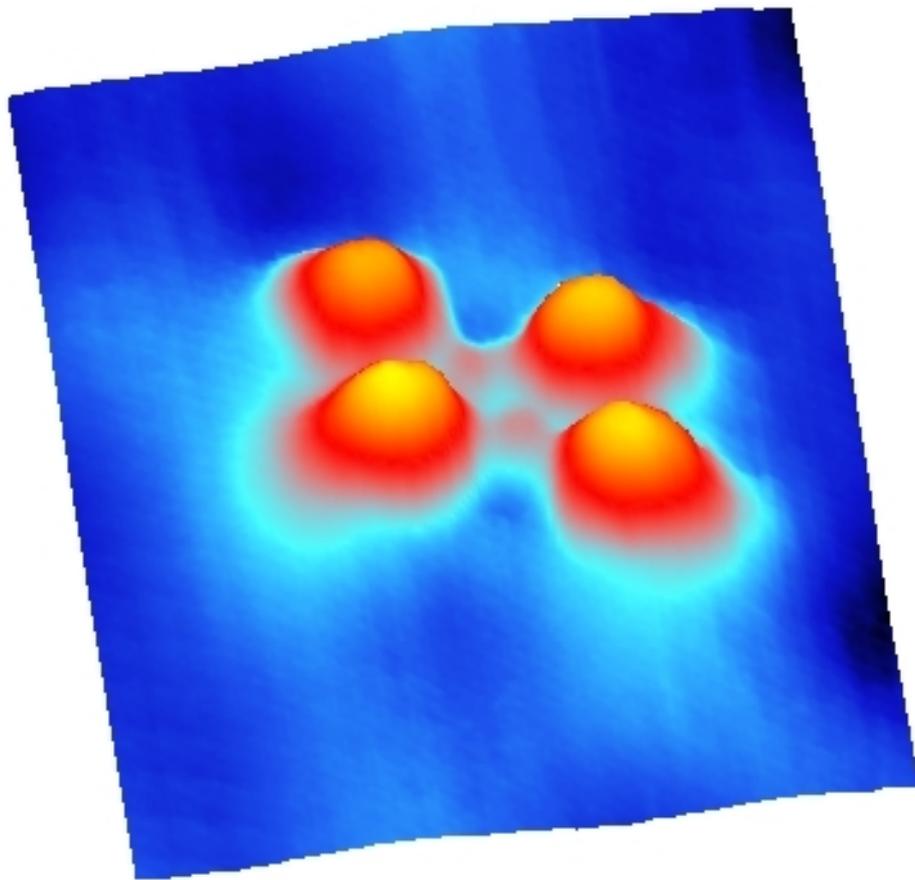


Tunnelelektroneninduzierte Schaltprozesse von Azobenzolen auf Gold(111)



Diplomarbeit

von Jörg Henzl

vorgelegt am Fachbereich Physik der Freien Universität
Berlin

Juni 2005

Titelbild stellt eine dreidimensionale Sicht auf einen Dimer aus *Disperse Orange 3* Molekülen dar (siehe Kapitel 7).

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	iii
1 Theorie des Rastertunnelmikroskops	1
1.1 Meßprinzip des Rastertunnelmikroskops	1
1.2 Theorie des Rastertunnelmikroskops	2
1.2.1 Eindimensionale, rechteckige Potentialbarriere	3
1.2.2 Bardeens Ansatz	4
1.2.3 Tersoff-Hamann-Theorie	5
1.2.4 Greensche Funktionen Ansatz	7
1.3 Manipulation mit dem STM	9
1.3.1 Laterale Manipulation bei konstanter Höhe	9
1.3.2 Elektroneninduzierte Manipulation	10
2 Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop	15
2.1 UHV-Kammer	15
2.1.1 Präparationskammer	15
2.1.2 Ladekammer	17
2.1.3 Moleküleinlaß	17
2.1.4 STM-Kammer	18
2.2 STM-Kopf	19
2.3 Probenträger	21
2.4 Steuerung	22
2.5 Meßunsicherheit des STM	23
3 Moleküle und Oberfläche	25
3.1 Azobenzol-Molekül	25
3.2 Gold (111)-Oberfläche	28
3.2.1 Unrekonstruierte fcc(111)-Oberfläche	28
3.2.2 Herringbone-Rekonstruktion	28
3.3 Probenpräparation	31

3.3.1	Reine Gold(111)-Oberfläche	31
3.3.2	Aufdampfen der Moleküle	31
4	<i>Disperse Orange 1</i>	33
4.1	Molekülstruktur	33
4.2	Präparation	33
4.3	Detaillbilder	35
4.4	Manipulation	37
4.5	Zusammenfassung	39
5	<i>Methyl Orange</i>	41
5.1	Molekülstruktur	41
5.2	Präparation	43
5.3	Detaillbilder	44
5.4	trans-cis-Isomerisierung	46
5.5	Zusammenfassung	48
6	<i>Disperse Orange 3</i>	49
6.1	Molekülstruktur	49
6.2	Präparation	49
6.3	Detaillbilder	54
6.4	Isomerisierungsreaktionen	55
6.5	Isomerisierung bei veränderter Diffusion	61
6.6	Zusammenfassung	61
7	<i>Disperse Orange 3 Dimere</i>	63
7.1	Paralleler Dimer	63
7.2	Elektroneninduzierte Manipulation des parallelen Dimers	65
7.3	Gekreuzter Dimer	67
7.4	Elektroneninduzierte Manipulation des gekreuzten Dimers	70
7.5	Laterale Manipulation des gekreuzten Dimers	72
7.6	Zusammenfassung	74
8	Zusammenfassung und Ausblick	77
A	Danksagung	79
B	Literaturverzeichnis	81

Einleitung

Die Untersuchung der Eigenschaften einzelner Moleküle ist nicht alleine aus wissenschaftlicher Sicht interessant, sondern auch im Hinblick auf mögliche Anwendungen in der Nanotechnologie. In der Mikroelektronik hält der Trend zur Miniaturisierung seit einigen Jahrzehnten ungebremst an und läßt die heutige, siliziumbasierte Technologie schon bald an ihre Grenzen stoßen.¹ Eine Möglichkeit zur Überwindung der Nanometergrenze, ab der quantenmechanische Effekte eine wichtige Rolle spielen, ist die molekulare Elektronik, in der einzelne Moleküle als elektronische Bausteine in logischen Schaltungen verwendet werden.

Aviram und Ratner hatten schon 1974 die Idee, einzelne Moleküle zwischen zwei Elektroden für die Basisfunktionen der digitalen Elektronik, wie Gleichrichtung, Verstärkung oder Speicherung, zu nutzen.² Sie schlugen vor, daß ein Molekül mit Donator-Spacer-Akzeptor-Struktur eine Diode ersetzen könnte. Von diesen theoretischen Überlegungen bis hin zu ersten Prototypen in wissenschaftlichen Laboren war es jedoch noch ein weiter Weg.

Ein Meilenstein auf diesem Weg war die Erfindung des Rastertunnelmikroskops durch Binnig und Rohrer,³⁻⁵ die 1986 mit einem Nobelpreis gewürdigt wurde. Das Rastertunnelmikroskop ermöglicht neben der atomaren Abbildung von leitenden Oberflächen im Realraum die Untersuchung von einzelnen Molekülen in submolekularer Auflösung und ihre präzise Manipulation. Wenn man die Spitze eines Rastertunnelmikroskops als eine Elektrode und die Oberfläche als die zweite Elektrode betrachtet, kann zudem die Leitfähigkeit einzelner Moleküle studiert werden. Dieses Prinzip wurde 1991 erstmals von Eigler und Mitarbeitern verwirklicht, die ein Xenonatom zwischen der Spitze und einer Nickel(110)-Oberfläche als elektrischen Schalter verwendeten.⁶ Ein C_{60} -Molekül wirkt als elektromechanischer Verstärker, wenn die Rastertunnelmikroskopspitze das Molekül deformiert und so die molekularen Orbitale verschiebt.⁷ In Prof. Rieders Arbeitsgruppe wurde ein molekularer Schalter realisiert, indem die Konformation eines Porphyrinmoleküls durch die Bewegung der Spitze geändert wurde.⁸

Für das Ziel, eine molekülbasierte Elektronik zu entwickeln, ist die Realisierung eines elektronischen Schalters ein wichtiger Baustein, der logische Operationen und die

Speicherung von Daten leisten kann. In der Natur sind molekulare Schalter häufig anzutreffen. So beruht das menschliche Sehen auf der cis-trans-Isomerisierung von Proteinen in der Retina.⁹ Unter Lichtbestrahlung verformt sich das kompakte 11-cis-Retinal Protein in das ausgestreckte all-trans-Retinal und führt so zu einem Impuls in den Sehnerven. Da dieser Schaltvorgang auf der räumlichen Umorientierung von molekularen Gruppen basiert, stellt diese Photoisomerisierung einen vielversprechenden Modelltyp für die Entwicklung von nanotechnologischen Schaltern dar.

Diese cis-trans-Isomerisierung findet sich auch in Azobenzol und seinen Derivaten, die industriell als Farbstoffe verwendet werden. Sie ist sowohl theoretisch^{10,11} als auch experimentell^{12–15} Gegenstand der aktuellen Forschung. So wurde dieser Schaltvorgang zum Beispiel zur Steuerung der Geometrie und damit der Funktion von Biomolekülen,¹² der lichtinduzierten Bewegung kleiner Öltröpfchen¹³ oder zur holographischen Datenspeicherung genutzt.¹⁴ Mit dem Rastertunnelmikroskop wurde bereits die Photoisomerisierung von Azobenzol, das in einem „self-assembled Monolayer“ (SAM) eingebaut war, nachgewiesen.¹⁵

Die Isomerisierung von Azobenzolen zeigt alle für einen molekularen Schalter erforderlichen Eigenschaften:

- *Bistabilität.* Es sollten mindestens zwei (meta-) stabile Zustände vorliegen.
- *Reversibilität.* Das Schalten sollte in beiden Richtungen möglich sein.
- *Unterscheidbarkeit.* Die beiden Zustände sollten sich in mindestens einer meßbaren Eigenschaft unterscheiden.

Allerdings wurde die Isomerisierung von auf der Oberfläche adsorbierten Azobenzolen bisher noch nicht untersucht. Ein nanotechnologischer Schalter ohne diesen Kontakt zur Außenwelt ist aber nur schwer vorstellbar. Die wichtigste Fragestellung dieser Arbeit ist daher, ob die für einen Schalter erforderlichen Eigenschaften erhalten bleiben, wenn die Moleküle auf eine Metalloberfläche aufgebracht werden. Im Vergleich zu freien oder in SAM gebundenen Azobenzolen verändert die Adsorption an der Oberfläche die elektronische Struktur der Moleküle, so daß die Isomerisierung gestört sein könnte. Daneben könnte die Relaxation der Anregungsenergie ins Metallsubstrat die Isomerisierung verhindern. Typischerweise kann ein angeregtes Molekül innerhalb von wenigen Femtosekunden mit den elektronischen Zuständen des angrenzenden Metalls interagieren, wohingegen die nukleare Bewegung, die zur Isomerisierung erforderlich ist, mehrere Hundert Femtosekunden benötigt.¹⁶ In dieser Arbeit wird jedoch gezeigt, daß die Isomerisierung von Azobenzolen auf Metalloberflächen trotzdem möglich ist.

So werden insgesamt drei verschiedene Azobenzolderivate auf die Gold(111)-Oberfläche deponiert und mit dem Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop untersucht. Dabei wird das Rastertunnelmikroskop nicht nur zur Abbildung der Moleküle verwendet, sondern auch zur ihrer Manipulation, indem die Isomerisierung mit inelastisch tunnelnden Elektronen ausgelöst wird. Diese Technik der elektroneninduzierten Manipulation beruht auf der Anregung von Schwingungen im Molekül.^{17,18} Die Schwingungsenergie kann dann für weitere, mit dem Rastertunnelmikroskop beobachtbare Prozesse genutzt werden.

Im Einzelnen gliedert sich die Arbeit wie folgt: In Kapitel 1 wird die Arbeitsweise und die Theorie des Rastertunnelmikroskops beschrieben, bevor in Kapitel 2 die experimentelle Realisierung unseres Rastertunnelmikroskops dargestellt wird. Die Beschreibung der Gold(111)-Oberfläche und des Azobenzolmoleküls erfolgt dann in Kapitel 3.

In den folgenden drei Kapiteln werden die Ergebnisse der drei untersuchten Azobenzole auf Gold(111) vorgestellt, wobei die Komplexität der Moleküle abnimmt. Als erstes Molekül wird in Kapitel 4 über *Disperse Orange 1* berichtet, das nur in der cis-Konfiguration adsorbiert. Es zeigt sich ein Schaltvorgang, dem allerdings keine Isomerisierung zugrunde liegt.

Das Kapitel 5 ist dann dem Molekül *Methyl Orange* gewidmet, das sowohl in der cis- als auch in der trans-Konfiguration adsorbiert. Außerdem wird mit inelastischen Tunnelelektronen die trans-cis-Isomerisierung ausgelöst.

Disperse Orange 3 auf Gold(111) wird in Kapitel 6 vorgestellt. Das Molekül adsorbiert in beiden Konfigurationen und eine reversible Isomerisierung durch Schwingungsanregung ist möglich.

In Kapitel 7 werden zwei Arten von Dimeren aus *Disperse Orange 3* beschrieben, in denen die inelastisch tunnelnden Elektronen Schaltvorgänge auslösen. Die Konformation einer Dimerart wird außerdem mit der Technik der lateralen Manipulation bei konstanter Höhe geändert.

Die Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit geschieht in Kapitel 8, in dem auch ein kurzer Ausblick auf weitere mögliche Forschungsprojekte gegeben wird.

1 Theorie des Rastertunnelmikroskops

Die Rastertunnelmikroskopie hat seit ihrer Erfindung 1981 durch Binnig und Rohrer³⁻⁵ die Oberflächenphysik revolutioniert. Sie ermöglicht die Untersuchung von leitenden Oberflächen in atomarer Auflösung im Realraum. In diesem Kapitel wird das Rastertunnelmikroskop, im folgenden STM (engl. Scanning Tunneling Microscope) genannt, und seine Theorie vorgestellt. Die experimentelle Realisierung eines Rastertunnelmikroskops ist im Kapitel 2 geschildert.

1.1 Meßprinzip des Rastertunnelmikroskops

Das STM nutzt zur Darstellung der Probenoberfläche den quantenmechanischen Tunneleffekt aus. Eine Metallspitze wird im Abstand von einigen Zehntel Nanometern über einer Oberfläche (aus Metal, einem Halbleiter oder auch einer dünnen Isolatorschicht) positioniert. Dabei wird eine Spannung von einigen Millivolt bis zu wenigen Volt zwischen Spitze und Probe angelegt (siehe Abbildung 1.1).

Da die Potentialbarriere durch den fehlenden ohmschen Kontakt größer ist als die Energie der Elektronen, fließt im klassischen Bild kein elektrischer Strom. Dank des Tunneleffektes können die Elektronen allerdings die Potentialbarriere überwinden,

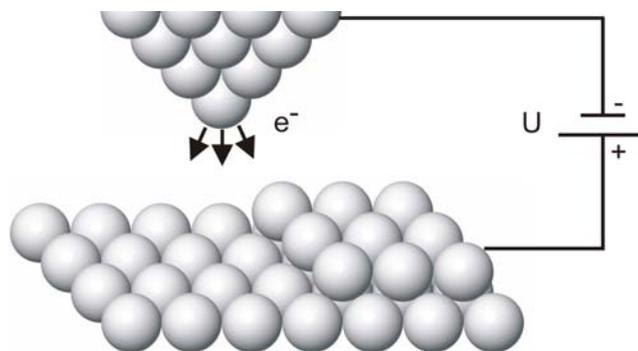


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Tunnelregion des Rastertunnelmikroskops. Der Abstand zwischen Spitze und Probe beträgt einige Zehntel Nanometer. An der Probe liegt eine Spannung U von einigen Millivolt bis zu wenigen Volt an.

so daß ein Tunnelstrom von einigen Pico- bis Nanoampere fließt. Dabei hängt der Strom exponentiell vom Abstand zwischen Spitze und Probe ab. Diese exponentielle Abhängigkeit ermöglicht die hohe vertikale Auflösung des Rastertunnelmikroskops von bis zu 1 pm .

Die Spitze wird nun mittels piezoelektrischen Keramiken linienweise über die Oberfläche gefahren. Der Strom wird dabei konstant gehalten, indem ein Rückstellkreis die Höhe der Spitze über der Oberfläche nachstellt. Jedem Punkt (x, y) auf der Oberfläche wird dann eine Höhendifferenz (z) zugeordnet, so daß ein Topographiebild der Oberfläche entsteht.

Allerdings folgt die Spitze nur in grober Näherung der geometrischen Höhe, da elektronische Effekte eine Rolle spielen. Für reine Metalloberflächen folgt aus der Theorie (siehe Kapitel 1.2.3), daß Bereiche mit konstanter lokaler elektronischer Zustandsdichte (LDOS, local density of states) dargestellt werden. Für Moleküle stellt sich die Situation sogar noch komplizierter dar, da Interferenzeffekte des Tunnelstromes durch das Molekül mit dem Tunnelstrom durch das Vakuum eine wichtige Rolle spielen (siehe Kapitel 1.2.4). Bei der Interpretation der STM-Bilder muß also zwischen elektronischen, geometrischen und Interferenzeffekten unterschieden werden, was nicht immer trivial ist und einige Erfahrung erfordert.

Neben diesem soeben beschriebenen Modus des konstanten Stroms (engl. constant-current-mode), in dem alle in dieser Arbeit gezeigten Bilder aufgenommen sind, gibt es noch den Modus der konstanten Höhe (engl. constant-height-mode). Der Tunnelstrom bei konstanter Höhe wird als Funktion der x und y Position aufgenommen. Dieser Modus ermöglicht eine schnellere Raster-Geschwindigkeit, da die Höhe nicht nachgeregelt werden muß. Bei starken Oberflächenunebenheiten besteht allerdings die Gefahr eines Zusammenstoßes zwischen Spitze und Probe.

1.2 Theorie des Rastertunnelmikroskops

In klassischer Betrachtungsweise kann ein Elektron eine Potentialbarriere, die höher als seine kinetische Energie ist, nicht überwinden. In der Quantenmechanik kann das Elektron auch als Welle beschrieben werden (Welle-Teilchen-Dualismus). Die Wellenfunktion des Elektrons ragt in den klassisch verbotenen Bereich hinein, in dem sie exponentiell abklingt. So können sich die Wellenfunktionen vor und hinter der Barriere überlappen. Experimentell besteht daher eine endliche Wahrscheinlichkeit das Elektron hinter der Barriere zu finden. Man spricht davon, daß das Elektron durch die Barriere „getunnelt“ sei.

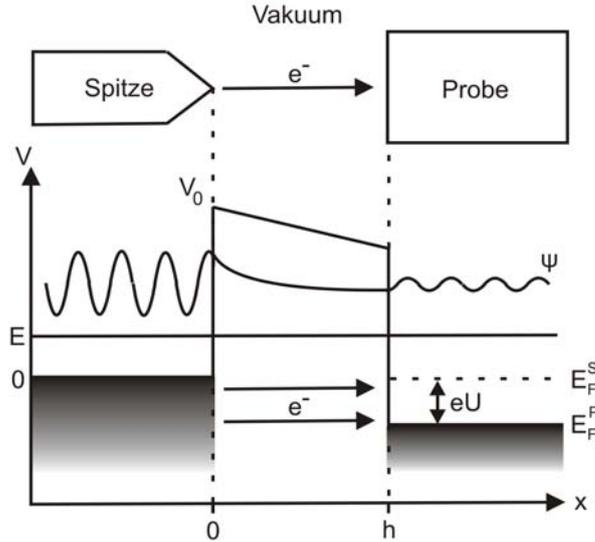


Abbildung 1.2: Rastertunnelmikroskop als eindimensionale, rechteckige Potentialbarriere. Die Energie E des Elektrons ist kleiner als die Barrierenhöhe V_0 . In Spitze und Probe wird das Elektron als freies Teilchen betrachtet. Seine Wellenfunktion ψ ist eine ebene Welle, dessen Realteil schematisch angedeutet ist. In der Barriere klingt die Wellenfunktion exponentiell ab. Durch die angelegte Tunnelspannung U verschiebt sich das Fermi-Niveau der Probe gegenüber dem der Spitze. (In der einfachen Theorie noch nicht berücksichtigt.)

1.2.1 Eindimensionale, rechteckige Potentialbarriere

Im einfachsten Fall modelliert man die Potentialbarriere durch ein eindimensionales rechteckiges Potential der Höhe V_0 und Breite h (siehe Abbildung 1.2).

Als Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung¹⁹

$$\left[\frac{1}{2m} \left(\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + V(x) \right] \psi(x) = E \cdot \psi(x) \quad (1.1)$$

ergeben sich für ein Elektron der Energie $E < V_0$

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \exp(\pm ikx) \quad \text{mit} \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad \text{für} \quad x \notin [0, h] \quad \text{und} \\ \psi(x) &= \exp(\pm \kappa x) \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad \text{für} \quad x \in [0, h]. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Diese Gleichungen bedeuten, daß ein Teil der einlaufenden Welle am Potential reflektiert wird, während der andere Teil transmittiert wird. Mit den Anschlußbedingungen, die an den Sprungstellen des Potentials Stetigkeit der Wellenfunktion und

ihrer Ableitung fordern, kann man den Transmissionskoeffizienten T , das Verhältnis von ein- und auslaufender Stromdichte, berechnen:^{19,20}

$$T = \frac{1}{1 + \frac{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh(\kappa h)}{4k^2 \kappa^2}}. \quad (1.3)$$

Für eine hohe und breite Barriere ($\kappa h \gg 1$) ergibt sich:

$$T \approx \frac{16k^2 \kappa^2}{k^2 + \kappa^2} \cdot \exp(-2\kappa h). \quad (1.4)$$

Dieses einfache Modell zeigt schön die für STM-Messungen so wichtige exponentielle Abhängigkeit des Stromes (Transmissionskoeffizienten) von der Höhe der Spitze über der Oberfläche (Breite des Potentials). Diese Abhängigkeit ist es, die die hohe vertikale Auflösung des Rastertunnelmikroskops ermöglicht.

1.2.2 Bardeens Ansatz

Bardeen entwickelte 1961 eine mehrdimensionale Theorie des Tunnelvorgangs.²¹ Der Anlaß für diese Überlegungen war die Beobachtung von Tunnelvorgängen in Metall-Isolator-Metall-Schichtsystemen.²² In seiner Theorie wird der Tunnelprozeß mittels zeitabhängiger Störungstheorie beschrieben. Hierbei wird angenommen, daß die Spitze und die Probe nur schwach miteinander wechselwirken, so daß die Tunnelwahrscheinlichkeit klein ist.

Die Schrödingergleichung wird zunächst für beide Systeme getrennt gelöst, um dann mit Hilfe von Fermis Goldener Regel die Tunnelrate w (Tunnelwahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit) vom Zustand μ auf der linken Barrierenseite (Spitze) in den Zustand ν auf der rechten Barrierenseite (Probe) auszurechnen:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \rho(E_\nu) \delta(E_\mu - E_\nu), \quad (1.5)$$

wobei E_μ bzw. E_ν die Energie des Zustandes μ bzw. ν ist. Dabei beschränkt sich Bardeen auf elastisches Tunneln, d.h. die Energieerhaltung ist durch die δ -Funktion berücksichtigt. Zentrales Element dieser Gleichung ist das Übergangs-Matrixelement $M_{\mu\nu}$, welches in diesem Fall auch als Bardeen Integral bezeichnet wird:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_A d\vec{A} (\psi_\mu^* \vec{\nabla} \psi_\nu - \psi_\nu \vec{\nabla} \psi_\mu^*). \quad (1.6)$$

ψ_μ bzw. ψ_ν bezeichnet die Wellenfunktion des Zustandes μ bzw. ν . Die Integration erfolgt über eine beliebige Fläche A in der Tunnelregion, die beide Seiten vollständig voneinander trennt.

Um den gesamten Tunnelstrom zu berechnen, muß man nun über alle Zustände summieren. Dabei kann ein Übergang nur von besetzten in unbesetzte Zustände erfolgen. Da Elektronen Fermionen sind, gibt die Fermi-Funktion die Besetzung $f(E)$ bzw. Nichtbesetzung $(1 - f(E))$ der Zustände an. Von dieser Rate muß nun die Rate der in entgegengesetzter Richtung tunnelnden Elektronen abgezogen werden:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} \left\{ f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eU)] - f(E_\nu + eU)[1 - f(E_\mu)] \right\} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (1.7)$$

mit U als an der Probe angelegter Tunnelspannung.

1.2.3 Tersoff-Hamann-Theorie

Bardeens Theorie gilt allgemein für beliebige Tunnelvorgänge. Tersoff und Hamann entwickelten 1983 diese Theorie weiter und spezialisierten sie auf den Tunnelvorgang im STM.^{23,24} Sie beschränken sich auf den Grenzfall von kleinen Spannungen ($U \rightarrow 0$) und tiefen Temperaturen ($T \rightarrow 0$). Bei tiefen Temperaturen kann die Fermi-Funktion als Stufenfunktion genähert werden. Durch die Beschränkung auf kleine Spannungen tragen nur Zustände in der Nähe der Fermi-Energie E_F zum Tunnelstrom bei. Gl.(1.7) reduziert sich auf:

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} U \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F). \quad (1.8)$$

Um diese Gleichung weiter auszuwerten, machten Tersoff und Hamann die Annahme, daß sich ein Elektron in der Probe parallel zur Oberfläche frei ausbreiten kann. Dagegen falle seine Wellenfunktion ψ_ν senkrecht zur Oberfläche exponentiell mit einer Abklinglänge κ ab. Weiterhin nahmen sie an, daß die Spitze und die Probe aus dem gleichen Material bestehen und daß das Ende der Spitze kugelförmig mit einem Radius R sei (siehe Abbildung 1.3). Der Spitzenmittelpunkt befinde sich an der Stelle r_0 . Damit ergibt sich für das Bardeen Integral (Gl.(1.6)):

$$M_{\mu\nu} = \frac{2\pi\hbar^2}{m\sqrt{\Omega_S}} R e^{\kappa R} \cdot \underbrace{\sum_\nu |\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F)}_{\equiv \rho(\vec{r}_0, E_F)}, \quad (1.9)$$

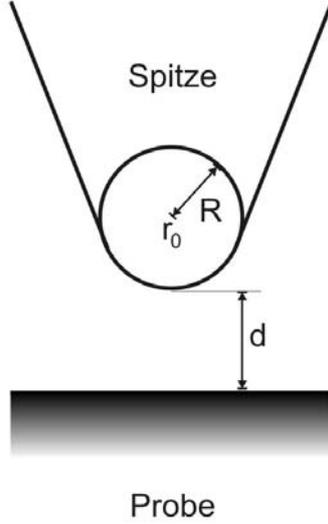


Abbildung 1.3: Schematische Zeichnung der Tunnelgeometrie in der Tersoff-Hamann-Theorie. Das Ende der Spitze ist kugelförmig mit dem Krümmungsradius R und dem Krümmungsmittelpunkt in r_0 . Der minimale Abstand zur Oberfläche beträgt d .

wobei Ω_S das Spitzenvolumen bezeichnet. Die Summe in Gl.1.9 wird häufig als lokale Zustandsdichte $\rho(\vec{r}_0, E)$ der Energie E am Punkt \vec{r}_0 bezeichnet. Damit ergibt sich für den Gesamtstrom (Gl.(1.8))

$$I = \frac{32\pi^3 e^2 \Phi^2 R^2 e^{2kR}}{\hbar^2 \kappa^4} U \cdot D_S(E_F) \cdot \rho(\vec{r}_0, E_F). \quad (1.10)$$

D_S ist die Zustandsdichte der Spitze pro Einheitsvolumen. Der im STM gemessene Strom entspricht also der lokalen Zustandsdichte der Probe an der Fermi-Energie E_F am Krümmungsmittelpunkt der Spitze. Folglich fährt die Spitze im Modus des konstanten Stroms die Kontur der lokalen Zustandsdichte an der Fermi-Energie ab. Allerdings gilt diese Näherung nur für einen großen Abstand von Spitze und Probe, wie sie bei der Darstellung von reinen Metalloberflächen gegeben ist.

Da die Wellenfunktion der Probe senkrecht zur Probenfläche exponentiell abfällt gilt:

$$\psi_\nu(\vec{r}) \propto \exp(-\kappa z) \quad (1.11)$$

und folglich

$$|\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \propto \exp(-2\kappa(d + R)). \quad (1.12)$$

Damit wird das Ergebnis der einfachen eindimensionalen Tunnelbarriere reproduziert

(vgl. Gl. (1.4) mit $h = d + R$).

1.2.4 Greensche Funktionen Ansatz

Die Theorie von Tersoff und Hamann macht zwei Annahmen, die in der Realität fast nie erfüllt sind. So ist die Spitze nicht kugelförmig und wird daher nur unzureichend mit s-Wellenfunktionen beschrieben. Auch die Annahme einer schwachen Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe trifft nicht zu, wie man am deutlichsten an Manipulationsexperimenten sehen kann (siehe Kapitel 1.3). Aber auch schon bei der Abbildung der Oberfläche besteht eine starke Kopplung der Spitze mit der Probe.

