Elektroneninduzierte Manipulation von substituierten Benzolmolekülen auf (111)-Oberflächen

im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

Violeta Simic-Milosevic

Mai 2005

Erstgutachter: Prof. Dr. K.-H. Rieder
Zweitgutachter: Prof. Dr. P. Fumagalli

Tag der Prüfung: 15. Juli 2005

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung i

Abstract iii

Inhaltsverzeichnis v

1. Die Einleitung 1

2. Die Rastertunnelmikroskopie 5
2.1. Theorie der Rastertunnelmikroskopie 7
2.2. Methode der Greenschen Funktionen 9
2.3. Manipulationstechniken 13
2.4. Modell des Heizens über Schwingungsanregung 16

3. Die Meßapparatur und die untersuchten Moleküle 21
3.1. Der Moleküleinlass 23
3.2. Das Mikroskop 25
3.3. Die verwendeten Proben 26
3.3.1. Cu(111) 26
3.3.2. Ag(111) 27
3.3.3. Au(111) 27
3.4. Die Moleküle 28
3.4.1. Benzol: Bindungstheorie 29
3.4.2. Substituierte Benzole: Gasphasenstrukturen 32
3.4.3. Benzole: Bisherige Messungen 34
3.5. Die Präparation 35

4. Abbildung von Phenylresten, Nitrobenzol- und Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111) . 37
4.1. Die Adsorptionsgeometrie von Phenylresten und Nitrobenzolmolekülen 39
4.1.1. Benzole 41
4.1.2. Nitrobenzol 42
4.2. Einfluss der Substitution auf die elektronische Struktur 45
4.3. Phenylreste auf Cu(111), Ag(111) und Au(111) 49
4.3.1. Unterscheidung zwischen CO-Molekülen und Phenylresten 49
4.3.2. Die Bilder von mehreren Phenylen 51
4.4. Die Adsorptionsgeometrie von Chlornitrobenzolmolekülen 52
4.4.1. 1,2-Chlornitrobenzol- und 1,3-Chlornitrobenzolmoleküle 52
4.4.2. 1,4-Chlornitrobenzolmoleküle 56
4.5. Zusammenfassung 58

5. Elektroneninduzierte Manipulation von substituierten Benzolmolekülen auf Cu(111) 59
5.1. Die Isomerisierung von Chlornitrobenzolmolekülen 60
5.2. Die Anregung der Isomerisierung 62
5.3. Der Anregungsmechanismus und der Ablauf der Isomerisierung 71
5.4. Diskussion 80
5.5. Substituententransfer 84
5.6. Das Kontrollexperiment 85
5.7. Verkippen von Chlornitrobenzolmolekülen 88
5.8. Wechsel der Adsorptionsgeometrie und Diffusion von Nitrobenzolmolekülen 90
5.9. Zusammenfassung 94

6. Chlornitrobenzolmoleküle auf Au(111) 97
6.1. Adsorptionsgeometrie 97
6.2. Rotation, Diffusion und Isomerisierung von Chlornitrobenzolmolekülen 100
6.3. Die Rotation 103
6.4. Die Isomerisierung 108
6.4.1. Anregung in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert 109
6.4.2. Anregung in das Substrat 113
6.4.3. Vergleich mit Messungen auf Cu(111) 117
6.5. Das Kontrollexperiment 118
6.6. Zusammenfassung 120

7. Dichlorbenzolmoleküle auf Cu(111) und Ag(111) 121
7.1. Dichlorbenzolmoleküle auf Cu(111) 122
7.2. Isomerisierung 123
7.3. Dichlorbenzolmoleküle auf Ag(111) 124
7.4. Isomerisierung 125
7.5. Vergleich mit Messungen auf Cu(111) und Au(111) 128
7.6. Zusammenfassung 129

8. Zusammenfassung 131

Referenzen 134

Lebenslauf 134

Veröffentlichungen 134

Danksagung 134

Kurzzusammenfassung

In Rahmen dieser Arbeit wurden substituierte Benzolmoleküle auf Kupfer, Gold und Silber Oberflächen mittels eines Rastertunnelmikroskops bei tiefen Temperaturen untersucht.

Die optimale Adsorptionsgeometrie von Phenylresten, Nitrobenzol- und Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111) wurde mit Hilfe von molekulardynamischen Rechnungen bestimmt. Die durchgeführte Analyse zeigt, dass alle drei Moleküle in on-top-Position des Phenylringes auf Cu(111) adsorbieren. Ein qualitativer Vergleich von RTM-Bildern von Phenylen und Nitrobenzolmolekülen zeigt wie die Substitution von einem Wasserstoffatom durch eine Nitrogruppe das Molekül von einem Isolator zu einem Leiter verändert.

Die elektroneninduzierte Manipulation wurde benutzt, um die Adsorptionsgeometrie von Nitrobenzolmolekülen auf Cu(111) von parallel zur Oberfläche zur gekippt zu verändern. Die Messungen zeigen, dass die Adsorptionsgeometrieänderung von Nitrobenzolmolekülen durch die Ionisierung des Moleküls angeregt wird.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Untersuchung der Isomerisierung innerhalb von einzelnen Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111) und Au(111) und Dichlorbenzolmolekülen auf Ag(111). In dieser chemischen Reaktion werden die Positionen des Chloratoms und eines Wasserstoffatoms innerhalb des Moleküls vertauscht. Durch die Bestimmung des Anregungsmechanismus und des Ablaufes wurde diese chemische Reaktion komplett beschrieben. Bei der Anregung dieser Reaktion werden zunächst Schwingungen innerhalb des Moleküls angeregt, so dass das Chloratom und ein Wasserstoffatom sich annähern und gegenseitig die Plätzen tauschen. Die Analyse der Messdaten zeigt, dass die Anregung der Isomerisierung nur über die gleichzeitige Anregung von zwei Molekülschwingungen erfolgt. Eine der Kombinationsschwingungen ist immer eine der C-Cl Schwingungen. Es wurden keine signifikanten Unterschiede im Anregungsmechanismus auf verschiedenen Oberflächen gefunden.

Die durchgeführte Kontrollexperimente auf Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111) und Au(111) haben gezeigt, dass die Chloratome in isomerisierten Molekülen fest gebunden sind.

Es wurde gezeigt, dass es möglich ist, einen Substituenten zwischen einem Chlornitrobenzol- und einem Nitrobenzolmolekül auf Cu(111) zu transferieren.

Der Anregungsmechanismus der Rotation von Chlornitrobenzolmolekülen auf Au(111) wurde in Abhängigkeit vom Adsorptionsplatz und vom Injektionspunkt untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Rotation durch die Anregung einer Molekülschwingung ausgelöst wird.

Abstract

In this thesis the substituted benzene molecules are studied on copper, gold and silver surfaces by means of low temperature scanning tunnelling microscopy (STM).

The adsorption geometry of phenyl rests, nitrobenzene and chloronitrobenzene molecules on Cu(111) is determined through the synergy between performed measurements and molecular dynamic calculations. The analysis shows that these molecules are adsorbed with the centre of phenyl ring being on the top of a copper atom. The qualitative comparison of STM images of phenyl rests and nitrobenzene molecules shows how the substitution of one hydrogen atom by one nitro group transforms the molecule from an insulator to a conductor.

The electron induced manipulation is utilised to change the adsorption geometry of nitrobenzene molecules on Cu(111) from the flat-lying to the up-standing bonding configurations on the surface. The measurements have pointed out, that the change of the adsorption geometry of nitrobenzene molecules is initiated by the ionisation of the molecule.

The cornerstone of this thesis is in the investigation of the isomerisation inside single chloronitrobenzene and dichlorobenzene molecules on different surfaces. While the former are studied on Cu(111) and Au(111), the latter are examined on Ag(111). As a result of the induced chemical reaction, the positions of chlorine and one hydrogen atom are exchanged. The isomerisation is completely described by the determination of the corresponding reaction mechanism. This chemical reaction is initiated by appropriate molecular vibrations, which are necessary for forcing chlorine and hydrogen first to come near and then to mutually exchange their positions.

The performed experiments have shown that the excitation of the isomerisation occurs only in the case where two vibrations inside the single molecule are initiated at the same time. One of these vibrations is always the C-Cl one. No significant differences are found in the excitation mechanism for the different surfaces investigated.

The control experiments, performed on chloronitrobenzene molecules on Cu(111) and Au(111), have shown that the chlorine atoms in isomerised molecules are chemically bound.

It is also possible to remove and chemically bound chlorine atom from a chloronitrobenzene to a nitrobenzene molecule.

Finally, the rotation of chloronitrobenzene molecules on Au(111) has been investigated. It has been found that the underlying reaction mechanism is based on the excitation of a molecular vibration.

Kapitel 1

Die Einleitung

Die größte wissenschaftliche Herausforderung in der Chemie heutzutage ist das Verständnis und die Kontrolle der Reaktionsschritte chemischer Reaktionen. Durch ein komplettes Verständnis und die Kontrolle von molekularen Prozessen können neue wissenschaftliche Kenntnisse gewonnen und unsere Vorstellungen der Nanowelt ergänzt werden.

Um eine chemische Reaktion komplett zu beschreiben, müssen Anregungsmechanismus und Ablauf der Reaktion verstanden werden. Durch die systematische Variation der Manipulationsparameter bei der Anregung eines bestimmten Prozesses ist es möglich, den zugrunde liegenden Anregungsmechanismus und Ablauf der angeregten chemischen Reaktionen aufzuklären.

Die experimentellen Rastersondentechniken bieten die Möglichkeit, Einzelmoleküle als individuelle Einheiten in einer definierten Umgebung zu untersuchen und dabei sowohl Verfahren zu ihrer direkten Kontrolle zu entwickeln, als auch ihre Funktion für Anwendungen in der Nanotechnik maßzuschneidern. Damit können die spezifischen Effekte, die in klassischen Messungen an Ensemblen von Molekülen verborgen bleiben, aufgeklärt werden und die wissenschaftlichen Grundlagen für mögliche Anwendungen bestimmt werden. Das RTM ist für die Untersuchung von chemischen Reaktionen auf der Oberfläche geeignet, da die Reaktionsprodukte direkt abgebildet werden können.

Das Rastertunnelmikroskop kann einerseits eingesetzt werden, um die Strukturen auf Nanometerskala kontrolliert zu verändern [26], [43] und Strukturen aus Einzelbausteinen herzustellen [44]. Andererseits erlaubt es die quantitative Untersuchung von Prozessen, die bei elektroneninduzierten Prozessen auf der Nanometerskala stattfinden.

Die Durchführung der Ullman Reaktion auf Cu(111) in der AG Rieder an der FU-Berlin [22] hat gezeigt, dass es mit dem RTM möglich ist, die Einzelschritte einer chemischen Reaktion sowohl anzuregen als auch zu verfolgen. Mit diesem Experiment wurde zum ersten Mal der Ablauf einer chemischen Reaktion an einzelnen Molekülen kontrolliert.

Bei der Formation von Biphenylmolekülen auf Cu(111) wurden zuerst zwei C-I Bindungen innerhalb von zwei Molekülen gebrochen und anschließend wurde eine C-C Bindung zwischen zwei Phenylen gebildet [22]. Es wurden auch weitere Moleküle aus Einzelbausteinen

hergestellt: ein CO_2-Molekül wurde aus CO und O [124] und ein [Fe(CO_2)]-Molekül aus (Fe-CO)- und CO-Molekülen [123] hergestellt.

Mit dem RTM wurde auch die Steuerung einer chemischen Reaktion durch die gezielte Aktivierung bzw. Unterdrückung unterschiedlicher Reaktionskanäle erreicht [55]. Je nach Anregungsenergie wurden die unterschiedlichen Molekülschwingungen von Ammoniak auf Cu(100) angeregt so dass entweder Desorption oder laterale Bewegung induziert wurden.

Die Untersuchung der Dissoziation von einzelnen O_2-Molekülen auf Pt(111) hat gezeigt, dass die Kopplung von Elektronen zu den Kernfreiheitsgraden Schwingungen innerhalb des Moleküls anregt, die zur Bindungsbrechung führen [58], [121]. Die Anregung der Dissoziation sowohl von O_2-Molekülen auf Ag(110) als auch von Benzolmolekülen auf Cu(001) [21] und Cu(110) [20] erfolgt nicht über die Anregung von Schwingungsmoden, sondern über ein Molekülorbital. Die schrittweise Wasserstoffabspaltung wurde sowohl für Acetylen auf Cu(001) [122] als auch für Benzol und Pyridin [21] festgestellt.

Weiterhin wurde der Anregungsmechanismus der Rotation von kleinen Molekülen untersucht. Die Messungen zeigen, dass die Anregung der Schwingungsmoden des O_2-Moleküls auf Pt(111) [19] und Acetylenmolekülen auf Cu(001) [51] die Rotation der Moleküle induzieren kann.

Das Ziel dieser Arbeit ist, durch die Aufklärung von bis zu diesem Zeitpunkt nicht untersuchten chemischen Reaktion auf der Nanometerskala, einen allgemeinen wissenschaftlichen Beitrag zur Nanochemie zu leisten. Der Schwerpunkt meiner Arbeit liegt in der Anregung und Untersuchung der Isomerisierung innerhalb von einzelnen substituierten Benzolmolekülen. Die Isomerisierung kennzeichnet chemische Reaktionen, bei denen sich die Konfiguration innerhalb des Moleküls ändert und die chemische Zusammensetzung dabei unverändert bleibt. Eine derartige Konfigurationsveränderung wurde bis zu diesem Zeitpunkt auf einer Oberfläche nicht erreicht.

In dieser Arbeit zeige ich, dass es auf einer Oberfläche möglich ist, die Konfiguration innerhalb einzelner Dichlorbenzol- und Chlornitrobenzolmoleküle gezielt zu ändern. Es ist möglich, die Position des Chloratoms und eines Wasserstoffatoms innerhalb des Moleküls zu vertauschen, wobei die Position des anderen Substituenten unverändert bleibt. Die Adsorption auf einer 2D Oberfläche verursacht 2D Chiralität. In Experimenten konnte auch die 2D Chiralität von Molekülen geändert werden. Das ist bis jetzt die erste Studie an substituierten Benzolen auf einer Oberfläche, die gezeigt hat, dass es möglich ist, zwischen verschiedenen Konfigurationen innerhalb des Moleküls zu „schalten“.

Die Isomerisierung von substituierten Benzolmolekülen wurde auf drei verschiedenen Oberflächen Cu(111), Ag(111) und Au(111) angeregt und detailliert untersucht. Der Anregungsmechanismus und der Ablauf wurden bestimmt und damit wurde diese chemische Reaktion auf allen drei Oberflächen komplett beschrieben. Es wurde festgestellt, dass die Anregung der Isomerisierung immer über die Anregung von bestimmten Molekülschwingungen erfolgt. Dabei wird eine derartige Bewegung innerhalb des Moleküls angeregt, dass sich das Chloratom und das Wasserstoffatom annähern und schließlich die Plätze tauschen.

Diese Arbeit ist wie folgt aufgebaut:

Im Kapitel 2 sind die Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops und die Manipulation mit dem RTM beschrieben. Zusätzlich ist die Methode der Greenschen Funktionen dargestellt, die in der Gruppe von J. Nieminen von der Universität Tampere in Finnland benutzt wurde, um die RTM-Bilder zu simulieren.

Im Kapitel 3 ist das UHV-System und die Probenpräparationsprozedur beschrieben. Die verwendeten Proben und die Moleküle werden beschrieben und es wird ein Überblick auf die bisherigen Messungen gegeben.

Im ersten experimentellen Teil der Arbeit, im Kapitel 4, sind die Messungen von Phenylresten und substituierten Benzolmolekülen auf Cu(111) zusammengefasst. Dabei wird die Adsorptionsgeometrie von Phenylresten, Nitrobenzol und Chlornitrobenzolmolekülen aufgrund der RTM-Messungen unter Zuhilfenahme von theoretischen Rechnungen bestimmt.

Der Schwerpunkt im Kapitel 5 liegt in der Untersuchung der elektroneninduzierten Manipulation von Nitrobenzol- und Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111). In diesem Teil der Arbeit wird die Adsorptionsgeometrie von Nitrobenzolmolekülen geändert und die Diffusion angeregt. Innerhalb von einzelnen Chlornitrobenzolmolekülen wird die Isomerisierung und der Adsorptionsplatzwechsel des Chloratoms angeregt und untersucht.

Im Kapitel 6 wird die Isomerisierung innerhalb von einzelnen Chlornitrobenzolmolekülen auf Au(111) beschrieben. Zusätzlich wird die Rotation von Chlornitrobenzolmolekülen in der Abhängigkeit vom Adsorptionsplatz untersucht.

Schließlich wird in Kapitel 7 der Anregungsmechanismus der Isomerisierung innerhalb von einzelnen Dichlorbenzolmolekülen auf Ag(111) bestimmt.

Kapitel 2

Die Rastertunnelmikroskopie

Das erste funktionierende Rastertunnelmikroskop (RTM) wurde im Jahre 1981 von Binnig und Rohrer gebaut [1]. Ein Jahr später wurden die ersten Bilder mit atomarer Auflösung aufgenommen [2].

Im folgendem wird die Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops beschrieben.

Die Rastertunnelmikroskopie ist eine Realraummethode. Sie ist geeignet zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen an leitenden und halbleitenden Oberflächen. Im Gegensatz zu Beugungsmethoden, die sich aufgrund ihres mittelnden Charakters zur Untersuchung periodischer Strukturen eignen, liegt die Stärke des Rastertunnelmikroskops in der Aufklärung lokaler Strukturen.

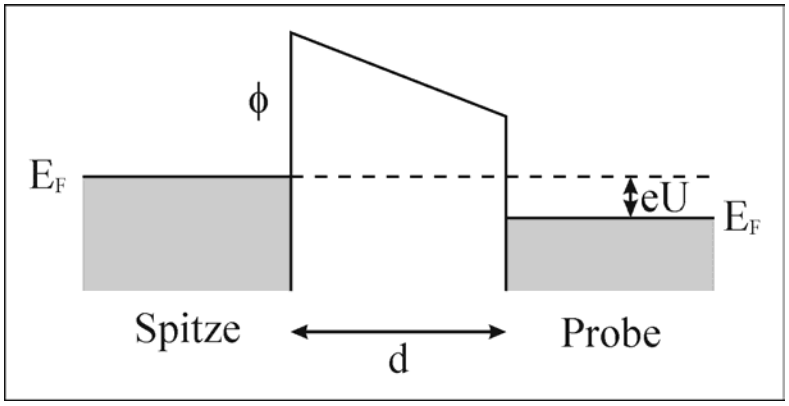

Abb. 2.1: Bändermodell einer eindimensionalen Potentialbarriere unter der Annahme gleicher Austrittsarbeit für Spitze und Probe bei einer angelegten Tunnelspannung.

