers von den außenstehenden funktionellen Gruppen ausgehend erfolgt (siehe Abschnitt 4.4). Bei steigendem Bedeckungsgrad wächst die Solvathülle von dort aus zu den hydrophoben Seiten des Moleküls und nach außen. Anhand der Beobachtungen lässt sich auf eine besonders starke Wechselwirkung der Carboxy- und der Nitrogruppe mit D_2O schließen. Die durchschnittliche Fläche der Solvathülle des *MO1*-Monomers steigt mit der aufgedampften D_2O -Dosis.

Eine interessante Weiterführung der Arbeit wäre die Betrachtung der Solvatisierung des Moleküls bei noch größeren Bedeckungsgraden. Desweiteren könnte untersucht werden, ob die Solvatisierung von *MO1* auf anderen Oberflächen ähnlich verläuft. Eine weitere

Möglichkeit wäre den Einfluss der funktionellen Gruppen auf den Solvatisierungsprozess zu untersuchen, indem ein anderer Azofarbstoff mit anderen Gruppen auf die selbe Weise untersucht und mit *MO1* verglichen wird.

Bei der Anregung des *MO1*-Monomers mit inelastisch tunnelnden Elektronen ist es möglich, eine *trans/cis**-Isomerisierung und eine *cis*/trans*-Isomerisierung zu induzieren (siehe Abschnitt 4.5.1). Dies bedeutet, dass das Molekül in der Lage ist, einen reversiblen Schaltprozess durchzuführen. Es besteht eine Abhängigkeit des Isomerisierungsprozesses von der angelegten Tunnelspannung während der Manipulation. Wird die Spannung über eine Dauer von 0,55 s angelegt, sind erst ab 1500 mV Isomerisierungsprozesse zu beobachten. Die benötigte Energie für eine *cis*/trans*-Isomerisierung des *MO1*-Moleküls ist geringer als die für eine *trans/cis**-Isomerisierung.

Als Weiterführung der Arbeit wäre eine Betrachtung des Einflusses einer Solvathülle auf den Isomerisierungsprozess von *MO1* denkbar. Außerdem könnte anhand weiterer Messungen mit anderen Azofarbstoffen auf anderen Oberflächen untersucht werden, wie sich Oberfläche und funktionelle Gruppen auf einen Isomerisierungsprozess auswirken. Dies ist vor allem im Hinblick auf die Entwicklung von molekularen Schaltern für elektrische Schaltungen interessant.

Durch das Beleuchten der Probe mit Hilfe eines Lasers bei unterschiedlicher Wellenlänge und Dauer ist das solvatisierte, freistehende *MO1*-Monomer zu Translations- und Rotationsprozessen angeregt worden (siehe Abschnitt 4.5.2). Folglich haben photoneninduzierte Schaltprozesse stattgefunden. Aus der Anzahl der Beleuchtungsexperimente und der Menge der vermessenen *MO1*-Monomere geht nicht hervor, welche Wellenlänge für die Anregung am Effizientesten ist. Dies könnte in einer Fortführung des Experiments durch eine Erhebung von mehr Daten weiter untersucht werden. Durch weitergehende Untersuchungen bei verschiedenen Wellenlängen könnte analysiert werden, ob die Rotation durch Anregung der Solvathülle, des *MO1*-Moleküls oder der Oberfläche initiiert wird.

Ein weiterer Ansatz der Fortführung der Arbeit wäre eine Statistik über den Rotationswinkel des *MO1*-Monomers aufzustellen und diesen in Zusammenhang zu dem Verlauf der Hauptsymmetrierichtungen zu setzen. Des Weiteren könnte die Wahrscheinlichkeit für einen Rotationsprozess in Abhängigkeit der Größe der Solvathülle betrachtet werden.

6 Danksagung

Zuallererst bedanke ich mich bei Prof. Dr. Karina Morgenstern für die Möglichkeit, diese Arbeit an ihrem Lehrstuhl durchführen zu können und ihr offenes Ohr bezüglich der Auswertung.

Bei meinem Betreuer Karsten Lucht bedanke ich mich dafür, dass er mir einen Einblick in seine Arbeit ermöglicht hat und ihm meine Fragerei nie zu viel geworden ist. Er hat mich durch seine Auswertungsvorschläge und das Korrekturlesen der Arbeit sehr unterstützt.

Cord Bertram danke ich für die Zurverfügungstellung benötigter Daten, dem Korrekturlesen und der Beantwortung einiger Fragen.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Karina Morgenstern danke ich für die nette Aufnahme in ihre Mitte.

Dank geht auch an meine Freunde für ihre Motivation, Verbesserungsvorschläge und das Korrekturlesen.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern, ohne die mein Studium in der Form nicht möglich gewesen wäre.