Neuere Theorien basieren daher nicht mehr auf störungstheoretischen Ansätzen, sondern stellen den gesamten Hamiltonian für die Tunnelregion aus Spitze, Barriere und Probe auf. Die Tunnelregion, bestehend aus einigen Atomlagen in der Probe und in der Spitze, bricht die Gesamtsymmetrie des Systems aus Spitze und Probe. An dieser Asymmetrie wird nun das ankommende Elektron gestreut, wobei elastische Streuung angenommen wird. Dieser Ansatz ist unter dem Namen der „Elastic Scattering Quantum Chemistry (ESQC)“ bekannt.^{25,26}

Eine Matrixrepräsentation des Hamiltonian wird aufgestellt, die eine komplette chemische Beschreibung von Spitze, Adsorbat und Probe beinhaltet. Die Wellenfunktionen können dabei mit Hilfe verschiedener Ansätze, wie Hartree-Fock oder Dichtefunktional-Theorie konstruiert werden. Häufig basiert der Ansatz auch auf den Greenschen Nichtgleichgewichtsfunktionen von Keldysh.²⁷ In der Näherung von Todorov und Pendry ergibt sich mit den komplexen Greenschen Funktionen folgender Ausdruck für die Tunnelstromdichte:^{28,29}

$$j = \frac{2\pi e}{\hbar} \int [f(E) - f(E + eV)] \cdot \text{Tr}[\rho_{\sigma\sigma'}^0(E) T_{\sigma\tau}(E) \rho_{\tau\tau'}^0(E) T_{\tau'\sigma'}^\dagger(E)] dE. \quad (1.13)$$

Dabei ist ρ^0 die Zustandsdichtematrix des Systems ohne Adsorbat. σ kennzeichnet die Zustände auf Seiten des Substrates und τ die auf Seiten der Spitze. Zentrales Element dieser Gleichung ist die Übergangsmatrix T der Tunnelregion. Diese lässt sich in folgende Terme aufspalten, wenn man eine lokalisierte Basis, z.B. eine Tight-Binding-Basis annimmt:^{30,31}

$$T_{\sigma\tau} = V_{\sigma\tau} + V_{\sigma\mu} G_{\mu\sigma'}^+ V_{\sigma'\tau} + V_{\sigma\mu} G_{\mu\nu}^+ V_{\nu\tau}. \quad (1.14)$$

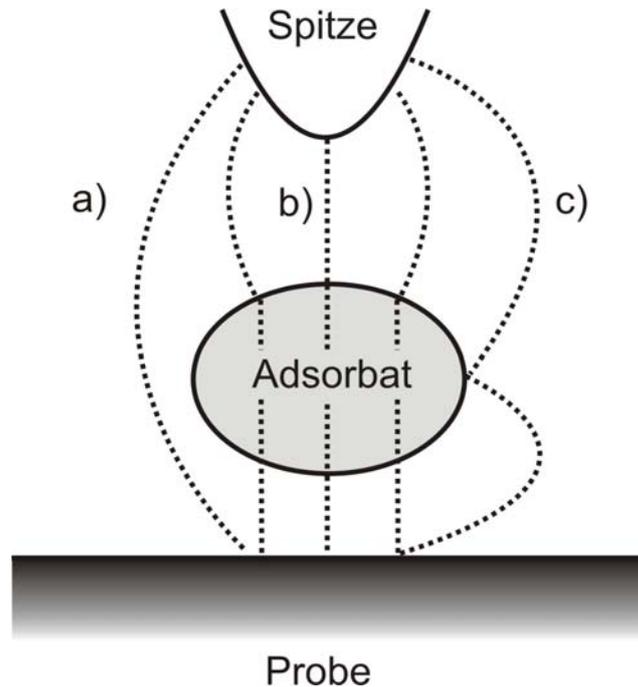


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung des Tunnelvorganges bei der Abbildung von Molekülen. a) Direkter Tunnelkanal durch das Vakuum. b) Indirekter Tunnelkanal durch das Molekül mit verschiedenen Teilkanälen im Molekül. c) Tunnelkanal durch das Vakuum mit Streuung am Adsorbat.

Dabei ist G^+ die Greensche Funktion für das System mit Adsorbat und V der Hamiltonian. Die Zustände des Adsorbates sind mit μ und ν bezeichnet. Die Transfermatrix mit ihren drei Anteilen (1.14) verdeutlicht das Konzept der unterschiedlichen Tunnelkanäle³² (siehe Abbildung 1.4).

Der erste Summand beschreibt das direkte Tunneln von ungestörten Zuständen von Spitze und Substrat durch das Vakuum. Der zweite stellt das Tunneln durch das Vakuum mit Streuung am Adsorbat dar. Der dritte Term beschreibt das eigentliche Tunneln durch das Adsorbat. Dieser Kanal kann nun in weitere Teile unterteilt werden, je nachdem welche Molekülorbitale am Tunnelprozeß beteiligt sind.

Die komplexe Transfermatrix und damit jeder Summand hat neben der Amplitude auch eine Phase. Der Gesamtstrom ergibt sich aus der Überlagerung der einzelnen Tunnelkanäle, wobei Interferenzphänomene beachtet werden müssen. Zwei Kanäle gleicher Amplitude, aber entgegengesetzter Phase können im STM-Bild folglich eine Vertiefung hervorrufen.³¹ Aufgrund der Interferenz ist es nicht möglich allgemeine gültige Regeln für die Abbildung von Molekülen im STM aufzustellen. In jedem Fall müssen die verschiedenen Tunnelkanäle berechnet und zur Interferenz gebracht werden. Die einzelnen Kanäle hängen dabei u.a. von der chemischen Natur, dem

Adsorptionsplatz, der Adsorptionsgeometrie und der Umgebung des Moleküls ab. So konnte theoretisch gezeigt werden, daß Kohlenstoffmonoxidmonomere als Vertiefung und Dimere und Trimere als Erhöhung im STM-Bild erscheinen.³³

1.3 Manipulation mit dem STM

Schon bald nach der Erfindung des STM stellte man fest, daß die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe oftmals die Probe verändert.³⁴ Dieser offensichtliche Nachteil bei der Abbildung von Oberflächen kann, wenn er kontrolliert wird, zur gezielten Modifikation der Oberfläche genutzt werden. Bei tiefen Temperaturen können einzelne Atome oder Moleküle präzise mit der STM-Spitze bewegt werden und so Nanostrukturen zusammgebaut werden.³⁵⁻³⁸

Es gibt eine Vielzahl von verschiedenen Manipulationstechniken, die sich in zwei Gruppen einteilen lassen. Auf der einen Seite die elektroneninduzierte Manipulation und auf der anderen die durch Kräfte vermittelte Manipulation, z. B. die laterale Manipulation. Im folgenden werden die beiden in dieser Arbeit verwendeten Manipulationsarten vorgestellt.

1.3.1 Laterale Manipulation bei konstanter Höhe

Kräfte aufgrund der Nähe zwischen Spitze und Adsorbat (z.B. van-der-Waals-Kräfte, Abstoßungskräfte) oder aufgrund des elektrischen Feldes, das durch die angelegte Spannung hervorgerufen wird, sind für die laterale Manipulation verantwortlich. Lateral bedeutet in diesem Fall, daß während der gesamten Manipulation die Bindung zwischen Oberfläche und Molekül bestehen bleibt.

Die laterale Manipulation wird standardmäßig im Modus des konstanten Stromes durchgeführt.^{35,38} Dieses bei Atomen und kleinen Molekülen bewährte Verfahren stößt bei der Manipulation von größeren Molekülen an seine Grenzen. So konnten wir unsere Moleküle in diesem Modus nicht manipulieren. Da der Regelkreis aktiv ist, führt die komplexe Struktur der Moleküle zu einem ständigen Heranbewegen und Wegziehen der Spitze. Diese Bewegungen führen zu Instabilitäten in der vertikalen Position der Spitze. Der Regelkreis hat Schwierigkeiten den Bewegungen zu folgen. In unseren Messungen kam es wiederholt zu Zusammenstößen von Spitze und Probe, die in der Regel die Spitze unbrauchbar machen.

Als Alternative bietet sich die Manipulation bei konstanter Höhe an, die für die Manipulation von großen, organischen Molekülen entwickelt wurde.³⁹ Zunächst wird im Modus des konstanten Stromes der Manipulationsweg über dem Molekül abgefahren

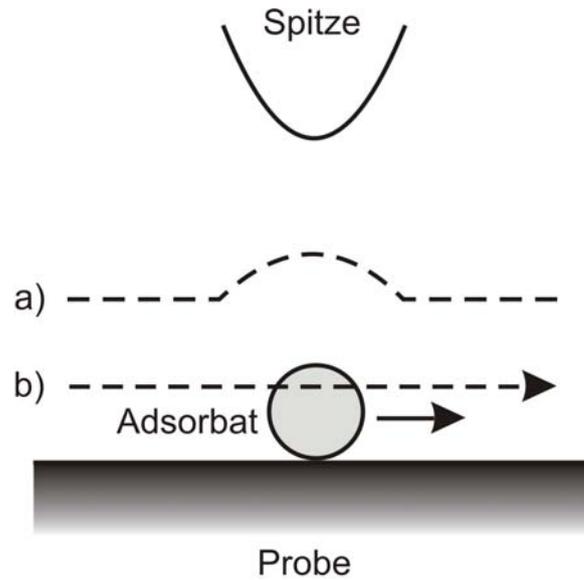


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung der lateralen Manipulation bei konstanter Höhe. Bei der lateralen Manipulation im Modus der konstanten Höhe wird zuerst der Manipulationsweg im Modus des konstanten Stromes abgerastert (a). Dann erst wird die eigentliche Manipulation bei konstanter Spitzenhöhe durchgeführt (b).

(siehe Abbildung 1.5), um eine eventuelle Oberflächenneigung festzustellen und bei der folgenden Manipulation auszugleichen. Dann wird der Regelkreis ausgestellt und die Spitze bis zur Manipulationshöhe an die Oberfläche genähert. In dieser Höhe wird die Spitze parallel zur Oberfläche über das Molekül gefahren. Durch die geringe Höhe der Spitze gibt es eine starke Wechselwirkung zwischen der Spitze und dem Adsorbat, so daß Spitze und Adsorbat gemeinsam über die Oberfläche bewegt werden.

1.3.2 Elektroneninduzierte Manipulation

Im Gegensatz zur lateralen Manipulation ist die elektroneninduzierte Manipulation nicht durch Kräfte vermittelt, sondern durch inelastische Tunnelelektronen.^{17,18}

Schon im normalen Abbildungsmodus verlieren während des Tunnelvorgangs einige Elektronen einen Teil ihrer Energie (siehe Abbildung 1.6), indem sie z.B. Phononen oder Elektron-Loch-Paare im Substrat anregen oder indem sie in Schwingungszustände des Adsorbates tunneln. Das so zur Schwingung angeregte Molekül kann nun über verschiedene Kanäle relaxieren und dadurch die Schwingungsenergie wieder abbauen. Einige dieser Kanäle sind direkt mit dem STM beobachtbar.

Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit für inelastisches Tunneln sehr gering und nur ein

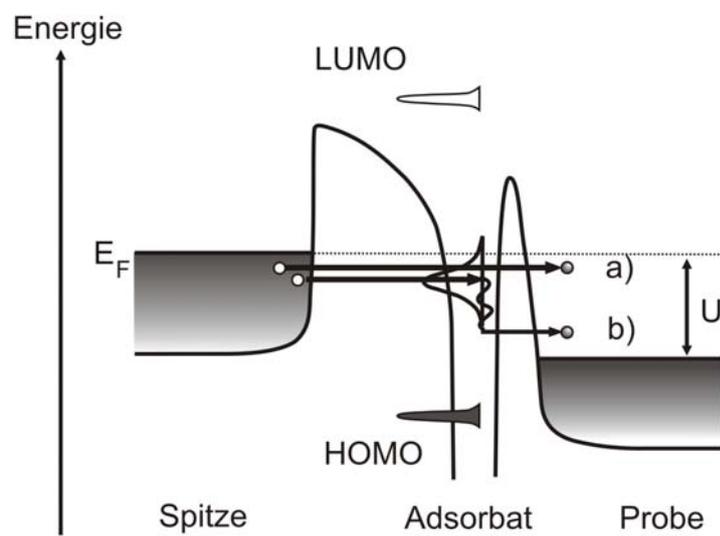


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung des inelastischen Tunnelvorganges. Die Fermi-Energien von Spitze und Probe sind um die angelegte Spannung gegeneinander verschoben. Zwischen Spitze und Probe befinden sich die elektronischen Zustände des Adsorbates, angedeutet durch HOMO (engl. highest occupied molecular orbital) und LUMO (engl. lowest unoccupied molecular orbital), und die Schwingungsorbitale, von denen eines eingezeichnet ist. a) Elastisches Tunneln. b) Inelastisches Tunneln. Die Elektronen verlieren Energie an das Schwingungsniveau des Moleküls.

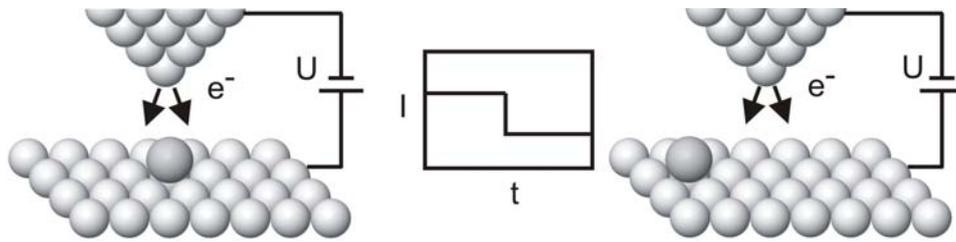


Abbildung 1.7: Anwendungsschema der elektroneninduzierten Manipulation. Ein Sprung in der Strom-Zeit-Kurve gibt den Zeitpunkt der erfolgreichen Manipulation, in diesem Fall eines Diffusionssprungs, an.

Teil der inelastisch tunnelnden Elektronen löst auch beobachtbare Prozesse aus. Es wurden 10^{-7} bis 10^{-10} Ereignisse pro Tunnelelektron dedektiert.^{40,41} Um die Anzahl der ins Molekül tunnelnden Elektronen zu erhöhen, wird die Spitze direkt über dem Molekül positioniert und für einige hundert Millisekunden eine Spannung angelegt (siehe Abbildung 1.7). Diese Manipulationsspannung ist in der Regel höher als die eigentliche Abbildungsspannung, die keine Veränderungen auslösen soll. Während der Manipulation wird der Tunnelstrom aufgezeichnet. Ein Sprung in der Strom-Zeit-Kurve zeigt eine Veränderung unter der Spitze an, die mit einem STM-Bild der Oberfläche nach der Manipulation verifiziert wird.

Mit inelastischen Tunnelelektronen wurde z.B. die O-O Streckschwingung von O_2 auf Platin(111) angeregt, die zur Dissoziation des Moleküls führte.⁴² Die Reaktionskoordinate für die Dissoziation ist der relative Abstand der beiden Sauerstoffatome, der zur Schwingung angeregt wird. Abbildung 1.8 zeigt den Potentialverlauf als Funktion des Abstandes, wenn für das Potential der Schwingung ein abgeschnittener harmonischer Oszillator angenommen wird. Abhängig von der Energie der Tunnelelektronen, die maximal der angelegten Tunnelspannung entspricht, kann es sich bei der Dissoziation um einen Ein- oder Mehrelektronenprozeß handeln.

Nicht immer ist die Relaxation der Schwingungsenergie so einfach erklärbar wie im obigen Fall. Ein Gegenbeispiel ist die Anregung der O-H Streckschwingung in Acetylen (C_2H_2) auf Cu(111), die zur Rotation des Moleküls führte.⁴³ Der Grund für die Rotation ist eine anharmonische Kopplung der Streckschwingungsmode an die Mode der frustrierten Rotation, die in diesem Fall die Reaktionskoordinate ist. Diese Kopplung erfolgt entweder direkt oder über die zwischenzeitliche Anregung von Biegemoden. Wenn genügend Energie in die Mode der frustrierten Rotation übertragen ist, kommt es zur Rotation des Moleküls.

Durch geschickte Wahl der Tunnelparameter ist es möglich, die von den Tunnel-elektronen ausgelöste Reaktion in eine bestimmte Richtung zu lenken. Bei niedrigen

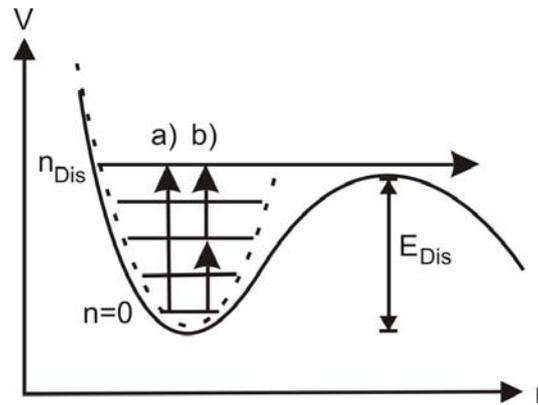


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung der Potentialbarriere für die Dissoziation von O_2 auf Platin (111) als Funktion des Abstandes r der beiden Sauerstoffatome.⁴² Die Höhe der Dissoziationsbarriere ist E_{Dis} . n bezeichnet das Schwingungsniveau der O-O Streckschwingung. Ab dem Niveau n_{Dis} führt die Schwingung zur Dissoziation des Moleküls. a) Einelektronenprozeß. Die Tunnelelektronen haben genug Energie, um das Molekül auf n_{Dis} anzuheben. b) Die Dissoziation wird durch zwei niederenergetische Tunnelelektronen ausgelöst.

Tunnelströmen ($I < 0,5 nA$) wird bei Tunnelspannungen ab $400 mV$ die Diffusion von Ammoniak (NH_3) auf Cu(100) beobachtet.⁴⁴ Die Anregung der Diffusion erfolgt dabei über die frustrierte Translation. Dagegen kann man bei höheren Tunnelströmen ($I > 1 nA$) und einer Tunnelspannung von $200 mV$ die Desorption der Ammoniakmoleküle auslösen. Die Energie der Tunnelelektronen reicht in diesem Fall noch nicht aus, um die frustrierte Translation anzuregen und so eine Diffusion auszulösen. Stattdessen erfolgt eine Anregung der Inversionsschwingung des Stickstoffatoms gegen die drei Wasserstoffatome in dem Molekül, die zur Desorption führt. Allerdings sind mindestens drei Elektronen der Energie $200 meV$ nötig, um die Desorptionsbarriere von $600 meV$ zu überwinden. Dies ist auch der Grund, warum im ersten Fall bei niedrigen Tunnelströmen keine Desorption stattfindet. Die Anzahl der Elektronen ist zu gering, um einen Mehrelektronenprozeß auszulösen.

Die Tatsache, daß höhere Ströme erforderlich sind, um einen Mehrelektronenprozeß auszulösen, zeigt, daß es noch weitere Relaxationsmöglichkeiten für das Molekül geben muß. Ansonsten müßte nach einer gewissen Zeit das letzte fehlende Elektron inelastisch tunneln und die erforderliche Energie beisammen sein. Stattdessen kann die Anregungsenergie auch in das Substrat abgegeben werden, indem z.B. eine Gitterschwingung ausgelöst wird oder ein Elektron-Loch-Paar erzeugt wird. Es ist sogar so, daß ein Großteil der Schwingungsenergie an das Substrat abgegeben wird und dort Phononen anregt. Eine weitere Möglichkeit der Relaxation ist die Emission von Lichtteilchen ins Vakuum.⁴⁰

Neben diesen relativ kleinen Molekülen wurde kürzlich auch die erfolgreiche Manipulation von größeren Molekülen mit inelastischen Tunnelelektronen berichtet.⁴⁵ So konnte die Konformation von Zn(II)Etioporphyrin I auf NiAl(100) geändert werden.

2 Tieftemperatur- Rastertunnelmikroskop

In diesem Kapitel wird die Meßapparatur vorgestellt, an der die in dieser Arbeit präsentierte Messungen durchgeführt wurden. Das Konzept des von uns verwendeten STMs wurde von Gerhard Meyer entwickelt⁴⁶ und von Michael Mehlhorn modifiziert.⁴⁷ Die STM-Anlage ist an ein Femtosekunden-Lasersystem gekoppelt,⁴⁷ auf das hier nicht weiter eingegangen wird, da laserinduzierte Anregungen nicht Gegenstand dieser Arbeit sind.

2.1 UHV-Kammer

Die UHV (ultra-high-vacuum)-Kammer ist aus VA-Stahl gefertigt und steht auf vier pneumatischen Füßen (siehe Abbildung 2.1). Während den Messungen werden diese Füße mit Druckluft aufgepumpt, so daß die Anlage auf einem Luftpolster ruht. So werden niederfrequente Gebäudeschwingungen und Störungen durch herumlaufende Personen gedämpft und somit vom STM ferngehalten. Als zusätzliche Dämpfungsstufe stehen die Füße in mit Sand gefüllten Kisten.

Die Kammer selbst besteht im wesentlichen aus vier Teilen, die durch Ventile voneinander getrennt sind und in der Regel separat gepumpt werden.

2.1.1 Präparationskammer

In der Präparationskammer findet die Präparierung der Proben statt. Sie wird mit einer Ionengetterpumpe und einer Titansublimationspumpe, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt auch als Kryopumpe verwendet werden kann, gepumpt. Wenn alle Pumpen inklusive der Turbomolekularpumpe der Ladekammer laufen, beträgt der Druck in der Präparationskammer 5 bis $9 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die Messung des Drucks erfolgt dabei mit einer Heißkathode.

Bis zu drei verschiedene Probenträger und ein Spitzenhalter, der zum Austausch der STM-Spitze verwendet wird, können im Vakuum auf einer Probengarage gelagert

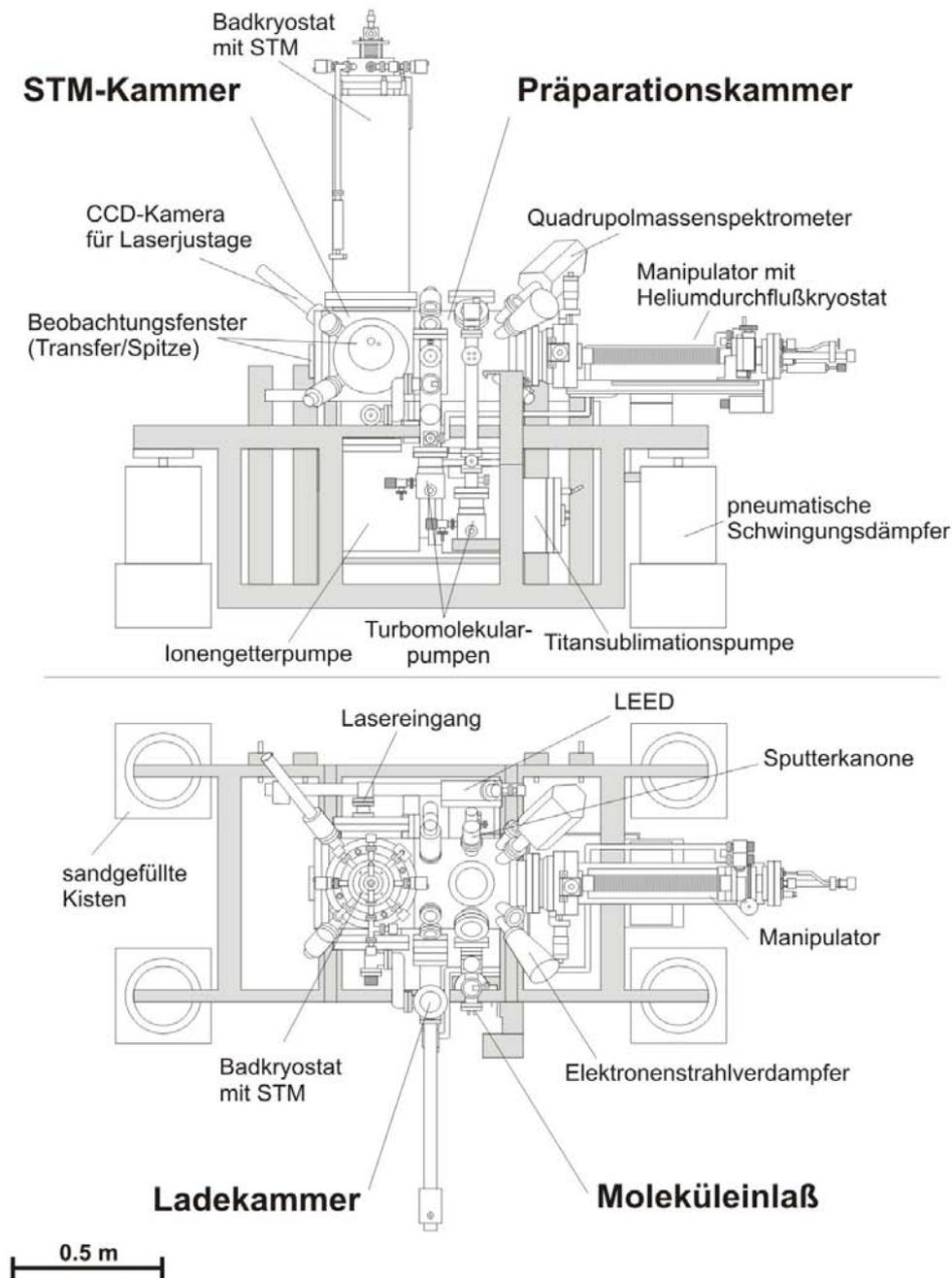


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der UHV - Kammer mit ihren vier Teilkammern (STM - Kammer, Präparationskammer, Ladekammer und Moleküleinlaß). Als Besonderheit weist dieser Aufbau einen zusätzlichen optischen Eingang auf, der für laserinduzierte Anregungen genutzt wird.⁴⁷

werden. Ein Manipulator mit Heliumdurchflußkryostat ermöglicht die Bewegung der Probe in alle drei Raumrichtungen und die Rotation der Probe um die Manipulatorachse. Der Heliumdurchflußkryostat gestattet es, die Probe während der Präparation bis auf $-255^{\circ}C$ (18 K) abzukühlen.

Zur Charakterisierung der Probe bzw. des Restgasspektrums dient ein LEED (engl. low electron energy diffraction)-System bzw. ein Quadropolmassenspektrometer.

Eine Sputterkanone wird zur Säuberung der Oberflächen genutzt. Das Sputtergas (Neon) wird über ein Gaseinlaßsystem kontrolliert in die Kammer eingelassen. Über dieses Gaseinlaßsystem können auch andere Gase wie Kohlenmonoxid oder Sauerstoff eingelassen werden, die dann auf Oberflächen adsorbiert und untersucht werden. Zusätzlich ist die Kammer noch mit einem Elektronenstrahlverdampfer zur Deposition von Metallen ausgestattet, so daß eine Vielzahl von Systemen untersucht werden kann. Die von mir verwendeten Moleküle wurden allerdings nicht direkt in der Präparationskammer verdampft, sondern über den Moleküleinlaß in die Präparationskammer geleitet (siehe Abschnitt 2.1.3).

2.1.2 Ladekammer

Trotz der Probengarage in der Präparationskammer kann es notwendig werden, Proben oder Spitzen ein- und auszuschleusen. Um dabei nicht jedes Mal das Vakuum der gesamten Kammer brechen zu müssen, existiert eine separate Ladekammer, die diese Transfers ermöglicht. So muß nach einem Transfer nur die Ladekammer ausgeheizt werden, die schon nach einer Nacht wieder einen Druck im UHV-Bereich hat. Eine Turbomolekularpumpe pumpt die Ladekammer, so daß ein Druck von $< 5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ erreicht wird. Der Druck wird mit einer Kaltkathode gemessen, deren Nachweisgrenze $5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ ist.

Der Transfer des Probenträgers selbst wird mit einem Transferstab bewerkstelligt. Mit einem Magneten wird der Stab bei geöffnetem Ventil in die Präparationskammer geschoben, in der die Probe dann von dem Manipulator aufgenommen werden kann.

2.1.3 Moleküleinlaß

Der Moleküleinlaß ist über ein Ventil von der Präparationskammer getrennt und wird über eine separate Turbomolekularpumpe gepumpt. Die Trennung von der Präparationskammer erfolgte, da an dieser Kammer auch gesundheitsschädliche Moleküle wie z.B. Chlornitrobenzol untersucht werden. So kann die Kontamination auf einen kleinen Bereich beschränkt werden. Nur zur eigentlichen Präparation wird das Ventil

zur Präparationskammer geöffnet.

Die Druckmessung erfolgt durch eine Kaltkathode. Der Druck ist typischerweise kleiner als $5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ (Nachweisgrenze der Kaltkathode).

Die Moleküle werden aus einer von mir konstruierten Knudsenzelle verdampft. Hauptbestandteil ist ein Tantalkopf, der die Moleküle aufnimmt. Ein Deckel mit Austrittsloch sorgt dafür, daß die verdampften Moleküle den Ofen nur in Richtung der Probe verlassen können.

Der Tantalkopf ist über zwei Zuleitungen an einer elektrischen Durchführung befestigt, welche die Zuleitungen aus dem Vakuum führt. Bei einem Stromfluß von $2,6 \text{ A}$ und einer Spannung von $0,7 \text{ V}$ erhitzt sich der Ofen durch Joulesche Wärme auf etwa 150° C . Diese Temperatur wird mit einem NiCr/Ni Thermoelement gemessen. Die eigentliche Betriebstemperatur hängt von den jeweiligen Molekülen ab und liegt in etwa beim Schmelzpunkt des zu verdampfenden Moleküls. Am Schmelzpunkt liegt ein Teil der Moleküle in flüssiger Form vor und aufgrund des Dampfdruckes auch in der Gasphase. Die Schmelzpunkte der hier untersuchten Moleküle liegen zwischen 100° und 300° C .

2.1.4 STM-Kammer

In der STM-Kammer befindet sich das zentrale Element unserer Anlage, das eigentliche Rastertunnelmikroskop (siehe Kapitel 2.2). Die STM-Kammer ist durch ein Plattenventil von der Präparationskammer getrennt, aus der mit dem Manipulator die Probe ins STM transferiert wird.

Oberhalb des STM-Kopfes befindet sich ein UHV-Badkryostat. Er besteht aus zwei Tanks, einem inneren Tank von 4 l Volumen und einem äußeren mit 15 l Inhalt. Während der Messung ist der innere Kryostat mit flüssigem Helium (Siedetemperatur $4,2 \text{ K}$) und der äußere mit flüssigem Stickstoff (Siedetemperatur 77 K) gefüllt. Dabei dient der äußere Tank zur thermischen Abschirmung des inneren Tanks und erhöht so die Standzeit des Heliums im inneren Kryostaten. Üblicherweise muß alle 48 Stunden Helium und alle 40 Stunden Stickstoff nachgefüllt werden. Durch den Badkryostaten wird das STM selbst auf eine Temperatur von 5 bis 6 K gekühlt.

Zusätzlich wirkt der Badkryostat als sehr effektive Kältepumpe. Die Heißkathode in der STM-Kammer mißt typischerweise einen Druck im Bereich von 10^{-11} mbar . Im STM selbst, das von einem Kälteschild umgeben ist, ist der Druck noch bis zu drei Größenordnungen niedriger. Der Badkryostat ist die einzige Pumpe, die direkt die STM-Kammer pumpt. Allerdings können bei Bedarf weitere Pumpen über die Präparations- oder die Ladekammer, zu der es ein direktes Ventil gibt, zugeschaltet

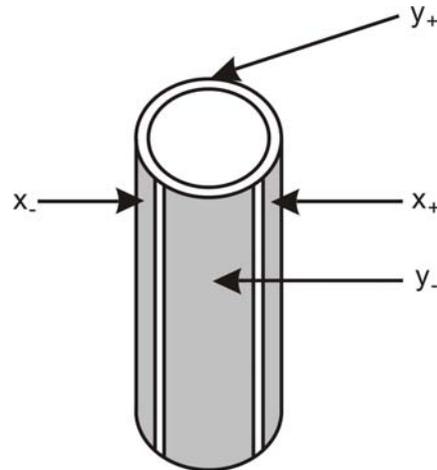


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines Röhrenpiezos. Bei der Bewegung in x -Richtung wird an die Elektroden x_+ und x_- die entgegengesetzte Spannung angelegt. Für eine Auslenkung in z -Richtung wird an alle vier Elektroden die gleiche Spannung angelegt.

werden.