Das Funktionsprinzip eines Rastertunnelmikroskops besteht im Abfahren einer leitenden Oberfläche mittels einer Metallspitze unter Ausnutzung des quantenmechanischen Tunneleffekts. Die Spitze wird dabei nur einige Angstrom über die Oberfläche positioniert und eine Spannung in der Größenordnung von einigen mV bis zu einigen Volt wird zwischen Spitze und Probe angelegt. Abbildung 2.1 zeigt ein eindimensionales Tunnelschema. Nach den Gesetzen der klassischen Physik befindet sich zwischen Spitze und Probe eine Energiebarriere,

die mit der Austrittsarbeit ϕ verbunden ist. Diese Energiebarriere verbietet einen Übergang von Elektronen durch den Vakuumbereich. Quantenmechanisch betrachtet können die Elektronen den Vakuumbereich jedoch überwinden. Wird eine Spannung zwischen Spitze und Probe angelegt dann fließt ein Tunnelstrom, der typischerweise wenige pA bis zu einigen nA beträgt. Der Tunnelstrom klingt exponentiell mit dem Abstand zwischen Spitze und Probe ab. Auf Grund dieser starken Abstandsabhängigkeit ist es möglich, durch einen Regelkreis mit Hilfe eine Piezokeramik einen zeitlich konstanter Strom einzustellen.

Für die meisten Anwendungen nutzt man den Konstantstrom-Modus. In diesem Modus (siehe Abbildung 2.2) wird die Spitze beim Rastern senkrecht zur Oberfläche mittels einer Regelschleife stets so gefahren, dass der Strom konstant bleibt. So erhält man ein Abbild in dem die Position der Spitze senkrecht zur Oberfläche, z-Position genannt, als Funktion der lateralen Position über der Oberfläche aufgezeichnet wird. Um ein zweidimensionales Bild der Oberfläche darzustellen, werden die vertikalen Auslenkungen der Spitze in Form von Grauwerten dargestellt. Im Konstantstrom-Modus gibt die Bildinformation bestehend aus Höhenunterschieden also Informationen über die Topographie der Probe.

Desweiteren gibt es den Modus konstanter Höhe, in dem zunächst die Spitze so weit an der Probe angenähert wird, bis ein bestimmter Strom fließt und dann die Spitze im konstanten Abstand über der Probe gerastert wird. Dabei wird der Tunnelstrom gemessen und dargestellt.

Der Vorteil des Modus konstanter Höhe ist, dass man die z-Position nicht nachregelt und man deswegen schneller als im Konstantstrom-Modus messen kann. Der Nachteil ist, dass die Probenkorrugation einen bestimmten Wert nicht überschreiten darf, da sonst die Spitze die Probe berührt.

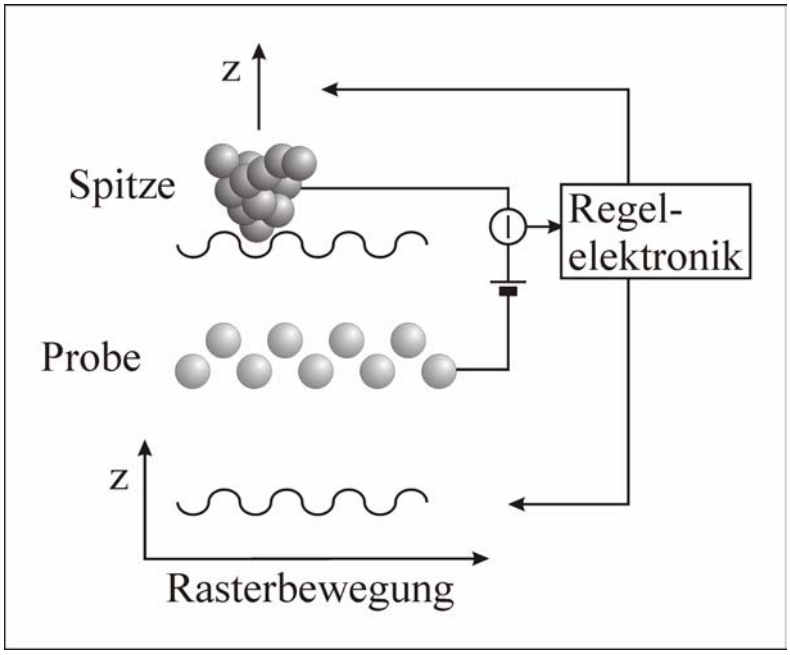

Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Konstantstrom-Modus. Die Regelelektronik variiert beim Rastern über die Oberfläche die Spitzenhöhe, so dass der Tunnelstrom konstant bleibt. Das Auftragen der z-Position der Spitze gegen die Rasterbewegung erzeugt in erster Nährung ein Topographiebild der Probe.

Um mit dem RTM messen zu können, müssen hohe Standards erfüllt werden. Die Positionierung der Spitze muss mit Pikometergenauigkeit erfolgen. Für diesen Zweck nutzt man piezoelektrische Kristalle [3]. Um einen Piezo zu bewegen, nutzt man Spannungen bis zu einigen

100 V, die eine Längenveränderung in der Größenordnung von 10 Å/V bewirken. Bei 5 K Messtemperatur und einer Piezolänge von 1,4 cm entspricht dies bei dem von uns verwendeten Piezomaterial einem Rasterbereich von 1 μm.

Das RTM ist sehr störungsanfällig, deswegen sind Vibrations- und erschütterungsfreie Voraussetzungen erwünscht. Gebäudeschwingungen liegen im Bereich 1...100 Hz und sind in der Regel geringer in den unteren Etagen. Die Entkopplung des RTMs gegenüber diesen Schwingungen erfolgt durch Federn und Wirbelstromdämpfung. Die gesamte Kammer wird zusätzlich auf pneumatische Schwingungsisolatoren gestellt.

2.1. Theorie der Rastertunnelmikroskopie

Die qualitative und quantitative Interpretation von RTM Aufnahmen ist aufgrund der Überlagerung von elektronischen und geometrischen Effekten sehr schwer. Bei der Interpretation von RTM Aufnahmen müssen neben der geometrischen Struktur der Oberfläche zusätzlich auch elektronische Effekte berücksichtig werden. Auf Grund der Überlagerung von elektronischen und geometrischen Effekten besteht die Gefahr der Fehldeutung von RTM Messungen. Um Fehldeutung auszuschließen, muss der Tunnelprozess genauer berücksichtigt werden. In folgendem wird die Theorie der Rastertunnelmikroskopie auf Metalloberflächen eingeführt.

Für ein einzelnes Elektron lässt sich die Tunnelwahrscheinlichkeit durch eine rechteckige eindimensionale Potentialbarriere analytisch lösen. Für eine große Barriere, mit der Nährung $k_0 d >> 1$, erhält man für den Transmissionskoeffizienten [4]:

$$T \approx \frac{16 k^2 k_0^2}{(k^2 + k_0^2)^2} \exp(-2k_0 d) \qquad \text{mit} \quad k_0 = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \ , \tag{2.1}$$

Dabei sind V_0 die Barrierenhöhe, d die Barrierenbreite; m, k und E die Masse, Wellenzahl und Energie des Elektrons. Der Tunnelstrom ist dabei proportional zum Transmissionskoeffizient. Daraus folgt:

$$I \approx \exp(-2k_0 d) \, , \tag{2.2}$$

Hierbei ist d der Abstand zwischen Spitze und Probe und k_0 der Imaginärteil des Wellenvektors im Vakuumbereich. Aus dieser einfachen Gleichung kann man die Empfindlichkeit der Methode abschätzen. Mit einem typischen Wert von V_0 - E = 4 eV folgt k_0=10 nm^{-1}. Aus der Gleichung 2.2 folgt, dass eine Veränderung des Abstandes zwischen Spitze und Probe um 0.1 nm eine Veränderung des Tunnelstromes um etwa eine Größenordnung bewirkt. Schon diese einfache Nährung zeigt die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstromes vom Abstand zwischen Spitze und Probe.

Bardeen hat 1961 eine dimensionsunabhängige Gleichung zur Bestimmung der Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen zwei Elektroden berechnet [5]. In diesem Formalismus ist das Tunneln durch den Überlapp der Wellenfunktionen von beiden Elektroden in der Potentialbarriere beschrieben. Dabei werden die Elektroden als entkoppelt betrachtet und die Lösung der stationären Schrödingergleichung der getrennten Systeme wird verwendet. Das Tunnelmatrixelement $M_{\mu\nu}$ wird durch den Überlapp der Wellenfunktionen beider Elektroden an einer vollständig in der Potentialbarriere liegenden, virtuellen Trennfläche S bestimmt:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} \cdot \left(\Psi_\mu^* \vec{\nabla} \Psi_\nu - \Psi_\nu \vec{\nabla} \Psi_\mu^* \right) \, , \tag{2.3}$$

Ψ_μ und Ψ_ν beschreiben die Elektronen-Wellenfunktionen zu beiden Seiten der Potentialbarriere. Die Transmisionsrate von einem bestimmten Zustand μ zu einem bestimmten Zustand ν beträgt $\left|M_{\mu\nu}\right|^2$.

Die erste umfassende Theorie zur Berechnung des Tunnelstroms für einen dreidimensionalen Fall wurde von Tersoff und Hamann [6], [7] geliefert.

Den Gesamttunnelstrom erhält man hierbei aus der Multiplikation von Transmisionsmatrixkoeffizienten $\left|M_{\mu\nu}\right|^2$ mit der mittleren Besetzung des Zustandes f und der Wahrscheinlichkeit (1-f), dass der andere Zustand unbesetzt ist. Weiter muss man $\left|M_{\mu\nu}\right|^2$ über alle Zustände auf beiden Seiten der Barriere summieren, die die gleiche Energie haben und dabei die gegenläufige Transmissionrate abziehen.

Man erhält für den Tunnelstrom folgende Beziehung:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar}\sum_{\mu\nu}\left\{f(E_\mu)\left[1-f(E_\nu+eU\right]-f(E_\nu+eU)\left[1-f(E_\mu)\right]\right\}\left|M_{\mu\nu}\right|^2\delta(E_\mu-(E_\nu+eU)), \quad (2.4)$$

Dabei ist f(E) die Fermi-Dirac-Verteilung, U die angelegte Spannung, $M_{\mu\nu}$ das Tunnelmatrixelement zwischen den Zuständen Ψ_μ der Spitze und Ψ_ν der Probe, δ die Dirac'sche Delta-Funktion.

Auf Grund der Fermi-Dirac-Verteilung können nur Tunnelprozesse von besetzten in unbesetzte Zuständen erfolgen. Die enthaltene Delta-Funktion zeigt, dass nur die elastischen Tunnelprozesse berücksichtigt werden.

Für tiefe Temperaturen und kleine Spannungen ist die Fermi-Dirac-Verteilung eine Stufenfunktion und in diesem Fall lässt sich Gleichung (2.4) vereinfachen zu:

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar}U\sum_{\mu\nu}\left|M_{\mu\nu}\right|^2\delta(E_\mu-E_F)\delta(E_\nu-E_F), \quad (2.5)$$

wobei E_F die Fermi-Energie bezeichnet. Um den Tunnelstrom zu berechnen, müssen erst die Tunnelmatrixelemente berechnet werden. Zur Berechnung der Tunnelmatrixelemente behandeln Tersoff und Hamann die Wellenfunktionen der Probe exakt. Für die Elektronen in der Probe setzen sie Wellenfunktionen an, die sich parallel zur Oberfläche frei ausbreiten können und senkrecht zur Oberfläche exponentiell abfallen.

$$\Phi_\nu = \Omega_s^{-1/2}\sum_{\vec{G}} a_{\vec{G}}\cdot\exp\left(-\sqrt{\kappa^2+\left|\vec{k}_{\mathrm{II}}+\vec{G}\right|^2}\,r_\perp\right)\cdot\exp\left(i(\vec{k}_{\mathrm{II}}+\vec{G})\cdot\vec{r}_{\mathrm{II}}\right) \quad , \quad (2.6)$$

Dabei ist $\kappa = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}$ die Abklinglänge aufgrund der Austrittsarbeit Φ, Ω_S das Probenvolumen und $\vec{G}$ ein reziproker Gittervektor. Im Allgemeinen kennt man nicht die genaue Form der Spitze und deswegen wird in dieser Nährung diese lokal als sphärischer Potentialwall mit dem Radius R genähert und somit bei der Berechnung der Tunnelmatrixelemente die Wellenfunktion der Spitze als s Welle approximiert. Der Mittelpunkt der Spitze hat den Ortsvektor $\vec{r}_0$, der kleinste Abstand zwischen Spitze und Probe beträgt d (siehe die Abbildung 2.3).

$$\Psi_\mu = \Omega_t^{-1/2} c_t \frac{\kappa \mathrm{Re}^{\kappa R}}{\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|} \cdot \exp(-\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|) \ , \tag{2.7}$$

κ ist wie oben definiert, da in dieser Näherung die Austrittsarbeit für Spitze und Probe gleich ist, c_t mit dem Wert $c_t \approx 1$ ist ein Normierungsfaktor, Ω_t bezeichnet das Volumen der Spitze.

Unter diesen Annahmen erhält man für den Tunnelstrom folgenden Ausdruck:

$$I = \frac{32\pi^3 e^2 U \Phi^2 R^2 e^{2\kappa R}}{\hbar \kappa^4} \frac{1}{\Omega_s} \sum_{\mu\nu} |\Psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F) \quad . \tag{2.8}$$

Die Doppelsumme in (2.8) kann aufgelöst werden. Die Verwendung der lokalen Zustandsdichte der Probe am Ort der Spitze $\rho_P^{lokal}(\vec{r}_0, E_F) = \sum_\nu |\Psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F)$ und der totalen Zustandsdichte der Spitze $\rho_s(E_F) = \frac{1}{\Omega_s} \sum_\mu \delta(E_\mu - E_F)$ vereinfacht letzte Formel und so folgt für den Tunnelstrom:

$$I \propto U \rho_s(E_F) \rho_P^{lokal}(\vec{r}_0, E_F) \quad . \tag{2.9}$$

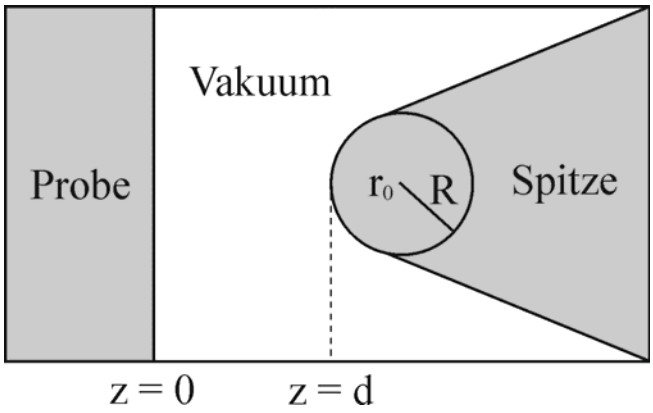

Abb. 2.3: Schema der Tunnelgeometrie in der Theorie von Tersoff und Hamann. In dieser Theorie wird die Spitze durch einen sphärischen Potentialwall mit Radius R approximiert [6], [7]

Der Tunnelstrom ist für kleine Spannungen U proportional zur lokalen Zustandsdichte der Probe $\rho_P^{lokal}(\vec{r}_0, E_F)$ am Ort der Spitze $\vec{r}_0$ bei der Fermi-Energie E_F. In dieser Näherung misst das RTM die Kontur konstanter Zustandsdichte an der Oberfläche, dass heißt die lokale elektronische Struktur und nicht die Positionen von Atomkernen auf der Oberfläche.

2.2. Methode der Greenschen Funktionen

Die Standardmethode für die Interpretation von RTM-Aufnahmen basiert auf der Projektion der differentiellen Leitfähigkeit auf die lokale Zustandsdichte des Substrats im Rahmen der Tersoff-Hamann Theorie [6], [7]. Die Tersoff-Hamann Theorie erklärt gut den Tunnelprozess auf sauberen Metalloberflächen, aber sie ist nicht geeignet für die Beschreibung des Tunnelprozesses durch Adsorbate. Die genaue Berechnung des Tunnelstromes ist im Greensche Funktionen (GF) Formalismus möglich und zeigt, dass die Leitfähigkeit von molekularen

Adsorbaten auf der Oberfläche von der Tersoff-Hamann Näherung abweicht [11], [12]. Die für diese Arbeit durchgeführten theoretischen Rechnungen basieren auf dem Todorov-Pendry GF Modell [11], [12] unter der Berücksichtigung der qualitativen Näherung, die von Sautet entwickelt wurde [10]. Die in diesem Kapitel beschriebene Methode wurde von J. Nieminen entwickelt und die Rechnungen für die von mir gemessenen Moleküle von J. Nieminen und E. Niemi von der Universität Tampere in Finnland durchgeführt.

Es wird angenommen, dass der Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe über verschiedenen Tunnelkanäle fließen kann [10], [13] (siehe die Abbildung 2.4). Man unterscheidet dabei zwischen den „durch Raum" (TS= through space) und durch „Adsorbat" (TA= through adsorbate) Kanälen (siehe Abbildung 2.4).

Die komplexen GF werden benutzt, um die elektronische Struktur des Adsorbats, des Substrats und der Spitze zu beschreiben. Dabei werden die GF für die Spitze und die Probe approximiert [15]. Die gesamte GF des Moleküls kann in der tight-binding (TB) Basis aus GF von einzelnen Atomen, die ein Valenzniveau E_a haben, konstruiert werden [14]:

$$G_{aa} = \frac{1}{E - E_a + i\eta} = \frac{\exp(i\varphi_{aa})}{\sqrt{(E - E_a)^2 + \eta^2}}. \tag{2.10}$$

$\varphi_a = \arctan\left[-\eta / (E - E_a)\right]$ ist die Phase der GF. Der absolute Wert der GF ist nur in der Nähe des Eigenzustandes $E = E_a$ von Null verschieden, wobei der Parameter η die Höhe der Resonanzenergie bestimmt.