Literatur

- [1] G. E. Moore, *Cramming more components onto integrated circuits*, Electronics **38**, 114 (1965).
- [2] M. Bazarnik, J. Henzl, R. Czajkaa und K. Morgenstern, *Light driven reactions of single physisorbed azobenzenes*, Chemical Communications **47**, 7764 (2011).
- [3] J. Henzl, P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, A. Schaate, B. Ufer, P. Behrens und K. Morgenstern, *Photoisomerization for a molecular switch in contact with a surface*, Physical Review B **85**, 035410 (2012).
- [4] J. Henzl, K. Boom und K. Morgenstern, *Reorientation of a Single Bond within an Adsorbed Molecule by Tunneling Electrons*, Journal of the American Chemical Society **135**, 11501 (2013).
- [5] M. Bazarnik, L. Jurczyszyn, R. Czajka und K. Morgenstern, *Mechanism of a molecular photo-switch adsorbed on Si(100)*, Physical Chemistry Chemical Physics **17**, 5366 (2015).
- [6] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *Surface Studies by scanning tunneling microscopy*, Physical Review Letters **49**, 57 (1982).
- [7] W. Martin, J. Baross, D. Kelley und M. J. Russell, *Hydrothermal vents and the origin of life*, Nature Reviews Microbiology **6**, 805 (2008).
- [8] <http://www.ieap.uni-kiel.de/surface/ag-kipp/stm/images/stm.jpg> (Zugriff: 03.11.16).
- [9] H. Fuchs, *Strukturen-Farben-Kräfte: Wanderjahre der Rastertunnelmikroskopie*, Physikalische Blätter **45**, 105 (1989).
- [10] http://www.ntmdt.com/data/media/images/spm_basics/scanning_tunnel_microscopy_stm/stm_physical_backgrounds/tunneling_effect/img04.gif (Zugriff: 05.11.16).
- [11] R. H. Fowler und L. Nordheim, *Electron Emission in Intense Electric Fields*, Proceedings of The Royal Society **119**, 173 (1928).
- [12] *Physikalisch-chemisches Praktikum für Fortgeschrittene: Versuchsanleitungen*, Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Chemie und Biochemie, Lehrstuhl für Physikalische Chemie I (2016).

- [13] K. W. Hipps und U. Mazur, *Inelastic electron tunneling: An alternative molecular spectroscopy*, The Journal of Physical Chemistry **97**, 7803 (1993).
- [14] <http://werkstoffe.e-learning.imb-uni-augsburg.de/system/files/piezo.png>
(Zugriff: 05.11.16).
- [15] H. J .M. T. S. Adriaens, W. L. De Koning und R. Banning, *Modeling piezoelectric actuators*, IEEE/ASME Transactions on Mechatronics **5**, 331 (2000).
- [16] M. Kazempoor, *Strukturuntersuchung organischer Moleküle auf Au(111)-Oberflächen*, Dissertation, RWTH Aachen (2009).
- [17] S. Narasimhan und D. Vanderbilt, *Elastic Stress Domains and the Herringbone Reconstruction on Au(111)*, Physical Review Letters **69**, 1564 (1992).
- [18] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Hrsg. D. R. Lide, 90. Auflage (Taylor & Francis, London, 2009).
- [19] J. Henzl, *Isomerisierungsreaktionen von Azobenzolen auf Metallen und dünnen Isolatorschichten*, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover (2010).
- [20] H. Rau und E. Lueddecke, *On the rotation-inversion controversy on photoisomerization of azobenzenes. Experimental proof of inversion*, Journal of the American Chemical Society **106**, 1616 (1982).
- [21] E. Wolf und H. K. Cammenga, *Thermodynamic and Kinetic Investigation of the Thermal Isomerization of Cis-azobenzene*, Zeitschrift für Physikalische Chemie **107**, 21 (1977).
- [22] B. Choi, S. 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*, Physical Review Letters **96**, 156106 (2006).
- [23] K. P. C. Vollhardt und N. E. Schore, *Organische Chemie*, Hrsg. H. Buntenschön, 5. Auflage (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).
- [24] K. Lucht, *Charakterisierung von amorphem und kristallinem Eis auf Ag(111) mittels Rastertunnelmikroskopie*, Masterarbeit, Ruhr-Universität Bochum (2005).
- [25] *NKT Photonics A/S*, Birkerød, DK, <http://www.nktphotonics.com>.

- [26] M. Thomson, *ArgusLab*, ArgusLab 4.0.1, Planaria Software, LCC, Seattle, WA, www.arguslab.com (2007).
- [27] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy und J. J. P. Stewart, *AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model*, Journal of the American Chemical Society **107**, 3902 (1985).
- [28] J. Henzl, *Tunnelelektroneninduzierte Schaltprozesse von Azobenzolen auf Gold(111)*, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (2005).
- [29] T. Ockelmann, Vertiefungsbericht, Fakultät für Chemie und Biochemie, Lehrstuhl für Physikalische Chemie I, Ruhr-Universität Bochum (2016).

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, VALERIE STROTKÖTTER, an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt wurde.

Außer der im Literaturverzeichnis und im Text genannten Hilfsmittel wurden keine Weiteren verwendet und es wurden alle Stellen der Arbeit, die anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, unter Angabe der Quellen als Entlehnung kenntlich gemacht.

Bochum, den 10. November 2016

VALERIE STROTKÖTTER