2.2 STM-Kopf

Das Herzstück eines jeden Rastertunnelmikroskops ist der STM-Kopf. Die Bauweise unseres STM-Kopfes ist ein modifizierter Besocke-Typ,^{46–49} der sich durch hohe Stabilität und gute thermische Eigenschaften auszeichnet.

Zur Steuerung des STM-Kopfes dienen vier piezoelektrische Keramiken in Röhrenform, kurz Piezos genannt. In piezoelektrischen Keramiken sind die Ladungen zwar räumlich voneinander getrennt, aber symmetrisch verteilt, so daß die Keramik nach außen elektrisch neutral ist. Wenn allerdings ein Druck oder eine Verspannung auf den Piezo wirkt, werden die Ladungen so verschoben, daß eine asymmetrische Ladungsverteilung entsteht und sich eine elektrische Spannung aufbaut. Dieses Phänomen bezeichnet man als den piezoelektrischen Effekt. Die Umkehrung dieses Phänomens ist der inverse piezoelektrische Effekt, der zur Bewegung des STMs ausgenutzt wird. Beim Anlegen einer äußeren Spannung verformt sich die Keramik, so daß je nach Polarität eine Dehnung bzw. Stauchung der Keramik erreicht wird. Typischer Weise dehnt sich ein Piezo bei einer Temperatur von $5\text{ K } 0,7\text{ nm}$ pro Volt aus. So erreicht man eine stabile Steuerung des STM-Spitze auf Nanometer-Skala.

In den ersten gebauten Rastertunnelmikroskopen wurde für jede Raumrichtung ein eigener Piezo verwendet,^{3,4} ein sogenanntes Dreibein. Dagegen hat ein Röhrenpiezo,

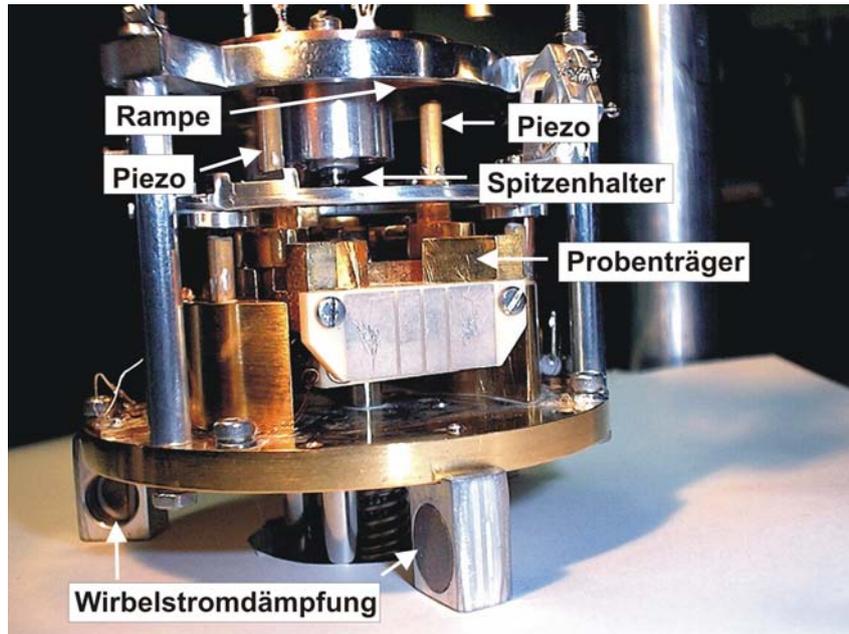


Abbildung 2.3: Bild des STM-Kopfes mit Proben­träger. Details des Proben­trägers siehe Abbildung 2.4. Nur zwei der drei äußeren Piezos sind sichtbar. Das untere Ende des inneren Piezos ist oberhalb des Spitzenhalters sichtbar. Die Spitze (verdeckt) befindet sich unterhalb des Spitzenhalters.

auf den vier Elektroden angebracht sind (siehe Abbildung 2.2), den Vorteil, daß er eine Bewegung in alle drei Raumrichtungen ermöglicht. Wenn an alle vier Elektroden die gleiche Spannung angelegt wird, verformt sich der Piezo in z-Richtung. Für die Bewegung in x- bzw. y-Richtung wird an zwei gegenüberliegenden Elektroden die entgegengesetzte Spannung angelegt, so daß ein Teil des Piezos sich ausdehnt und der gegenüberliegende Teil sich zusammenzieht. Effektiv wird so eine Translation in x- bzw. y-Richtung erreicht.

Die STM-Spitze ist an einem zentralen Piezo befestigt (siehe Abbildung 2.3), der in der Mitte des Laufringes angebracht ist. In den Laufring sind drei Rampen gefräst, mit denen er auf den drei äußeren Piezos ruht. Mit diesen Piezos, die parallel angesteuert werden, wird die Grobannäherung der Spitze an die Probe durchgeführt. Die Annäherung erfolgt nach dem „slip-stick-Prinzip“. Dabei werden alle drei Piezos langsam ausgelenkt, so daß der Laufring der Bewegung folgen kann. Danach werden die Piezos gleichzeitig schnell zurückgezogen. Aufgrund seiner Trägheit kann der Laufring nicht folgen. In der neuen Position tragen die Piezos den Laufring nun ein Stück weiter unten auf der Rampe, so daß sich die Spitze der Probe angenähert hat.

Wenn die Spitze im Tunnel-Kontakt mit der Probe ist, wird mit dem zentralen Piezo die Höhe (z-Position) der Spitze geregelt. Die Bewegung parallel zur Oberfläche

(x, y-Position) wird entweder mit dem zentralen Piezo oder mit den äußeren Piezos gesteuert. Bei Steuerung mit den äußeren Piezos wird eine höhere Stabilität erreicht, allerdings ist eine Rasterung mit dem zentralen Piezo schneller. Bei allen in dieser Arbeit gezeigten Bildern wurde die Bewegung mit den äußeren Piezos durchgeführt. Der maximale Rasterbereich beträgt dann bei einer Temperatur von $5\text{ K } 1,6 \times 1,6 \mu\text{m}^2$.

Der gesamte STM-Kopf ist zur Schwingungsisolierung an Federn aufgehängt. Die Wirbelstrombremse, die aus drei Magneten und kupfernen Gegenstücken besteht, unterstützt diese Schwingungsisolierung des Rastertunnelmikroskops gegen die Außenwelt. Diese Isolierungsmaßnahmen sind nötig, um die Position der Spitze gegenüber der Probe auf Nanometerskala stabil zu halten. Trotz dieser Maßnahmen sind während den STM-Messungen alle mechanischen Pumpen abgestellt, um zusätzliche Vibrationen zu vermeiden. Eine weitere Störquelle sind Schwingungen aufgrund elektrischer Resonanzen und aufgrund von Eigenschwingungen des Kopfes beim Rastern über der Probe. Um letzteres möglichst zu vermeiden, wird nur mit einer Geschwindigkeit unterhalb der Eigenfrequenz gerastert. Um hohe Rastergeschwindigkeiten zu ermöglichen, ist der Kopf so konstruiert, daß er eine hohe Eigenfrequenz hat.

Die Spitze des STMs ist aus einem Wolframdraht von $0,25\text{ mm}$ Dicke gefertigt. Der Draht wird mit einer Zange abgeschnitten und dann in Natronlauge elektrochemisch geätzt.⁵⁰ Bevor die Spitze ins Vakuum transferiert wird, wird die makroskopische Spitzenform mit einem Lichtmikroskop kontrolliert. Wenn die Spitze im STM installiert ist, wird die Qualität der Spitze durch leichte, kontrollierte Zusammenstöße mit der Probe verbessert. Nach diesem Eintauchen in die Probenoberfläche ist die Spitze normalerweise mit einer Schicht der Substratatome überzogen. Beim Rastern aufgesammelte Verunreinigungen können zwischen zwei Bildern durch Anlegen einer höheren Spannung, im Bereich von bis zu 10 V , von der Spitze gelöst werden. Wenn die Spitze dennoch nicht besser wird, wird mittels einer externen Spannungsquelle eine Spannung von 100 V angelegt, um eine „neue Spitze zu ziehen“. Sollte die Spitze trotz mehrmaliger Anwendung von obiger Prozedur keine scharfen Bilder liefern, kann sie *in-situ* ausgewechselt werden.

2.3 Probenträger

Die eigentliche Probe sitzt über einem Heizofen auf einem vergoldeten Probenträger aus Kupfer (siehe Abbildung 2.4). Die Kontaktierung der Probe zum Anlegen der Tunnelspannung erfolgt über den Heizofen, der die Probe während der Präparation heizt. Die Temperatur wird dabei von einem NiCr/Ni-Thermoelement gemessen. Die Zuleitungen für den Ofen und das Thermoelement sind an eine Keramik-

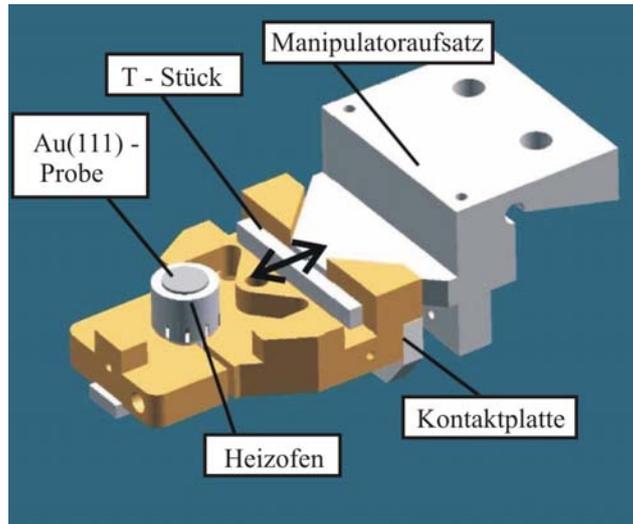


Abbildung 2.4: Bild des Manipulatoraufsatzes (vorderer Teil des Manipulators) mit angekoppelten Probenträger. Durch Anziehen bzw. Lösen des T-Stückes kann der Probenträger auf den Manipulator aufgenommen bzw. abgesetzt werden. Das Thermoelement ist nicht sichtbar an der Probe angebracht.

Kontaktplatte geführt, über die der elektrische Kontakt zum Manipulator hergestellt wird. Wenn der Probenträger durch Anziehen eines beweglichen T-Stückes vom Manipulator aufgenommen ist, drücken die Federn am Manipulator auf die Kontaktplatte und stellen so den elektrischen Kontakt her. Entlang des Manipulators werden die Leitungen dann nach außen geführt.

Wenn sich die Probe im STM befindet, wird über die Kontaktplatte die Tunnelspannung angelegt.

2.4 Steuerung

Die eigentliche Steuerung des STMs erfolgt über einen PC, der über eine DSP (digital-signal-processor)-Karte mit dem STM verbunden ist. Diese gibt die Steuerungssignale des PC über vier D/A(digital/analog)-Wandler an die Meßelektronik, die aus einem Hochspannungsverstärker zur Ansteuerung der Piezos und einem Trennverstärker für die Tunnelspannung besteht, weiter. Der Tunnelstrom wird von einem Vorverstärker verstärkt und dann über einen A/D(analog/digital)-Wandler in den PC eingelesen. Für den Benutzer steht ein Programm zur Verfügung, das verschiedene Routinen zur Messung und Manipulation enthält.

2.5 Meßunsicherheit des STM

Die primäre Meßgröße bei Längenmessung mit dem STM ist die an den Piezos angelegte Spannung. Es ist also von großer Wichtigkeit die Ausdehnungskoeffizienten, welche den Zusammenhang zwischen Spannung und Ausdehnung der Piezos angeben, möglichst genau zu kennen. Man bestimmt die Ausdehnungskoeffizienten, indem man sie an Strukturen bekannter Größe eicht. Wenn man ein Bild in atomarer Auflösung aufgenommen hat, kann man mit dem Atomabstand die x, y-Piezos eichen. Der atomare Abstand ist z.B. aus Beugungsmessungen bekannt und in der Literatur tabelliert.⁵¹ Für die Höheneichung des z-Piezos wird die Höhe von Stufenkanten verwendet. Die Eichung für die in der Arbeit gezeigten Messungen wurde an dem in Kapitel 3.2.1 gezeigten Bild durchgeführt.

Allerdings ist der Ausdehnungskoeffizient der Piezos stark temperaturabhängig. Wenn nicht bei der gleichen Temperatur gemessen wird, bei der auch geeicht wurde, sind die Meßwerte ungenau. Zusätzlich zeigen die Piezos bei tiefen Temperaturen eine erhebliche Hysterese. Die Piezos bewegen sich bei einer angelegten Spannung sofort um einen gewissen Bereich, allerdings wird die Endlänge erst asymptotisch nach einigen Sekunden oder Minuten erreicht. Man spricht vom so genannten „creep“. Wenn vor der Aufnahme eines Bildes der Piezos stark ausgelenkt wurde, weil z.B. die Spitze an eine andere Stelle bewegt wurde, kann man auf dem Bild eine starke Verzerrung erkennen. Im Laufe der Zeit ändert sich der Ausdehnungskoeffizient zusätzlich, deshalb sollte man zwischendurch die Eichung überprüfen. Die Piezos haben eine „Geschichte“. Aus diesen Gründen weisen Längenangaben aus STM - Messungen daher generell einen Fehler von 5 bis 10% auf.

3 Moleküle und Oberfläche

Sämtliche Messungen in dieser Arbeit wurden auf der fcc(111)-Oberfläche von Gold, auf die dann die Moleküle aufgebracht wurden, durchgeführt. Bei diesen Molekülen handelt es sich um Azobenzol-Derivate, die sich nur in ihrer jeweiligen Endgruppe unterscheiden. In diesem Kapitel werden die untersuchten Moleküle und die Au(111)-Oberfläche sowie ihre Präparation vorgestellt.

3.1 Azobenzol-Molekül

Die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle gehören alle zur Gruppe der Azobenzole. Azobenzole ($C_6H_5N=NC_6H_5$) bestehen aus zwei Phenylringen, die über zwei Stickstoffatome miteinander verbunden sind (siehe Abbildung 3.1). Die Stickstoffatome sind sp^2 -hybridisiert und bilden eine Doppelbindung miteinander aus. Diese Stickstoffdoppelbindung, die Bindung zum Phenylring und das nichtbindende Elektronenpaar liegen dabei in einer Ebene und bilden jeweils einen Winkel von 120° .

Die in dieser Arbeit gezeigten Molekülstrukturen, wie z.B. Abbildung 3.1, wurden mit dem Programm „ArgusLab“⁵² berechnet. Diesen Rechnungen liegen zwei verschiedene Methoden zugrunde. Zuerst wird die grobe Struktur der Moleküle mit Hilfe der universellen Kraftfeld Methode berechnet.⁵³ Danach werden die Feinheiten mit einem weiteren Algorithmus bestimmt, der auf einem NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap)-Hamiltonian beruht.⁵⁴

Alle Azobenzole kommen in zwei verschiedenen Stereoisomeren vor (siehe Abbildung 3.1). Stereoisomere haben die gleiche chemische Struktur, unterscheiden sich aber durch ihre Konfiguration, die räumliche Anordnung der Atome innerhalb des Moleküls. Es gibt eine ausgestreckte trans-Konfiguration und eine kompakte cis-Konfiguration. Die trans-Konfiguration ist planar, wohingegen in der cis-Konfiguration ein Phenylring aus der Ebene herausgedreht ist. Da die beiden Phenylringe in der cis-Konfiguration näher zusammenliegen, wird durch die sterische Abstoßung der Ringe das Herausdrehen eines Ringes begünstigt.

Die trans-Konfiguration ist die thermodynamisch stabile Konfiguration. Wenn al-

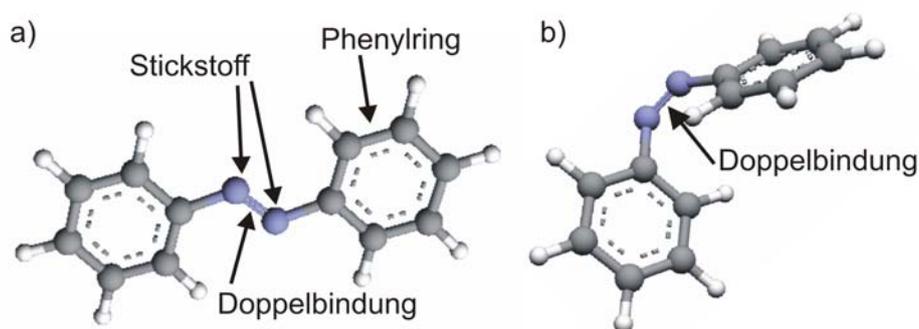


Abbildung 3.1: Das Azobenzol-Molekül besteht aus zwei Phenylringen, die über eine Stickstoff-Doppelbindung miteinander verbunden sind. a) Azobenzol in der trans-Konfiguration. b) Cis-Konfiguration des Azobenzols. Die Strukturbilder entsprechen theoretischen Rechnungen in der Gasphase, die mit dem Programm „ArgusLab“⁵² ausgeführt wurden.

lerdings ultraviolettes Licht ($\lambda \approx 360 \text{ nm}$) mit der Energie von $3,4 \text{ eV}$ eingestrahlt wird, findet ein Übergang in die cis-Form statt.⁵⁵ Man spricht von der trans-cis-Isomerisierung. Der umgekehrte Prozeß kann durch blaues Licht ($\lambda \approx 430 \text{ nm}$) mit der Energie von $2,9 \text{ eV}$ ausgelöst werden. Die Photoisomerisierung erfolgt in beiden Richtungen vom Grundzustand S_0 in den ersten angeregten Singulettzustand S_1 (siehe Abbildung 3.2). Von dort kann das Molekül dann in die andere Konfiguration relaxieren.

In der Theorie werden zwei mögliche Reaktionswege für die Isomerisierung diskutiert.^{10,11,56} Einerseits die Rotation um die Stickstoff-Doppelbindung und andererseits die planare Inversion eines Phenylings um eines der beiden Stickstoffatome. Bei der Inversion ist der Winkel Φ zwischen den Stickstoffatomen und dem ersten Kohlenstoffatom des Phenylrings die relevante Reaktionskoordinate. Er beträgt in der cis-Konfiguration -60° und in der trans-Konfiguration $+60^\circ$ (siehe Abbildung 3.2). Während der Isomerisierung ändert sich der Winkel daher um $+120^\circ$, indem das an der Bindung beteiligte Orbital des Stickstoffes und das einsame Elektronenpaar ihre Plätze wechseln.

Für an der Oberfläche adsorbierte Moleküle erscheint die Rotation eines Phenylrings als der unwahrscheinlichere Reaktionsweg, da dabei das Molekül bzw. ein Großteil des Moleküls angehoben werden müßte. Ansonsten wäre die Oberfläche einer Drehung im Wege. Allerdings ist das Anheben des Moleküls energetisch sehr aufwendig, so daß der Reaktionsweg der Inversion wahrscheinlicher ist.

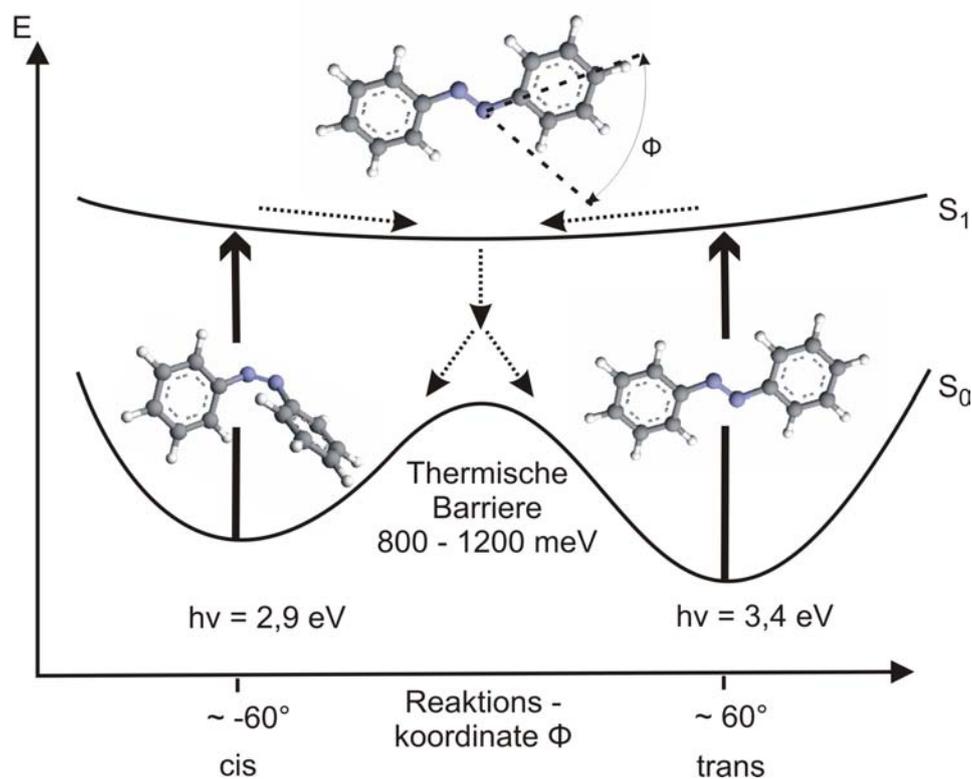


Abbildung 3.2: Schematischer Schnitt durch die Potentiallandschaft des Azobenzol-Moleküls in der Gasphase entlang des Inversions-Reaktionswegs.⁵⁵ Die relevante Reaktionskoordinate ist der Bindungswinkel Φ , der sich von -60° in der cis-Konfiguration und auf $+60^\circ$ in der trans-Konfiguration ändert. Die Photoisomerisierung erfolgt durch Anregung in den S_1 -Zustand und anschließende Relaxierung in den Grundzustand. Der trans-Zustand ist der thermodynamisch stabile Zustand.

Da die cis-Konfiguration nur metastabil ist, kann die cis-trans-Isomerisierung auch durch thermische Energie ausgelöst werden. Die Energiebarriere für die thermische Aktivierung liegt im Bereich von 800 bis 1200 meV .¹⁰

In dieser Arbeit wurden drei Azobenzol-Derivate untersucht, die sich in ihren jeweiligen funktionalen Endgruppen unterscheiden. Bei den Derivaten handelt es sich um *Disperse Orange 1*, *Methyl Orange* und *Disperse Orange 3*. Die detaillierte Vorstellung der Derivate und ihrer Endgruppen erfolgt in den Kapiteln 4.1, 5.1 und 6.1 dieser Arbeit.

3.2 Gold (111)-Oberfläche

Die Gold (111)-Oberfläche wurde als Substrat gewählt, da sie sehr inert ist. Die Wechselwirkung zwischen dem adsorbierten Molekül und der Au(111)-Oberfläche ist in der Regel relativ klein, so daß die Adsorbate nur schwach gebunden sind. Die durch die Tunnelelektronen angeregten Azobenzole haben somit eine höhere Wahrscheinlichkeit, ihre Anregungsenergie für eine Isomerisierung zu nutzen.

3.2.1 Unrekonstruierte fcc(111)-Oberfläche

Gold kristallisiert in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter (fcc, engl. face centered cubic) mit einer Gitterkonstante a von 0,408 nm (siehe Abbildung 3.3.a).⁵⁷ Die (111)-Oberfläche stellt einen Schnitt durch den Kristall dar, der die drei Koordinatenachsen im gleichen Abstand schneidet. Die (111)-Oberfläche besitzt die dichtest mögliche Packung, eine hexagonale Struktur mit sechszähliger Symmetrie (siehe Abbildung 3.3.b). In der Oberfläche beträgt der Abstand zwischen zwei nächsten Nachbarn $a/\sqrt{2} = 0,288 nm$. Die Stufenhöhe, der Abstand zwischen zwei Schichten, beträgt $a/\sqrt{3} = 0,236 nm$. Erst nach drei Lagen liegt wieder ein Atom genau unter einem anderen (siehe Abbildung 3.3.b)). Die Schichtfolge ist daher ABCABC.

Abbildung 3.3.c) zeigt eine STM-Aufnahme der Au(111)-Oberfläche in atomarer Auflösung.

3.2.2 Herringbone-Rekonstruktion

Die oben beschriebene Oberfläche entsteht, wenn man einen fcc-Kristall in [111] Richtung spaltet. Sie wird bei Metallen wie Silber und Kupfer auch in der Realität vorgefunden. Die Au(111)-Oberfläche hingegen rekonstruiert in der Herringbone-Struktur (siehe Abbildung 3.4), die aus einer $(22 \times \sqrt{3})$ Überstruktur besteht.⁵⁸ Im Deutschen

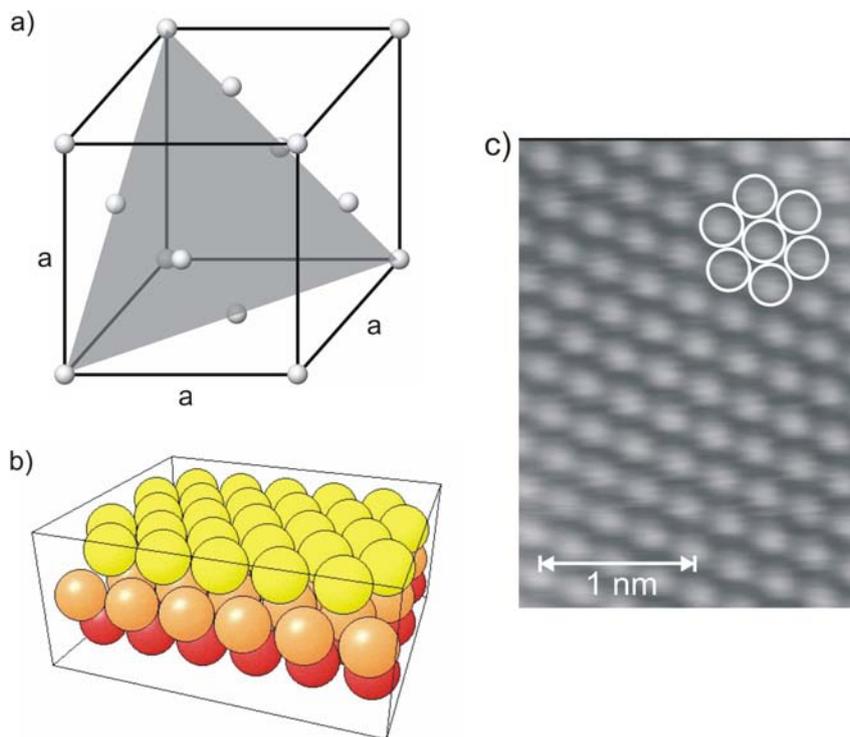


Abbildung 3.3: a) Einheitszelle eines kubisch-flächenzentrierten Kristalls. Zusätzlich zu den Eckatomen des einfach kubischen Gitters sitzt auf der Mitte jeder Fläche noch ein weiteres Atom. Die grau gefärbte Fläche ist die (111)-Ebene. b) Kugelmodell der (111)-Oberfläche. Nach drei Atomlagen liegen die Ebenen wieder genau übereinander. c) STM-Aufnahme der Au(111)-Oberfläche in atomarer Auflösung. Die hexagonale Struktur ist deutlich erkennbar. Tunnelparameter: $I = 120 \text{ pA}$, $U = 10 \text{ mV}$, $2,1 \times 2,9 \text{ nm}^2$.

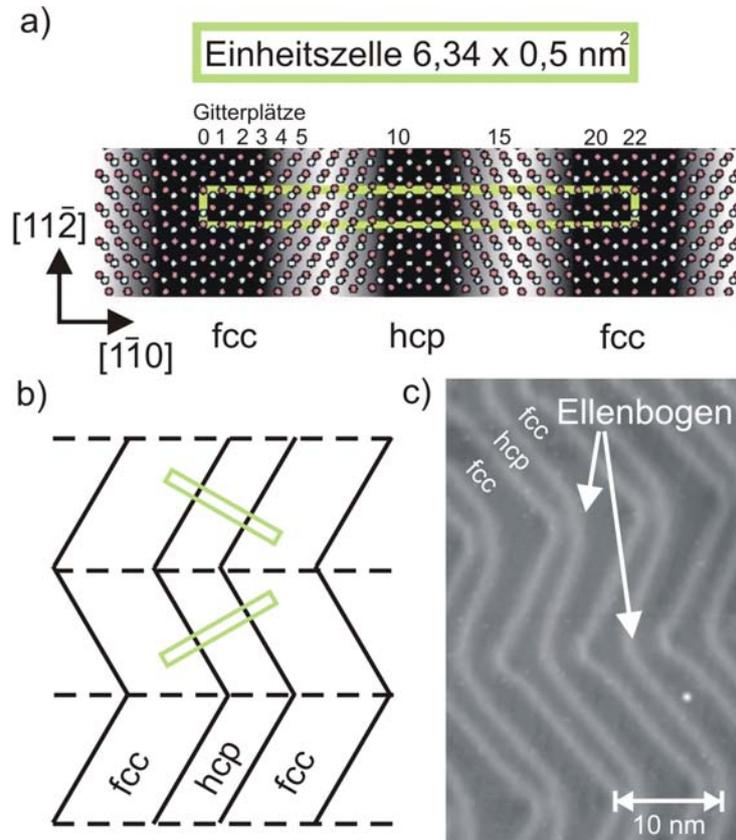


Abbildung 3.4: a) Schematische Darstellung der $22 \times \sqrt{3}$ Herringbone-Rekonstruktion. Dunkle Kreise stellen Atome in der obersten Atomlage dar, helle Kreise Atome in der zweiten Atomlage. b) Langreichweitige Ordnung der Herringbone-Rekonstruktion. Solitonenwände sind durchgezogene Linien, Domänengrenzen gestrichelte Linien. Die Einheitszelle ist aus a) übernommen. c) STM-Aufnahme der Au(111)-Oberfläche. Tunnelparameter: $I = 27 \text{ pA}$, $U = 96 \text{ mV}$, $25 \times 40 \text{ nm}^2$. Der helle Punkt rechts unten ist ein unbekanntes Adsorbat.

ist diese Rekonstruktion auch unter dem Name Fischgrätenstruktur bekannt.