Es wird angenommen, dass die Anwesenheit des Adsorbats die Zustandsdichte des Substrats modifiziert und umgekehrt. Durch diese Modifikation ist der Tunnelprozess wesentlich beeinflusst. Im GF Formalismus wird der Einfluss des Adsorbats auf die Wellenfunktion des Tunnelelektrons in Form der Lippmann-Schwinger Gleichung formuliert [14]:

$$\left|\psi^+\right\rangle = \left|\phi\right\rangle + G^+ V \left|\phi\right\rangle = \left|\phi\right\rangle + G^0 T \left|\phi\right\rangle. \tag{2.11}$$

ϕ ist hierbei die ungestörte Welle, ψ^+ ist die Welle in Adsorbatsanwesenheit, G^0 ist eine GF für das System ohne Adsorbat, G^+ ist die GF in Adsorbatsanwesenheit, V ist die durch das Adsorbat verursachte Störung, T ist der Übergangsoperator zwischen der Spitze und dem Substrat.

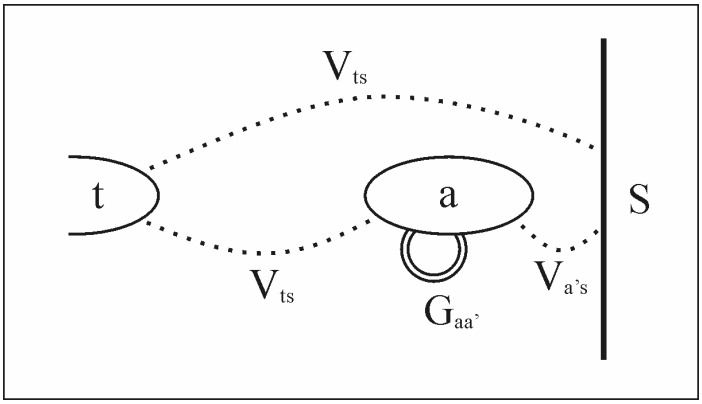

Abb. 2.4: a) Schematische Darstellung von möglichen Tunnelwegen zwischen Spitze und Probe, wobei V die Übergangsintegrale und G Greensche Funktionen beschreiben.

Die GF des ungestörten Systems G^0 wird mit der GF des gestörten Systems G^+ durch die Gleichung von Dyson verbunden:

$$G^+ = G^0 + G^0 V G^+ . \tag{2.12}$$

Die GF des gestörten Systems ist enthalten in der Übergangsmatrix, die für die Berechnung des Tunnelstromes im Todorov-Pendry Modell benutzt wird:

$$T = V + V G^+ V \tag{2.13}$$

Im Todorov-Pendry Modell ist der Tunnelstrom proportional zu $|T|^2$ und hat folgende Form [11], [12]:

$$j = \frac{2\pi e}{\hbar} \int [f(E) - f(E + eV_b)] Tr\left[\rho_{S^{\#}S}{}^0(E) T_{ST}(E) \rho_{tt'}{}^0(E) T_{tS'}{}^+(E)\right] dE \tag{2.14}$$

Der Index t bezieht sich auf die Orbitale der Spitze, der Index s auf die Orbitale des Substrats, ρ^0 ist die Zustandsdichtematrix für das System ohne Wechselwirkung und ohne Adsorbat, T ist die Übergangsmatrix zwischen den Eigenzuständen der Spitze und der Probe. Die Anwesenheit des Adsorbats ist in folgender Übergangsmatrix enthalten:

$$T_{st} = V_{st} + V_{sa} G_{ab}{}^+ V_{bt} \quad . \tag{2.15}$$

V ist die Matrix für die Übergangsintegrale der Spitze-Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung. Der erste Term in Gleichung 2.15 beschreibt das Tunneln zwischen Spitze und Probe ohne Adsorbat, der zweite Term beschreibt das Tunneln durch das Adsorbat. Real- und Imaginärteil der Green's Funktion in der T-Matrix enthalten Informationen über die Natur des Tunnelstromes.

In Abbildung 2.5 ist ein Beispiel für das Tunneln durch das Benzolmolekül dargestellt.

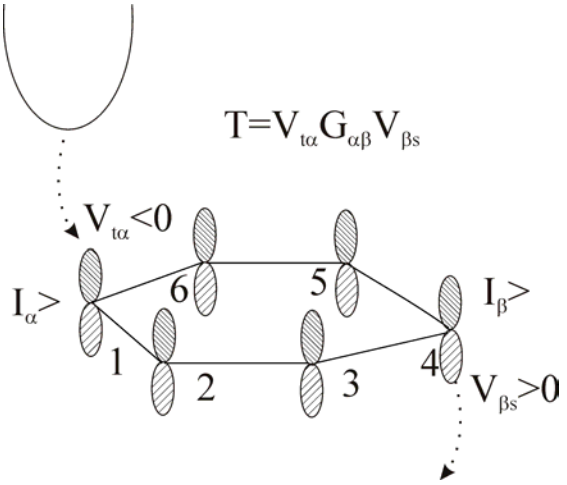

Abb. 2.5: Ein Beispiel für einen Tunnelkanal durch Benzol in der Terminologie von Atomorbitalen. Das Tunneln findet zwischen der Spitze und dem Substrat durch die Atomorbitale α und β statt. Das Bild zeigt das Tunneln durch $G_{1,4}$ [16].

Im Todorov-Pendry Modell ist die differentielle Leitfähigkeit proportional zur Übergangsmatrix [11]:

$$\sigma \propto T_{st} T_{ts}^{+} \rho_s(r,E). \tag{2.16}$$

Im Gegensatz zur Tersoff-Hamann Theorie ist die differenzielle Leitfähigkeit in der GF Nährung nicht proportional zur lokalen Zustandsdichte des Substrats, weil die T-Matrix stark von der chemischen Zusammensetzung und von der Position der Spitze abhängig ist.

Wenn man das Tunneln von Elektronen von der Spitze zum Substrat betrachtet, braucht man eine GF, die das Adsorbat mit dem Substrat verbindet. Wenn diese zwei Systeme schwach gekoppelt sind, lautet die Gleichung von Dyson:

$$G_{sa}^{+} \approx G_{ss}^{0} V_{sa} G_{aa}^{0} \quad . \tag{2.17}$$

Dabei wurde angenommen, dass im Falle eines ungestörten Systems das Adsorbat (a) komplett vom Substrat (s) getrennt ist. Bei der Modellierung des Tunnelstroms von der Spitze zum Substrat in Adsorbatsanwesenheit nutzt man folgende Gleichung:

$$G_{sa}^{+} V_{at} \left| \phi_t \right\rangle \approx G_{ss}^{0} V_{sa} G_{aa}^{0} V_{at} \left| \phi_t \right\rangle . \tag{2.18}$$

Die Matrixelemente des StörPotentials V sind in der TB Basis vom Abstand und der Orientierung des Moleküls abhängig und besitzen eine konstante Energie. Zusätzlich wird angenommen, dass sich die Matrixelemente des Substrats in der Nähe der Fermienergie nicht ändern. Man sieht, dass die elektronische Struktur des gesamten Substrat-Adsorbatssystems stark vom Adsorptionsplatz und der Orientierung des Moleküls abhängig ist.

Im Falle einer Chemisorption wird durch das Adsorbat die lokale Zustandsdichte des Substrats modifiziert [14]. In Abbildung 2.6 ist die Veränderung der Zustandsdichte des s-Orbitals des Substrats in der Nähe der Fermienergie aufgrund der Anwesenheit des Adsorbats auf der Oberfläche dargestellt [16]. Die gestrichene Linie zeigt die Zustandsdichte des Substrats ohne Anwesenheit des Adsorbats. Die Zustandsdichte des s-Orbitals des Substrats ist in der Nähe der Fermienergie aufgrund der Anwesenheit des Adsorbats wesentlich reduziert.

$$\delta\rho_{ss} = -\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}(\delta G_{ss}) = \frac{-\left|V_{as}\right|^2}{b^2\pi\sqrt{(E-E_a)^2+\eta^2}}\sin(\varphi+2\theta) \tag{2.19}$$

Deswegen nimmt der Tunnelstrom am Adsorptionsplatz ab. Auf der anderen Seite erhöht die Anwesenheit eines Adsorbats die Tunnelwahrscheinlichkeit. Die Ströme, die über die verschiedenen Kanäle fließen, haben verschiedene Phasen φ_s und φ_a. Der Gesamtstrom ist immer eine Überlagerung zwischen allen Tunnelkanälen [8],[9]. Der Phasenunterschied $\Delta\varphi = \varphi_a - \varphi_s$ bestimmt, ob der gesamt Tunnelstrom klein oder groß wird. Damit wird auch der Kontrast in RTM-Aufnahmen bestimmt [14]. Die einzelnen Tunnelkanäle sind also nicht für den Kontrast in RTM-Bildern verantwortlich, sondern die Interferenz zwischen den verschiedenen Tunnelkanälen.

Joachim klassifiziert zusätzlich den elastischen Transport in zwei Bereichen: resonanter Transport durch Resonanzniveaus des Moleküls und nicht-resonantern Transport durch die Energielücke zwischen HOMO und LUMO Niveaus [17], [18]. Für letzteren Bereich sind die Interferenzeffekte zwischen verschiedenen Kanälen besonders wichtig. Alle in dieser Arbeit präsentierten Messungen fallen in diesen Bereich.

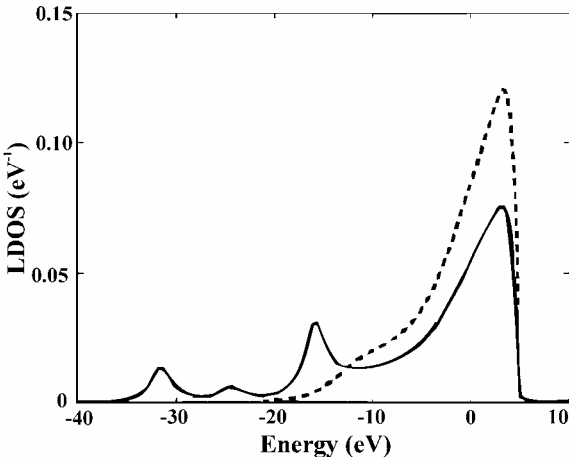

Abb. 2.6: Die Zustandsdichte des s-Orbitals des Cu(111)-Substrats in der Nähe der Fermienergie. Die gestrichene Linie zeigt die Zustandsdichte des Substrats ohne Anwesenheit des Adsorbats. Die zweite Linie zeigt die Zustandsdichte des Substrats bei Anwesenheit des Adsorbats.

2.3. Manipulationstechniken

Das Rastertunnelmikroskop bietet die Möglichkeit Strukturen auf Nanometerskala gezielt zu verändern [26], [43] und Strukturen aus Einzelbausteinen herzustellen [44].

Im Prinzip werden drei grundlegende von mehreren Manipulationstechniken benutzt, um einzelne Atome und Moleküle zu bewegen. Entweder kann das Adsorbat parallel zur Oberfläche verschoben werden, ohne dass es dabei die Bindung zum Substrat verliert (laterale Manipulation) oder ein Adsorbat wird zwischen Oberfläche und Spitze übertragen und umgekehrt, wobei die Bindung zum Substart vollständig gebrochen wird (vertikale Manipulation), oder elektroneninduzierte Manipulation führt zu einer zufälligen Bewegung (Diffusion) des Moleküls.

Dabei unterscheidet man zwischen verschiedenen Kräften, die für die Manipulation benutzt werden. Bei der lateralen Manipulation wird die Manipulationskraft durch die Spitze ausgeübt und kann attraktiver oder repulsiver Art und chemischer oder elektronischer Natur sein. Dabei reichen oft reine van-der-Waals Kräfte aus, um die Adsorbate gezielt zu bewegen, ohne dass Tunnelstrom oder Feld benutzt werden müssen. Die Größe der Kraft wird über den Abstand zwischen Spitze und Probe variiert. Im Gegensatz zur lateralen Manipulation spielen bei der vertikalen Manipulation Feld und Strom die entscheidende Rolle. Bei der elektroneninduzierten Manipulation ist die Energie der Tunnelelektronen für die Anregung entscheidend.

Vertikale und laterale Manipulation wurden zuerst in Eiglers Gruppe bei IBM [26], [46] und in der AG Rieder [47], [49] benutzt um Nanostrukturen aus einzelnen Atomen und Molekülen zu bilden.

Bei der lateralen Manipulation wird die Spitze über dem Adsorbat positioniert und dem Absorbat soweit genährt bis das Adsorbat mit der Spitze in Wechselwirkung tritt. Die Spitze wird parallel zur Oberfläche bewegt und das Adsorbat durch die Wechselwirkung kontrolliert verschoben. Die Spitze wird am Ende der Manipulation zurückgezogen. Während der Manipulation wird die Spitzenhöhe in der Abhängigkeit von der lateralen Bewegung aufgenommen. Auf Grund der Form des Manipulationssignals ist es möglich verschiedene Manipulationsmoden zu unterscheiden [50].

Die Abbildung 2.7 zeigt drei lateralen Manipulationsmoden:

- Im Zieh Modus zwingt die anziehende Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und der Spitze das Adsorbat die Spitze zu folgen. Die Spitzenhöhe steigt immer wenn das Adsorbat unter der Spitze springt um die Bewegung der Spitze zu folgen. Die Spitzenhöhe sinkt wenn sich die Spitze von dem Adsorbat entfernt, bis das Adsorbat wieder unter der Spitze springt. Die Periodizität des Signals entspricht den Adsorptionspositionen auf dem Weg des Adsorbats.
- Im Schiebe Modus verursacht die abstoßende Wechselwirkung zwischen der Spitze und dem Adsorbat einen Sprung des Adsorbats immer wenn die Spitze genug nah kommt.
- Das Adsorbat wird im Fall einer starken anziehenden Wechselwirkung im Sliding Modus bewegt. Der Abstand zwischen dem Adsorbat und der Spitze bleibt während der Manipulation konstant. In diesem Fall wird die Probe mit einer Spitze abgebildet, die an ihrem Ende ein Adsorbat hat.

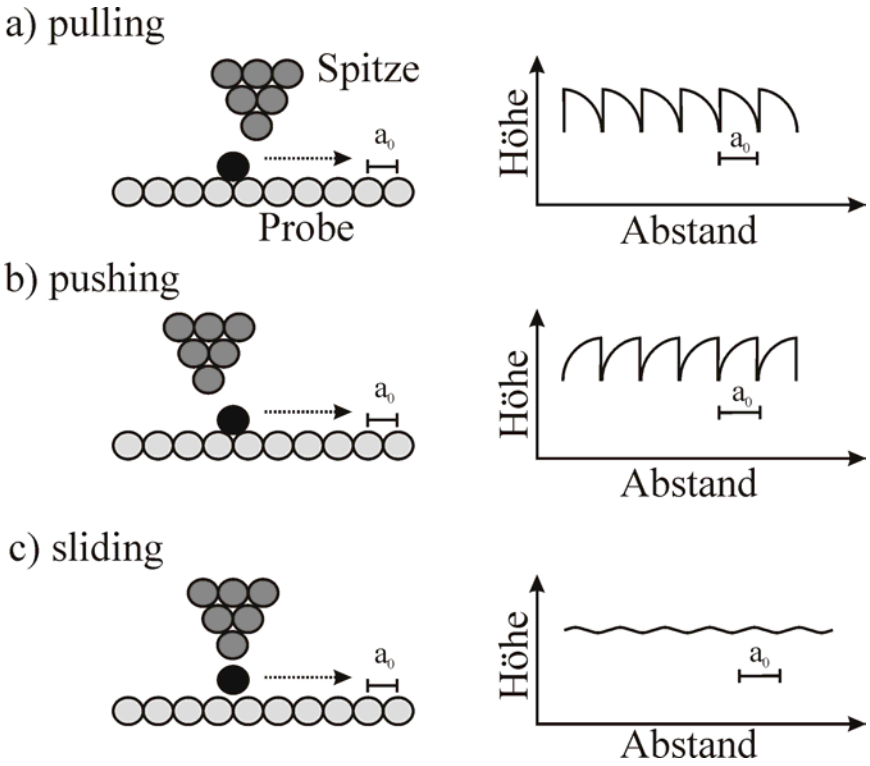

Abb. 2.7: Schematische Darstellung von drei Manipulationsmoden bei der lateralen Manipulation mit charakteristischen Manipulationskurven [48].

Die elektroneninduzierte Manipulation wird benutzt, um verschiedene chemische Reaktionen auf der Oberfläche anzuregen. Bei der elektroneninduzierter Manipulation werden durch Elektronen aus der Spitze molekulare Schwingungen angeregt und damit eine Reaktion des Adsorbats induziert. So können die Adsorbate rotiert [51], diffundiert [52], [53] chemische Reaktionen durchgeführt [22], [34], [54], [58], [59] und Desorption kann angeregt werden [32], [55], [60]. Ferner ist es möglich die interne Konformation zu verändern [56].

In dieser Arbeit wurde überwiegend die letzte Manipulationsprozedur verwendet. In Abbildung 2.8 a) ist das Energieschema beim Tunneln dargestellt. Tunneln ist normalerweise ein elastischer Prozess, das bedeutet, dass die Elektronen auf dem Weg zwischen Spitze und Probe keine Energie verlieren. Elastisches Tunneln wird bei der Abbildung benutzt. Wenn Tun-

neln über Adsorbatresonanzen erfolgt, dann kann ein Teil der Elektronenenergie an das Adsorbat übertragen werden. In letztem Fall tritt inelastisches Tunneln auf. Ein Teil der inelastisch tunnelnden Elektronen kann eine Anregung induzieren, wobei diese Manipulationsart als elektroneninduzierte Manipulation bezeichnet wird. In der Abbildung 2.8 b) ist die elektroneninduzierte Manipulation schematisch dargestellt. In so einem Manipulationsexperiment wird am Anfang ein RTM Bild mit normalen Tunnelparametern aufgenommen. Dann wird die Spitze über dem Adsorbat positioniert und auf konstantem Abstand gehalten, der Rückstellkreis wird abgeschaltet, und die Spannung auf den Manipulationswert erhöht und auf diesem Wert für einige Sekunden gehalten. Für diese Zeit wird der Tunnelstrom aufgenommen, wobei ein Sprung im Tunnelstrom zeigt, dass ein Prozess am Molekül stattgefunden hat. Am Ende nimmt man noch ein RTM Bild auf und überzeugt sich vom Erfolg der Manipulation.