In der $[1\bar{1}0]$ Richtung sitzen in der obersten Atomlage 23 Atome auf 22 Gitterplätzen (siehe Abbildung 3.4.a)). Dadurch ist der atomare Abstand in dieser Richtung um 4,3% gestaucht. Das verringerte Platzangebot wird durch ein Ausweichen der Atome aus der Oberfläche hinaus ausgeglichen, so daß zwei Erhöhungen, die so genannten Solitonenwände entstehen. Zwischen den beiden Solitonenwänden sitzen die Atome auf Plätzen der hexagonal dichtesten Packung (hcp, engl. hexagonal closed package). Von den fcc-Plätzen unterscheiden sie sich durch ihre Stapelfolge ABAB, d.h. schon nach zwei Atomlagen sitzen die Atome wieder direkt übereinander. Die hcp-Struktur hat eine Breite von $2,5 \text{ nm}$. Außerhalb der Solitonenwände bleibt die fcc-Struktur erhalten, die mit $3,8 \text{ nm}$ etwas breiter als die hcp-Struktur ist.

Die Solitonenwände ändern ungefähr alle 15 nm ihre Richtung um 120° (siehe Abbildung 3.4.b),⁵⁹ wenn zwei der drei möglichen Orientierungen der $(22 \times \sqrt{3})$ Überstruktur aneinander stoßen. So entsteht ein charakteristisches Zick-Zack-Muster. Der Übergang der Solitonenwände von einer Domäne in die nächste wird als Ellenbogen bezeichnet. Im Ellenbogen weist jede zweite Solitonenwand eine Dislokation auf, wobei jede Dislokation aus einem Paar von Atomen besteht. Von diesem Atompaar hat ein Atom nur fünf (statt sechs) Bindungen zum nächsten Nachbarn und das andere Atom sieben. Diese Dislokationen sind bevorzugte Adsorptionsplätze auf der Au(111)-Oberfläche.

Abbildung 3.4.c zeigt eine STM-Aufnahme der Herringbone-Rekonstruktion der Gold(111)-Oberfläche.

3.3 Probenpräparation

3.3.1 Reine Gold(111)-Oberfläche

Bevor die Moleküle auf die reine Oberfläche aufgebracht werden, wird zunächst das reine Gold(111)-Substrat präpariert. Dabei ist der erste Schritt das Ionenätzen (engl. sputtering). So bezeichnet man den Beschuß der Oberfläche mit hochenergetischen Edelgas-Ionen. Diese tragen die obersten Atomlagen und damit auch Verunreinigungen ab. Bei einem statischen Druck von $2 \times 10^{-5}\text{ mbar}$ werden Neon-Ionen durch eine Spannung von $1,3\text{ kV}$ auf die Probe beschleunigt, so daß ein Strom von etwa $3\text{ }\mu\text{A}$ fließt. Nach einer dreiviertel Stunde hinterläßt der Sputtervorgang eine reine, aber auch sehr raue Oberfläche.

Um die durch das Ionenätzen entstandenen Krater zu glätten, wird die Probe über einen Heizofen (siehe Abschnitt 2.3) geheizt. Die thermische Energie erhöht die Beweglichkeit der Atome und die Oberfläche heilt aus. Die Probe erreicht eine Temperatur von knapp über 700° C , die für etwa fünf Minuten gehalten wird.

Typischerweise werden zwei Ionenätz-Heiz-Zyklen vor dem eigentlichen Aufbringen der Moleküle durchgeführt.

3.3.2 Aufdampfen der Moleküle

Die Moleküle, die einen Schmelzpunkt von 100° bis 300° C haben, werden aus einer Knudsenzelle verdampft (siehe auch Abschnitt 2.1.3). Während des Aufdampfens kann die Probe über den Durchflußkryostaten am Manipulator mit flüssigem Helium gekühlt werden, um die Diffusion der Moleküle zu unterbinden. Die genauen Präpa-

3. Moleküle und Oberfläche

rationsdetails, die sich für die einzelnen Moleküle leicht unterscheiden, stehen in den Kapiteln 4.2, 5.2 und 6.2.

4 Disperse Orange 1

In diesem Kapitel werden das Molekül *Disperse Orange 1* und die Messungen, die an dem System *Disperse Orange 1* auf Gold(111) gemacht wurden, vorgestellt.

4.1 Molekülstruktur

Disperse Orange 1 ($C_{18}H_{14}N_4O_2$) gehört zur Gruppe der Azobenzole. Es hat zwei unterschiedliche Endgruppen, die an jeweils einen Phenylring des Azobenzols gebunden sind (siehe Abbildung 4.1). Dabei sitzen die Endgruppen genau gegenüber der Stickstoffdoppelbindung. Wenn die Endgruppe an das erste Kohlenstoffatom des Phenylrings gebunden ist, ist die Stickstoffdoppelbindung an das vierte Kohlenstoffatom gebunden. Bei der einen Endgruppe handelt es sich um eine Nitro-Gruppe NO_2 . Die andere ist ein Stickstoffatom mit einem Phenylring. Die noch fehlende dritte Bindung des Stickstoffatoms ist mit einem Wasserstoffatom abgesättigt.

Abbildung 4.1 zeigt die beiden Konfigurationen von *Disperse Orange 1*. Im Gegensatz zum reinen Azobenzol ist die trans-Konfiguration nicht planar. Der Phenylring der Endgruppe dreht sich aus der Molekülebene heraus, um dem angrenzenden Phenylring der Azobenzolgruppe auszuweichen. Wieder ist die sterische Abstoßung für diese Drehung verantwortlich. Die cis-Konfiguration ist in mehrere Raumrichtungen gewinkelt. Neben der schon vom reinen Azobenzol bekannten Verkippung eines Phenylrings ist, wie bei der trans-Konfiguration, der zusätzliche Phenylring aus der Ebene gedreht.

4.2 Präparation

Zum Verdampfen von *Disperse Orange 1* wurde die Knudsenzelle auf eine Temperatur von $150^\circ C$ geheizt, die knapp unter dem Schmelzpunkt der Moleküle von $158^\circ C$ liegt.⁶⁰ Im Vakuum sollte der Schmelzpunkt aufgrund des geringeren Drucks allerdings auch um einige Grad niedriger liegen. Bevor das Ventil zur Präparationskammer geöffnet wurde, herrschte in dem Moleküleinlaß ein Druck von $2,8 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$. Für 10

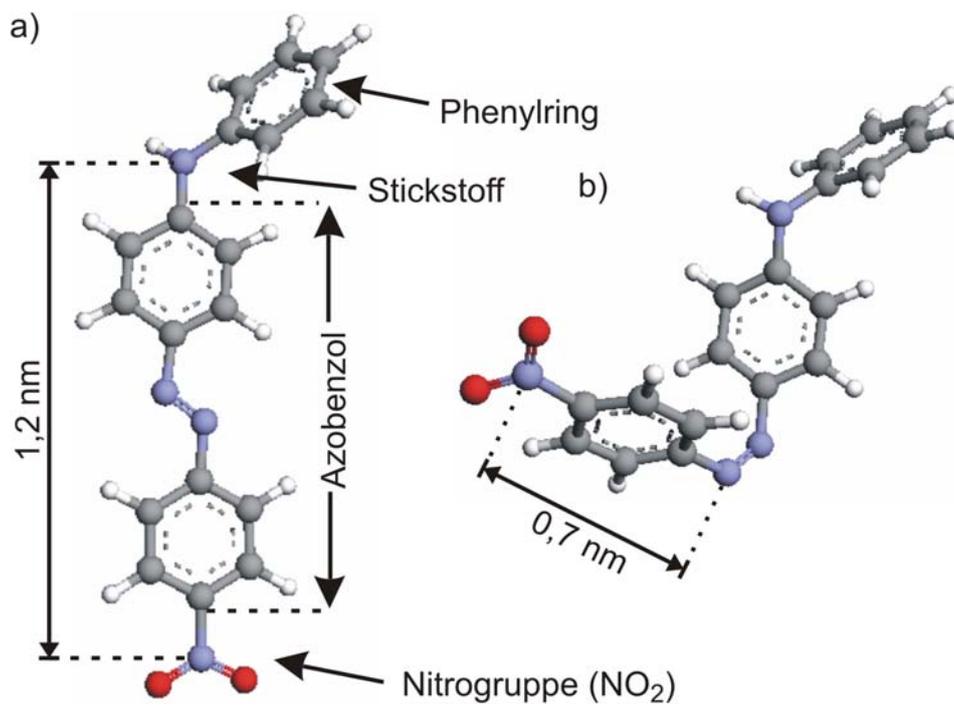


Abbildung 4.1: Strukturmodelle von *Disperse Orange 1* in der Gasphase. a) trans-Konfiguration. b) cis-Konfiguration. Die Rechnungen, die zu den Strukturbildern führen, wurden mit „ArgusLab“⁵² durchgeführt.

Sekunden wurden dann die Moleküle auf die vorher gesäuberte Au(111)-Oberfläche aufgedampft, die auf einer Temperatur von -255°C gehalten wurde. Diese entspricht der tiefsten erreichbaren Temperatur, wenn die Probe über den Manipulator mit flüssigem Helium gekühlt wird.

Abbildung 4.2.a zeigt die Detailaufnahme eines auf der Gold(111)-Oberfläche adsorbierten *Disperse Orange 1* Moleküls. Im Hintergrund erscheinen die Solitonenwände der Herringbone-Rekonstruktion als helle Streifen. Die Moleküle befinden sich bevorzugt in den Ellenbogen, was darauf schließen läßt, daß die Moleküle bei der Probertemperatur von -255°C noch mobil sind.

Die Bedeckung ist sehr gering, typischerweise findet sich höchstens ein Molekül pro 5000 nm^2 . In der Auflösung von Abbildung 4.2.a entspricht dies in etwa einem Molekül auf drei Bildern, wobei ein Bild bei voller Ausnutzung des Rasterbereiches eine Fläche von $(22 \times 22)\text{ nm}^2$ abdeckt (In Abbildung 4.2.a ist nur ein Ausschnitt aus dem Rasterbereich gezeigt). Die geringe Bedeckung erleichtert die Untersuchung von Einzelmolekülen.

4.3 Detailbilder

Das Molekül erscheint im STM-Bild als zwei Maxima, die von einem hellen und einem dunklen Ring umgeben sind (siehe Abbildung 4.2). Der Abstand der Maxima beträgt $0,62\text{ nm}$, die Höhe der Maxima jeweils $0,14\text{ nm}$.

Phenylringe sind in der Regel flach auf Metalloberflächen adsorbiert. Diese Adsorptionsgeometrie ist energetisch günstig, weil sich die π -Orbitale des Ringes dann maximal mit den elektronischen Zuständen der Oberfläche überlagern.³² Im STM sichtbar sind die parallel zur Oberfläche adsorbierten Phenylringe nur, wenn mögliche Endgruppen aus der Ebene herausstehen. So sieht man in dem Molekül Nitrobenzol auf Cu(111) z.B. nur die Nitro(NO_2)-Gruppe als Erhöhung, weil der Tunnelkanal durch die Nitrogruppe und der direkte Tunnelkanal durch das Vakuum konstruktiv interferieren. Dagegen ist der eigentlich Ring als Vertiefung sichtbar.⁶¹ Auf Au(111) ist diese destruktive Interferenz der Tunnelkanäle vollständig, so daß der Phenylring im STM-Bild nicht sichtbar ist.⁶² Für die Azobenzole erwartet man daher auch, daß vor allem die Endgruppen bzw. die N=N-Doppelbindung als Erhöhungen sichtbar sind.

In der trans-Konfiguration liegen zwei der drei Phenylringe in einer Ebene, so daß eine Adsorption parallel zu dieser Ebene für die trans-Konfiguration energetisch günstig erscheint. Allerdings beträgt der Abstand der Endgruppen in der trans-Konfiguration, vom Stickstoffatom der Nitrogruppe bis zum Stickstoffatom des zu-

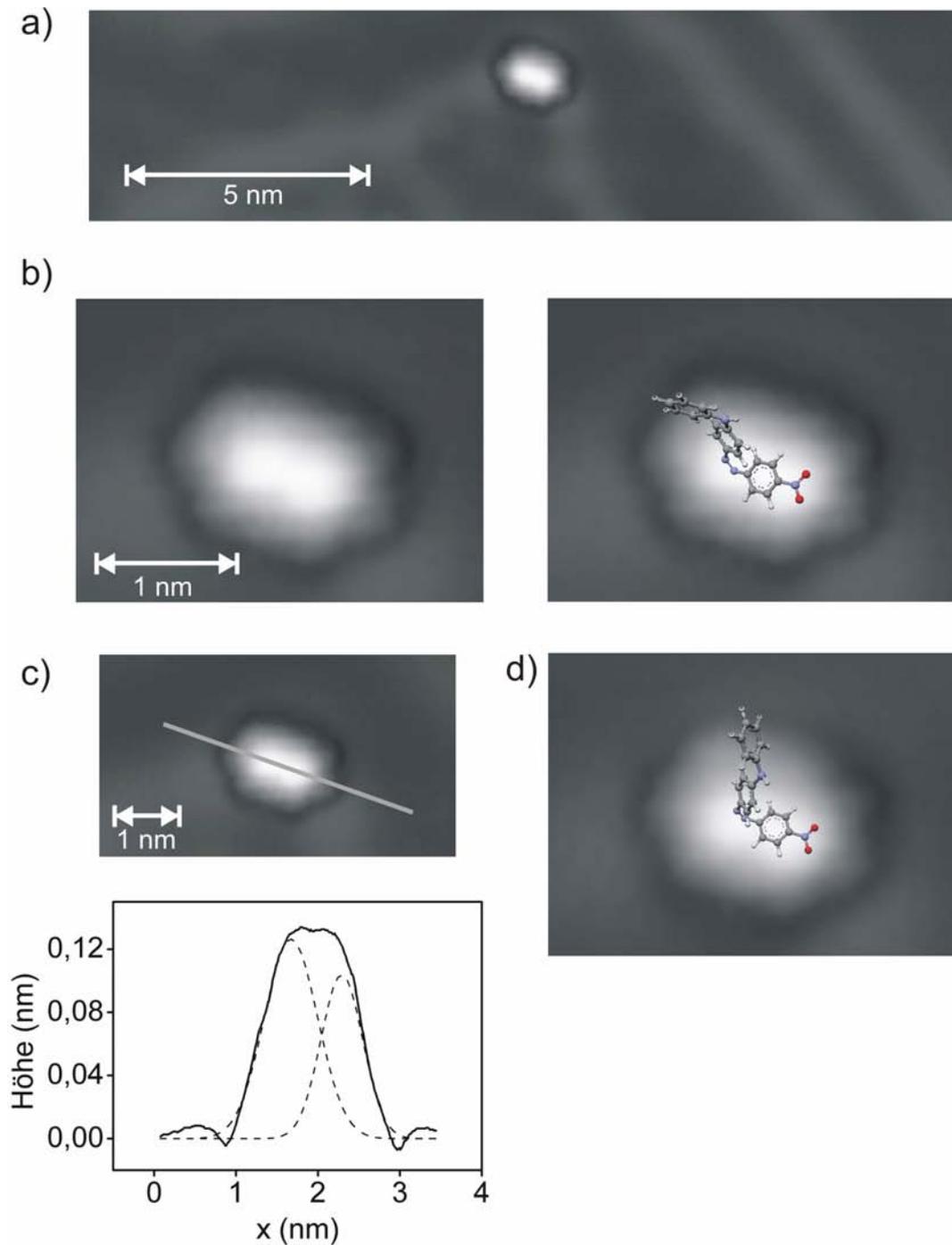


Abbildung 4.2: Detailbilder von *Disperse Orange 1* auf Au(111). a) Das Molekül adsorbiert im Ellenbogen. Tunnelparameter: $I = 11 \text{ pA}$, $U = 50 \text{ mV}$, $(22 \times 3) \text{ nm}^2$. b) Detailaufnahme von *Disperse Orange 1*. Linkes und rechtes Bild sind identisch. Im rechten Bild ist das Strukturmodell aus Abbildung 4.1 eingefügt. Tunnelparameter: $I = 11 \text{ pA}$, $U = 50 \text{ mV}$, $(3,7 \times 2,8) \text{ nm}^2$. c) Linienprofil über *Disperse Orange 1*. Die gestrichelten Linien entsprechen der Position der beiden Maxima mit einem Abstand von $0,6 \text{ nm}$. d) *Disperse Orange 1* in der cis-Konfiguration nach einer elektroneninduzierten Manipulation zusammen mit dem Strukturmodell der Gasphase (siehe folgender Abschnitt). Tunnelparameter: $I = 11 \text{ pA}$, $U = 50 \text{ mV}$, $(3,7 \times 2,8) \text{ nm}^2$.

sätzlichen Phenylrings, in der Gasphase $1,2\text{ nm}$ (siehe Abbildung 4.1.a). Damit ist er viel zu groß, um dem adsorbierten Molekül mit einer Länge von $0,62\text{ nm}$ entsprechen zu können. Eine andere Möglichkeit wäre, daß man nur den Abstand einer Endgruppe bis zur Stickstoffdoppelbindung sehen würde. Es gibt dann allerdings keine gute Erklärung, warum man die andere Hälfte des Moleküls, die ja in ähnlicher Geometrie adsorbieren müßte, nicht sieht.

Es erscheint daher wahrscheinlich, daß das Molekül in der kompakteren cis-Konfiguration adsorbiert (siehe Abbildung 4.2.b). Der Phenylring zwischen der Nitrogruppe und der Stickstoffdoppelbindung läge damit flach auf der Oberfläche. Der Abstand der Maxima von $0,6\text{ nm}$ stimmt gut mit dem theoretischen Abstand von Nitrogruppe und Stickstoffdoppelbindung in der Gasphase überein, der $0,7\text{ nm}$ beträgt (siehe Abbildung 4.1.b). Außerdem entspricht die Höhe der Maxima mit $0,14\text{ nm}$ exakt der von uns gemessenen Höhe der Nitrogruppe in *Disperse Orange 3* (siehe Kapitel 6.3). Eine Zuordnung der Maxima zur Position der Nitrogruppe und der Stickstoffdoppelbindung wäre damit möglich. Die anderen beiden Phenylringe ständen dann aus der Oberflächenebene heraus, so daß das Molekül eine dreidimensionale Adsorptionsgeometrie hätte. Da das Molekül im STM-Bild symmetrisch erscheint, ist eine Zuordnung der Endgruppen zu den Maxima nur aufgrund des Bildes nicht möglich. Nach einer elektroneninduzierten Manipulation, liegt das Azobenzol in einer leicht geänderten Konfiguration vor (siehe Abbildung 4.2.d). Eine detaillierte Schilderung der Manipulation findet sich im folgenden Abschnitt. Aus den Bildern vor und nach der Manipulation läßt sich schließen, daß in den Bildern das rechte Maximum die Nitrogruppe darstellt, wie es in den Abbildungen 4.2.b und d gezeigt ist.

4.4 Manipulation

Disperse Orange 1 wurde mittels inelastischer Tunnelelektronen manipuliert. Die Abbildungen 4.3.a-d zeigen eine Serie von erfolgreichen Manipulationsversuchen. Abbildung 4.3.a zeigt das Molekül wie es im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde. Nach einer Manipulation, bei der für 200 ms eine Spannung von 600 mV angelegt wurde, zeigt das anschließende STM-Bild eine zusätzliche Erhöhung von $0,06\text{ nm}$ (siehe weißer Pfeil in der Abbildung 4.3.b linke Spalte) neben den zwei schon bekannten Maxima, die unverändert geblieben sind.

Die Position des zusätzlichen Maximums entspricht ungefähr der Projektion des dritten Phenylrings auf die Gold-Oberfläche (siehe Abbildung 4.3.b). Durch die elektroneninduzierte Manipulation hat sich die Anordnung des in den Raum stehenden Molekülteils geändert, während die flachadsorbierten Teile (die Stickstoffdoppelbin-

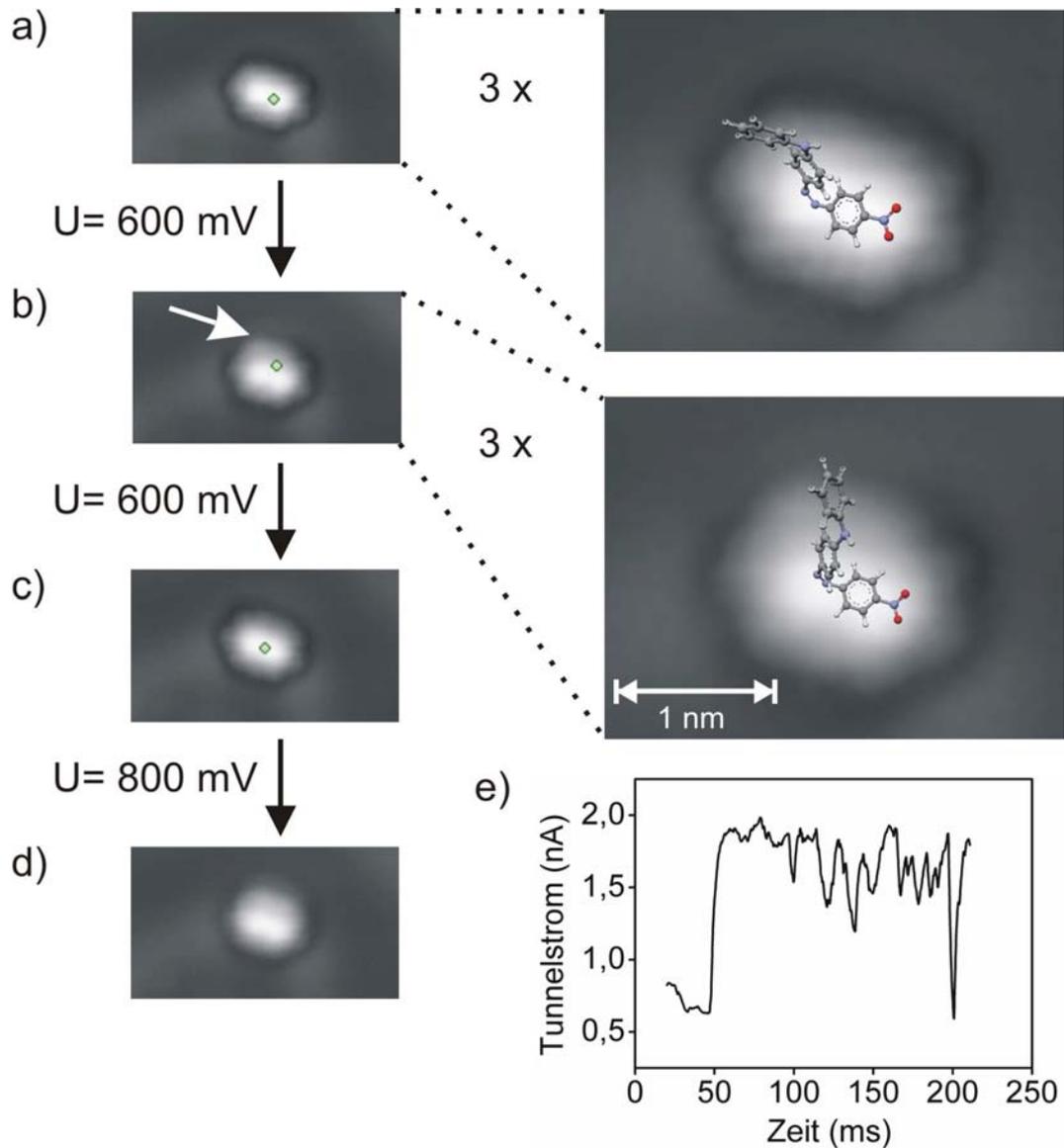


Abbildung 4.3: Manipulationsserie an *Disperse Orange 1*. a-d) Die linke Spalte zeigt sukzessive Bilder der Serie. Das grüne Viereck markiert die Position der Spitze während der Manipulation mit der Spannung U . In der rechten Spalte sind Vergrößerungen der linken Spalte zu sehen. Der weiße Pfeil weist auf die Veränderung hin. e) Typischer Strom-Zeit-Verlauf einer Manipulation. Tunnelparameter: $I = 11 \text{ pA}$, $U = 50 \text{ mV}$ $(6,4 \times 3,7) \text{ nm}^2$ bzw. $(3,7 \times 2,8) \text{ nm}^2$ in der rechten Spalte.

derung, die Nitrogruppe und der von diesen eingeschlossene Phenylring) unverändert geblieben sind. Sie sind so stark an die Oberfläche gebunden, daß keine Änderung stattfindet. Da das STM nur eine Projektion auf die Oberfläche abbildet, ist es nicht möglich eine genaue räumliche Struktur des Moleküls nach der Manipulation anzugeben.

Abbildung 4.3.e zeigt einen Strom-Zeit-Verlauf wie er typisch für die Manipulation ist. Sprünge im Tunnelstrom deuten immer auf eine Veränderung des Moleküls unter der Spitze hin. Der starke Sprung nach 50 ms kennzeichnet den Sprung in die geänderte Konfiguration. Nach 200 ms ist der Strom noch einmal bei $0,75\text{ nA}$ wie zu Beginn der Manipulation und das Molekül befindet sich wieder in seinem ursprünglichen Zustand. Der andere, stärker leitende Zustand bei $I = 1,75\text{ nA}$, der Abbildung 4.3.b entspricht, weist einige kleinere Sprünge auf. Offensichtlich ist die Konfiguration nicht stabil und es finden immer wieder kleinere Veränderungen statt. Der in die Höhe stehende Teil des Moleküls kann leicht seine Position unter der Spitze ändern. So könnte z.B. ein leicht anderer Winkel zur Oberflächennormalen für diese Schwankungen verantwortlich sein.

Eine allgemein gültige Zuordnung zwischen einem Stromwert und einer Konfiguration kann nicht getroffen werden. Die Höhe des Stromflusses während der Manipulation ist stark abhängig von der Position der Spitze über dem Molekül.

Nach einer weiteren Manipulation befindet sich das Molekül wieder in der Ursprungkonfiguration (siehe Abbildung 4.3.c), von der es dann wieder in die andere Konfiguration gebracht werden kann (siehe Abbildung 4.3.d). Es handelt sich also um einen reversiblen und bistabilen Schaltvorgang, der mit einer meßbaren physikalischen Veränderung (des Tunnelstromes) verbunden ist.

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, wie *Disperse Orange 1* auf der Gold(111)-Oberfläche adsorbiert. Es wurde nur die cis-Konfiguration gefunden, die in einer dreidimensionalen Struktur adsorbiert, bei der ein Phenylring flach auf der Oberfläche liegt. Die trans-Konfiguration konnte nicht beobachtet werden.

Es war nicht möglich durch elektroneninduzierte Manipulation eine Isomerisierung in die trans-Konfiguration auszulösen. Dennoch konnte ein interessanter Schaltvorgang beobachtet werden. Die inelastischen Tunnelelektronen veränderten die cis-Konfiguration so, daß sich nur der nicht flachadsorbierte Molekülteil ändert. Dieser Schaltvorgang ist reversibel und bistabil, wobei die beiden Zustände sich durch un-

4. Disperse Orange 1

terschiedliche Niveaus im Tunnelstrom unterscheiden lassen.

5 Methyl Orange

In diesem Kapitel werden das Molekül *Methyl Orange* und die Messungen, die an dem System *Methyl Orange* auf Gold(111) gemacht wurden, vorgestellt. Nachdem das erste Molekül (*Disperse Orange 1*) in beiden Konfigurationen schon in der Gasphase eine komplizierte dreidimensionale Struktur aufweist, sind bei *Methyl Orange* die Endgruppen so gewählt, daß sie keine zusätzliche Verdrehung des Moleküls bewirken. Die Adsorptionsgeometrie sollte daher nahezu flach und damit einfacher interpretierbar sein.

5.1 Molekülstruktur

Das Molekül *Methyl Orange* ($C_{14}H_{15}N_3NaO_3S$) gehört wie alle in dieser Arbeit untersuchten Moleküle zur Gruppe der Azobenzole. Es besitzt zwei unterschiedliche Endgruppen, die jeweils an den Phenylring direkt gegenüber der Stickstoffdoppelbindung gebunden sind (siehe Abbildung 5.1). Die eine Endgruppe ist eine NC_2H_6 -Gruppe, die aus einem Stickstoffatom mit zwei Methylgruppen (CH_3) besteht. Bei der anderen Endgruppe handelt es sich um eine NaO_3S -Gruppe. An ein zentrales Schwefelatom sind drei Sauerstoffatome gebunden, zwei über eine Doppelbindung. Das dritte Sauerstoffatom hat nur eine Einfachbindung mit dem Schwefelatom und deshalb eine negative Partialladung. Diese wird mit einer Ionenbindung zu einem Na^+ -Ion ausgeglichen.

Die beiden Konfigurationen von *Methyl Orange* sind in Abbildung 5.1 gezeigt. Die trans-Form ist nahezu planar, nur die beiden Endgruppen stehen leicht aus der Ebene heraus. Die beiden Phenylringe liegen wie beim reinen Azobenzol in einer Ebene. Die cis-Konfiguration besitzt wieder eine dreidimensionale Struktur, weil die beiden Phenylringe sich gegenseitig sterisch abstoßen.

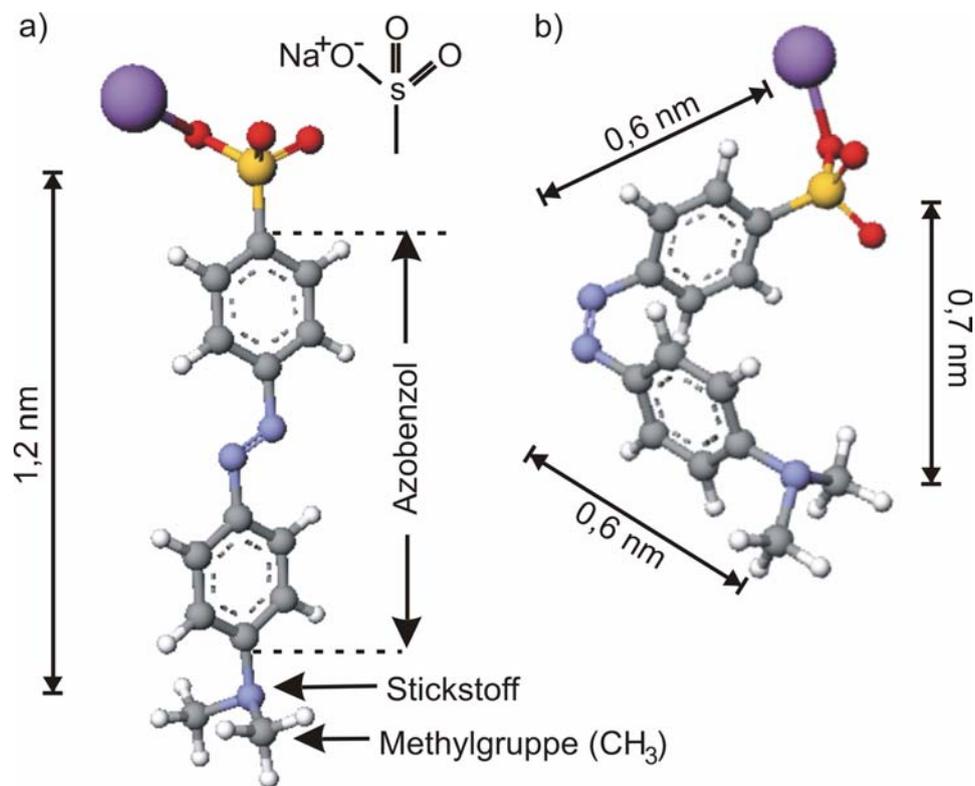


Abbildung 5.1: Strukturmodell von *Methyl Orange* in der Gasphase. a) trans-Konfiguration. b) cis-Konfiguration. Die Rechnungen, die zu den Strukturmodellen führen, wurden mit „ArgusLab“⁵² durchgeführt.