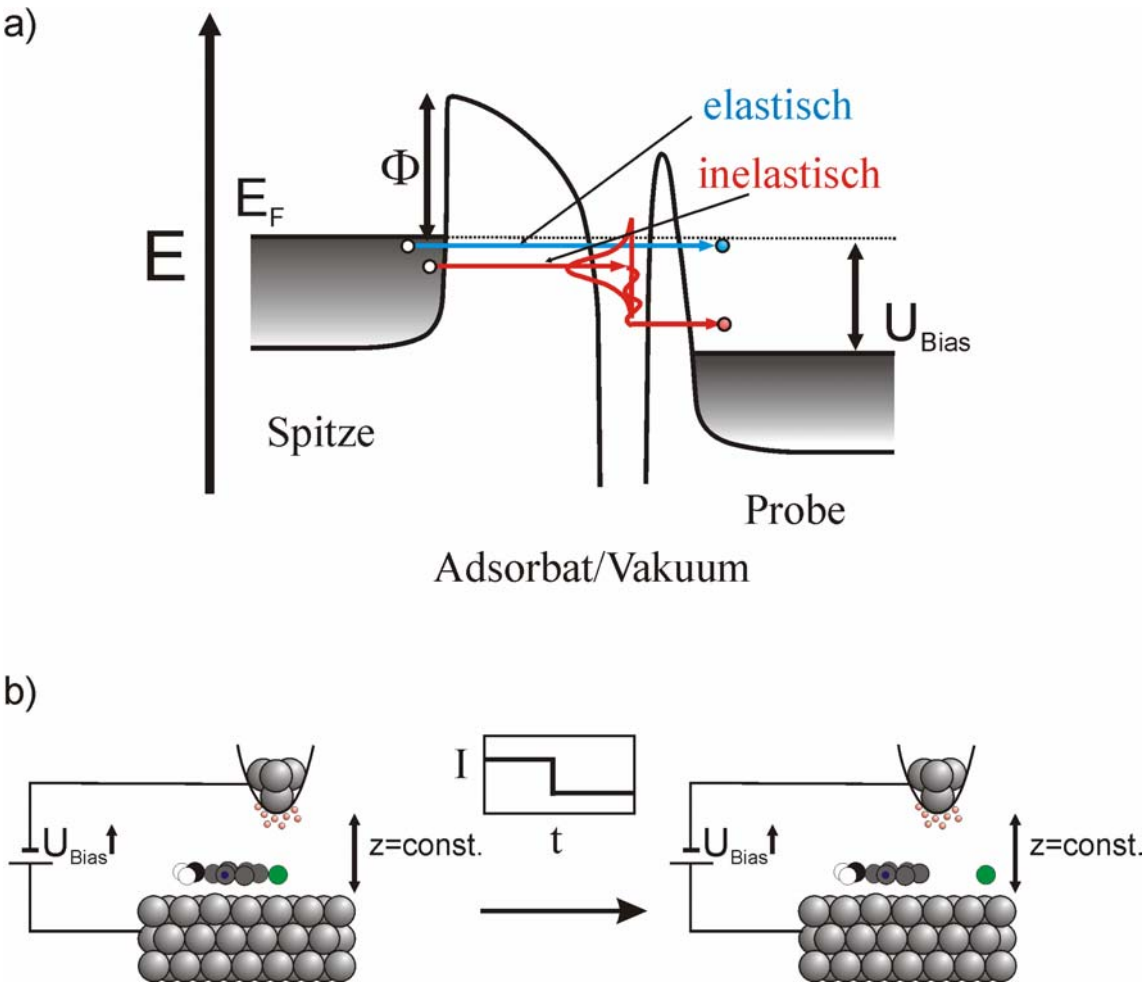

Abb. 2.8: a) Energieschema beim Tunneln. Links sind die Energiezustände der Spitze und rechts die Zustände der Probe gezeigt. Die angelegte Spannung verschiebt die Ferminiveaus, so dass die Elektronen den Vakuumbereich zwischen Spitze und Probe überwinden können. Die Elektronen können beim Tunneln einen Teil der Energie dem Adsorbat abgeben und dann spricht man von inelastischem Tunneln. Auf diese Weise wird von einem Teil der inelastisch tunnelnden Elektronen die elektroneninduzierte Manipulation angeregt. b) Während der elektroneninduzierten Manipulation wird der Tunnelstrom aufgenommen, wobei der Sprung im Tunnelstrom zeigt, dass die Manipulation stattgefunden hat. In diesem Beispiel zeigt der Abfall im Tunnelstrom den Moment an, in dem Chlor vom Chlornitrobenzol Molekül abgespalten wurde.

In dieser Arbeit wurde die elektroneninduzierte Manipulation benutzt, um die Isomerisierung innerhalb von einzelnen Dichlorbenzol- und Chlornitrobenzolmolekülen zu induzieren. Mit der gleichen Manipulationsprozedur wurden die Nitrobenzolmoleküle nach oben gekippt und die Rotation von einzelnen Chlornitrobenzolmolekülen angeregt.

2.4. Modell des Heizens über Schwingungsanregung

Die Theorie des Heizens über Schwingungsanregung wurde ursprünglich entwickelt, um Dissoziation (Atomtransfer) zu beschreiben [27], [28], [29]. Die experimentell beobachtete nichtlineare Abhängigkeit der Transferrate von der angelegten Spannung in vielen Manipulationsexperimenten [19], [26], [31], [32], [33], [20], [21] [22], [34], [35], wurde in dem Modell des Heizens über Schwingungsanregung via inelastisch tunnelnden Elektronen durch die schrittweise Anregung der Substrat-Adsorbat Bindung modelliert. In Rahmen dieser Arbeit wird die Theorie von H. Ueba und B. N. J. Persson benutzt [38], um die Manipulationsexperimente auf Chlornitrobenzol- und Dichlorbenzolmolekülen zu erklären. Im Folgenden wird diese Theorie kurz zusammengefasst.

Die von H. Ueba und B. N. J. Persson entwickelte RTM-IETS Theorie des Heizens über Schwingungsanregung [38] basiert auf dem Modell der adsorbatinduzierten Resonanz mittels Technik der Keldysh-Greenschen Funktionen [40]. Die elektronische Struktur von Adsorbaten auf Metalloberflächen ist durch die Entstehung induzierter Resonanzzustände in der Nähe der Fermienergie des Substrats charakterisiert [36], wie in Abbildung 2.9 dargestellt ist. Bei großen Spitze-Probe Abständen stellt dieser Resonanzzustand den dominanten Tunnelkanal für den Tunnelstrom dar [37]. Ein Elektron kann beim Tunneln über Resonanzzustände Schwingungen des Adsorbats anregen.

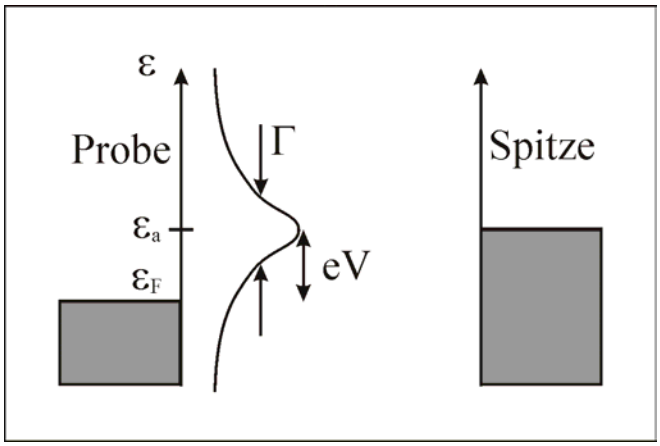

Abb. 2.9: Modell der elektronischen Struktur der Spitze und der Probe mit einem Adsorbat auf der Probe.

Weiterhin wurde in der Theorie eine Reaktionskoordinate mit einer Potentialbarriere als Modell für eine Substrat-Adsorbat Bindung eingeführt. Die Barriere entspricht dabei der Energie E_B, die nötig ist, um die Bindung zu brechen (siehe Abbildung 2.10). Die Barriere wird in diesem Modell durch einen harmonischen Potentialwall mit n Schwingungsniveaus modelliert.

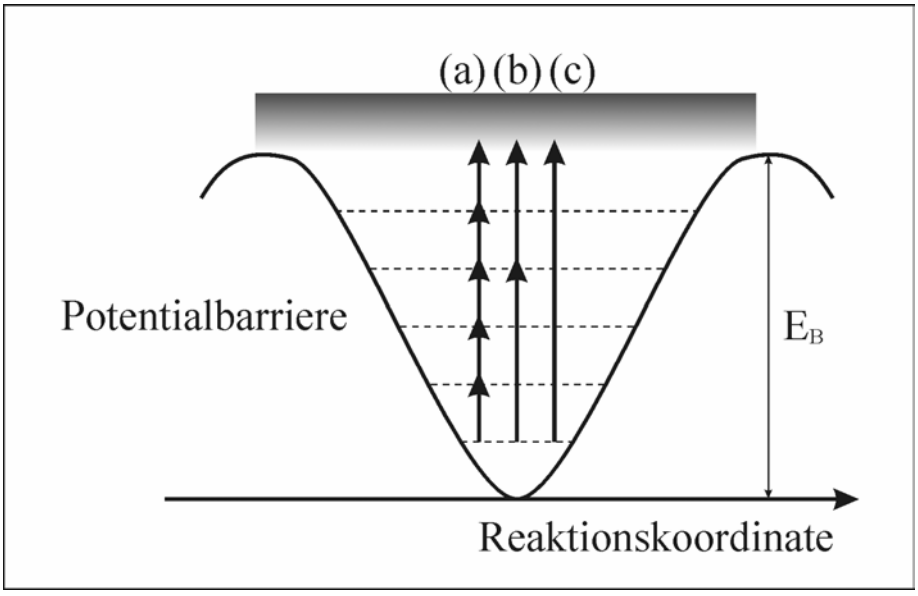

Abb. 2.10: Harmonischer Potentialwall mit n Schwingungsniveaus. Die Barriere kann entweder durch a) nicht kohärente und b) kohärente schrittweise Anregungen oder c) Anregung durch ein Elektron überwunden werden.

Falls die Elektronenenergie beim Tunneln über den Resonanzzustand höher als die Potentialbarriere ist, ist es möglich, dass das Adsorbat bei der Anregung in einem Schwingungszustand landet, der oberhalb der Barriere liegt (siehe Abbildung 2.10 c)). Somit kann die Adsorbat-Substrat Bindung bereits durch die Anregung mittels eines einzigen Elektrons gebrochen werden.

Im Gegensatz dazu, wenn das Tunnelelektron eine Energie hat, die unterhalb der Barriere der Reaktionskoordinate liegt, kann die Potentialbarriere durch schrittweise Schwingungsanregungen der Substrat-Adsorbat Bindung entweder in einem nicht kohärentem (siehe Abbildung 2.10 a)) oder (b) einem kohärenten Prozess (siehe Abbildung 2.10 b)) überwunden werden. Für die schrittweise Anregung sind im Prinzip mehrere Elektronen nötig. Das Adsorbat landet bei einer schrittweisen Anregung zunächst in einem schwingungsangeregten Zustand unterhalb der Barriere, aber es besteht die Möglichkeit die Barriere später durch Einbeziehung zusätzlicher Elektronen in den Resonanzzustand zu überwinden.

Die schrittweisen Übergänge zwischen benachbarten Schwingungsniveaus werden als nicht kohärente Überlagerung der Schwingungsanregungen bezeichnet, ähnlich wie im DIMET (desorption induced by multiple electronic transitions) Mechanismus. Bei der Überwindung einer Potentialbarriere durch kohärente mehrfache Schwingungsanregungen erfolgt die Anregung nicht unbedingt über schrittweise Population benachbarter Schwingungsniveaus [28], was ähnlich mit dem Modell von Gadzuk [42] für Elektronen induzierte Desorption (DIET= desorption induced by electronic transitions) ist.

Der kohärente Prozess dominiert bei kleinen Anregungsströmen, wenn die durchschnittliche Zeit zwischen zwei Anregungen länger ist als die Schwingungsrelaxierungsrate. Im Gegensatz dazu dominiert der nicht kohärente Prozess bei höheren Anregungsströmen, wenn die durchschnittliche Zeit zwischen zwei Anregungen kürzer ist im Vergleich zur Schwingungsrelaxierungrate.

Im Folgenden wird zuerst die Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Spannung bei einem nicht kohärentem Prozess erklärt. Die Schwingungsverteilung im thermischen Gleichgewicht

bei der Probentemperatur T wird durch die Bose-Einstein Verteilungsfunktion $n_{ph,T}(\omega)$ beschrieben. Die Schwingungsanregung durch Tunnelelektronen resultiert in der Erhöhung der Schwingungstemperatur und aus diesem Grund wird die Verteilung modifiziert. Die Schwingungstemperatur kann dabei höher als die Substrattemperatur sein.

Die Verteilungsfunktion bei gestörtem thermischem Gleichgewicht $n_{ph}(\omega)$ ist:

$$n_{ph}(\omega) = n_{ph,T}(\omega) + \frac{\Gamma_{in}(\omega)}{\gamma_{eh}(\omega)} \tag{2.20}$$

Dabei ist $n_{ph,T}(\omega)$ die Schwingungsverteilung im thermischen Gleichgewicht bei der Probentemperatur T, $\Gamma_{in}(\omega)$ ist die Rate der Schwingungsanregung durch den inelastischen Tunnelstrom, und $\gamma_{eh}(\omega)$ die Rate für Schwingungsdämpfung. Die Gleichung (2.20) ist die effektive Bose-Einstein Verteilungsfunktion $n_{ph} = 1/\left[\exp(\hbar\omega / kT_{eff}) - 1\right]$ in der Anwesenheit der Schwingungsanregung Γ_{in} und Schwingungsdämpfung γ_{eh}.

Der entscheidende Faktor in der Gleichung (2.20) ist $\frac{\Gamma_{in}(\omega)}{\gamma_{eh}(\omega)}$. Abhängig von seinem Verhältnis zum ersten Term in der Gleichung kann die Bindungsbrechung (Atomtransfer) im thermisch aktiviertem Regime $\Gamma/\gamma << n$, im stromaktivierten Regime $\Gamma/\gamma >> n$ oder in einem Zwischenregime $\Gamma/\gamma \approx n$ sein. Für die Theorie und für unsere Experimente bei 5 K, wo $n_{ph,T}(\omega) \approx 0$ ist, ist natürlich das stromaktivierte Regime von Interesse.

Die Gleichung (2.20) kann in folgender Form umgeschrieben werden:

$$T_{eff} = \frac{\hbar\omega}{k}\frac{1}{\ln\frac{\Gamma_{\downarrow}(\omega)}{\Gamma_{\uparrow}(\omega)}} \qquad \text{oder} \quad \Gamma_{\uparrow}(\omega) = \Gamma_{\downarrow}(\omega)\exp\left[-\frac{\hbar\Omega}{kT_{eff}}\right] \tag{2.21}$$

wo $\Gamma_{\uparrow}(\omega) = n_{ph,T}\gamma_{eh} + \Gamma_{in}(\omega)$ und $\Gamma_{\downarrow}(\omega) = (n_{ph,T}+1)\gamma_{eh} + \Gamma_{in}(\omega)$ Anregungs- und Relaxierungsrate zwischen zwei benachbarten Schwingungsniveaus sind. $\hbar\Omega$ ist die Energie der Schwingungsmode.

Die generalisierte Form für die Schwingungserzeugungsrate lautet: $\Gamma_{iet} = \int d\omega \rho_{ph}(\omega)\Gamma_{in}(\omega)$, wobei $\rho_{ph}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi}\left[\frac{\gamma_{eh}(\omega)}{(\omega-\Omega)^2 + \gamma_{eh}^{\ 2}(\omega)}\right]$ die Schwingungszustandsdichte darstellt. Im Limit $\hbar\Omega >> kT$, $|eV| >> \hbar\Omega$, $\Delta_s >> \Delta_t$, $\rho_{ph}(\omega) = \delta(\omega - \Omega)$ folgt:

$$\Gamma_{iet}(V) = \Gamma_{in}(\Omega) = \frac{\Delta_t}{\Delta_s}\gamma_{eh}^{\ 2}\frac{|eV| - \hbar\Omega}{\hbar\Omega}\theta(|eV| - \hbar\Omega) \tag{2.22}$$

V ist die Spannung, Δ_s und Δ_t sind die partiellen Höhen der Resonanzenergie Δ ($\Delta = \Delta_s + \Delta_t$) aufgrund der Wechselwirkung mit der Probe und mit der Spitze.

Die nichtlineare Abhängigkeit der Transferrate von der angelegten Spannung wird durch die schrittweise Anregung der Substrat-Adsorbat Bindung modelliert. Um die Rate R(V) für Atomtransfer (Dissoziation) zu berechnen wird ein Arrhenius-Gesetz benutzt. Aus der Boltzmann Gleichung für die Besetzung des (n-1) ten Niveaus und der Rate für den Transfer von diesem Niveau zum n-ten Niveau $n\Gamma_{\uparrow}$ bei einer nicht kohärenten Anregung folgt:

$$R(V) = n\Gamma_{\uparrow}\left(\frac{\Gamma_{\uparrow}}{\Gamma_{\downarrow}}\right)^{n-1} \cong n\frac{{\Gamma_{iet}}^{n}(V)}{\left[{\Gamma_{iet}}^{n}(V)+\gamma\right]^{n-1}} \propto \left(|eV|-\hbar\Omega\right)^{n}, \quad \gamma >> \Gamma_{iet}(V) \tag{2.23}$$

Die Abhängigkeit der Rate von der Spannung für $\gamma >> \Gamma_{iet}(V)$ folgt aus der Boltzmannverteilung für die Schwingungsbesetzung und n ist die Anzahl von Schwingungsniveaus in der Potentialbarriere.

In einem Experiment kann die Rate in der Abhängigkeit vom Tunnelstrom bei konstanter Spannung berechnet werden. Der elastische Tunnelstrom durch das Adsorbat kann wie folgt geschrieben werden:

$$I_{ela} = \frac{2e}{\hbar}\int d\varepsilon \frac{\Delta_s\Delta_t}{\Delta}\rho_a(\varepsilon)\left[n_s(\varepsilon)-n_t(\varepsilon)\right] \cong \frac{e^2V}{\pi\hbar}\frac{\Delta_s\Delta_t}{(\varepsilon_a-\varepsilon_F)^2+\Delta^2} \tag{2.24}$$

Für $|eV| >> \hbar\Omega$ können die Gleichungen (2.22) und (2.24) kombiniert werden:

$$\Gamma_{iet} = \frac{\pi{\gamma_{eh}}^{s}}{\Omega}\frac{(\varepsilon_a-\varepsilon_F)^2+\Delta^2}{{\Delta_s}^2}\frac{|I_{el}|}{e} = f_{in}\frac{|I_{el}|}{e} \tag{2.25}$$

f_{in} bezieht sich auf inelastischen Tunnelstrom. In Gleichung 2.25 ist die Schwingungsgenerierungsrate proportional zu $|I_{el}|$.