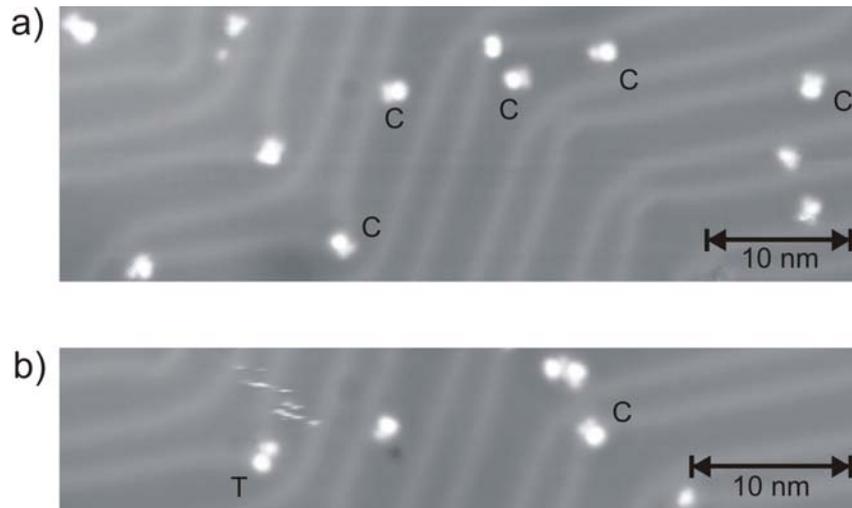


Abbildung 5.2: Übersichtsbilder nach der Präparation von *Methyl Orange* auf Au(111). C bezeichnen Moleküle in der cis-Konfiguration und T in der trans-Konfiguration. a) Tunnelparameter: $I = 30 \text{ pA}$, $U = 310 \text{ mV}$, $52 \times 18 \text{ nm}^2$. b) Tunnelparameter: $I = 30 \text{ pA}$, $U = 175 \text{ mV}$, $(47 \times 10) \text{ nm}^2$.

5.2 Präparation

Die Moleküle wurden aus der 275° C heißen Knudsenzelle verdampft. Diese Temperatur ist etwas kleiner als der Schmelzpunkt von *Methyl Orange*, der laut Herstellerangabe 300° C beträgt. Im Moleküleinlaß ergab sich so bei geschlossenem Ventil zur Präparationskammer ein Druck von $7,8 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$. Bei diesem Druck wurde die Au(111)-Probe, welche die tiefste erreichbare Temperatur von -255° C hatte, 1 Sekunde mit den Molekülen bedampft.

Abbildung 5.2 zeigt zwei typische Übersichtsbilder, wie sie nach der oben beschriebenen Präparation vorgefunden werden. *Methyl Orange* adsorbiert sowohl in cis-Konfiguration, im Bild mit C bezeichnet, als auch in der trans-Konfiguration, bezeichnet mit T. Die Moleküle liegen nicht bevorzugt in den Ellenbogen, sondern sind zufällig auf der Oberfläche verteilt. Dies spricht dafür, daß die Moleküle bei einer Proben temperatur von -255° C nicht mehr sehr mobil sind, so daß die Diffusion der Moleküle nahezu ausgefroren ist. Die Moleküle bleiben daher an dem Platz, auf dem sie auf der Probe auftreffen (hit-and-stick-Mechanismus).

Die nicht gekennzeichneten Punkte sind unbekannte Adsorbate. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um Bruchstücke des Moleküls, die beim Verdampfen in der Knudsenzelle entstanden sind.

Das Verhältnis von cis- zu trans-Form beträgt ungefähr 5:1. Mögliche Gründe für

diese Ungleichgewicht sind z.B., daß die cis-Konfiguration schon vor dem Verdampfen häufiger ist, oder daß diese Konfiguration durch das Verdampfen geändert wird. Dies ist jedoch wenig wahrscheinlich, da die cis-Konfiguration nur metastabil ist und man so eher ein Übergewicht der trans-Konfiguration erwarten würde. Bei den tiefen Adsorptionstemperaturen sollten beide Konfigurationen gleich gut adsorbieren, so daß wohl bei der Adsorption selbst die Konfiguration geändert wird. Die Ergebnisse der Manipulationsversuche (siehe folgender Abschnitt) bestätigen die Vermutung, daß die cis-Konfiguration an der Oberfläche stabiler ist.

Die Bedeckung entspricht in etwa einem Molekül pro 1000 nm^2 , was ungefähr der fünffachen Bedeckung der Präparation mit *Disperse Orange 1* entspricht (siehe Abschnitt 4.2).

5.3 Detailbilder

Abbildung 5.3.a zeigt eine Detailaufnahme der trans-Konfiguration von *Methyl Orange* auf Au(111). Das Molekül erscheint im STM-Bild als zwei Maxima mit einem Abstand von $1,0 \text{ nm}$. Das eine Maximum hat eine ovale Form und eine Höhe von $0,15 \text{ nm}$. Das andere Maximum ist ebenfalls leicht asymmetrisch und ist nur $0,11 \text{ nm}$ hoch.

Die cis-Konfiguration besitzt drei Maxima (siehe Abbildung 5.3.b). Das größere Maximum, das $0,15 \text{ nm}$ hoch ist, hat die gleiche Form wie beim trans-Molekül. Die beiden kleineren Erhöhungen haben jeweils eine Höhe von $0,08 \text{ nm}$ und sehen sehr ähnlich aus. Das Abstand des großen Maximums zu den kleinen beträgt jeweils $0,72 \text{ nm}$ und der zwischen den beiden kleinen Erhebungen $0,52 \text{ nm}$ (siehe auch Linienprofil in Abbildung 5.3.c).

Das größere Maximum, welches in beiden Konfigurationen identisch erscheint (Abbildung 5.3.a ist um etwa 85° gegenüber Abbildung 5.3.b gedreht), ist die NaO_3S -Gruppe. Mit einer besonders scharfen Spitze gelingt es, in dieser Gruppe noch eine innere Struktur aufzulösen (siehe Abbildung 5.3.c). Man sieht deutlich zwei Maxima, die einen Abstand von $0,5 \text{ nm}$ haben. Dies stimmt in etwa mit dem Abstand des Natriumatoms zum zentralen Schwefelatom von $0,38 \text{ nm}$ überein (siehe Strukturmodell in Abbildung 5.3.c). Das zweite Maximum in der trans-Konfiguration kann dann dem gegenüberliegenden Phenylring mit seiner NC_2H_6 -Gruppe zugeordnet werden. Damit liegt das trans-Molekül mit beiden Phenylringen flach auf der Oberfläche, wie man es für einzelne Phenylringe erwarten würde (siehe auch Kapitel 4.3). Der Abstand der Endgruppen in der Gasphase, gemessen vom Schwefelatom der einen Endgruppe bis zum Stickstoffatom der anderen Endgruppe, beträgt $1,2 \text{ nm}$ (siehe

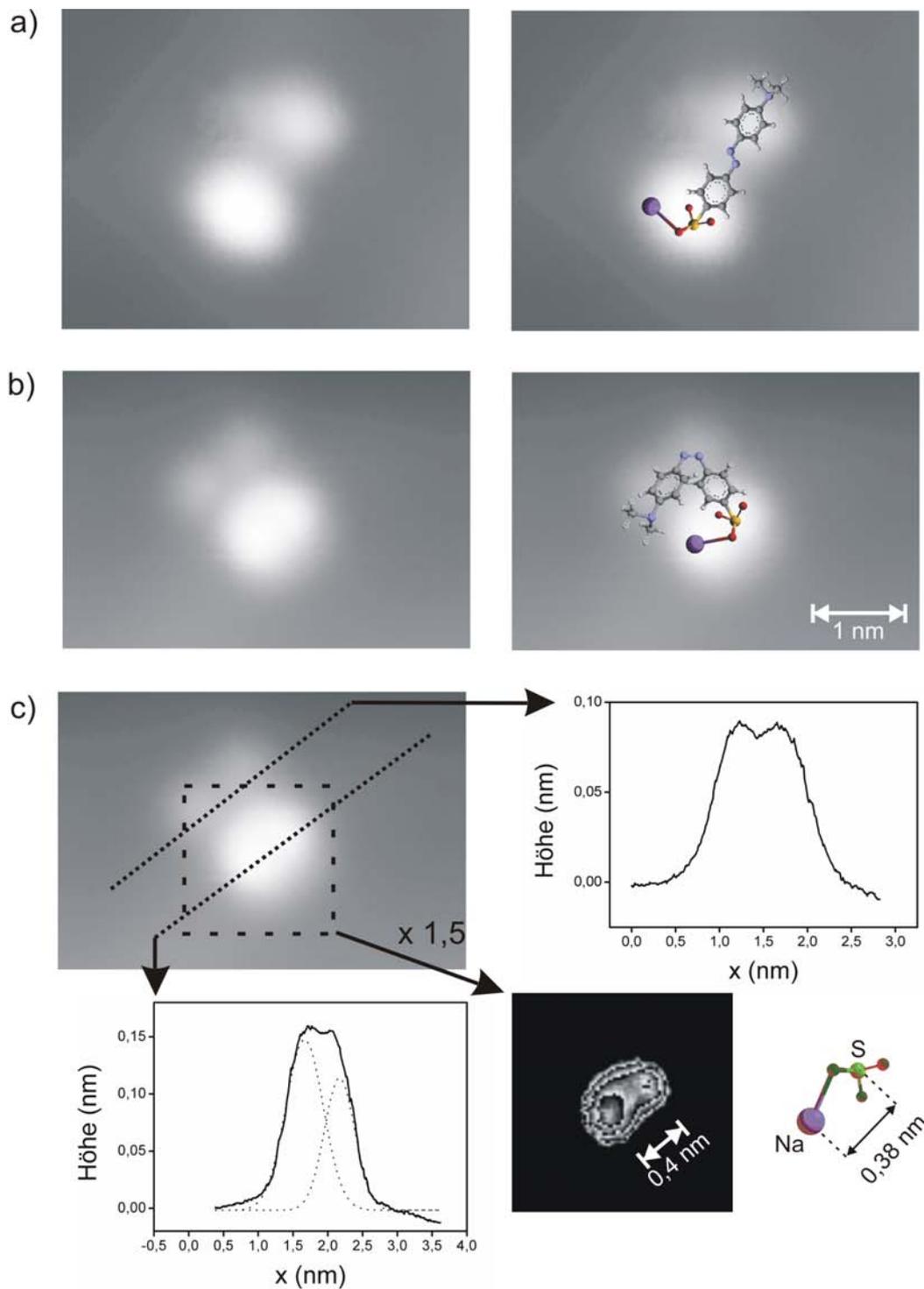


Abbildung 5.3: Detailbilder von *Methyl Orange* auf Au(111). Die STM-Bilder in der rechten Spalte sind identisch mit denen in der linken. a) Molekül in der trans-Konfiguration. Tunnelparameter: $I = 75 \text{ pA}$, $U = 10 \text{ mV}$, $(4,0 \times 3,1) \text{ nm}^2$. b) Molekül in der cis-Konfiguration. Tunnelparameter: $I = 30 \text{ pA}$, $U = 14 \text{ mV}$, $(4,0 \times 2,8) \text{ nm}^2$. c) Linienprofile über dem cis-Molekül. Die NaO_3S -Gruppe wird als doppelter Peak mit einem Abstand von $0,5 \text{ nm}$ abgebildet. Im vergrößerten Ausschnitt ist der Kontrast anders als im eigentlichen Bild gewählt, um die doppelte Erhöhung sichtbar zu machen.

Abbildung 5.1.a) und stimmt somit etwa im dem gemessenen Abstand von $1,0\text{ nm}$ überein.

Die cis-Konfiguration weist dagegen wieder eine dreidimensionale Struktur auf. Der Phenylring, an den die NaO_3S -Gruppe gebunden ist, liegt wie in der trans-Konfiguration flach auf der Oberfläche. Durch die Verdrehung der Phenylringe gegeneinander, kann der zweite Phenylring nicht mehr flach adsorbieren. Damit steht die NC_2H_6 -Gruppe von der Oberfläche ab und wird mit geringerer Intensität als in der trans-Konfiguration abgebildet. Das zusätzliche dritte Maximum wird dann der Stickstoffdoppelbindung zugeordnet. Die veränderte Geometrie des Moleküls sorgt in diesem Fall dafür, daß dieser Bereich des Moleküls gesehen wird, obwohl er in der trans-Konfiguration nicht erkennbar ist. Die hohe Symmetrie der cis-Konfiguration im STM-Bild entspricht nicht der Realität, wie sie im Strukturmodell dargestellt ist. Da das STM keine chemische Auflösung besitzt, sehen die zwei sehr unterschiedliche chemische Gruppen im STM gleich aus und suggerieren so ein symmetrisches Molekül.

Im Strukturmodell (siehe Abbildung 5.1.b) sind die Abstände der Endgruppen bzw. der Stickstoffdoppelbindung etwas größer als die im STM gemessene Abstände. Allerdings wurden die Abstände des Strukturmodells in der Gasphase bestimmt, die sich bei der Adsorption noch leicht ändern können. Außerdem bildet das STM nur die Projektion dieser Länge auf die Oberfläche ab, so daß man von einer Übereinstimmung sprechen kann.

5.4 trans-cis-Isomerisierung

Die trans-cis-Isomerisierung von *Methyl Orange* kann mit inelastischen Tunnel-elektronen ausgelöst werden. Die Abbildung 5.4.a zeigt das Molekül in der trans-Konfiguration. Der Kreis markiert die Stelle, an der die Spitze zur Manipulation positioniert wird. Während der Manipulation wird innerhalb von 1000 ms die Spannung linear von 100 mV auf 1000 mV erhöht. Nach der Manipulation befindet sich das Molekül in der cis-Konfiguration (siehe Abbildung 5.4.b). Das Molekül liegt zum Teil auf einem Ellenbogen der Herringbone-Rekonstruktion, so daß es leicht asymmetrisch aussieht. Das rechte kleine Maximum hat durch diesen Adsorptionsplatz eine geringere Intensität als das linke.

Die ionische NaO_3S -Gruppe ist stark an die Oberfläche gebunden, so daß sie bei der Manipulation fest an ihrem Platz bleibt. Die Methylgruppen (CH_3) der anderen Endgruppen (NC_2H_6) sind dafür bekannt, daß sie sehr reaktionsträge sind. Sie bilden daher nur eine schwache Bindung zur Oberfläche aus, so daß durch die Manipulation

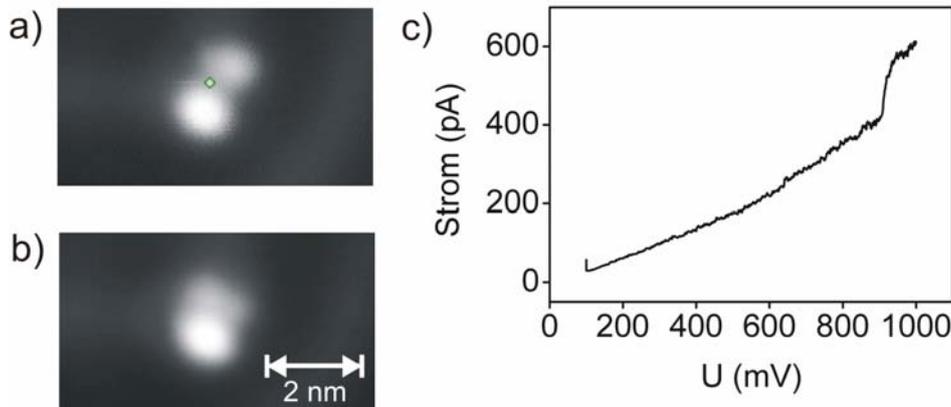


Abbildung 5.4: Elektroneninduzierte Manipulation von *Methyl Orange*. a) Das Molekül ist in der *trans*-Konfiguration. Das Viereck kennzeichnet die Position der Spitze bei der Manipulation. b) Nach der Manipulation ist das Molekül in der *cis*-Konfiguration. Tunnelparameter: $I = 7,5 \text{ pA}$, $U = 10 \text{ mV}$, $(5,9 \times 3,7) \text{ nm}^2$. c) Strom-Spannungs-Kurve der Manipulation. Die sprunghafte Änderung des Stromes bei 900 mV ist ein Indiz für eine erfolgreiche Manipulation.

die Position dieser Gruppe geändert wird.

Für kleine Spannungen steigt der Strom mit der Spannung an (siehe Abbildung 5.4.c). Bei 900 mV erfolgt allerdings ein plötzlicher Anstieg, der mit der erfolgreichen Manipulation erklärt werden kann. An dieser Stelle ändert sich die Konfiguration des Moleküls und damit die Lage des Moleküls unter der Spitze, so daß sich der Strom sprunghaft ändert.

Die Spannung, die zur erfolgreichen Manipulation nötig ist (900 mV), läßt sich direkt in die Energie umrechnen. Ab einer Energie von 900 meV ist es möglich mittels Tunnelelektronen eine Isomerisierung von der *trans*-Konfiguration in die *cis*-Konfiguration auszulösen. Allerdings war dies nur in wenigen Fällen möglich, so daß keine genauere Untersuchung dieser Schwellwertenergie vorgenommen werden konnte. Die Energie ist in der Größenordnung der thermischen Energiebarriere der Isomerisierung (siehe Kapitel 3.1). Durch die inelastischen Tunnelelektronen werden Schwingungen im Molekül angeregt, deren Energie ausreichend ist, diese Barriere zu überwinden und so eine Isomerisierung auszulösen (analog zu den in Kapitel 1.3.2 beschriebenen Prozessen).

In keinem Fall war es möglich, die Isomerisierung in umgekehrter Richtung zu induzieren. Der Versuch die *cis*-Moleküle zu manipulieren hatte entweder keine Wirkung (bei kleinen Manipulationsspannungen) oder zerstörte die Moleküle (bei Spannungen über 1500 mV).

Daß trotz wiederholter Manipulationsversuche keine cis-trans-Isomerisierung beobachtet werden konnte, bestätigt, daß die cis-Konfiguration an der Oberfläche die stabilere Konfiguration ist, wie es das Verhältnis von cis- zu trans-Form an der Oberfläche von 5:1 vermuten ließ. Dagegen ist in der Gasphase die trans-Konfiguration im Allgemeinen die stabilere⁵⁵(siehe Abschnitt 3.1).

5.5 Zusammenfassung

Methyl Orange adsorbiert auf Gold(111) in beiden Konfigurationen. Dabei liegt die trans-Konfiguration flach mit beiden Phenylringen auf der Oberfläche, wohingegen die cis-Konfiguration eine dreidimensionale Adsorptionsgeometrie aufweist.

Die cis-Konfiguration tritt ungefähr fünfmal häufiger als trans-Konfiguration auf. Im Gegensatz zur Gasphase scheint die cis-Konfiguration die stabilere zu sein, was durch die Manipulationsergebnisse bestätigt wird.

Mittels elektroneninduzierter Manipulation kann eine trans-cis-Isomerisierung ausgelöst werden. Dabei ist eine Energie der Tunnelelektronen von ungefähr 900 meV nötig, die in der Größenordnung der thermischen Energiebarriere in der Gasphase liegt.⁵⁵ Bei der Isomerisierungsreaktion ändert nur die leicht gebundene NC_2H_6 -Gruppe ihre Position, dagegen bewegt sich die NaO_3S -Gruppe nicht.

Die Umkehrung dieser Reaktion konnte jedoch nicht beobachtet werden. Es handelt sich also um einen bistabilen Schaltvorgang, der nicht reversibel ist.

6 *Disperse Orange 3*

Das dritte in dieser Arbeit untersuchte Molekül ist *Disperse Orange 3*. Im Vergleich zu den vorherigen Molekülen hat *Disperse Orange 3* die einfachste chemische Struktur. Seine räumliche Struktur in der Gasphase ist daher im wesentlichen die des reinen Azobenzols, so daß eine gut zu interpretierende Adsorptionsgeometrie erwartet wird.

6.1 Molekülstruktur

Disperse Orange 3 ($C_{12}H_{10}N_4O_2$) ist ein Derivat des Azobenzol-Moleküls. Es besitzt zwei unterschiedliche Endgruppen, eine Aminogruppe (NH_2) und eine Nitrogruppe (NO_2). Diese Endgruppen sind jeweils gegenüber der Stickstoffdoppelbindung an einen Phenylring gebunden (siehe Abbildung 6.1).

Die *trans*-Konfiguration in der Gasphase ist nahezu planar (siehe Abbildung 6.1.a), so daß die beiden Phenylringe des Moleküls in einer Ebene liegen. Dagegen ist die *cis*-Konfiguration dreidimensional (siehe Abbildung 6.1.b). In dieser Konfiguration ist, wie schon beim reinen Azobenzol (siehe Kapitel 3.1), ein Phenylring wegen der sterischen Abstoßung des anderen Phenylrings aus der Ebene gedreht.

6.2 Präparation

Um *Disperse Orange 3*, das bei Luftdruck laut Hersteller einen Schmelzpunkt von $206^\circ C$ hat, zu verdampfen, wurde die Knudsenzelle auf eine Temperatur von $100^\circ C$ geheizt. So entstand ein Druck von $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ im Moleküleinlaß, der um eine Größenordnung höher als bei den anderen beiden Präparationen war. So soll eine höhere Bedeckung erreicht werden und damit das Auffinden der Moleküle erleichtert werden. Für 10 s wurde dann die $-40^\circ C$ kalte Probe mit den Molekülen bedampft. Durch die höhere Probentemperatur sollten die Moleküle auf der Oberfläche noch mobil sein und sich so an bevorzugte Adsorptionsplätze wie die Ellenbogen der Herringbone-Rekonstruktion oder Stufenkanten bewegen können. Nach der Präparation wurde die Probe dann auf $-255^\circ C$ abgekühlt und in das STM transferiert, in

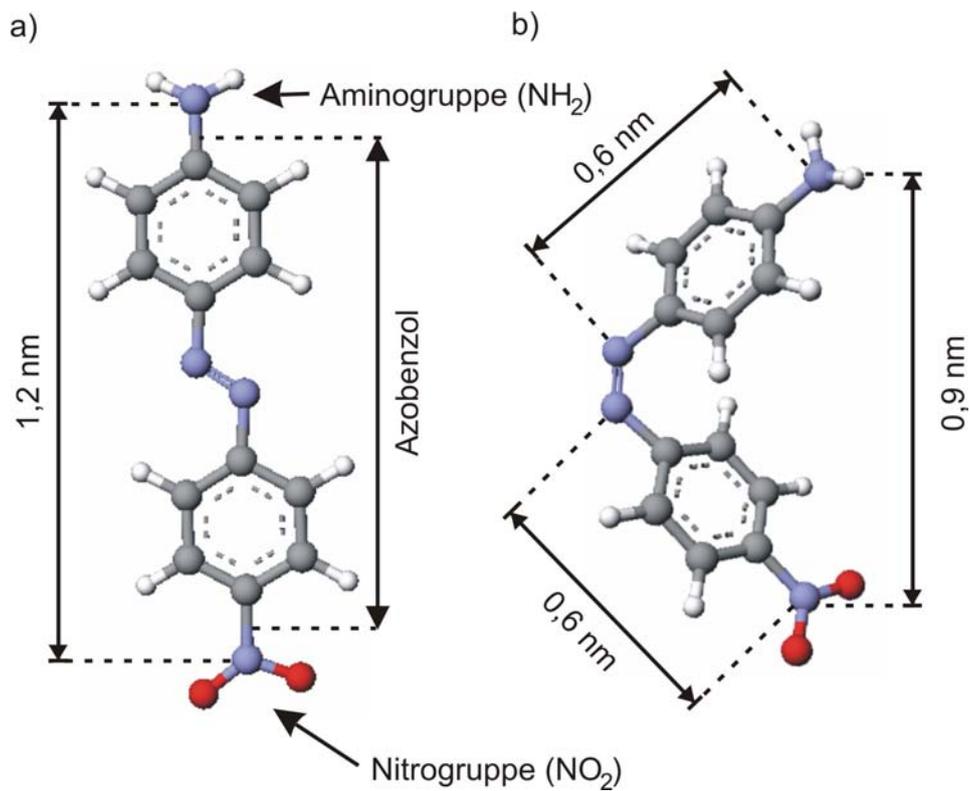


Abbildung 6.1: Strukturmodell von *Disperse Orange 3* in der Gasphase. a) trans-Konfiguration. b) cis-Konfiguration. Die Rechnungen, die zu den Strukturmodellen führen, wurden mit „ArgusLab“⁵² durchgeführt.

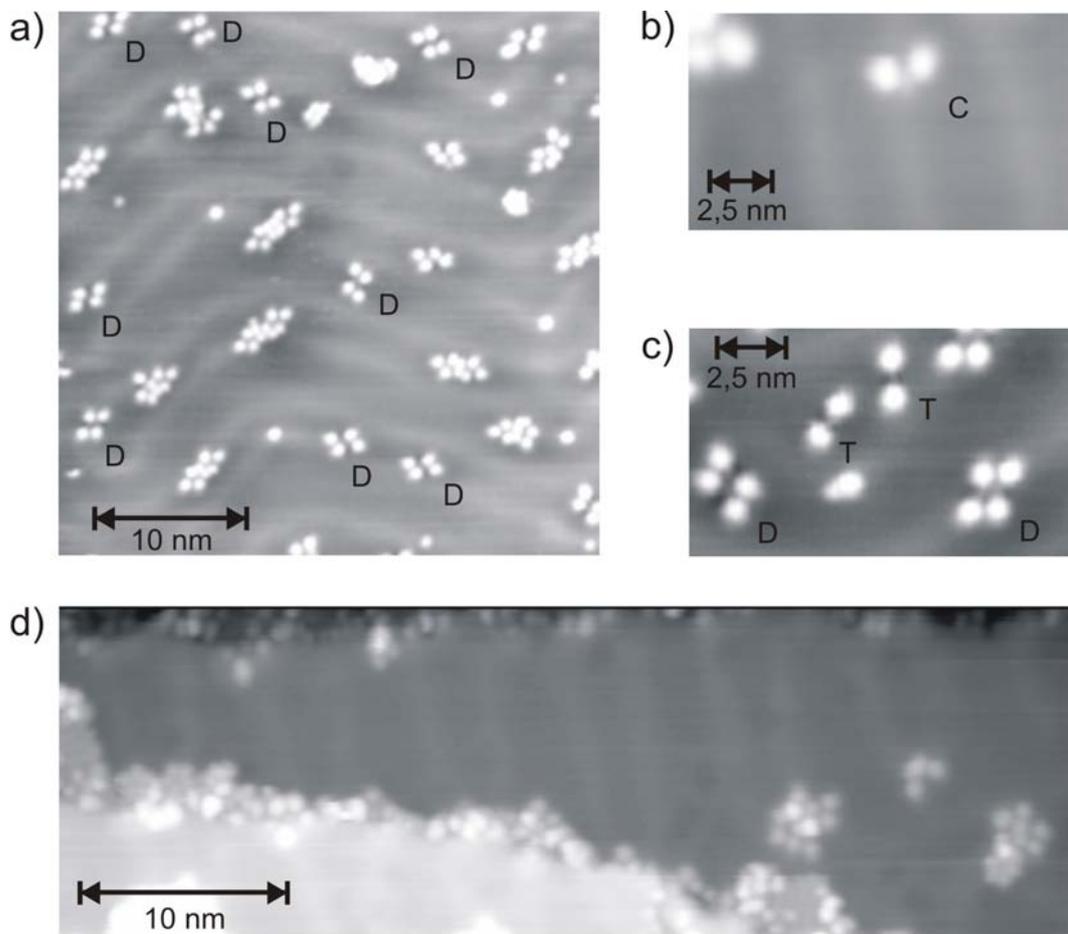


Abbildung 6.2: Übersichtsbilder nach der Präparation mit *Disperse Orange 3*. D bezeichnet Dimere, C Monomere in der cis-Konfiguration und T Monomere in der trans-Konfiguration. a) Tunnelparameter: $I = 11 \text{ pA}$, $U = 210 \text{ mV}$, $(33 \times 34) \text{ nm}^2$. b) Tunnelparameter: $I = 15 \text{ pA}$, $U = 275 \text{ mV}$, $(13 \times 7) \text{ nm}^2$. c) Tunnelparameter: $I = 11 \text{ pA}$, $U = 225 \text{ mV}$, $(12 \times 7) \text{ nm}^2$. d) Die Diffusion der Moleküle führt zu mit Molekülen dekorierten Stufenkanten und freien Terrassen. Tunnelparameter: $I = 180 \text{ pA}$, $U = 530 \text{ mV}$, $(46 \times 16) \text{ nm}^2$.

dem die Messungen wieder bei 5 K durchgeführt wurden.

Die Übersichtsbilder nach der Präparation (siehe Abbildung 6.2) bestätigen die Annahme, daß die Moleküle bei dieser Temperatur noch mobil sind. Am häufigsten erkennt man auf den Bildern Dimere, die aus zwei aneinander gebundenen Molekülen bestehen und mit D gekennzeichnet wurden. Wenn zwei Moleküle, wobei einem Molekül zwei Maxima im STM-Bild entsprechen (Details siehe nächstes Kapitel), über die Oberfläche diffundieren und sich treffen, bilden sich Dimere, die in Kapitel 7 näher beschrieben werden. Die Dimere selbst scheinen ebenfalls mobil zu sein, da sie oft als Paare, die halb übereinander liegen (siehe z.B. Abbildung 6.2.a direkt über dem Eichbalken), anzutreffen sind.

Trotz der hohen Mobilität der Moleküle sind auch vereinzelt *Disperse Orange 3* Monomere zu finden, die in beiden Konfigurationen an der Oberfläche existieren. Abbildung 6.2.b zeigt ein Molekül in cis-Konfiguration und Abbildung 6.2.c ein trans-Monomer. Eine detaillierte Beschreibung der Monomere erfolgt im folgenden Abschnitt 6.3.

Die Ellenbogen der Herringbone-Rekonstruktion sind alle mit Adsorbaten besetzt. Allerdings handelt es sich dabei vor allem um Bruchstücke oder Molekülansammlungen (siehe Abbildung 6.2.a). Die Dimere und Monomere finden sich dagegen vor allem auf der freien Terrasse. Die Stufenkanten, wie Abbildung 6.2.d zeigt, sind alle mit Ansammlungen von Molekülen bedeckt. Auf der schmalen Terrasse befinden sich keine Moleküle, erst wenn die Terrasse breiter als 10 nm wird, finden sich auch wieder Molekülhaufen auf ihr. Wenn man die Oberfläche als isotrop betrachtet, kann man mit Hilfe der Präparationszeit und der Bedeckung (siehe nächster Absatz) die Diffusionskonstante zu $1 \cdot 10^8 \frac{\text{nm}^2}{\text{s}}$ bestimmen. Diese läßt sich mit Hilfe der Arrheniusgleichung $D = a^2 \nu e^{-\frac{E}{kT}}$ in eine Energie umrechnen, wobei a die Oberflächengitterkonstante ist. Wenn man für die Frequenz ν typische Werte von 10^{10} bis $10^{12} \frac{1}{\text{s}}$ annimmt, ergibt sich für die Diffusionsenergie E ($0,13 \pm 0,05$) eV.

Die Bedeckung ist mit einem Molekül pro 20 nm^2 Fläche wesentlich höher als bei den anderen Präparationen. Dennoch wurden im Vergleich nicht mehr Einzelmoleküle gefunden, da die Moleküle zum größten Teil in Molekülhaufen ohne geordnete Struktur zu finden sind. Nur etwa 8% der Moleküle sind Dimere. Der Anteil der frei auf Terrassen adsorbierten Monomere liegt unter einem Prozent.

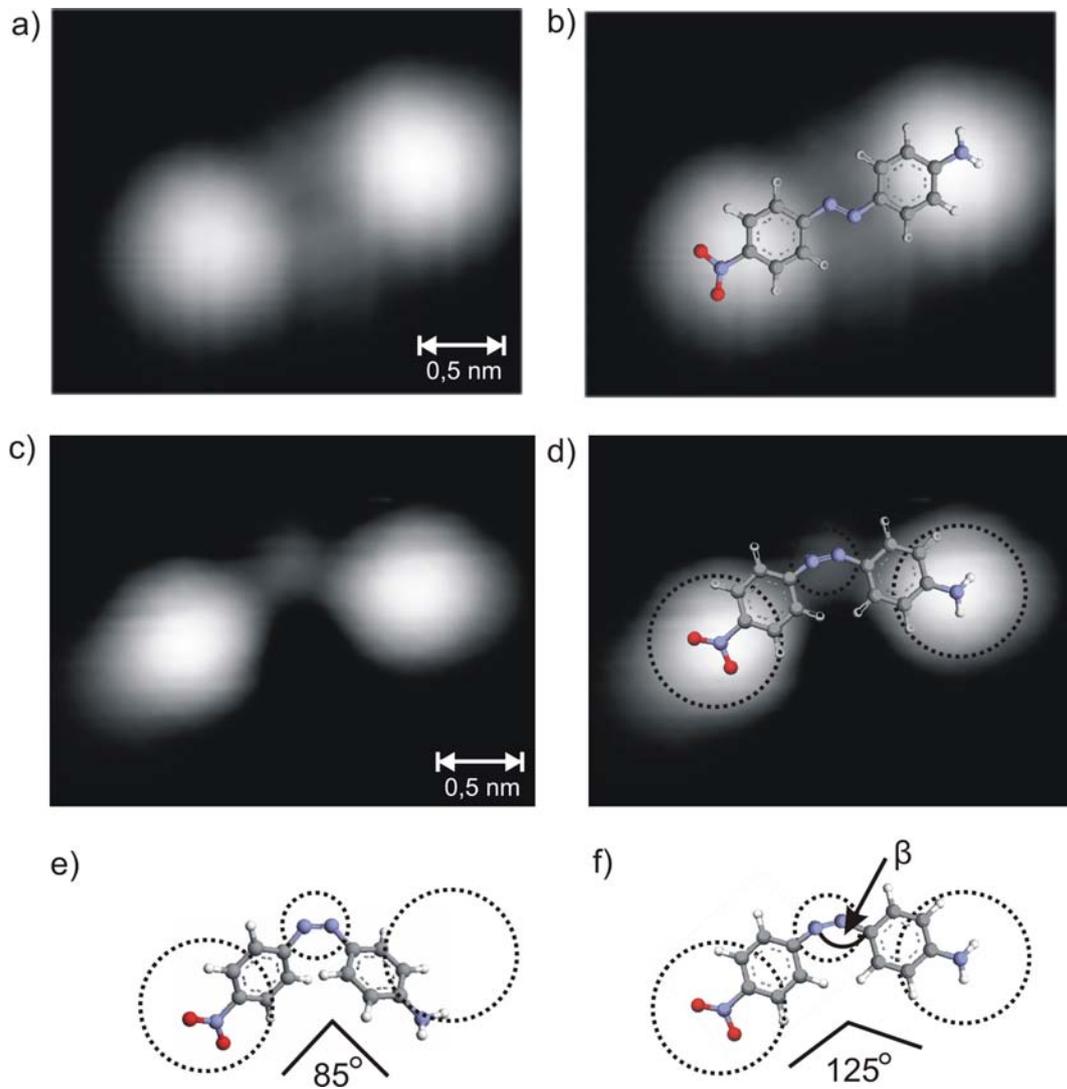


Abbildung 6.3: Detailbilder von *Disperse Orange 3*. a) Molekül in trans-Konfiguration. Tunnelparameter: $I = 9,4 \text{ pA}$, $U = 71 \text{ mV}$, $(2,5 \times 2,2) \text{ nm}^2$. b) Trans-Monomer mit Strukturmodell. c) Molekül in cis-Konfiguration. Tunnelparameter: $I = 9,4 \text{ pA}$, $U = -100 \text{ mV}$, $(2,5 \times 1,9) \text{ nm}^2$. d) Cis-Monomer mit dem modifizierten Strukturmodell aus Bild f. Kreise markieren die Regionen mit hoher Intensität. e) Strukturmodell der cis-Konfiguration in der Gasphase. Die Kreise, die hohe Intensität im STM-Bild kennzeichnen, stammen aus Bild d. f) Modifiziertes Strukturmodell der cis-Konfiguration. Die Kreise, die hohe Intensität im STM-Bild kennzeichnen, stammen aus Bild d.

6.3 Detailbilder

Disperse Orange 3 in trans-Konfiguration ist in Abbildung 6.3.a dargestellt. Das Molekül besteht aus zwei Maxima mit einer Höhe von $0,14\text{ nm}$, die einen Abstand von $1,10\text{ nm}$ haben. In Abbildung 6.3.c ist das Molekül in cis-Konfiguration zu sehen. Man erkennt drei Maxima. Die beiden großen Maxima haben die gleichen Höhen wie in der trans-Konfiguration und einen Abstand von $1,05\text{ nm}$. Das kleine Maximum mit einer Höhe von $0,06\text{ nm}$ hat einen Abstand zu den beiden großen von jeweils $0,7\text{ nm}$.

Die trans-Konfiguration, die schon in der Gasphase planar ist, adsorbiert flach auf der Oberfläche (siehe Abbildung 6.3.b), so daß die beiden Phenylringe ihre bevorzugte Adsorptionsgeometrie einnehmen können (siehe Kapitel 4.3). Die beiden Maxima im STM-Bild entsprechen dann den beiden Endgruppen, der Nitro- und der Aminogruppe. Deren Abstand in der Gasphase, jeweils vom zentralen Stickstoffatom der Gruppe gemessen, beträgt $1,2\text{ nm}$ (siehe Abbildung 6.1.a). Dieser Wert stimmt mit dem im STM gemessenen Abstand von $1,1\text{ nm}$ überein, wenn man den Fehler von $\pm 0,1\text{ nm}$ in der STM-Messung berücksichtigt (siehe Kapitel 2.5). Für den Kontrast im STM-Bild ist hier die Geometrie der Endgruppen entscheidend, die bei beiden Endgruppen ähnlich ist. Dadurch sehen die beiden chemisch sehr unterschiedlichen Gruppen im STM-Bild gleich aus, so daß eine Zuordnung, welches Maximum welcher Endgruppe entspricht, nicht möglich ist.

Für die cis-Konfiguration kann das Strukturmodell der Gasphase nicht einfach für das adsorbierte Molekül übernommen werden. In Abbildung 6.3.d kennzeichnen die Kreise die Position der Maxima im STM-Bild. Wenn diese mit dem Strukturmodell der Gasphase übereinander gelegt werden (siehe Abbildung 6.3.e), gibt es nur eine geringe Übereinstimmung. Das Strukturmodell mit einem Winkel von 85° ist viel stärker gewinkelt als das STM-Bild. Bei der Adsorption ändert sich also die Lage der einzelnen Molekülgruppen, so daß ein modifiziertes Strukturmodell entwickelt werden muß (siehe Abbildung 6.3.d bzw. f).

Aus der trans-Konfiguration wird die Zuordnung der Maxima zu den Endgruppen übernommen. Das kleine zusätzliche Maximum der cis-Konfiguration wird dann der Stickstoffdoppelbindung zugeordnet. Das Molekül im STM-Bild wie auch im modifizierten Strukturmodell ist mit 125° weiter geöffnet als das Molekül in der Gasphase, welches nur 85° geöffnet ist. Die vergrößerte Öffnung wird erreicht, indem der Winkel β (siehe Abbildung 6.3.f) zwischen dem ersten Kohlenstoff des Phenylrings und den beiden Stickstoffatomen der Doppelbindung auf 150° vergrößert wird. Im ideal sp^2 -hybridisierten Stickstoffatom der Gasphase beträgt dieser Winkel nur 120° (siehe

Kapitel 3.1). Der entsprechende Winkel am anderen Phenylring ist ebenfalls auf 150° vergrößert.

Durch diese modifizierte Struktur kann das Molekül nun auch in der cis-Konfiguration flach mit beiden Phenylringen auf der Oberfläche adsorbieren, da die sterische Abstoßung der Phenylringe durch den vergrößerten Öffnungswinkel vermieden wird. Die Energie, die zur Vergrößerung der Bindungswinkel benötigt wird, wird durch die erhöhte Adsorptionsenergie ausgeglichen.

6.4 Isomerisierungsreaktionen

Inelastisch tunnelnde Elektronen können die reversible Isomerisierung von *Disperse Orange 3* auslösen. Abbildung 6.4.a zeigt eine erfolgreiche trans-cis-Isomerisierung. Vor der Manipulation (linkes Bild) liegt das Molekül in der trans-Konfiguration vor. Dann wird die Spitze über dem Molekül positioniert und für 100 ms eine Spannung von 670 mV angelegt. Nach etwa 90 ms wird ein sprunghafter Anstieg des Tunnelstromes beobachtet. Dies ist der Zeitpunkt, zu dem sich das Molekül unter der Spitze verändert. Eine erneute Abbildung des Moleküls bestätigt, daß sich das Molekül nun in der cis-Konfiguration befindet.

Die Umkehrung der obigen Reaktion, die cis-trans-Isomerisierung, kann ebenfalls mit inelastischen Tunnelelektronen ausgelöst werden (siehe Abbildung 6.4.b). Das Molekül befindet sich zunächst in der cis-Konfiguration. Nach einer Manipulation mit einer Anregungsdauer von 400 ms und einer Spannung von 640 mV liegt das Molekül dann in der trans-Konfiguration vor.

Neben diesen beiden schon aus der Gasphase bekannten Isomerisierungsreaktionen gibt es an der Oberfläche noch eine dritte, die direkte cis-cis-Isomerisierung. Bei der Isomerisierung des cis-Moleküls in die trans-Form tauschen an einem Stickstoffatom der Doppelbindung das nichtbindende Elektronenpaar und die Bindung zum Phenylring ihre Plätze (siehe Kapitel 3.1). Wenn dieser Tausch allerdings an beiden Stickstoffatomen gleichzeitig passiert, ist das Molekül wieder in der cis-Konfiguration, die aber spiegelverkehrt zur Ausgangskonfiguration ist. In der Gasphase, wenn sich das Molekül frei in allen Raumrichtungen bewegen kann, sind die beiden Konfigurationen nicht zu unterscheiden. Aufgrund des Symmetriebruchs durch die Oberfläche ist diese Spiegelsymmetrie in unseren Messungen jedoch beobachtbar (siehe Abbildung 6.4.c linke und rechte Spalte).

Diese cis-cis-Isomerisierung wird mit inelastischen Tunnelelektronen ausgelöst (siehe Abbildung 6.4). Nach einer Manipulation über 100 ms bei 680 mV befindet sich das

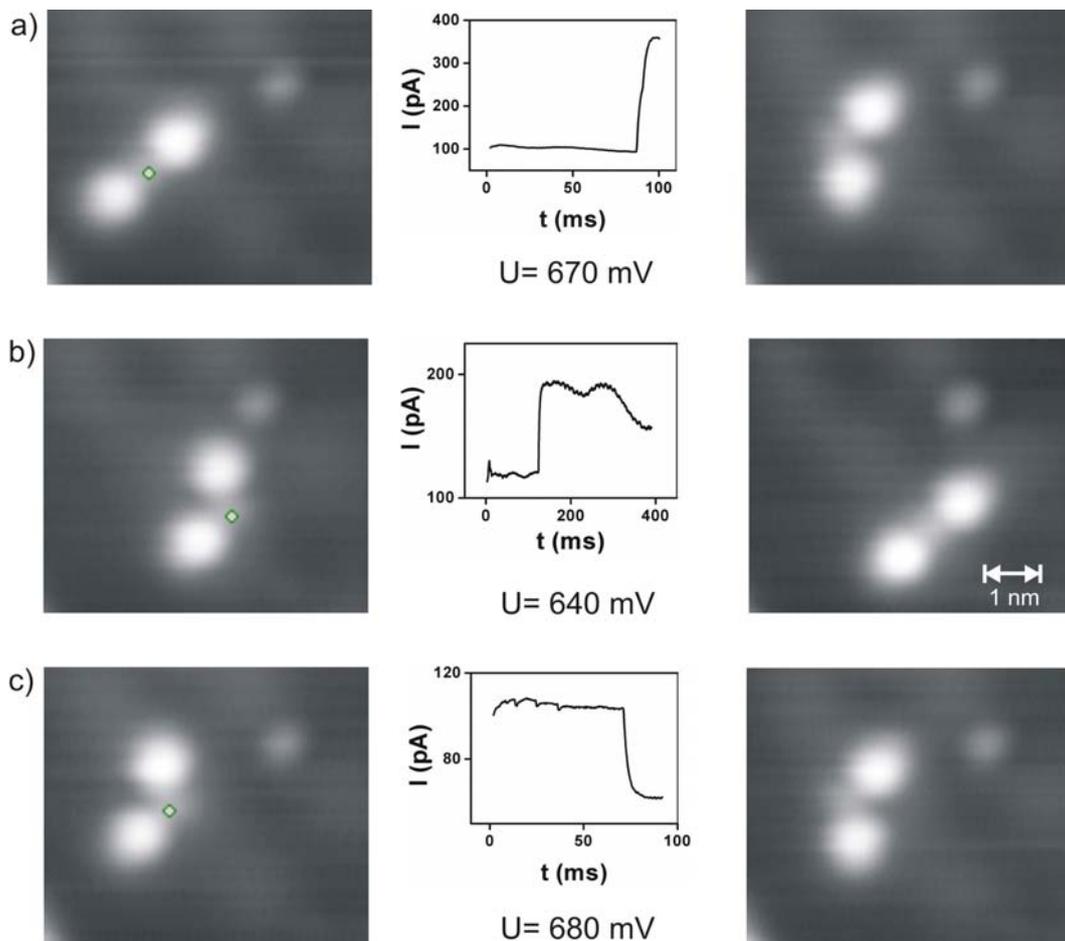


Abbildung 6.4: Isomerisierungsreaktionen von *Disperse Orange 3*. In der linken Spalte ist das STM-Bild vor der Manipulation und in der rechten nach der Manipulation dargestellt. Die mittlere Spalte zeigt den zugehörigen Strom-Zeit-Graphen. Das kleine Viereck markiert die Position der Spitze während der Manipulation. a) Trans-cis-Isomerisierung. b) Cis-trans-Isomerisierung. c) Cis-cis-Isomerisierung. Tunnelparameter: $I = 9,4$ pA, $U = 65$ mV, $(5,0 \times 4,4)$ nm².

cis-Molekül in einer spiegelverkehrten Konfiguration. In der Strom-Zeit-Kurve kann nur ein einziger Sprung festgestellt werden. Die cis-cis-Isomerisierung erfolgt also direkt und nicht über einen möglichen Zwischenzustand in der trans-Konfiguration. Allerdings liegen zwischen zwei Meßpunkten in der Strom-Zeit-Kurve auch jeweils $20 \mu s$, so daß ein möglicher Sprung schneller passieren könnte, ohne detektiert zu werden.

Ein einziges *Disperse Orange 3* Molekül wurde über 70mal zwischen den einzelnen Zuständen hin- und hergeschaltet. In der Regel wurden die Tunnelelektronen in die Stickstoffdoppelbindung injiziert, allerdings isomerisiert das Molekül auch, wenn sich die Spitze bei der Manipulation über anderen Molekülteilen befindet.

Neben diesen Schaltvorgängen lösen die inelastischen Tunnelelektronen auch die Diffusion des Moleküls aus (siehe Abbildung 6.5, z.B. vom vierten zum fünften Bild). Bei kleinen Manipulationsspannungen war die Diffusion sogar häufiger zu beobachten als die Isomerisierung. Teilweise finden diese beiden Prozesse auch gleichzeitig statt. Dadurch ist es nicht möglich, die Konfiguration eines Moleküls anhand eines bestimmten Niveaus des Tunnelstroms zu identifizieren. Das Molekül sollte in einer Konfiguration eine bestimmte Leitfähigkeit haben, die sich von der Leitfähigkeit der anderen Konfiguration unterscheidet. Wenn das Molekül durch die Manipulation auch noch seine laterale Position verändert, kann die Zuordnung von Konfiguration und Leitfähigkeit nicht mehr vorgenommen werden.

Aus allen erfolgreichen Manipulationen, die entweder eine Isomerisierung oder eine Diffusion auslösen, kann eine Ausbeute pro Elektron bestimmt werden. Da die beiden Prozesse bei gleichen Energien ausgelöst werden, kann man keine Ausbeute für einen Prozeß alleine angeben. Für die trans-Konfiguration ergibt sich eine Ausbeute pro Elektron von $(2 \pm 1) \cdot 10^{-9}$. In der Literatur wurde noch keine Isomerisierung mit Tunnelelektronen berichtet. Die für die Ausbeute von anderen Prozessen, wie Diffusion oder Desorption, berichteten Werte liegen bei 10^{-7} bis 10^{-10} (siehe Kapitel 1.3.2).^{40,41}

Aus der Darstellung der Ausbeute über der Spannung (siehe Abbildung 6.6) kann eine Schwellenenergie bestimmt werden, ab der eine Reaktion (Isomerisierung oder Diffusion) stattfindet. Bei $(650 \pm 10) mV$ ist ein sprunghafter Anstieg der Ausbeute zu verzeichnen. Diese Spannung entspricht einer Mindestenergie von $(650 \pm 10) meV$ pro Elektron.

Diese Mindestenergie von $(650 \pm 10) meV$ für das trans-Molekül liegt in der Größenordnung der für das nichtfunktionalisierte Azobenzol berichteten Energiebarriere für die Isomerisierung von 800 bis $1200 meV$ ⁵⁵ (siehe Abbildung 3.2). Die Endgruppen werden sicher einen Einfluß auf die Höhe der Barriere haben. Allerdings wird die

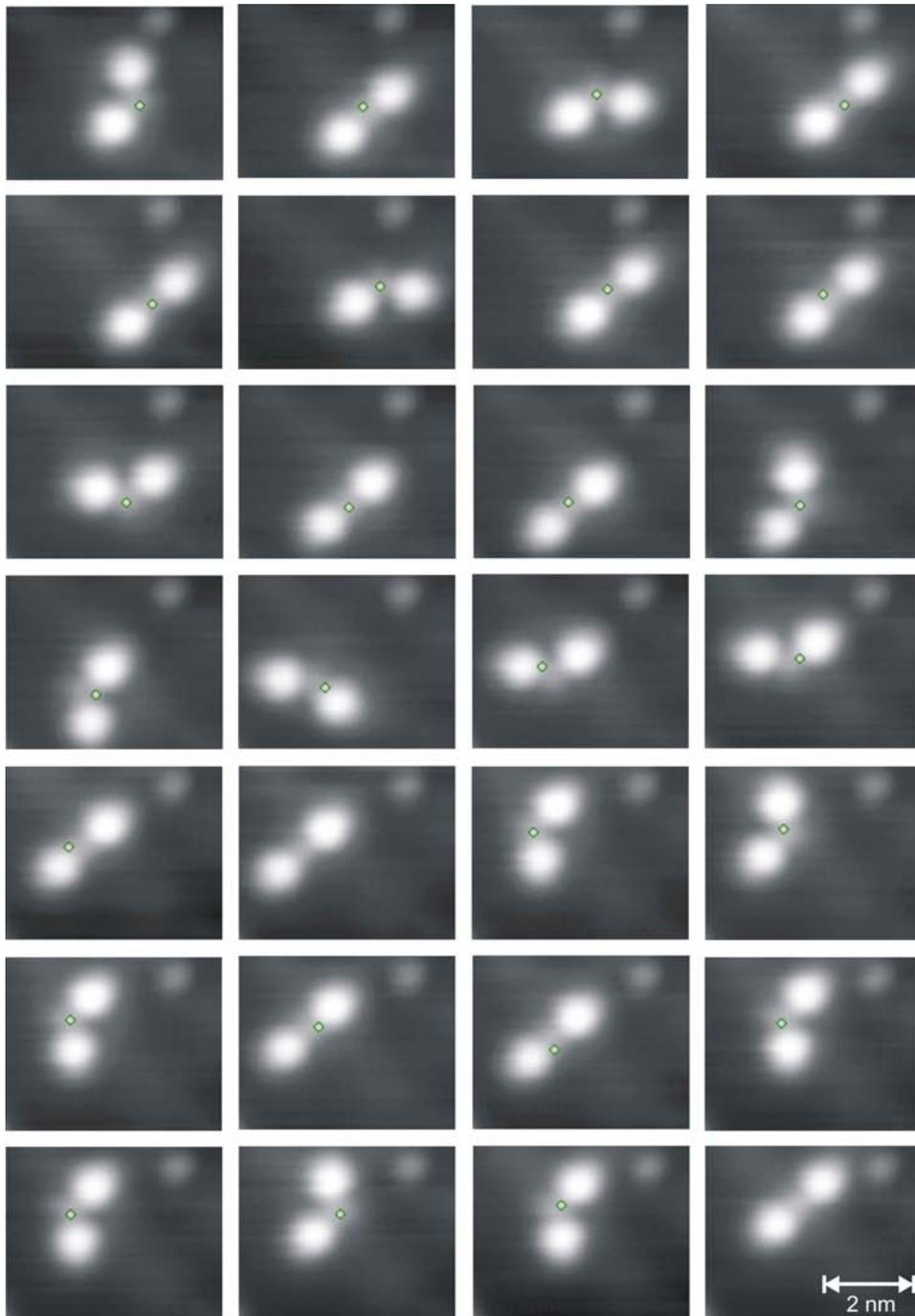


Abbildung 6.5: Serie von 27 Manipulationen. Die inelastisch tunnelnden Elektronen lösen entweder eine Isomerisierung oder eine Diffusion aus. Der helle Punkt rechts oben im Bild dient als Marker, um die Diffusion festzustellen. Die kleinen Vierecke markieren die Position der Spitze während der Manipulation. Die Manipulationsspannung wurde während der Serie von 640 mV auf 690 mV gesteigert. Tunnelparameter: $I = 9,4\text{ pA}$, $U = 65\text{ mV}$, $(4,4 \times 3,6)\text{ nm}^2$.

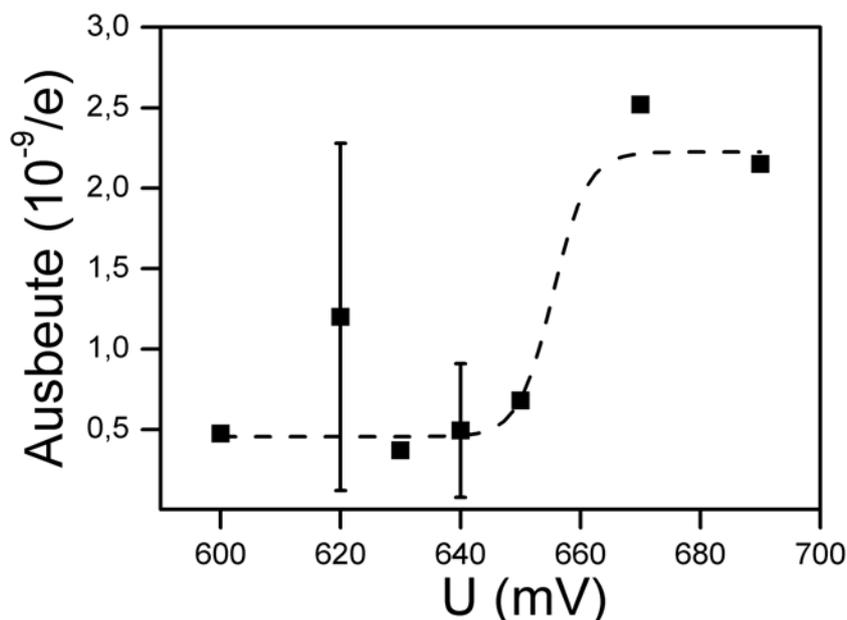


Abbildung 6.6: Ausbeute pro Elektron als Funktion der Manipulationsspannung für ein Molekül in der trans-Konfiguration. Ein typischer Fehlerbalken ist bei 640 mV eingezeichnet. Bei 620 mV ist der Fehler größer, da nur wenige Meßwerte vorlagen.

Größenordnung sicherlich gleich bleiben. Damit bietet sich folgende Erklärung für die beobachtete Isomerisierung durch Tunnelelektronen an: Die inelastischen Tunnelelektronen regen das Molekül zur Schwingung an. Wenn die Schwingung entlang des Inversionswinkels (siehe Kapitel 3.1) so stark geworden ist, daß die Schwingungsenergie höher als die Energiebarriere ist, findet eine Isomerisierung statt.

Die Isomerisierung wird auch mit negativen Manipulationsspannung ausgelöst, die betragsmäßig über der Schwellenenergie liegen. Die Schwingungsanregung ist unabhängig von der Polarität der Manipulationsspannung, da die Richtung des Tunnelvorgangs keine Rolle spielt.

Für die cis-Konfiguration ergibt eine analoge Darstellung wie Abbildung 6.6 für die trans-Konfiguration eine Schwellenspannung unter 640 mV . Die Ausbeute beträgt bei diesen 640 mV bereits $(4 \pm 2) \cdot 10^{-9}$ pro Elektron und steigt zu höheren Spannungen noch an. Sie hat damit schon den Wert der Ausbeute der trans-Konfiguration erreicht. Eine untere Grenze der Schwellenspannung kann nicht angegeben werden, da keine Meßwerte für kleine Spannungen vorliegen.

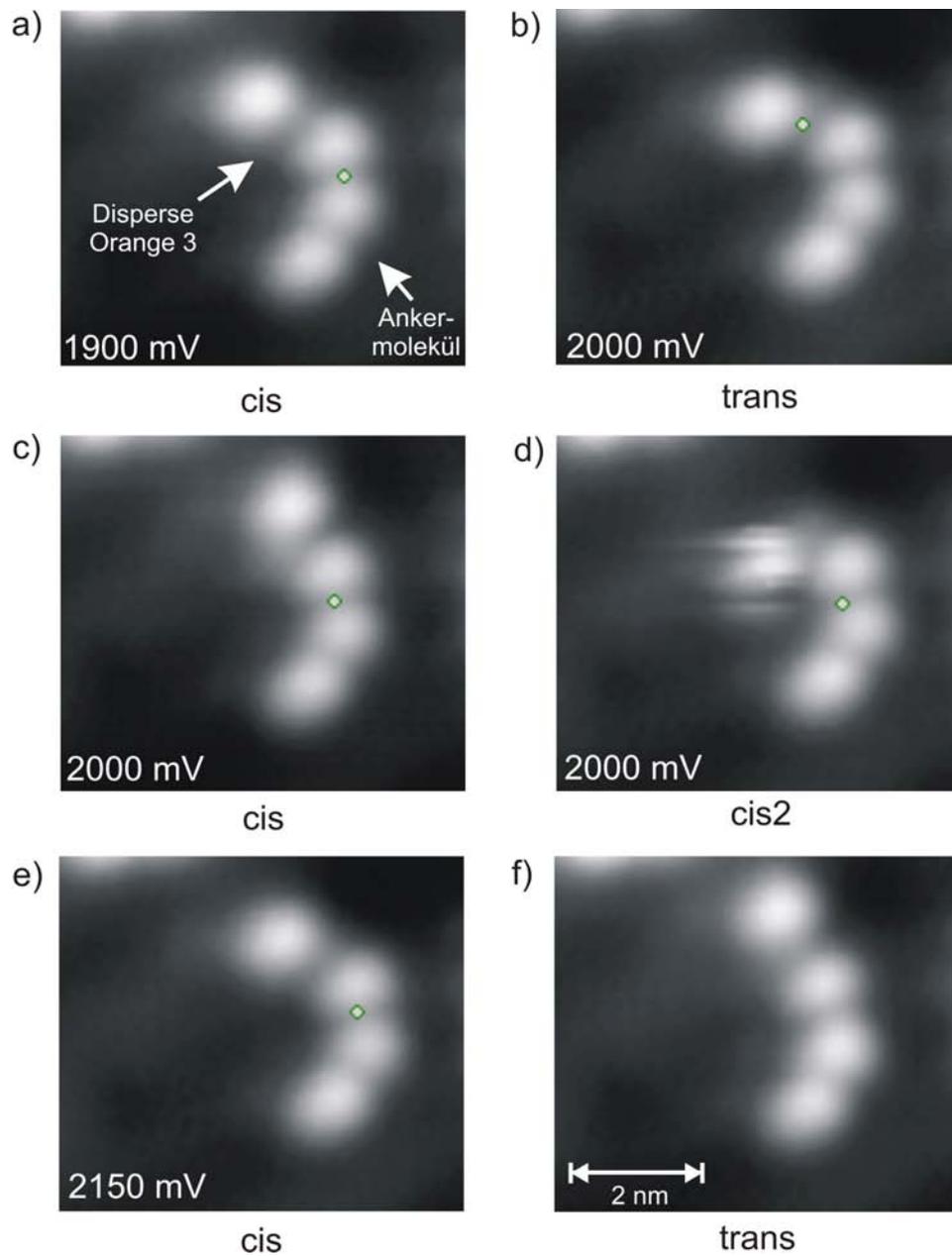


Abbildung 6.7: Isomerisierungsreaktionen in einem *Disperse Orange 3* Molekül (oberen beiden Maxima), das kovalent an ein Anker-molekül (unteren beiden Maxima) gebunden ist. Das kleine Viereck markiert die Position der Spitze während der Manipulation. Die Manipulationsspannung ist jeweils links unten im Bild angegeben. Tunnelparameter: $I = 9,5 \text{ pA}$, $U = 335 \text{ mV}$, $(5,7 \times 5,0) \text{ nm}^2$.