Die Rate in Abhängigkeit vom Tunnelstrom bei konstanter Spannung in dieser Theorie ist:

$$R(V) \propto {I_t}^{n} \tag{2.26}$$

Der gesamte Strom I_t wird dabei als eine Summe von elastischem und inelastischem Strom dargestellt.

Eine Potentialbarriere kann auch durch kohärente, mehrfache Schwingungsanregungen überwunden werden, wobei das System die Potentialbarriere nicht unbedingt durch schrittweise Population benachbarter Schwingungsniveaus überwinden muss.

Der Strom, der die Anregung zum m-ten Niveau induziert, kann in folgender Form geschrieben werden:

$$I_m = \frac{2e\Delta_s\Delta_t}{\hbar\Delta}\int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_F+eV} P_m(\varepsilon)d\varepsilon \tag{2.27}$$

$P_m(\varepsilon)$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Adsorbat in dem m-ten angeregten Schwingungszustand auf der Potentialenergiekurve befindet, Δ_s und Δ_t sind die partiellen Höhen der Resonanzenergie Δ. Wenn der Potentialwall n Schwingungsniveaus hat und ein Elektron nur den Übergang von dem Grundzustand zum m-ten Zustand induziert (m<n), dann sind mehrere Elektronenprozesse nötig, um die Barriere zu überwinden. Für $|eV| \geq m\hbar\Omega$ kann das

Adsorbat die Barriere durch die kohärente Überlagerung von mehrfachen Sprüngen überwinden. Die Rate auf Grund solcher kohärenten Überlagerungen von mehrfachen Sprüngen ist $R_{coh} \cong \left|\frac{I_m}{e}\right|^N$, $m \cdot N \geq n$, N ist Anzahl von Elektronen, die nötig sind, um die Barriere zu überwinden.

Die Manipulationsexperimente wurden in Rahmen dieser Arbeit mit Tunnelströmen im Pikoamperebereich durchgeführt. Der inelastische Tunnelstrom ist dabei näherungsweise $I_{inel} \approx 10^{-3} I_{el}$, das heißt, dass die Manipulationsexperimente bei sehr kleinen Strömen durchgeführt wurden. Dementsprechend ist das Modell des Heizens über kohärente schrittweise Anregungen geeignet als Erklärung für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente.

Kapitel 3

Die Meßapparatur und die untersuchte Moleküle

Das UHV-System wurde zusammen mit Michael Mehlhorn und Heiko Gawronski aufgebaut, wobei Michael Mehlhorn ein spezielles RTM gebaut hat [61], das die Einkopplung eines Femtosekunden-Lasersystem ermöglicht.

Die UHV-Kammer (gefertigt von der Firma *VAb*), siehe Abbildung 3.1, ist aus VA-Stahl gebaut. Sie besteht aus zwei Teilen. Ein Plattenventil in der Mitte trennt beide Teile. In der Abbildung links befindet sich die RTM-Kammer, rechts die Präparationskammer. Die gesamte Kammer befindet sich zur Dämpfung auf pneumatischen Füssen (Firma *Newport*).

Die Präparationskammer dient zur Probenpräparation und in diesem Teil befinden sich ein Gaseinlaßsystem, eine Ionenkanone (Firma *Specs, Typ IQE11A/35*), ein Quadrupolmassenspektrometer (Firma Pfeiffer *Vacuum Typ QMS 200*), eine LEED-Optik (Firma *Omicron*), eine Probengarage, ein Metallverdampfer (Firma *Omicron*, *Typ EFM3*), eine Titansublimationspumpe (Firma *VAb*) und eine Ionengetterpumpe (Firma *Varian, Serie Vaclon Plus 300*). Heißkathodenmessröhren (Firma *Varian, Typ 580 Nude*) werden benutzt, um den Restgasdruck zu bestimmen. Über ein Ventil ist die Präparationskammer mit der Schleusekammer verbunden, die mit einer Turbopumpe (Firma *BOC Edwards*) abgepumpt wird. Der Restgasdruck in dieser Kammer wird mit einer Kaltkathode (Firma *Pfeiffer Vacuum*) gemessen. Ein magnetischer Transferstab (Firma *Thermo Electron Corporation*) in der Schleusenkammer ermöglicht den Probenaustausch, ohne dabei das Vakuum zu unterbrechen. Über ein anderes Ventil ist die Präparationskammer mit dem Moleküleinlaß verbunden. An der Präparationskammer ist ein Manipulator (Firma *VAb*) angebracht, mit dem die Probe in alle drei Raumrichtungen bewegt und um die Längsachse des Manipulators gedreht werden kann. Mit dem Manipulator wird die Probe bei der Präparation in der Nähe der verschiedenen Geräte gebracht und anschließend nach der Präparation ins RTM transferiert. In dem Manipulator ist ein heliumkühlbarer Durchflusskryostat integriert, mit dem es möglich ist, den Kopf des Manipulators und somit die Probe auf 17 K einzukühlen. Die Temperatur wird dabei mit einer Diode direkt am Kopf des Manipulators gemessen.

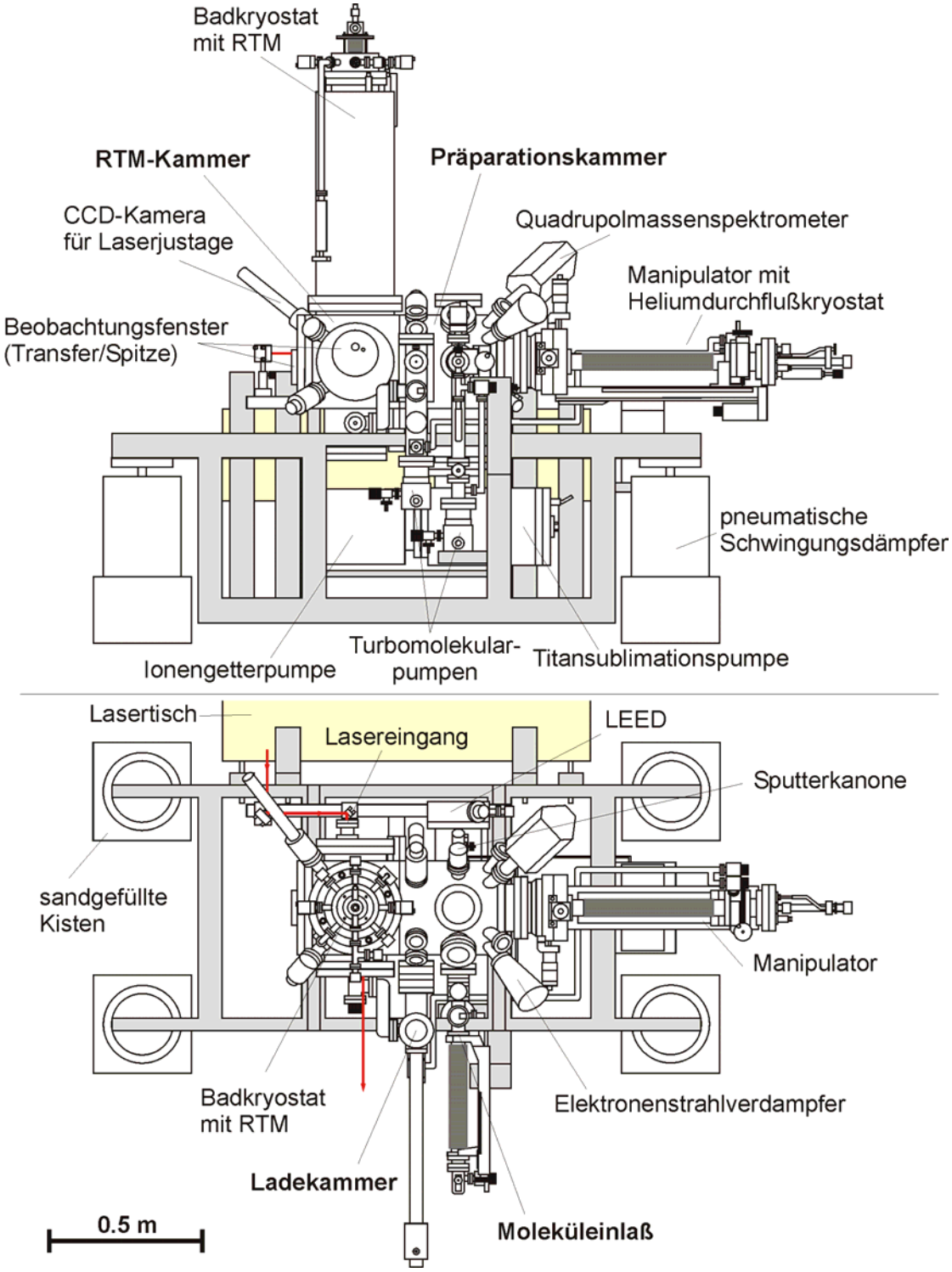

Abb. 3.1: Das UHV-System.

In der RTM-Kammer befindet sich das Mikroskop, das über einen Badkryostaten (Firma *Cryovac*) gekühlt wird. Der Badkryostat besteht aus zwei Teilen: der innere Teil kann mit 4 Litern flüssigem Helium, der äußere mit 11 Litern Stickstoff gefüllt werden. RTM und Probe

sind mit Schilden umgeben, mit deren Hilfe das RTM und die Probe auf 5 K eingekühlt werden können. Aufgrund der Wirkung dieser Kryopumpe bleibt die präparierte Probe wochenlang sauber im RTM. Am RTM sind Zener-Dioden angebracht, die Temperaturvariation der Probe von 5 K bis Raumtemperatur ermöglichen [61]. Die Probe ist mit einer Klemme auf einen Heizofen montiert, der das Heizen der Probe während der Präparation ermöglicht. Mit einem Ni / Cr-Ni-Thermoelement kann die Temperatur der Probe bei der Präparation gemessen werden. Bei tiefen Temperaturen erfolgt die Temperaturüberwachung über Temperaturdioden, die am RTM befestigt sind.

Im RTM ist die Probe fest geklemmt, dabei ist eine gute thermische Ankopplung für die RTM-Messungen sehr wichtig.

Die Steuerung des RTMs erfolgt über einen digitalen Signal Prozessor (DSP), der über D/A- und A/D-Wandler mit der analogen Elektronik verbunden ist. Diese Elektronik besteht aus einem Tunnelstromverstärker, einem Hochspannungsverstärker, um die Piezos anzusteuern, einem Trennverstärker für die Probenspannung und einem Lock-in-Verstärker, den man für die Spektroskopie nutzt. In den DSP liest ein A/D-Wandler den verstärkten Tunnelstrom ein und ein weiterer A/D-Wandler liest das Lock-in-Signal. Die DSP-Karte leitet die Messdaten an ein PC Programm weiter. Mit diesem Programm werden die Parameter zur Messung vorgegeben. Vier D/A-Wandler geben dann die Spannungen für die Piezos und die Probenspannung aus. Das gleiche Programm wird auch zur Auswertung benutzt.

3.1. Der Moleküleinlass

Die Idee für die Konstruktion des Moleküleinlasssystems ist die Kontamination der gesamten Apparatur bei der Arbeit mit substituierten Benzolen zu minimieren. Auf der einen Seite ist nur eine kleine Menge von Molekülen zur Präparation nötig, auf der anderen muss eine hohe Konzentration am Ort der Probe erreicht werden. Dieses System ermöglicht kleine Mengen von Molekülen bei der Präparation in die Präparationskammer zu lassen ohne die ganze Kammer mit Molekülen zu befluten.

Das Moleküleinlasssystem (siehe Abbildung 3.2) ist durch einen Plattenventil von der gesamten Kammer getrennt. Dieses Plattenventil ist normalerweise geschlossen. Der Moleküleinlass wird über eine Turbopumpe (Firma *Pfeiffer Vacuum*) und eine Vorpumpe (Firma *Pfeiffer Vacuum*) abgepumpt, die zusätzlich zum Säubern der Molekülen verwendet werden. Der Ausgang der Vorpumpe ist mit einer Abgasleitung verbunden, um auf diese Weise zu verhindern, dass das Labor kontaminiert wird. Die zur Präparation nötigen Moleküle befinden sich in einem Reagenzglas, das als Teil einer Einheit abnehmbar ist (siehe Abbildung 3.2). Der Austausch von Molekülen ist ebenfalls möglich, ohne das Vakuum in der Präparationskammer zu unterbrechen. Für jedes neues Molekül wird eine neue Einheit gebaut. Diese Einheit hat zwei Ventile: ein Eckventil (Firma *Caburn*), das zum Säubern von Molekülen benutzt wird und ein Feindosierventil (Firma *Varian*), das zum Dosieren von Molekülen bei der Präparation verwendet wird. Das Eckventil ist mit einem kleinen Wellbalg verbunden und das Feindosierventil mit einem Dosierrohr. Das Säubern von Molekülen (damit ist das Abpumpen des Dampfdrucks oberhalb der Moleküle im Reagenzglas gemeint) erfolgt über einen kleinen Wellbalg, der an die Turbopumpe angeschlossen ist, wobei dieser Teil durch ein Butterfly-Ventil von den anderen Teilen des Systems getrennt ist. Beim Säubern wird der Rest des Systems über die Präparationskammer abgepumpt. Nach dem Säubern der Moleküle wird die Sauberkeit der Moleküle mit dem Massenspektrometer getestet. Dabei sollte man im idealen Fall einen Peak bei der Masse, die der Molekülmasse entspricht, sehen. Nun gibt es Probleme beim Nachweis von großen organischen Molekülen, da das Filament des Quadrupols oft die Moleküle spaltet. In diesem Fall sieht man neben dem Peak, der dem Molekül entspricht,

zusätzliche Peaks, die die Spaltprodukte nachweisen. Wenn das Restgasspektrum zeigt, dass der Peak, der dem Molekül entspricht viel größer als die anderen Peaks ist, darf man die Moleküle aufdampfen. Das Aufdampfen von Molekülen erfolgt über einen Feindosierventil durch ein Dosierrohr. Beim Aufdampfen von Molekülen wird bei geschlossenem Ventil zwischen dem Moleküleinlass und der Präparationskammer erstmal das Feindosierventil geöffnet und ein konstanter Druck von $9x10^{-8}$ mbar im Moleküleinlass eingestellt. Anschließend wird das Ventil zwischen dem Moleküleinlass und der Präparationskammer geöffnet und der Dosierrohr mit Hilfe des Manipulators (Firma *VAb*) bis auf wenige Zentimeter vor die Probe geführt.

Auf diese Weise wird ein sehr großer Aufdampfdruck an der Stelle der Probe erreicht. Für die Präparation wurden die Moleküle etwa 30 s aufgedampft.

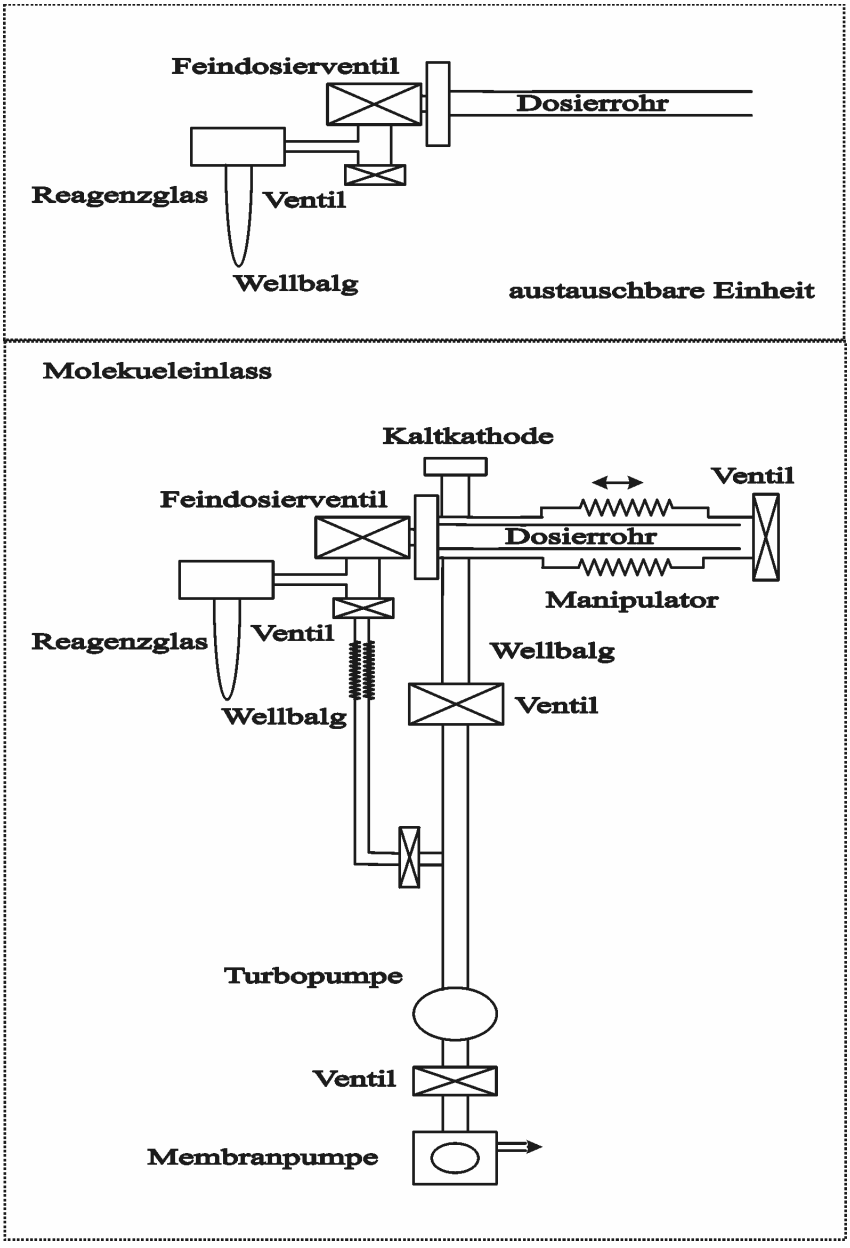

Abb. 3.2: Schema des Moleküleinlasses

3.2. Das Mikroskop

Das Herz der Maschine ist der Kopf des Mikroskops, weil er für die Qualität der Abbildung verantwortlich ist. Michael Mehlhorn hat den Kopf nach dem Besocke-Beetle Typ gebaut [62], [63]. Die Neuerung sind drei zusätzliche Piezos, die einen Optikring mit zwei parabolischen Spiegeln tragen (siehe Abbildung 3.3).