6.5 Isomerisierung bei veränderter Diffusion

Bei den Manipulationen an einzelnen, isolierten Molekülen wurde mit der Isomerisierung oftmals eine Diffusion der nur schwach an die Goldoberfläche gebundenen Moleküle ausgelöst. Diese Diffusion kann unterbunden werden, indem man z.B. das Molekül an anderen Molekülen mit einer kovalenten Bindung fixiert.

Abbildung 6.7 zeigt ein *Disperse Orange 3* Molekül, das kovalent an andere Adsorbate, vermutlich ebenfalls substituierte Benzole, gebunden ist. Durch inelastische Tunnelelektronen kann wieder die Isomerisierung ausgelöst werden. Dabei findet jedoch keine Diffusion statt, da das Molekül fest an das Ankermolekül gebunden ist. Allerdings liegen die zur Manipulation benötigten Spannungen bei etwa 2000 mV und damit deutlich über den im vorherigen Abschnitt bestimmten Schwellwerten. Die Fixierung erschwert also die Isomerisierung.

Neben den schon bekannten Konfigurationen tritt eine neue cis-Konfiguration auf, die in Abbildung 6.7.d mit cis2 bezeichnet ist. Diese Konfiguration ist instabil und läßt sich nur schwer mit dem STM abbilden. Sie hat einen Öffnungswinkel von nur 75°, der damit kleiner als der Winkel von 125° der eigentlichen cis-Konfiguration ist. Wahrscheinlich entspricht er dem Winkel der Gasphasenkonfiguration von 85°, der vom STM aber nur in der Projektion auf die Oberfläche gesehen wird und deshalb kleiner erscheint. Diese beiden Beobachtungen (verminderter Öffnungswinkel und Instabilität bei der Abbildung mit dem STM) deuten auf eine dreidimensionale Struktur dieser Konfiguration hin. Die Bindung zum Ankermolekül zwingt das Molekül aus seiner bevorzugten Adsorptionsgeometrie, so daß die beiden Phenylringe sich nicht länger in einer Ebene befinden.

Für die molekulare Elektronik ist es nicht nur wichtig, mögliche Moleküle als logische Bausteine zu verwenden, sondern auch die Kontaktierung dieser Bausteine zu realisieren. Über das Ankermolekül ist gleichzeitig ein Kontakt zur Außenwelt möglich. So wird die Isomerisierung auch ausgelöst, wenn man Elektronen in die Schnittstelle zum Ankermolekül injiziert (siehe Abbildung 6.7.a, c, d und e).

6.6 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, wie *Disperse Orange 3* auf der Gold(111)-Oberfläche adsorbiert. Bei einer Adsorptionstemperatur von -40°C sind die Moleküle noch sehr mobil, so daß sich bevorzugt Dimere bilden. Einzelne Moleküle werden sowohl in der trans- als auch in der cis-Konfiguration gefunden.

Die trans-Konfiguration entspricht der Gasphasenkonfiguration. Das Molekül ist planar und adsorbiert mit beiden Benzolringen flach auf der Oberfläche. Die cis-Konfiguration dagegen ändert durch die Adsorption ihre Geometrie. Die Bindungswinkel zwischen den beiden Stickstoffatomen und dem ersten Kohlenstoffatom des Phenylrings werden auf 150° vergrößert. So wird die sterische Abstoßung der Phenylringe verhindert und beide Ringe können flach adsorbieren.

Durch inelastische Tunnelelektronen wird die Isomerisierung von trans zu cis und umgekehrt ausgelöst. Neben diesen beiden bekannten Isomerisierungen tritt eine direkte cis-cis-Isomerisierung auf, wenn an beiden Stickstoffatomen der Doppelbindung eine Inversion des ungepaarten Elektronenpaares und der Bindung zum Phenylring stattfindet.

Für die trans-cis-Isomerisierung beträgt die Schwellspannung $(650 \pm 10) \text{ mV}$. Für den umgekehrten Prozeß und die cis-cis-Isomerisierung liegt diese unter 640 mV .

Neben der Isomerisierung lösen die inelastischen Tunnelelektronen auch die Diffusion des Moleküls aus, die allerdings unterbunden wird, wenn das Molekül an einen Ankerpunkt fixiert wird. Bei kovalenter Bindung an ein Anker-molekül wird eine neue cis-Konfiguration mit dreidimensionaler Adsorptionsgeometrie beobachtet. Über dieses Anker-molekül ist auch eine indirekte Anregung der Isomerisierung mit Tunnelelektronen möglich.

7 Disperse Orange 3 Dimere

Nach der Präparation von *Disperse Orange 3* auf Gold(111) befinden sich bei einer Adsorptionstemperatur von -40°C etwa 8% der Moleküle auf der Oberfläche in Dimeren (siehe Kapitel 6.2). In diesem Kapitel werden die zwei gefundenen Dimertypen vorgestellt und auf mögliche Schaltprozesse hin untersucht.

7.1 Paralleler Dimer

Die meisten Dimere haben eine Konfiguration wie sie Abbildung 7.1.a zeigt. Man erkennt deutlich vier große und zwei kleine Maxima, wobei die großen Maxima jeweils eine Höhe von $0,14\text{ nm}$ und die kleinen von $0,06\text{ nm}$ haben. Der Abstand der großen Maxima zueinander beträgt $0,8\text{ nm}$ bzw. $1,1\text{ nm}$. Die kleinen Maxima sind jeweils $0,7\text{ nm}$ von den großen Maxima entfernt.

Die Höhen und die Abstände der Maxima stimmen exakt mit denen der *cis*-Monomere überein (siehe Kapitel 6.3). Die Dimere bestehen also aus zwei *Disperse Orange 3* Molekülen in der *cis*-Konfiguration (siehe Abbildung 7.1.b). Die Öffnungswinkel der Moleküle im Dimer sind mit 140° etwas größer als die 125° des *cis*-Monomers.

Die Lage der beiden Moleküle im Dimer legt es nahe, daß sie durch zwei Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden. Diese Wasserstoffbrückenbindungen werden von einem Stickstoffatom der Doppelbindung des einen Moleküls zu einem Wasserstoffatom des Phenylrings des anderen Moleküls gebildet (siehe Abbildung 7.1.c). Zwischen dem Wasserstoffatom, das eine leicht positive Partialladung besitzt, und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms kommt es zu der elektrostatischen Anziehung, die Ursache der Wasserstoffbrückenbindung ist. Die Bindungslänge dieser Wasserstoffbrücke beträgt ca. $0,2\text{ nm}$, was der typischen Länge einer Wasserstoffbrückenbindung entspricht. So beträgt diese z.B. in Wasser $0,176\text{ nm}$.⁶³

Kürzlich veröffentlichten A.Kirakosian und Mitarbeiter einen Artikel, in dem sie über Molekülketten aus nichtfunktionalisierten Azobenzolen auf Gold(111) berichteten.⁶⁴ In diesen Molekülketten werden die einzelnen Moleküle ebenfalls über zwei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem Stickstoffatom der Doppelbindung und einem

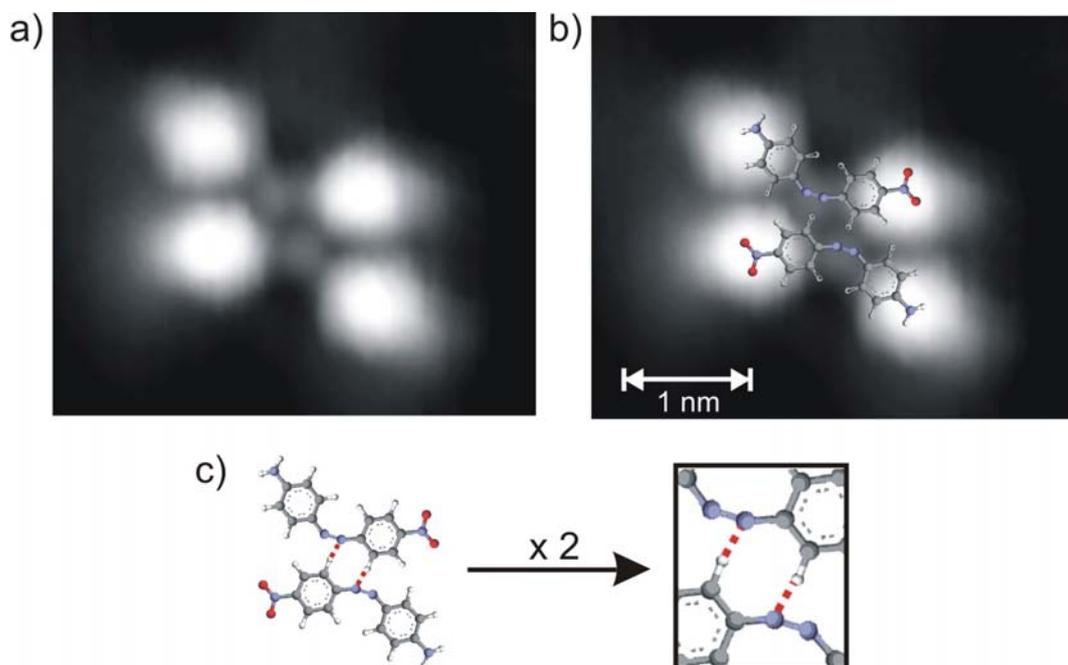


Abbildung 7.1: a) Detailbild des parallelen Dimers. Tunnelparameter: $I = 20 \text{ pA}$, $U = 6 \text{ mV}$, $(3,5 \times 2,9) \text{ nm}^2$. b) Detailbild des Dimers mit Strukturmodell. c) Strukturmodell des parallelen Dimers. In der Vergrößerung sind die beiden Wasserstoffbrückenbindungen sichtbar.

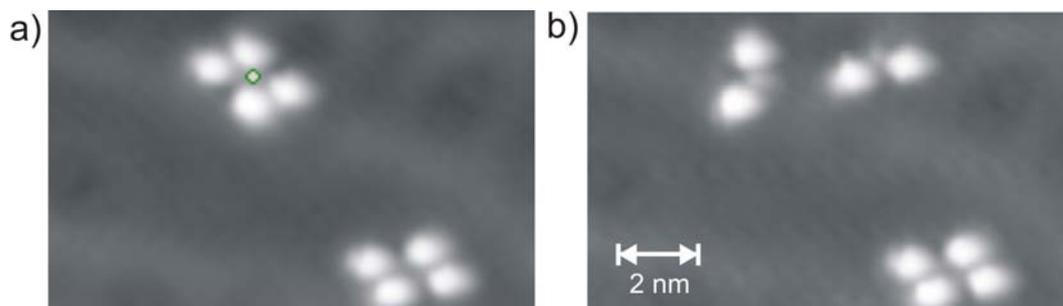


Abbildung 7.2: Spaltung des parallelen Dimers in zwei Monomere. a) Dimer vor einer elektroneninduzierten Manipulation bei 2100 mV . Der Kreis gibt die Position der Spitze bei der Manipulation an. b) Nach der Manipulation sind zwei Monomere in cis-Konfiguration zuerkennen. Tunnelparameter: $I = 20\text{ pA}$, $U = 6\text{ mV}$, $(3,5 \times 2,9)\text{ nm}^2$.

Wasserstoffatom des Phenylrings aneinander gebunden.

7.2 Elektroneninduzierte Manipulation des parallelen Dimers

Der parallele Dimer wird mit elektroneninduzierter Manipulation bei einer Spannung von 2100 mV gespalten, wobei sich danach die zwei Monomere noch immer in der cis-Konfiguration befinden (siehe Abbildung 7.2).

Unterhalb der Spaltungsspannung ist es nicht möglich, eine Isomerisierung der Moleküle innerhalb des parallelen Dimers auszulösen, da die beiden Moleküle zu eng nebeneinander liegen. Wenn ein Molekül in die trans-Konfiguration isomerisierte, würde es von dem anderen Molekül aufgrund der sterischen Hinderung abgestoßen.

Trotzdem konnte innerhalb des Dimers ein Schaltprozeß beobachtet werden (siehe Abbildung 7.3). Nach einer elektroneninduzierten Manipulation bei 1800 mV haben sich die beiden Moleküle gegeneinander verschoben. So liegt im ersten Bild von Abbildung 7.3.a das obere Molekül weiter rechts als das untere Molekül. Nach der Manipulation (zweites Bild von Abbildung 7.3.a) haben sich die relativen Positionen umgekehrt, so daß das untere Moleküle weiter rechts als das obere Molekül liegt. Nach einer erneuten Manipulation nehmen die Moleküle wieder ihre ursprüngliche Position ein (drittes Bild von Abbildung 7.3.a).

Die Wasserstoffbrückenbindungen, die den Dimer stabilisieren, werden bei der Manipulation gebrochen und an anderer Stelle wieder neu gebildet. So sind zuerst das linke Stickstoffatom der Doppelbindung des oberen Moleküls und das rechte Stickstoffatom der Doppelbindung des unteren Moleküls an den Bindungen beteiligt (siehe

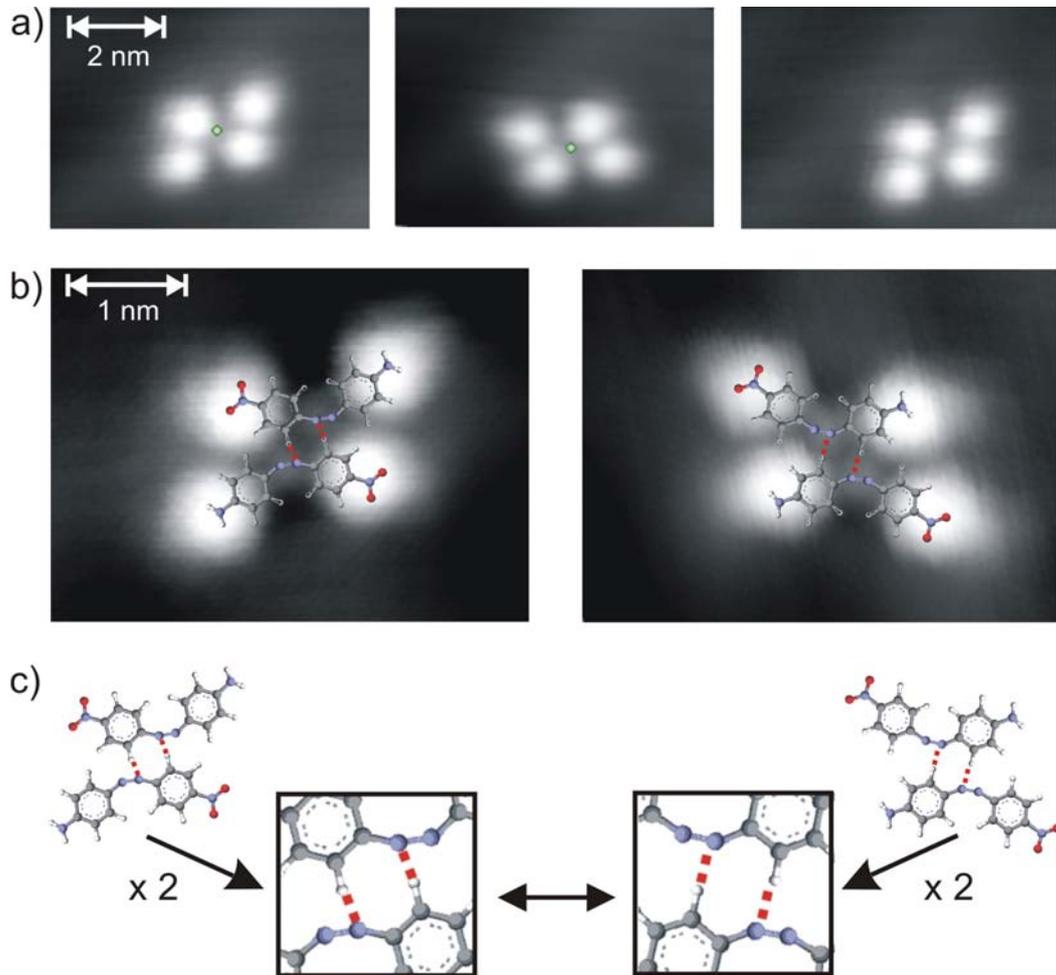


Abbildung 7.3: Schaltvorgang im parallelen Dimer. a) Elektroneninduzierte Manipulation am Dimer. Zwischen den Bildern wurde jeweils eine Manipulation bei 1800 mV durchgeführt. Die grünen Vierecke geben die Position der Spitze bei der Manipulation an. Tunnelparameter: $I = 8,5\text{ pA}$, $U = 325\text{ mV}$, $(6,0 \times 4,2)\text{ nm}^2$. b) Detailaufnahmen der beiden Dimerzustände. Tunnelparameter: $I = 20\text{ pA}$, $U = 6\text{ mV}$, $(3,7 \times 2,8)\text{ nm}^2$. c) Strukturmodell der beiden Dimerzustände. Die beiden Zustände unterscheiden sich in der Position der Wasserstoffbindungen.

Abbildung 7.3.b bzw. c). Nach der Manipulation ist es das rechte des oberen Moleküls und das linke des unteren Moleküls. Außerdem sind die Wasserstoffbrückenbindungen auf zwei Wasserstoffatome gewechselt, die zu den beiden vorher nicht an der Bindung beteiligten Phenylringen gehören. Der Schaltvorgang beruht also auf einer Umordnung der Wasserstoffbrückenbindungen.

Insgesamt wurden über 100 Schaltvorgänge in Dimeren ausgelöst. Neben diesen Schaltvorgängen lösten die inelastischen Tunnelelektronen auch die Rotation und wie schon bei den Monomeren (siehe Kapitel 6.4) die Diffusion der Dimere aus (siehe Abbildung 7.4).

Aus allen erfolgreichen Manipulationen, die entweder einen Schaltprozeß oder eine Diffusion auslösten, wird bei Spannungen oberhalb der Schwellenenergie (siehe folgender Absatz) eine Ausbeute von $(5 \pm 3) \cdot 10^{-9}$ pro Elektron bestimmt (siehe Abbildung 7.5).

Aus der Darstellung der Ausbeute pro Elektronen gegen die Manipulationsspannung (siehe Abbildung 7.5) wird eine Schwellenspannung bestimmt. Ein sprunghafter Anstieg der Ausbeute ist bei $(1650 \pm 50) mV$ zu verzeichnen. Dies entspricht einer Schwellenenergie von $(1650 \pm 50) meV$, die nötig ist, um einen Schaltprozeß oder eine Diffusion auszulösen. Die Bindungsenergie einer Wasserstoffbrückenbindung beträgt ungefähr $240 eV$.⁶³ Die Energie wird also nur teilweise zur Spaltung der Wasserstoffbrücken benötigt. Der andere Teil der Energie wird zur Bewegung der Moleküle und zur Neubildung der Bindungen verwendet.

Innerhalb der kürzlich in der Literatur beschriebenen Molekülketten aus nichtfunktionalisierten Azobenzolen auf Gold(111) wurden bei hohen Tunnelspannungen während des Abbildens Umordnungen ausgelöst, die auf dem Verschieben eines Moleküls innerhalb der Ketten beruht.⁶⁴ Der Schwellenwert für diese Umordnungen wird mit 1500 bis 2000 mV , abhängig von der jeweiligen Spitze, angegeben. Da das Verschieben des Moleküls wie auch der Schaltvorgang im Dimer auf dem Aufbrechen der zwei Wasserstoffbrückenbindungen beruht, sind sich beide Prozesse sehr ähnlich. So entspricht der Schwellenwert für die Umordnungen auch mit unserem Wert für den Schaltvorgang im Dimer von $(1650 \pm 50) mV$ überein.

7.3 Gekreuzter Dimer

Neben dem in Kapitel 7.1 beschriebenen parallelen Dimer gibt es noch andere Dimere, die aber nur weit unter einem Prozent der Dimere ausmachen. Sie bestehen alle aus 2 Molekülen, die gekreuzt übereinander liegen. Im Detail zeigen diese Strukturen

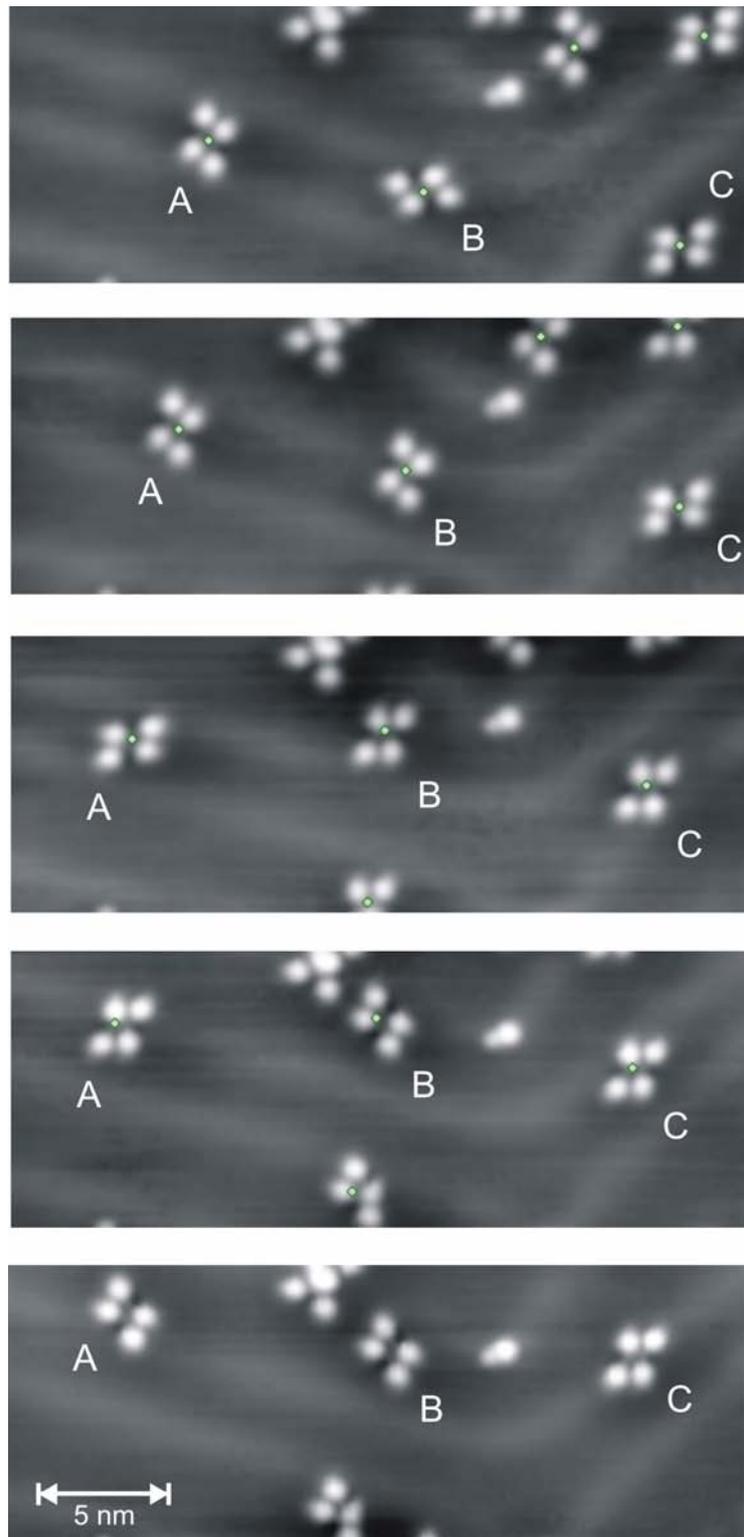


Abbildung 7.4: Durch elektroneninduzierte Manipulationen diffundieren, rotieren und schalten die parallelen Dimere. Die kleinen Vierecke geben die Position der Spitze bei der Manipulation an. Die Manipulationsspannung beträgt zwischen 1700 mV und 1800 mV . Tunnelparameter: $I = 11\text{ pA}$, $U = 225\text{ mV}$, $(24 \times 9)\text{ nm}^2$.

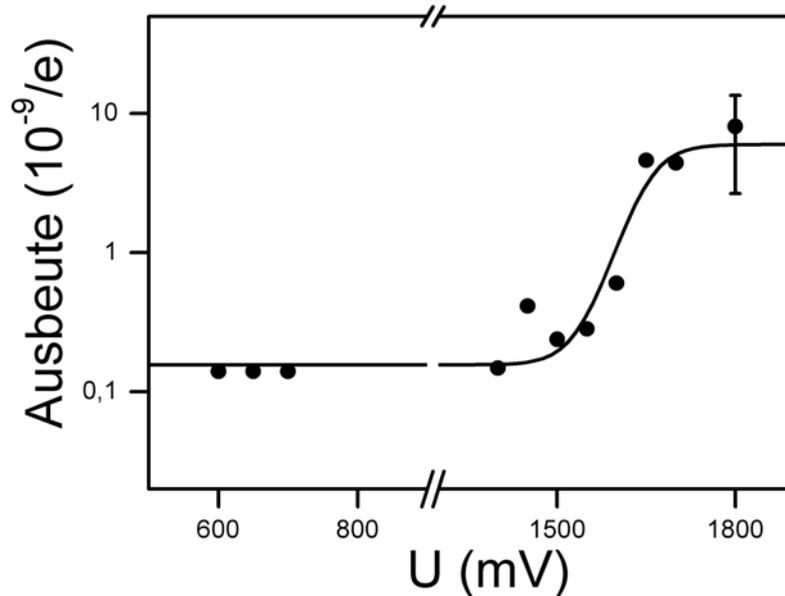


Abbildung 7.5: Schaltvorgang im parallelen Dimer. Die Ausbeute pro Elektron ist als Funktion der Manipulationsspannung dargestellt. Bei 1800 mV ist ein maximaler Fehlerballen eingezeichnet.

allerdings kleine Unterschiede, je nachdem wie die Moleküle aufeinander liegen.

Abbildung 7.6.a zeigt einen solchen Dimer, dessen vier Maxima rautenförmig angeordnet sind. Dabei beträgt der Abstand zwischen dem Maximum links oben und dem rechts unten $1,05\text{ nm}$. Der Abstand zwischen den Maxima links unten und rechts oben ist mit $1,2\text{ nm}$ etwas größer als der Abstand zwischen den anderen beiden Maxima. Die Maxima haben im STM-Bild jeweils eine Höhe von $0,14\text{ nm}$. Zusätzlich gibt es in der Mitte der vier Maxima noch eine kleinere Erhöhung von $0,08\text{ nm}$ Höhe, die eine direkte Verbindung zu den Maxima links oben und rechts unten hat.

Die Höhen und Abstände der Maxima links unten und rechts oben stimmen mit denen des *Disperse Orange 3* Monomer überein, so daß diese einem Molekül, in Abbildung 7.6.b mit A bezeichnet, zugeordnet werden können. Die anderen beiden Maxima, deren Abstand etwas kleiner ist, gehören auch zu einem in Abbildung 7.6.b mit B bezeichneten *Disperse Orange 3* Molekül. Dieses Molekül absorbiert allerdings nicht flach auf der Oberfläche, da es über dem Molekül A liegt. Die Stickstoffdoppelbindung des Moleküls B liegt daher nicht direkt auf der Oberfläche, sondern auf der Stickstoffdoppelbindung des Moleküls A. Das Molekül B erscheint damit im STM-Bild etwas kürzer als das Molekül A, da nur die Projektion auf die Oberfläche abgebildet wird.

Die direkte Verbindung der mittleren Erhöhung zu den beiden Maxima des Moleküls

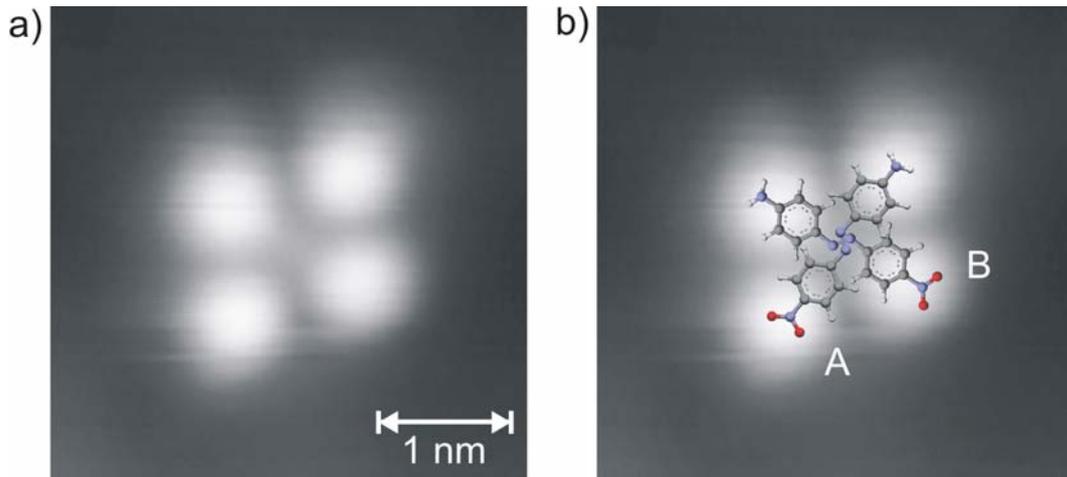


Abbildung 7.6: a) Detailbild des gekreuzten Dimers. b) Strukturmodell des gekreuzten Dimers. Die beiden Moleküle liegen quer übereinander. Tunnelparameter: $I = 9,4 \text{ pA}$, $U = 335 \text{ mV}$, $(3,3 \times 3,3) \text{ nm}^2$.

B, bestätigt die Tatsache, daß das Molekül B über dem anderen Molekül liegt.