Drei RTM Piezos befinden sich an der Basisplatte. Sie tragen über Rubinkugeln den Laufring, in dem sich der Zentralpiezo mit der Spitze befindet. An die RTM-Piezos können getrennte Spannungen angelegt werden. So ist es möglich die Enden der Piezoröhrchen in alle Raumrichtungen zu bewegen, wobei der Laufring dieser Bewegung folgt. Eine Rampe im Laufring sorgt dafür, dass sich bei einer Rotation der Abstand zwischen Spitze und Probe ändert. Diese Konstruktion dient der groben Annäherung der Spitze an die Probe. Für die Feinregelung des Abstandes zwischen Spitze und Probe wird der Zentralpiezo benutzt. Beim Messen werden die äußeren Piezos für das Rastern parallel zur Oberfläche benutzt. Mit Hilfe der Optik-Piezos ist es möglich den Optikring mit Spiegeln zu bewegen und somit den Laserstrahl unter die Spitze zu fokussieren.

a) b)

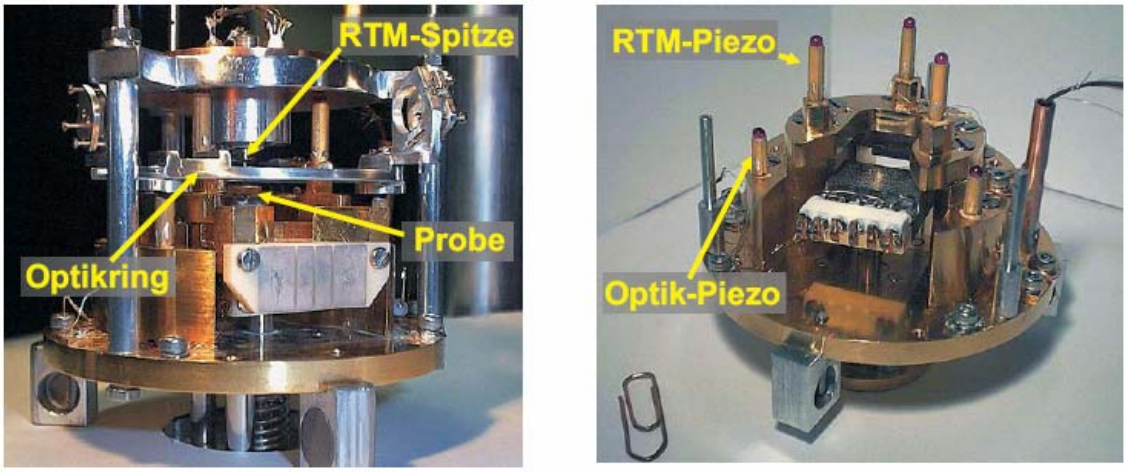

Abb. 3.3: a) zeigt RTM mit der Probe, b) zeigt modifizierten Scanner

Der Probenhalter wird durch den Stempel mit einer Feder von unten an die Grundplatte des Scanners gedrückt. Über einen Seilzug ist es möglich diese Verbindung zu lösen. Alle Teile des RTMs sind aus vergoldetem Kupfer gebaut, um eine gute Wärmeleitung zu erreichen.

Das gesamte RTM ist zur Vibrationsisolation mit Edelstahlfedern am He-Badkryostat aufgehängt und wird von Magneten über Wirbelströme gedämpft. Diese Dämpfung in Kombination mit den pneumatischen Füßen ist sehr wirksam, so dass normale Bewegungen im Labor im Tunnelstrom nicht sichtbar sind.

Bei dieser Apparatur wird die Spannung an die Probe angelegt und der Tunnelstrom wird an der Spitze gemessen. Alle Spannungsangaben beziehen sich auf die Probenspannung relativ zur Spitze.

Die detaillierte Beschreibung des RTMs ist in Referenz [61] zu finden.

3.3. Die verwendeten Proben

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der elektroneninduzierten Manipulation von substituierten Benzolen. Die Isomerisierung von substituierten Benzolen wurde auf drei verschiedenen Oberflächen: Cu(111), Ag(111) und Au(111) angeregt und untersucht. Im Folgenden werden die Oberflächen und Moleküle, die in dieser Arbeit untersucht worden sind, im Detail beschrieben.

3.3.1. Cu(111)

Die Cu(111)-Oberfläche ist die dicht gepackte Oberfläche des Cu Einkristalls, der eine fcc Struktur besitzt. Die Gitterkonstante von Kupfer beträgt a=0,361 nm [64] und der Abstand zwischen zwei Nachbaratomen in der (111)-Fläche ist 0, 255 nm. Die dicht gepackten Richtungen werden mit Richtungen $[0\bar{1}1]$, $[\bar{1}10]$ und $[\bar{1}01]$ bezeichnet. Die Stufenhöhe beträgt $a/\sqrt{3} = 0{,}208nm$ und die Austrittsarbeit der Cu(111)-Oberfläche ist 4,94 eV [65]. Die Orientierung des Kristalls kann aus einem RTM-Bild mit atomarer Auflösung bestimmt werden (siehe Abbildung 3.4). Diese Oberfläche hat einen Shockley Oberflächenzustand [66] mit einer parabolischen Dispersion, dessen Energie in der Bandlücke des Festkörpers liegt [67]. Der Shockley Zustand ist für das quasi freie 2D Elektronengas auf der Oberfläche verantwortlich. Die Elektronen aus diesem Zustand werden beim Tunneln an Defekten wie zum Beispiel Adsorbaten oder Stufenkanten gestreut. Diese Streuung verursacht ein charakteristisches Interferenzmuster (stehende Wellen), wie es in Abbildung 3.4 zu sehen ist. Die Dispersionsrelation von diesem Zustand wurde mit dem RTM bestimmt und es wurde gezeigt, dass sie einen parabolischen Verlauf charakteristisch für quasi freie Elektronen hat. Die Energie des Zustandes am Scheitelpunkt beträgt E=-420 meV und die effektive Masse $m^*=0{,}4m_e$ [68].

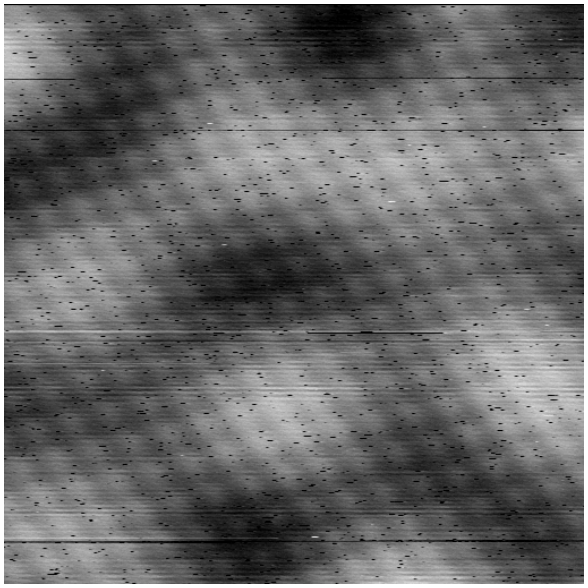

Abb. 3.4: Atomare Auflösung der Cu(111)-Oberfläche, (Bildgröße: 4x4nm^2, Tunnelparameter: I=1,8 nA, U=26 mV). Die Helligkeitvariationen entsprechen stehenden Wellen der Oberflächenzustandselektronen.

3.3.2. Ag(111)

Der Abstand zum nächsten Nachbarn auf einer Ag(111) Oberfläche beträgt a=0,289 nm. Der Oberflächen-Shockley-Zustand hat ebenfalls eine parabolische Dispersion, wobei die Unterkante des Zustandes bei E=-65 meV liegt [69]. Die Streuung von Elektronen aus diesem Zustand auf Oberflächendefekten ist genauso wie beim Kupfer für die Entstehung von stehenden Wellen verantwortlich. Die Orientierung des Kristalls lässt sich aus einem RTM Bild mit atomarer Auflösung bestimmen (siehe Abbildung 3.5).

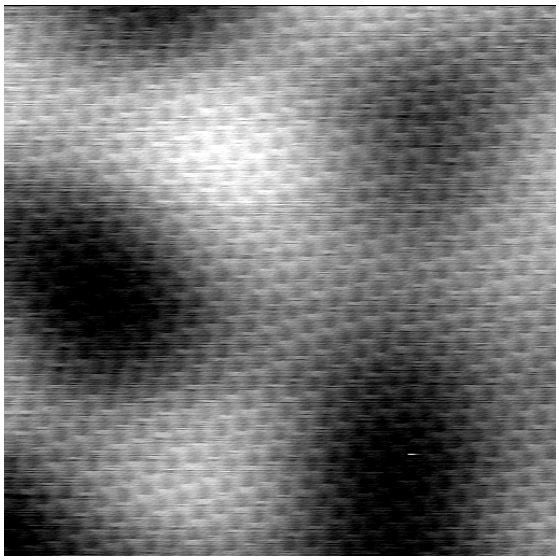

Abb. 3.5: Atomare Auflösung der Ag(111)-Oberfläche (Bildgröße: 6,6x6,6nm^2, Tunnelparameter: I=20 pA, U=5 mV). Die Helligkeitsvariationen sind stehende Wellenmuster der Elektronen im Oberflächenzustand.

3.3.3. Au(111)

Die Gitterkonstante und der Abstand zum nächsten Nachbarn stimmen mit denen von der Ag(111) Oberfläche überein. Die Au(111) Oberfläche weist zusätzlich eine Rekonstruktion auf, die so genannte Fischgräten-Struktur [70] (siehe Abbildung 3.6).

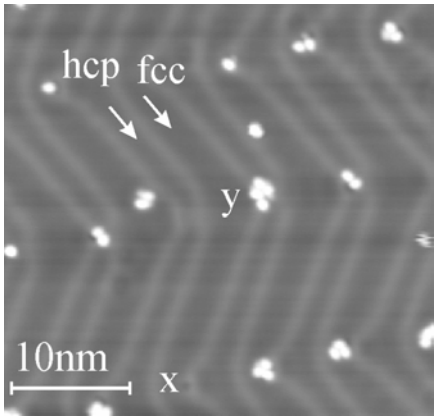

Abb. 3.6: RTM-Bild der rekonstruierten Au(111) Oberfläche.

Die Verspannung auf der Oberfläche wird gleichmäßig abgebaut und als Folge entsteht eine Fischgräten-Struktur. Die Rekonstruktion besteht aus einer $22x\sqrt{3}$ Überstruktur benachbarter Doppelreihen, die zusätzlich in einer Sägezahnform alle 12,5 nm die Richtung um 60^0 ändern. Die Rekonstruktionslinien trennen jeweils zwei Domänen, die sich auf Grund der unterschiedlichen Stapelfolgen der obersten Atomlage bezüglich des darunter liegenden Substrats unterscheiden. Die etwas breiteren Domänen haben die fcc Stapelung des Kristallgitters und andere, etwas schmaleren Domänen haben hcp Stapelung [71]. Die Rekonstruktionslinien entstehen im Übergangsbereich zwischen verschiedenen Domänen durch Ausweichen der Atome entlang der Oberflächennormalen. Die Domänengrenzen erscheinen in RTM-Bildern 10-20 pm höher (heller) als die Domäne (siehe Abbildung 3.7). Die Ellenbogen entstehen aufgrund der Richtungswechsel der Rekonstruktionslinien. Dabei werden zwei unterschiedlich Typen von Ellenbogen beobachtet. Sie entsprechen größeren (y-Ellenbogen) und kleineren (x-Ellenbogen) Breiten der fcc Domäne. Die Unterkante des Shockley Zustandes liegt für diese Oberfläche bei E=-505 meV [69].

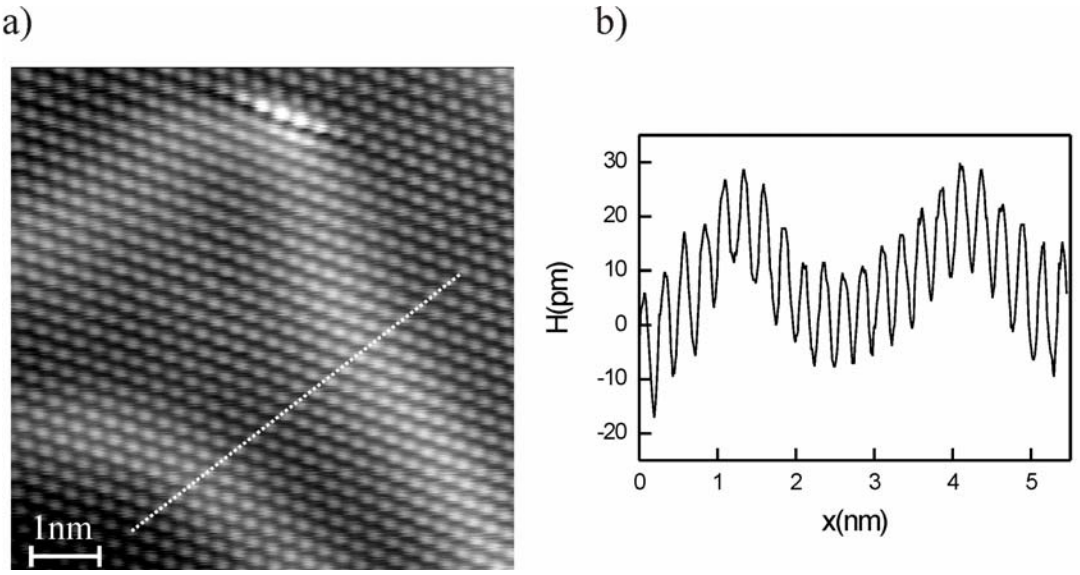

Abb. 3.7: a) Atomare Auflösung der Au(111)-Oberfläche an einem y-Ellenbogen (Bildgröße: 6,6x6,6nm^2, Tunnelparameter: I=0,13 nA U=10 mV), b) Höhenprofil in der gezeigten Richtung.

3.4. Die Moleküle

In dieser Arbeit wurden substituierte Benzole untersucht. Alle verwendeten Moleküle wurden mit einer Sauberkeit von 99,99% bei der Firma Aldrich gekauft. Die Sauberkeit der Moleküle wurde mit einem Flammenionisationsdetektor in der Chemieabteilung der FU Berlin geprüft. Dabei gemessene Chromatogramme zeigen jeweils nur einen Peak. Das bedeutet, dass die Dämpfe der Moleküle nur ganze Moleküle ohne Spaltprodukte enthalten. Im Folgenden wird erst das Grundgerüst von substituierten Benzolen – das Benzolmolekül - beschrieben und dann die verwendeten substituierten Benzole.

3.4.1. Benzol: Bindungstheorie

Die Bindung im Benzol kann in Rahmen der Valenzbindungs (VB) Methode beschrieben werden [72]. Die VB-Methode untersucht das Verhalten der Bindungselektronen zwischen je zwei Molekülatomen. Dazu geht sie von getrennten Atomen aus. In dieser Theorie halten sich die Elektronen immer nur an den bei der Bindung beteiligten Atomen oder zwischen ihnen auf. Deshalb spricht man von lokalisierten Elektronen. Das Benzolmolekül kann im Rahmen dieser Theorie mit Hilfe von verschiedenen Resonanzstrukturen, zwei Kekule´- und drei Dewarstrukturen beschrieben werden [72], [73] (siehe Abbildung 3.8). Die Resonanzstrukturen sind auch Grundlage der quantenmechanischen Beschreibung des Verhaltens der π-Elektronen.

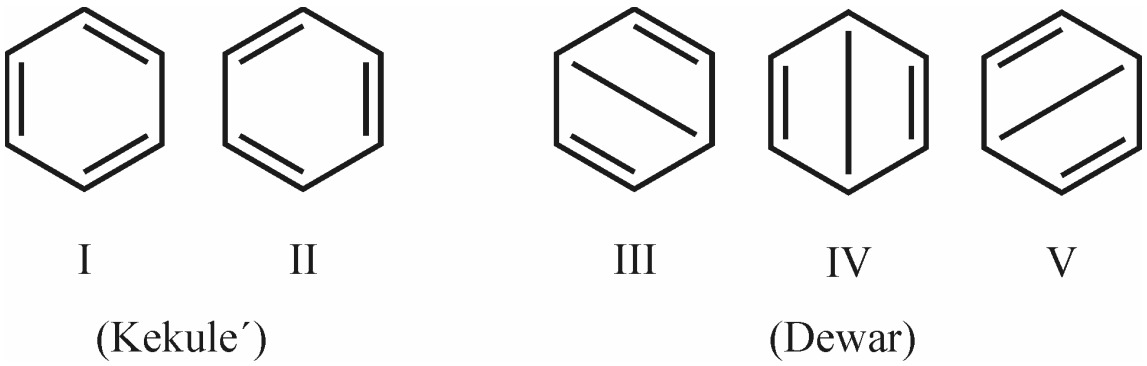

Abb. 3.8: Kekule´und Dewar Resonanzstrukturen

Das Grundgerüst des Benzolringes bilden sechs σ-Bindungen, bestehend aus sp^2-Hybriden, welche für die planare Struktur verantwortlich sind. Senkrecht zum planaren Kerngerüst stehen sechs $2p_z$-Orbitale für π-Bindungen zur Verfügung. Bezeichnet man die sechs $2p_z$-Orbitale mit a, b, c, d, e, f so ergeben sich aufgrund der fünf Resonanzstrukturen folgende fünf voneinander unabhängige Überlappungsmöglichkeiten der $2p_z$-Orbitale und damit fünf bindende π-Valenzorbitale [72] (siehe Abbildung 3.9):

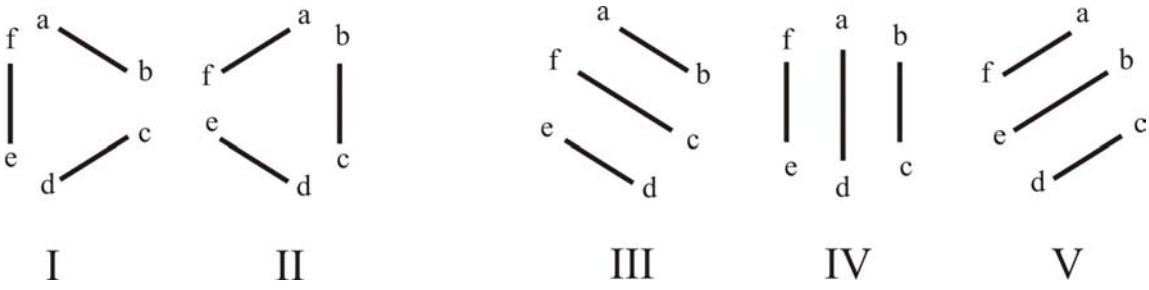

Abb. 3.9: Überlappungsmöglichkeiten der $2p_z$-Orbitale und fünf bindende π-Valenzorbitale

Dabei ist $\varphi_I \approx [(ab)+(cd)+(ef)]$ usw. Sie tragen mit unterschiedlichen „Gewichten“ A und B zur Gesamtbahnfunktion

$$\phi \cong A\varphi_I + A\varphi_{II} + B\varphi_{III} + B\varphi_{IV} + B\varphi_V \quad \text{bei.} \tag{3.1}$$

Da die Kekule´ und Dewarstrukturen gleich wahrscheinlich sind, besitzen φ_I und φ_{II} sowie φ_{III}, φ_{IV} und φ_V dieselben Gewichte, wobei A größer als B ist. Die Gesamtbahnfunktion ϕ nennt man Resonanzhybrid. Resonanz bedeutet in diesem Fall, dass alle Strukturen mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit zur Gesamtfunktion beitragen. Die damit verbundene Energiesenkung heißt Resonanzenergie und ist die Differenz der tatsächlichen Energie des Moleküls und der Energie, die es aufgrund einer Resonanzstruktur allein hätte.