Die Bindungsverhältnisse und die Konfiguration der beiden Moleküle lassen sich nicht genau bestimmen. Durch die Bindung zum anderen Molekül wird sich die Konfiguration der Moleküle im Vergleich zu den Monomeren leicht ändern. Das Strukturmodell in Abbildung 7.6.b zeigt nur eine Aufsicht auf den Dimer und dient so zur Bestimmung der Molekülpositionen. Dagegen trifft es keine Aussage über die genauen chemischen Verhältnisse.

7.4 Elektroneninduzierte Manipulation des gekreuzten Dimers

Der im vorherigen Abschnitt beschriebene Dimer kann mit inelastischen Tunnelelektronen manipuliert werden. Dabei schalten beide Moleküle unabhängig voneinander (siehe Abbildung 7.7).

Nach einer Manipulation von 600 ms Dauer bei einer Spannung 600 mV schaltet das untere Molekül A (siehe Abbildung 7.7.a bzw. b), wobei nur das Maximum links unten seine Position in Pfeilrichtung (Bild a) verändert. Das Molekül B verändert sich also nicht. Am deutlichsten wird der Schaltvorgang, wenn man die in Abbildung b mit einem Pfeil gekennzeichnete Stelle mit der entsprechenden in Abbildung a vergleicht. Nach einer erneuten Manipulation über 600 ms bei 600 mV schaltet das untere Molekül A zurück, so daß der Dimer wieder seine ursprünglichen Konfiguration

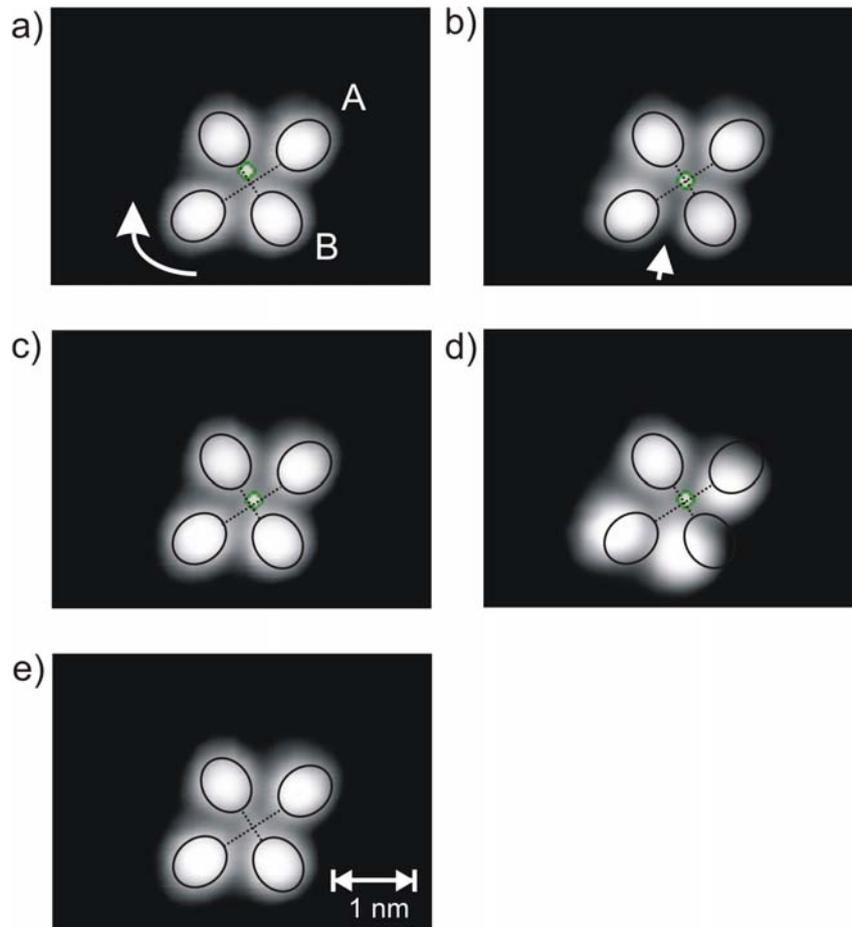


Abbildung 7.7: Schaltvorgang im gekreuzten Dimer. Die kleinen Vierecke markieren die Position der Spitze bei der Manipulation. Die Manipulationsspannungen betragen zwischen 600 und 700 mV . Die großen Kreise markieren die Regionen hoher Intensität in Bild a und sind in allen Bildern aus Bild a übernommen und damit identisch. a) - c) Nur das untere Molekül A schaltet, wohingegen das Molekül B seine Position nicht verändert. c) - e) Das obere Molekül B schaltet und bewegt das untere Molekül A mit. Tunnelparameter: $I = 9,4\text{ pA}$, $U = 335\text{ mV}$, $(4,1 \times 3,0)\text{ nm}^2$.

einnimmt (Abbildung c).

Das obere Moleküle B schaltet bei einer Spannung von 650 mV nach 200 ms in eine andere Konfiguration (Abbildung d), wobei es das untere Molekül A mit sich bewegt. Die beiden Maxima von Molekül A verändern ihre Position, aber ihre relative Lage bleibt dieselbe. Durch den Schaltvorgang wird also mechanische Arbeit geleistet, indem ein Molekül durch das andere bewegt wird. Das Schalten in den Ausgangszustand erfolgt nach einer Manipulation von 200 ms bei 700 mV .

Die verschiedenen Zustände der Moleküle im Dimer lassen keine eindeutige Zuordnung zu der cis- oder trans-Konfiguration zu. Da es für jedes Molekül im Dimer jedoch genau zwei Zustände gibt, scheint es sehr wahrscheinlich, daß die Isomerisierung des Moleküls für den Schaltvorgang im Dimer verantwortlich ist.

Die Schaltvorgänge des oberen und des unteren Moleküls lassen sich bei gleichen Energien auslösen. Es ist also nicht möglich, im Vorfeld der Manipulation zu bestimmen, welches Molekül schalten soll.

7.5 Laterale Manipulation des gekreuzten Dimers

Abbildung 7.8.a zeigt einen Dimer, der wieder aus zwei übereinander liegenden Molekülen besteht. Im Gegensatz zu dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Dimer zeigt dieser Dimer eine leichte Asymmetrie, da das Molekül A weder genau mittig noch senkrecht über dem Molekül B liegt. So ist der Abstand des linken Maximums zum unteren Maximum etwas größer als die anderen Abstände der Maxima zueinander.

In der Ausgangskonfiguration (siehe Abbildung 7.8.a) ist die größte Öffnung zwischen zwei angrenzenden Maxima links unten. Nach einer lateralen Manipulation bei konstanter Höhe verschiebt sich das Molekül A so, daß die größte Öffnung nun rechts unten ist (siehe Abbildung 7.8.b). Das Molekül bewegt sich solange mit der Spitze, bis die sterische Hinderung des anderen Moleküls B eine weitere Bewegung verhindert. Das Molekül B verändert seine Position durch die Manipulation nicht. Nach einer erneuten Manipulation befindet sich der Dimer wieder in seiner Ausgangskonfiguration (siehe Abbildung 7.8.c).

Mit der Technik der lateralen Manipulation kann nur das Verschieben und keine Isomerisierung eines Moleküls ausgelöst werden, bevor dann bei weiterer Verringerung der Spitzenhöhe die Spitze das Molekül zerstört. Es scheint, als sei für eine Isomerisierungsreaktion die Anregungsenergie der inelastischen Tunnelelektronen nötig.

Die laterale Manipulation zeigt keine Wirkung auf den Dimer, in dem die beiden

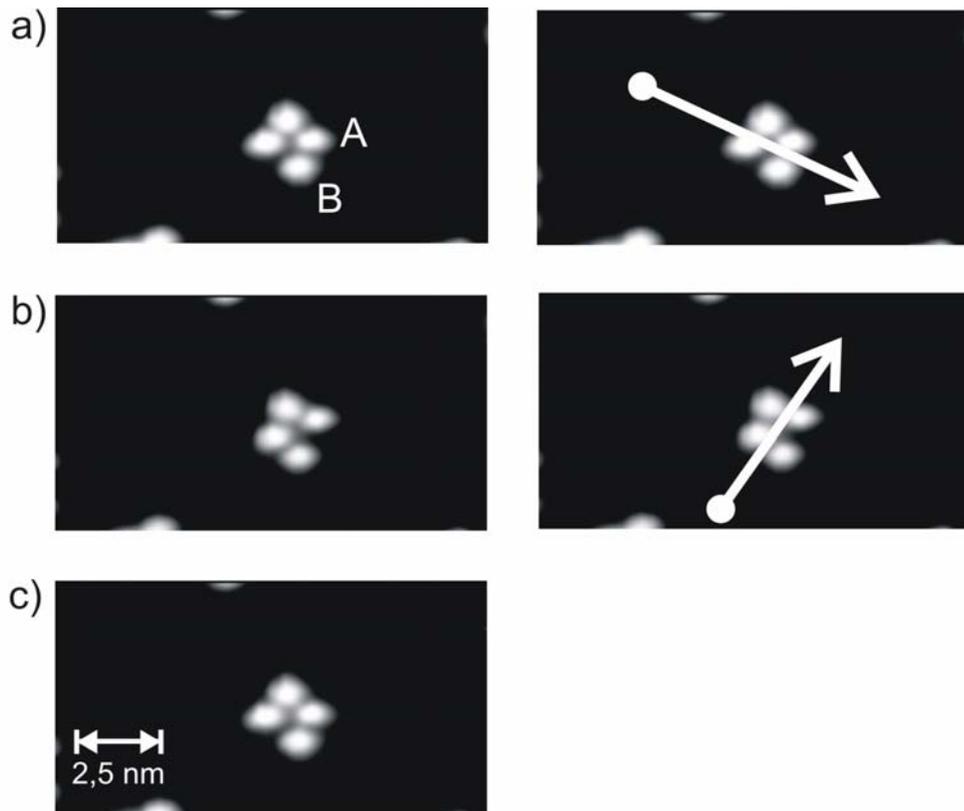


Abbildung 7.8: Laterale Manipulation des gekreuzten Dimers. In der linken Spalte sind STM-Bilder einer Manipulationsserie dargestellt. Die Pfeile in den Bildern der rechten Spalte, die identisch mit denen der linken Spalte sind, geben den Weg der Spitze bei der Manipulation an. Die Manipulation wurde bei einer Höhendifferenz zur Abbildungshöhe von $0,1 \text{ nm}$ und einer Spannung von 335 mV durchgeführt. Tunnelparameter: $I = 8,5 \text{ pA}$, $U = 335 \text{ mV}$, $(11,2 \times 8,2) \text{ nm}^2$.

Moleküle nebeneinander liegen (siehe Abschnitt 7.1). Der Grund könnte sein, daß die Moleküle zu eng beieinander liegen, so daß die sterische Hinderung eine Bewegung der Moleküle gegeneinander unmöglich macht. Auch ein Schaltprozeß, der das Brechen der Wasserstoffbrücken voraussetzt (siehe Abschnitt 7.2), kann nicht mit der lateralen Manipulation ausgelöst werden. Daraus schließen wir, daß der Energiegewinn des Moleküls durch die inelastischen Tunnelelektronen nötig ist, um die Wasserstoffbindung zu spalten.

7.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden zwei Typen von Dimeren aus *Disperse Orange 3* Molekülen beschrieben. In diesen Dimeren liegen die Moleküle entweder nebeneinander oder übereinander.

Der Großteil der Dimere besteht aus zwei Molekülen in der cis-Konfiguration, die nebeneinander liegen. Diese parallelen Dimere werden durch die Ausbildung von zwei Wasserstoffbrückenbindungen der Länge $0,2\text{ nm}$ stabilisiert. Diese Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich zwischen einem Stickstoffatom der Doppelbindung und einem Wasserstoffatom des Phenylrings aus.

In diesem parallelen Dimer ist aufgrund der sterischen Hinderung keine Isomerisierung möglich. Die inelastisch tunnelnden Elektronen können aber die Wasserstoffbrückenbindungen spalten, so daß der Dimer entweder in zwei Monomere zerfällt (bei Manipulationsspannungen über 2000 mV) oder sich wieder in einer anderen Konfiguration bildet (bei Manipulationsspannungen unter 2000 mV). In der neuen Konfiguration ist die Wasserstoffbindungen von einem Stickstoffatom der Doppelbindung auf das andere Stickstoffatom gewechselt.

Neben diesem Schaltprozeß, der reversibel und bistabil ist, lösen die inelastischen Tunnelelektronen auch die Diffusion der Dimere aus. Die Schwellenenergie für diese beiden Prozesse beträgt $(1650 \pm 50)\text{ meV}$.

Der andere Dimertyp besteht aus zwei Molekülen, die gekreuzt übereinander liegen. Durch elektroneninduzierte Manipulationen lassen sich die beiden Moleküle unabhängig voneinander schalten. Wenn das untenliegende Molekül schaltet, bewegt sich das obere Molekül nicht. Wenn dagegen das obenliegende Molekül schaltet, bewegt es das untere Molekül mit ohne seine Konfiguration zu ändern. Dieser Schaltprozeß leistet also mechanische Arbeit.

Durch laterale Manipulation bei konstanter Höhe läßt sich ein Molekül innerhalb des gekreuzten Dimers verschieben, wobei das andere Molekül an seiner Position

verbleibt. Der Dimertyp, in dem die beiden Moleküle nebeneinander liegen, läßt sich nicht lateral manipulieren, da die Moleküle zu dicht beieinander liegen. In keinem Fall war es möglich, mit der lateralen Manipulation eine Isomerisierung oder eine Spaltung von Bindungen in einem der beiden Dimertypen auszulösen. Für diese Prozesse wird die Anregung durch inelastische Tunnelelektronen benötigt.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Azobenzolderivate auf die Gold(111)-Oberfläche aufgebracht und im Hinblick auf eine mögliche Verwendung als molekularer Schalter untersucht.

Als erstes Molekül wurde *Disperse Orange 1* in Kapitel 4 studiert. *Disperse Orange 1* adsorbiert nur in der cis-Konfiguration, wobei das Molekül nicht komplett flach auf der Gold(111)-Oberfläche liegt, sondern die C_6H_6N -Endgruppe von der Oberfläche absteht. In diesem Molekülteil wird mit inelastischen Tunnelelektronen ein Schaltvorgang ausgelöst, der die Kriterien für einen molekularen Schalter (Bistabilität, Reversibilität und Unterscheidbarkeit) erfüllt. Die trans-Konfiguration wurde weder auf der Oberfläche gefunden, noch konnte das Molekül in diese Konfiguration manipuliert werden.

In Kapitel 5 wird das Molekül *Methyl Orange* und seine Adsorption auf Gold(111) vorgestellt. *Methyl Orange* adsorbiert in beiden Konfigurationen auf der Oberfläche, allerdings tritt die cis-Konfiguration fünfmal häufiger auf. Die cis-Konfiguration ist daher die an der Oberfläche stabile Konfiguration. Eine elektroneninduzierte Isomerisierung konnte ab Energien von ungefähr 900 meV nur von der trans- in die cis-Konfiguration und nicht umgekehrt ausgelöst werden. Der Schaltvorgang ist damit zwar bistabil, aber nicht reversibel.

Das System *Disperse Orange 3* auf Gold(111) wird in Kapitel 6 präsentiert. Die *Disperse Orange 3* Moleküle adsorbieren ebenfalls in beiden Konfigurationen. Dabei entspricht die trans-Konfiguration der Gasphasenkonfiguration, wohingegen die cis-Konfiguration so geändert ist, daß sie wie die trans-Konfiguration mit beiden Phenylringen flach auf der Oberfläche adsorbiert. Die Isomerisierung findet in beide Richtungen statt. Zusätzlich wird ein direkter Übergang zwischen zwei unterschiedlichen cis-Konfigurationen beobachtet, wenn an beiden Stickstoffatomen der Doppelbindung gleichzeitig eine Inversion stattfindet. Die Schwellenenergien für die trans-cis-Isomerisierung beträgt $(650 \pm 10)\text{ meV}$ und für die cis-trans-Isomerisierung liegt sie unterhalb von 640 meV . Dieser auf einer Isomerisierung beruhende Schaltvorgang erfüllt die Kriterien für einen molekularen Schalter.

Bei der Adsorption von *Disperse Orange 3* bei einer Temperatur von -40° C bilden

sich zwei verschiedene Dimertypen, die in Kapitel 7 beschrieben werden. Der eine Dimer besteht aus zwei parallel nebeneinander liegenden Monomeren, die über zwei $0,2\text{ nm}$ lange Wasserstoffbrücken aneinander gebunden sind. In diesem Dimer ist aufgrund der Nähe der beiden Moleküle keine Isomerisierung möglich. Allerdings kann ab einer Energie von $(1650 \pm 50)\text{ meV}$ ein reversibler und bistabiler Schaltvorgang ausgelöst werden, der auf einer Verschiebung der Moleküle gegeneinander beruht. Bei dieser Verschiebung werden die Wasserstoffbrückenbindungen gebrochen und wieder neu gebildet. Der zweite Dimertyp besteht aus zwei Molekülen, die gekreuzt übereinander liegen. Mit diesem Dimertyp kann elektromechanische Arbeit geleistet werden. Das Schalten eines Moleküls bewegt das zweite Molekül in eine andere Position. Außerdem läßt sich ein Molekül in dem Dimer mit Hilfe der lateralen Manipulation bei konstanter Höhe verschieben.

Es wurde also gezeigt, daß Azobenzole ein großes Potential für eine Anwendung in der molekularen Elektronik haben. Besonders *Disperse Orange 3* zeigte bei über 70 Schaltvorgängen reproduzierbar die für einen Schalter gewünschten Eigenschaften: Bistabilität, Reversibilität und Unterscheidbarkeit. Als größtes Problem erwies sich dabei die gleichzeitige Diffusion der Moleküle, die allerdings unterbunden werden kann, wenn das Molekül an ein Ankermolekül gebunden wird. Über dieses Ankermolekül kann auch eine Kontaktierung des Schalters vorgenommen werden, was in der Zukunft systematischer untersucht werden müßte. So könnte man auch versuchen selbstorganisierende Netzwerke von Azobenzolen wachsen zu lassen. Aus wissenschaftlicher Sicht wäre es interessant, die Anregung der Isomerisierung mit Photonen auszulösen und mit der elektronischen Anregung zu vergleichen. Adsorbierte Azobenzole bleiben also weiterhin ein spannendes und interessantes Forschungsfeld.

A Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Prof. Dr. K.-H. Rieder bedanken, daß er es mir ermöglichte, in seiner Arbeitsgruppe diese Diplomarbeit durchführen zu können und für seine gute Betreuung während dieser Zeit.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. K. Morgenstern für ihre hervorragende Begleitung meiner Arbeit. Sie hatte stets ein offenes Ohr für meine Probleme und ihre Hinweise und Erklärungen waren unersetzlich.

Dipl. Phys. H. Gawronski danke ich für die gute Betreuung während meiner Zeit. Er hat mich alles gelehrt, was zur täglichen Arbeit eines Physikers gehört.

Für die gute Zusammenarbeit im Labor bedanke ich mich bei Dipl. Phys. V. Simic-Milosevic und Dipl. Phys. M. Mehlhorn, dessen praktisches Wissen über unser STM immer sehr hilfreich waren.

Natürlich gilt mein Dank auch allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppen Rieder und Pascual für die gute Arbeitsatmosphäre. Sie standen immer mit Rat und Tat zur Hilfe, wenn diese benötigt wurde.

Bei Yvonne bedanke ich mich für ihre täglichen Mails, die immer eine willkommene Abwechslung des Arbeitsalltages waren, und für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Bedanken möchte ich mich bei allen meinen Freunden, die mich immer wieder daran erinnern haben, daß die Welt nicht nur aus Physik besteht.

Meine Eltern danke ich für andauernde moralische und finanzielle Unterstützung meines gesamten Studiums.

B Literaturverzeichnis

- [1] R.Wasser (Editor), *Nanoelectronics and Information Technology*, 1.Aufl., Wiley-VCH Verlag, 2003.
- [2] A.Aviram und M.A.Ratner, *Molecular Rectifiers*, Chem. Phys. Lett. **29** (1974), 277.
- [3] G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber und E.Weibel, *Surface Studies by scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. Lett. **49** (1982), 57.
- [4] G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber und E.Weibel, *Tunneling through a controllable vacuum gap*, Appl. Phys. Lett. **40** (1982), 178.
- [5] G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber und E.Weibel, *7x7 reconstruction on Si(111) resolved in real space*, Phys. Rev. Lett. **50** (1983), 120.
- [6] D.M.Eigler, C.P.Lutz und W.E.Rudge, *An atomic switch realized with the scanning tunneling microscope*, Nature **352** (1991), 600.
- [7] Ch. Joachim und J.K.Gimzewski, *An electromechanical amplifier using a single molecule*, Chem. Rev. Lett. **265** (1997), 353.
- [8] F.Moresco, G.Meyer, K.H.Rieder, H.Tang, A.Gourdon und Ch.Joachim, *Conformational Changes of Single Molecules Induced by Scanning Tunneling Microscopy Manipulation: A Route to Molecular Switching*, Phys. Rev. Lett. **86** (2001), 672.
- [9] D.Nelson und M.Cox, *Lehninger Biochemie*, 3. erw. Aufl., Springer Verlag, 2001.
- [10] W.A.Sokalski, R.W.Gora, W.Bartkowiak, P.Kobylinski, J.Sworakowski, A.Chyla und J.Leszczynki, *New theoretical insight into the thermal cis-trans isomerization of azo compounds: Protonation lowers the activation barrier*, J. Chem. Phys. **114** (2001), 5504.
- [11] T.Ishikawa, T.Noro und T.Shoda, *Theoretical study on the photoisomerization of azobenzene*, J. Chem. Phys. **115** (2001), 7503.
- [12] H.Asanuma, T.Ito, T.Yoshida, X.Liang und M.Komiyana, *Photoregulation of the Forming and Dissociation of a DNA Duplex by Using the cis-trans-Isomerization of Azobenzene*, Angew. Chem. Int. Ed. **38** (1999), 2393.

- [13] K.Ichimura, S.-K.Oh, M.Nakagawa, *Light-Driven Motion of Liquids on a Photoresponsive Surface*, Science **288** (2000), 1624.
- [14] S.J.Zilker, T.Bieringer, D.Haarer, R.S.Stein, J.W.van Egmond und S.G.Kostromine, *Holographic Data Storage in Amorphous Polymers*, Adv. Mater. bfseries 10 (1998), 855.
- [15] S.Yasuda, T.Nakamura, M.Matsumoto und H.Shigekawa, *Phase Switching of a Single Isomeric Molecule and Associated Characteristic Rectification*, J. Am. Chem. Soc. **125** (2003), 16430.
- [16] N.Tamai und H.Miyasaka, *Ultrafast Dynamics of Photochromic Systems*, Chem. Rev. **100** (2000), 1875.
- [17] W.Ho, *Single-molecule chemistry*, J. Chem. Phys. **117** (2002), 11033.
- [18] H.Ueba, *Motions and reactions of single adsorbed molecules induced by vibrational excitations with STM*, Surf. Rev. Lett. **10** (2003), 771.
- [19] F.Schwabl, *Quantenmechanik*, 5. erw. Aufl., Springer - Verlag, 1998.
- [20] R.Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press, 1994.
- [21] J.Bardeen, *Tunneling from a many-particle point of view*, Phys. Rev. Lett. **6** (1961), 57.
- [22] J.Nicol, S.Shapiro und P.H. Smith, *Direct Measurements of the Superconducting Energy Gap*, Phys. Rev. Lett. **5** (1960), 461.
- [23] J.Tersoff und D.R.Hamann, *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. Lett. **59** (1983), 1998.
- [24] J.Tersoff und D.R.Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. B **31** (1985), 805.
- [25] P.Sautet und C.Joachim, *Electronic transmission coefficient for the single-impurity problem in the scattering-matrix approach*, Phys. Rev. B **38** (1988), 12238.
- [26] P.Sautet und C.Joachim, *Calculation of the benzene on rhodium STM images*, Chem. Phys. Lett. **185** (1991), 23.
- [27] W.A.Hofer, *Challenges and errors: interpreting high resolution images in scanning tunneling microscopy*, Prog. Surf. Sci. **71** (2003), 147.
- [28] J.B.Pendry, A.B.Prêtre und B.C.H.Krutzen, *Theory of the scanning tunnelling microscope*, J. Phys.: Condens. Matter **3** (1991), 4313.
- [29] T.N.Todorov, G.A.D.Briggs und A.P.Sutton, *Elastic quantum transport through small structures*, J. Chem.: Condens. Matter **5** (1993), 2389.

-
- [30] J.Nieminen, S.Lahti, S.Paavilainen und K. Morgenstern, *Contrast Change in STM images and relations between different tunneling models*, Phys. Rev. B **66** (2002), 165421.
- [31] J.Nieminen, E.Niemi und K.H. Rieder, *Interference between competing tunneling channels and chemical resolution of STM*, Surf. Sci. **552** (2004), 1381.
- [32] P.Sautet und P.-M.Bocquet, *Shape of molecular adsorbate in STM images: A theoretical study of benzene on Pt(111)*, Phys. Rev. B **53** (1996), 4910.
- [33] E.Niemi und J. Nieminen, *Molecular reorientation in assembled CO structures and contrast inversion in STM*, Chem. Phys. Lett. **397** (2004), 200.
- [34] R.S.Becker, J.A.Golovchenko und B.S.Swartzentruber *Tunneling Images of Germanium Surface Reconstruction and Phase Boundaries*, Phys. Rev. Lett. **54** (1985), 2678.
- [35] D.M.Eigler und E.Schweizer, *Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope*, Nature **344** (1990), 524.
- [36] J.A.Strosio und D.M. Eigler, *Atomic and Molecular Manipulation with the Scanning Tunneling Microscope*, Science **254** (1991), 1319.
- [37] G.Meyer und K.H. Rieder, *Controlled Manipulation of single atoms and small molecules with the scanning tunneling microscope*, Surf. Sci. **377-379** (1996), 1087.
- [38] G.Meyer, L.Bartels, S.Zöphel, E.Henze und K.H. Rieder, *Controlled Atom by Atom Restructuring of a Metal Surface with the Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. Lett. **78** (1997), 1512.
- [39] F.Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H.Tang, A.Gourdon und Ch.Joachim, *Low temperature manipulation of big molecules in constant height mode*, App. Phys. Lett. **78** (2001), 306.
- [40] G.E.Poirier, *Molecule-Dependent Quantum Yield in Photon Emission Scanning Tunneling Microscopy of Mixed Amphiphile Monolayers on Au(111)*, Phys. Rev. Lett. **86** (2001), 83.
- [41] T.Komeda, Y.Kim, M. Kawai, B.N.J.Persson und H.Ueba, *Lateral Hopping of Molecules Induced by Excitation of Internal Vibration Mode*, Science **295** (2002), 2055.
- [42] B.C Stipe, M.A. Rezaei, W.Ho, S.Gao, M.Persson und B.I.Lundqvist, *Single - Molecule Dissociation by Tunneling Electrons*, Phys. Rev. Lett. **78** (1997), 4410.

- [43] B.C Stipe, M.A. Rezaei und W.Ho, *Coupling of Vibrational Excitation to the Rotational Motion of a Single Adsorbed Molecule*, Phys. Rev. Lett. **81** (1998), 1263.
- [44] J.I.Pascual, N.Lorente, Z.Song, H.Conrad und H.-P. Rust, *Selectivity in vibrationally mediated single-molecule chemistry*, Nature **423** (2003), 525.
- [45] X.H.Qiu, G.V. Nazin und W.Ho, *Mechanisms of Reversible Conformational Transitions in a Single Molecule*, Phys. Rev. Lett. **93** (2004), 196806.
- [46] G.Meyer, *A simple low-temperature ultrahigh-vacuum STM capable of atomic manipulation*, Rev. Sci. Instrum. **67** (1996), 2960.
- [47] M.Mehlhorn, Dissertation, FU-Berlin, in Vorbereitung.
- [48] K.Besocke, *An easily operable scanning tunneling microscope*, Surf. Sci. **181** (1987), 145.
- [49] S.Zöphel, *Der Aufbau eines Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops und Strukturuntersuchungen auf vicinalen Kupferoberflächen*, Dissertation, FU-Berlin, (2000).
- [50] J.P.Ibe, P.P.Bey, S.L.Brandow, R.A.Brizzolara, N.A.Burnham, D.P.DiLella, K.P.Lee, C.R.K.Marrian und R.J.Colton, *On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy*, J. Vac. Sci. Techn. A **4** (1990), 3570.
- [51] W.G.Wyckoff *Crystal structures*, Krieger, 1981.
- [52] Mark A. Thompson, *ArgusLab 4.0*, Planaria Software LLC, Seattle, WA, <http://www.arguslab.com>.
- [53] A.K.Rappe, C.J.Casewit, K.S.Colwell, W.A.Goddard und W.M.Skiff, *UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations*, J. Am. Chem. Soc. **114** (1992), 10024.
- [54] M.J.S.Dewar und W.Thiel, *Ground States of Molecules. 38. The MNDO Method. Approximation and Parameters*, J. Am. Chem. Soc. **99** (1977), 4899.
- [55] T.Hugel, N.B. Holland, A. Cattani, L. Moroder, M. Seitz und H.E. Gaub *Single-Molecule Optomechanical Cycle*, Science **296** (2002), 1103.
- [56] S.Monti, G.Orlandi und P.Palmieri, *Features of the photochemically active state surfaces of azobenzene*, Chem. Phys. **71** (1982), 87.
- [57] Ch. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Wiley New York (1986).
- [58] N.Takeuchi, C.T.Chan und K.M.Ho, *Au(111): A theoretical study of the surface reconstruction and the surface electronic structure*, Phys. Rev. B **43** (1991), 13899.

- [59] S.Narasimham und D.Vanderbilt, *Elastic Stress Domains and the Herringbone Reconstruction on Au(111)*, Phys. Rev. Lett. **69** (1992), 1564.
- [60] Ch.S.Rondestvedt, *Synthesis of 4-aminodiphenylamine and its relatives*, J. Org. Chem. **42** (1977), 1786.
- [61] E.Niemi, J.Nieminen, V.Simic-Milosevic und K.Morgenstern, *STM images and tunneling channels of substituted benzene molecules*, eingereicht.
- [62] V.Simic-Milosevic, *Elektroneninduzierte Manipulation von substituierten Benzolmolekülen auf (111)-Oberflächen*, Dissertation, FU Berlin (2005)
- [63] N.Wiberg, *Holleman-Wiberg Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 100. erw. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, 1985.
- [64] A.Kirakosian, M.J.Comstock, Jongweon Cho und M.F.Crommie, *Molecular commensurability with a surface reconstruction: STM study of azobenzene on Au(111)*, Phys. Rev. B **71** (2005), 113409.