Aufgrund der experimentellen Daten lässt sich die Resonanzenergie des Benzols abschätzen. Aus den Standardbindungsenthalpien folgt für die Benzolbildungsreaktion [72]:

$$6C(g) + 6H(g) \rightarrow C_6H_6(g) \qquad \Delta H^0{}_{298} = -5545kJ\,. \tag{3.2}$$

Und für die gesamte Bindungsenergie bzw. Bindungsenthalpie (D) einer Kekule´struktur:

$$\begin{aligned} 6D_{C-H} &= 6\cdot 415 = 2490kJ \\ 3D_{C-C} &= 3\cdot 344 = 1032kJ \\ 3D_{C=C} &= 3\cdot 615 = 1845kJ \\ D_{C_6H_6} &= 5367kJ\,. \end{aligned} \tag{3.3}$$

Die Resonanzenergie beträgt etwa 180 kJ/mol. Um diese Energie ist das Benzolmolekül stabiler als ein aus drei isolierten C=C Bindungen aufgebautes Molekül.

Um die konjugierten Doppelbindungen (delokalisierte π-Elektronen) im Benzol zu beschreiben, wählt man die Molekülorbitale (MO) Methode. Hier wird das π -Molekülorbital des Benzols als Linearkombination der sechs p_z-C Atomorbitale dargestellt:

$$\phi = c_1\varphi_1 + ...c_i\varphi_i ... + c_6\varphi_6\ . \tag{3.4}$$

Für ein beliebiges molekulares System mit dem Hamiltonoperator H, das im Grundzustand den tatsächlichen, aber unbekannten Energieeigenwert ε_0 und die Eigenfunktionen ψ_0 besitzt, gilt das Variationstheorem:

$$\varepsilon_0 \le \frac{\int_V \phi^* H\phi dV}{\int_V \phi^*\phi dV} = \varepsilon\,. \tag{3.5}$$

Das Gleichheitszeichen gilt für $\phi = \psi_0$. Je besser ψ_0 durch ϕ angenähert wird, umso niedriger und näher liegt ε dem tatsächlichen Eigenwert ε_0. Man setzt Nährungsfunktionen ϕ für ψ_0 und berechnet ε. Die Funktion, für die ε den kleinsten Wert besitzt ist die beste Nährungslösung im Rahmen der untersuchten Funktionen ϕ.

Nach der Variationsrechnung ergeben sich folgende sechs Eigenwerte:

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta \quad , \ \varepsilon_2 = \alpha + \beta \ , \ \varepsilon_3 = \alpha + \beta \ ,$$
$$\varepsilon_4 = \alpha - \beta \ , \quad \varepsilon_5 = \alpha - \beta \ , \ \varepsilon_6 = \alpha - 2\beta \ , \ (\ \beta \text{ negativ}). \tag{3.6}$$

Mit diesen Werten lassen sich sechs π-Orbitale des Benzols bestimmen:

$$\begin{aligned}
\phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6) \\
\phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6) \\
\phi_3 &= \frac{1}{2}(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6) \\
\phi_4 &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + 2\varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6) \\
\phi_5 &= \frac{1}{2}(\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6) \\
\phi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)
\end{aligned} \quad . \tag{3.7}$$

In Abbildung 3.10 sind sechs Energieniveaus (links) und Molekularorbitale (rechts) schematisch dargestellt. Das zweite und dritte bzw. vierte und fünfte Niveau haben die gleiche Energie. Alle sechs π-Elektronen können in bindenden Molekülorbitalen untergebracht werden. Dadurch wird die große Stabilität des Benzolrings im Rahmen der MO-Theorie erklärt.

Das bindende Orbital mit der niedrigsten Energie (ϕ_1) ist zyklisch und erstreckt sich über alle sechs Kohlenstoffatome. Es hat eine Knotenebene in der Ebene des Rings, so dass zwei kreisförmige Bezirke entstehen, von denen der eine oberhalb und der andere unterhalb der Ringebene liegt [74]. In Abb. 3.10 ist nur der obere zu sehen. In den beiden Ringwülsten des ϕ_1-Orbitals halten sich zwei Elektronen auf. Die beiden nächsten, ebenfalls noch bindenden Orbitale (ϕ_1 und ϕ_2) sind entartet, d. h. sie haben gleiche Energie. Auch sie umfassen alle sechs C-Atome, aber jedes dieser MOs hat eine weitere Knotenebene zusätzlich zur Knotenebene im Ring und senkrecht sowohl auf dieser als auch untereinander. Jedes dieser beiden MOs besteht somit aus vier Lappen, von denen in der Aufsicht nur das obere Paar zu erkennen ist (siehe Abbildung 3.10), und nimmt zwei weitere Elektronen auf. Damit sind alle sechs Elektronen untergebracht, und insgesamt ergibt sich eine ringförmige Wolke von negativer Ladung oberhalb und unterhalb der Ringebene.

Die schematische Darstellung (Abb. 3.10) zeigt, dass die Symmetriegruppe des freien Benzolmoleküls D_{6h} ist. Das freie Benzol folgt also der D_{6h} Symmetrie, für welche die delokalisierten HOMO und LUMO Orbitale doppelt entartet sind. Die Energielücke zwischen HOMO und LUMO beträgt 5eV. Die Substitution von Wasserstoffatomen durch ein Atom oder eine Gruppe beeinflusst die Symmetrie des Moleküls.

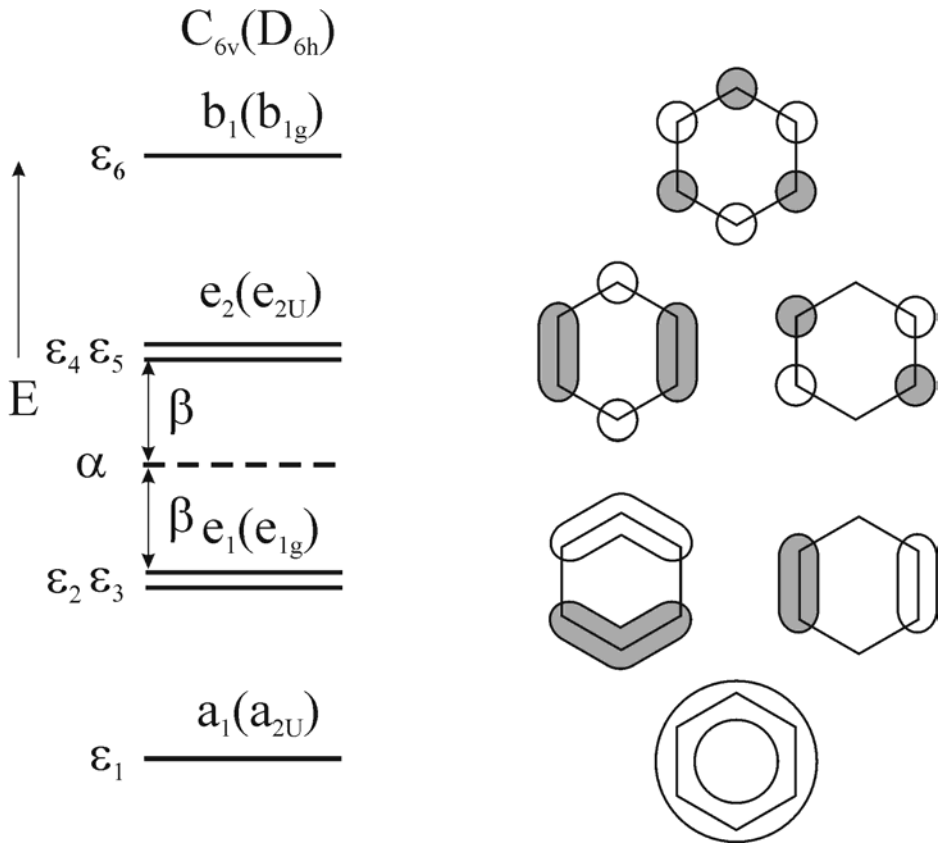

Abb. 3.10: Schematische Darstellung von sechs Energieniveaus (links) und Molekularorbitalen (rechts), **a** und **b** bezeichnen nicht entartete und **e** doppelt entartete Energieniveaus [72].

3.4.2. Substituierte Benzole: Gasphasenstrukturen

Die Substitution von einem Wasserstoffatom durch eine Nitrogruppe in einem freien Benzolmolekül reduziert die Symmetrie des Moleküls von D_{6h} auf C_{2v} und generiert neue HOMO- und LUMO- Zustände, die in der Nitrogruppe positioniert sind [16]. Die Entartung von HOMO und LUMO Orbitalen ist durch die Substitution aufgehoben. Zusätzlich ist die Energielücke zwischen HOMO und LUMO auf 3,3 eV reduziert.

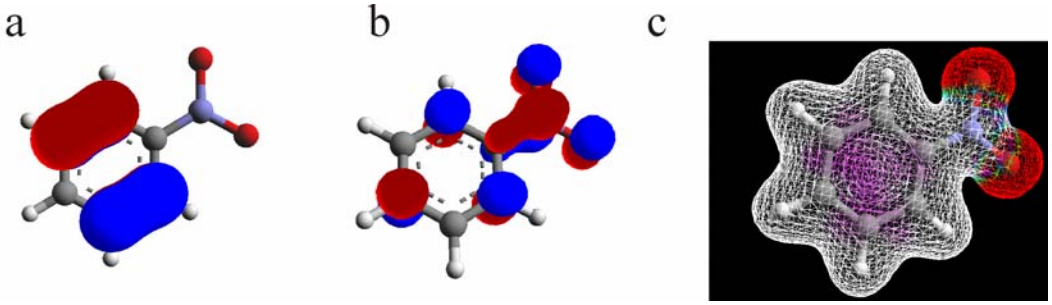

Abb. 3.11: a) HOMO, b) LUMO und c) Elektronendichte eines Nitrobenzolmoleküls berechnet mit ArgusLab [87]. Die Elektronendichte ist im Bereich der Nitrogruppe erhöht.

In Abbildung 3.11 sind HOMO, LUMO und Elektronendichte eines freien Nitrobenzolmoleküls dargestellt. Die Elektronendichte ist im Bereich der Nitrogruppe erhöht. Deswegen ist zu erwarten, dass die Nitrogruppe in einem RTM-Bild sichtbar ist.

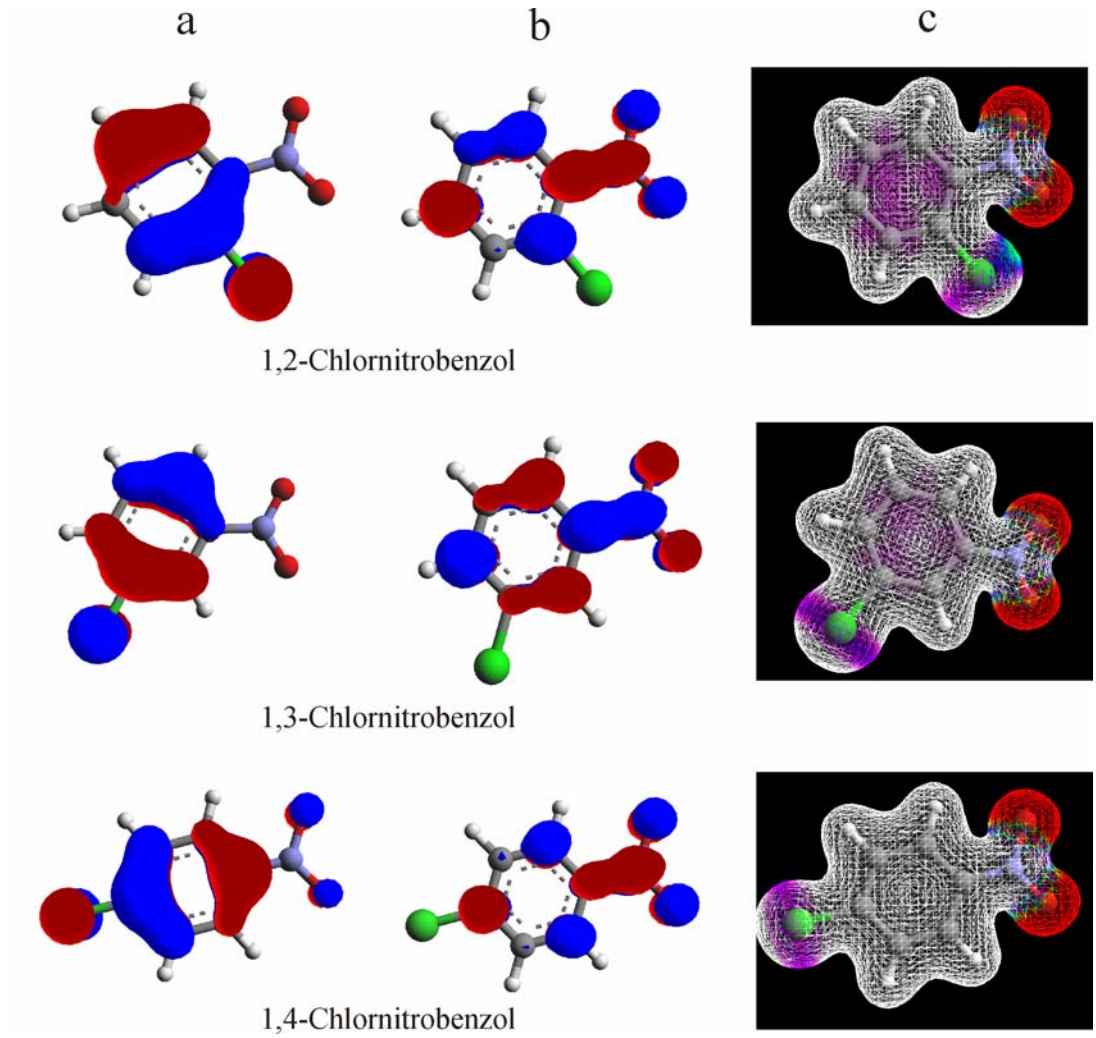

Abb. 3.12: a) HOMO, b) LUMO und c) Elektronendichte von Chlornitrobenzolmolekülen berechnet mit ArgusLab [87].

Die meisten substituierten Benzole besitzen ein permanentes Dipolmoment, dessen Stärke von der Elektronenaffinität der Substituenten und deren relativer Position zu den anderen Substituenten abhängt. Die Nitrogruppe wirkt als π-Elektronenakzeptor, sie zieht die Elektronen aus dem Ring an und als Folge bildet sich ein Dipolmoment, das von Nitrogruppe zum Ring zeigt. Die Stärke des Dipolmoments für Nitrobenzol beträgt 4,22 D.

Die Substitution von einem Wasserstoffatom durch ein Chloratom in einem freien Nitrobenzolmolekül reduziert die Symmetrie des Moleküls von C_{2v} auf C_s. Als Folge ändert sich auch das Dipolmoment. Bei dieser Substitution ist es möglich drei verschiedene Konfigurationen zu erreichen, die sich in der relativen Position des Chloratoms zur Nitrogruppe unterscheiden. In Abbildung 3.12 sind Chlornitrobenzole dargestellt.

Im 1,2-Chlornitrobenzol sind beide Substituenten an benachbarten Kohlenstoffatomen des Phenyls gebunden. Auf Grund der abstoßenden Wechselwirkung zwischen dem Chloratom und der Nitrogruppe beträgt der Winkel zwischen der C-N und der C-Cl Bindung nicht genau 60^0, sondern 67^0. Das Dipolmoment beträgt 4,64 D.

Im 1,3-Chlornitrobenzol beträgt der Winkel zwischen der C-N und der C-Cl Bindung 120^0. Das Dipolmoment ist kleiner als bei 1,2-Chlornitrobenzol und beträgt 3,73 D.

Beim 1,4-Chlornitrobenzol beträgt der Winkel zwischen der C-N und der C-Cl Bindung 180^0 und das Dipolmoment beträgt 2,83 D.

In Rahmen dieser Arbeit sind zusätzlich die chlorsubstituierten Benzole 1,3-Dichlorbenzol und 1,4-Dichlorbenzol untersucht worden (siehe Abbildung 3.13).

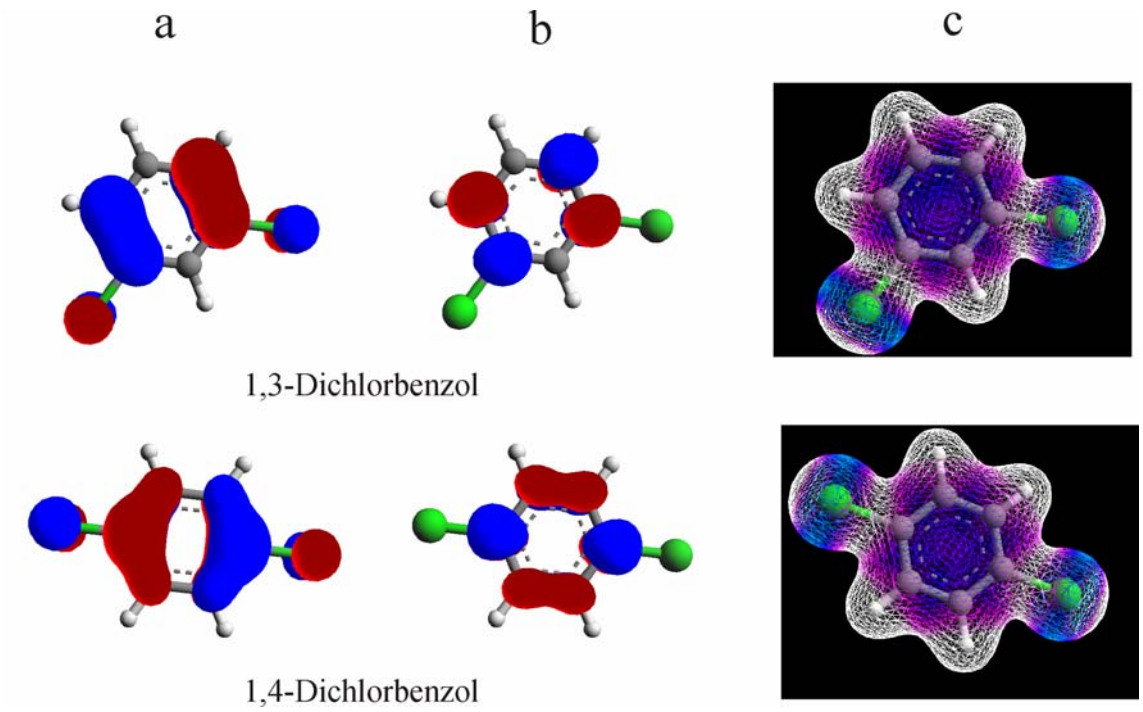

Abb. 3.13: a) HOMO, b) LUMO und c) Elektronendichte von Chlorbenzolmolekülen berechnet mit ArgusLab [87].

3.4.3. Benzole: Bisherige Messungen

Das Benzolmolekül ist ein Prototyp für ein nicht substituiertes aromatisches Molekül und ist bis jetzt das am meisten untersuchte organische Molekül. Das erste RTM-Bild von Benzolmolekülen wurde von Ohtani at al. [75] gemessen. Dabei handelte es sich um eine (3x3)-Überstruktur, die sich auf der Rh(111)-Oberfläche nach einer Koadsorption von CO Molekülen bildete. Dabei adsorbieren die Benzolmoleküle mit der molekularen Ebene parallel zur Oberfläche und die Wechselwirkung erfolgt durch Ladungsdonation vom höchstbesetzten (HOMO) Zuständen zu unbesetzten Rh d-Zuständen. Das CO Molekül zieht negative Ladungsdichte aus der Nachbarschaft an. Die resultierende substratvermittelte anziehende Wechselwirkung stabilisiert die Benzolmoleküle [76] und so war es möglich die ersten RTM-Bilder von einem organischen Molekül bei Raumtemperatur zu bekommen.

Einzelne Benzolmoleküle wurden zuerst von Weiss und Eigler auf der Pt(111)-Oberfläche bei 4 K abgebildet [77]. Danach wurden einzelne Moleküle auf Stufenkanten auf der Cu(111)-Oberfläche von Stranick at al. abgebildet [78], [79].

Die Untersuchungen zeigen, dass einzelne Benzolmoleküle auf vielen Oberflächen mit ihren Molekularenebenen parallel zur Oberfläche liegen [16], [80], [81], [81]. Die Bindung vom Benzol zum Substrat erfolgt durch die Donation von π-Elektronen des aromatischen Ringes zu den unbesetzten Metallorbitalen und durch Rückdonation von besetzten Metallorbitalen zu π^*-Molekülorbitalen.

Die Nitrogruppe adsorbiert mit der Molekularenebene normal zur Oberfläche[83], [84] und formt dabei zwei Sauerstoff-Metall Bindungen. IRAS Spektren von Nitrobenzol auf Au(111) bei einer Monolage zeigen, dass die Nitrobenzolmoleküle flach auf der Au(111)-Oberfläche liegen [85]. Die Nitrobenzolmoleküle dissozieren bei der Adsorption bei Raumtemperatur auf Cu(110) und Cu(100) [86], [88].

NEXAFS Studien von Chlorbenzol auf der Cu(111)-Oberfläche [81] zeigen, dass die Orientierung des Moleküls auf der Oberfläche von der Bedeckung abhängig ist. So bilden bei einer Monolage Bedeckung die Molekülebenen einen Winkel von $45(5)^0$ zur Oberfläche. Die Desorption von Chlorbenzol von der Si(111)-(7x7)-Oberfläche wurde untersucht [89]. Auf der gleichen Oberfläche wurde mit dem RTM die elektroneninduzierte Dissoziation untersucht [90]. Elektroneninduzierte Dissoziation wurde auch mit electron impact spectroscopy untersucht [91].

3.5. Die Präparation

Bei allen in dieser Arbeit verwendeten Proben handelt es sich um fcc (111)-Einkristalle, deren Oberflächen elektrochemisch poliert sind. Um das Poliermittel von den Oberflächen zu entfernen, wurden alle Proben vor der ersten Präparation jeweils 30 Stunden gesputtert. Um die Sputterschäden zu entfernen wurden die Proben anschließend einige Stunden bei 500° erhitzt. Diese Prozedur ist bei neuen Proben nötig, um poliermittelfreie Oberflächen zu bekommen.

Zur Reinigung der Oberfläche bei der Präparation wird die Probe 45min lang mit $Neon^+$-Ionen beschossen und anschließend zum Ausheilen der Defekte erhitzt. Dieser Zyklus wird einige Male wiederholt. Während des Ionenbeschusses beträgt der Partialdruck des Neons $5x10^{-5}$ mbar und die Ionen haben eine kinetische Energie von 1,3 keV bei einem Ionenstrom von 2,4 μA. Das Erhitzen der Probe erfolgt über einen Heizofen mittels Joulescher Wärme. Dabei wird die Probe von Zimmertemperatur auf 650°-680° C über einem Zeitraum von zehn Minuten erhitzt. Anschließend wird die Temperatur auf 700° C erhöht und die Probe weitere drei Minuten bei dieser Temperatur erhitzt. Der Restgasdruck in der Kammer bleibt bei dieser Prozedur im 10^{-9} mbar Bereich.

Beim Aufdampfen wird die Probe am Manipulator über den Durchflußkryostat mit flüssigen Helium auf 17 K gekühlt. Bei so kleinen Probentemperaturen ist die Bewegung von Molekülen auf der Oberfläche eingefroren und die Moleküle bleiben dort, wo sie an der Probe angekommen sind. Das Ergebnis ist eine unregelmäßige Verteilung von Molekülen auf der Oberfläche, die für die Experimente an einzelnen Molekülen geeignet ist. Die Präparation bei tiefen Temperaturen hat den Nachteil der zusätzlichen Adsorption von CO Molekülen bei der Präparation. Um die Adsorption von CO Molekülen bei der Präparation zu minimieren wird beim Einkühlen des Manipulators die Probe gegengeheizt und die Probentemperatur über 0° C gehalten. Wenn die tiefste Temperatur beim Einkühlen des Manipulators erreicht ist, wird das Heizen der Probe abgeschaltet und die Probe anschließend in wenigen Minuten auf 17 K gekühlt.

Vor dem Aufdampfen von Molekülen werden das Massenspektrometer und die Heißkathode in der Präparationskammer abgeschaltet, da beide die Moleküle spalten.

Die Moleküle werden über einem Dosierrohr mit dem Durchmesser von 4 mm aus dem Moleküleinlass aufgedampft. Beim Aufdampfen von Molekülen wird bei geschlossenem Ventil zwischen dem Moleküleinlass und der Präparationskammer erst einmal das Feindosierventil geöffnet und ein konstanter Druck von $9x10^{-8}$ mbar im Moleküleinlass eingestellt. Anschließend wird das Ventil zwischen dem Moleküleinlass und der Präparationskammer geöffnet und der Dosierrohr mit Hilfe des Manipulators bis auf ein paar Zentimeter vor die Probe geführt. An der Stelle der Probe wird auf diese Weise ein großer Aufdampfdruck erreicht. Für die Präparation von einzelnen Molekülen werden die Moleküle etwa 30 s aufgedampft.

Um die Kontamination der Probe nach dem Aufdampfen zu verhindern, wird die eingekühlte Probe schnellstmöglich ins RTM transferiert. Im RTM bleibt die Probe Dank der Kälteschilde über Wochen sauber.

Kapitel 4

Abbildung von Phenylresten, Nitrobenzol- und Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111)

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die Adsorption von einzelnen Nitrobenzol ($C_6H_5NO_2$)-Molekülen, Chlornitrobenzol ($C_6H_4ClNO_2$)-Molekülen und Phenylresten (C_6H_4, C_6H_5) auf Cu(111) Oberfläche bei tiefen Temperaturen untersucht. Der Schwerpunkt bei in diesem Kapitel gezeigten Messungen war die Bestimmung der Adsorptionsgeometrie auf Cu(111) und die Analyse des Einflusses der Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Nitrogruppe auf die elektronische Struktur des Moleküls.

In der molekularen Elektronik können die Transporteigenschaften des Moleküls durch Manipulation der Geometrie kontrolliert werden. So wird zum Beispiel ein CO-Molekül auf der Kupferoberfläche wie eine Vertiefung abgebildet, wohingegen die CO-Dimere wie helle Erhebungen erscheinen [92], [93]. Die Erklärung dafür ist die verschiedene Adsorptionsgeometrie: einzelne CO-Moleküle adsorbieren vertikal in der on-top-Position. Die abstoßende Wechselwirkung zwischen zwei CO-Molekülen in Dimeren kippt die Moleküle in entgegengesetzte Richtungen [94], [95]. In großen Molekülen wie zum Beispiel Lander [92] oder Cu-TBPP [56] bewirkt die Veränderung der Orientierung der Funktionalgruppen des Moleküls ebenfalls eine Kontraständerung im RTM-Bild. Man kann desweiteren die Geometrie von Benzol, dem Prototyp für kleine organische Moleküle durch Substitution manipulieren [16]. Die Beiträge vom Phenylring und dem Substituenten zum Tunnelstrom können klar getrennt werden. So ist es durch Vergleich von einem Benzolmolekül (Phenyl) mit einem Nitrobenzolmolekül möglich, die Effekte der Substitutionsgruppe auf die elektronische Struktur des Moleküls zu untersuchen.

Nitrobenzol ist ein interessantes Molekül, weil die Bindung des Moleküls zur Oberfläche einerseits über die π Orbitale des Phenyls und andererseits über die Nitrogruppe erfolgen kann. Auf den meisten Oberflächen liegt Benzol parallel zur Oberfläche, mit der Molekülebene parallel zur Oberfläche [79], [80], [81]. Die Bindung vom Benzol zum Substrat erfolgt durch die Abgabe von π Elektronen des aromatischen Ringes zu den unbesetzten Metallorbitalen und durch Zurückgabe von besetzten Metallorbitalen zu π^* Molekülorbitalen. Im Gegensatz dazu sind Moleküle wie NO_2, N_2O_3, N_2O_4 mit ihrer Molekülebene normal zur Oberfläche adsorbiert [82], [83] und formen dabei entweder eine (N_2O_3, N_2O_4) oder zwei (NO_2) O-Oberflächen Bindungen. Die Nitrogruppe adsorbiert also mit den Sauerstoffen nach unten und mit dem Stickstoff nach oben orientiert. Die Bindung eines Nitrobenzolmoleküls zum Substrat unter-

liegt daher zwei miteinander konkurrierender Bindungsmechanismen zwischen den verschiedenen Teilen des Moleküls.

IRAS Spektren von Nitrobenzol auf Au(111) [84] zeigen bei einer Monolage Bedeckung zwei Schwingungen außerhalb der Ebene, die nur bei flacher Adsorptionsgeometrie sichtbar sind. Die Frage, wie die einzelnen Nitrobenzolmoleküle bei kleinen Bedeckungen auf der Oberfläche adsorbiert sind, ist noch nicht untersucht worden. Bei diesen Bedingungen beeinflusst die Wechselwirkung zwischen benachbarten Nitrobenzolmolekülen die Adsorptionsgeometrie nicht und die Moleküle könnten anders orientiert sein als in einem Film. Es ist interessant zu sehen ob und wie sich die Geometrie von einzelnen Nitrobenzolmolekülen bei der Adsorption ändert, wie die Adsorption die elektronische Struktur des Moleküls beeinflusst und welcher Teil des Moleküls den dominanten Beitrag zum Tunnelstrom gibt.

Die Substitution eines Wasserstoffatoms des Nitrobenzolmoleküls durch das Chloratom verursacht weitere Veränderung der elektronischen Struktur und könnte ein zusätzlicher Kanal für den Tunnelstrom öffnen. Die theoretischen Rechnungen für die Adsorption von Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111) und die Analyse der Tunnelkanäle sind noch nicht beendet worden. Deswegen wird im Rahmen dieser Arbeit keine Analyse der elektronischen Struktur und Tunnelkanälen des Chlornitrobenzolmoleküls präsentiert.

Der erste Schritt in dieser Arbeit bei jedem neuen Molekül und jeder neuen Oberfläche war immer die Bestimmung der Adsorptionsgeometrie von Molekülen. Bei der Bestimmung der Adsorptionsgeometrie von Molekülen auf einer Oberfläche wird immer davon ausgegangen, dass die Moleküle in verschiedenen Adsorptionsplätzen liegen können. Das Erscheinungsbild von Molekülen kann dabei stark von dem Adsorptionsplatz abhängig sein. Es ist bekannt, dass Benzolmoleküle auf einer (111) Oberfläche in drei verschiedenen Positionen (Top-, Mulden-, Brückenposition) adsorbieren [13], wobei die Erscheinungsbilder für diese drei Positionen unterschiedlich sind.

Bei der Adsorption von Nitrobenzolmolekülen wurde die Probe auf 17 K gekühlt, um die Diffusion von Molekülen auf der Oberfläche einzufrieren. Bei der Adsorption spalten einige Nitrobenzolmoleküle auf Grund der katalytischen Wirkung der Kupferoberfläche, genauso wie bei einer Adsorption auf Cu(110) und Cu(100) [85], [86]. Auf diese Weise entstehen die Phenylreste. Die Präparation kann deswegen als eine Koadsorption von Nitrobenzolmolekülen und Phenylresten betrachtet werden.

In RTM-Bildern wurden zwei on-top-Adsorptionsgeometrien für beide Moleküle beobachtet, die mit simulierten RTM-Bildern von J. Nieminen und E. Niemi verglichen wurden. Der Kontrast der abgebildeten Moleküle ändert sich stark mit der Polarität der Tunnelspannung. Diese Kontrastveränderung könnte ähnlich wie die Kontrastinversion von O_2 Molekülen auf Ag(100) [14] in der Form von Interferenz zwischen verschiedenen Tunnelkanälen erklärt werden. In diesem Teil der Arbeit werden die Phenylreste und damit verbundene Strukturen auf Cu(111), Ag(111) und Au(111) zusammengefasst.

1,3-Chlornitrobenzolmoleküle wurden bei 17 K auf Cu(111) aufgedampft. In RTM-Bildern sieht man neben einzelnen 1,3-Chlornitrobenzolmolekülen, die ursprünglich aufgedampft wurden, zusätzlich 1,2-Chlornitrobenzolmoleküle. Bei der Adsorption spalten einige Moleküle aufgrund der katalytischen Wirkung der Kupferoberfläche und somit entstehen Phenylreste, Nitrogruppen und Chloratome.

1,3- und 1,2-Chlornitrobenzolmoleküle liegen in on-top-Adsorbtionsgeometrien. Die Adsorptionsgeometrie von Chlornitrobenzolmolekülen wurde aufgrund des Vergleichs mit simulierten RTM-Bildern von Nitrobenzolmolekülen bestimmt.

1,4-Chlornitrobenzolmoleküle wurden bei 17 K auf Cu(111) aufgedampft. Die Messungen zeigen, dass diese Konfiguration auf Cu(111) energetisch instabil ist.

Die Phenylreste C_6H_4 auf Ag(111) wurden durch die Adsorption von 1,3- und 1,4-Dichlorbenzolmolekülen produziert. Auf Au(111) wurden die C_6H_4 Reste durch Adsorption von 1,4-Chlornitrobenzolmolekülen produziert.

Diese Studie ist ein Beitrag zum besseren Verständnis, wie man die elektronische Struktur und den damit verbundenen Tunnelprozess durch die Substitution innerhalb einer Basiseinheit beeinflussen kann. Auf diese Weise kann man bestimmte Tunnelkanäle öffnen oder schließen und so den Ladungstransport innerhalb des Moleküls gezielt kontrollieren.

4.1. Die Adsorptionsgeometrie von Phenylresten und Nitrobenzolmolekülen

Bis dato veröffentlichte RTM-Bilder von Benzolmolekülen haben keine Struktur innerhalb des Rings gezeigt. Die RTM-Bilder von Benzol und Phenyl zeigten diese Moleküle wie helle Erhebungen auf Cu(111) [79], [78], [97], Cu(110) [20], Cu(001) [21], und Ag(110) [98], [99]. Die substituierten Benzole wie zum Beispiel Iodbenzol auf Cu(111) [100], [101], [102], [22] und Chlorbenzol auf Si(111) [90], [89] erscheinen wie helle ellipsenförmige Erhebungen. Andererseits enthalten die hoch aufgelösten Bilder mit submolekularer Struktur die spezifischen Informationen über die elektronische Struktur des untersuchten Moleküls [105], [106], [107]. Der Vergleich von einem hoch aufgelösten RTM-Bild von einem Nitrobenzolmolekül mit der Strukturformel des Moleküls zeigt, dass die Positionen von Atomkernen in einem RTM-Bild nicht sichtbar sind. Es ist offensichtlich, dass die Überlagerung von elektronischen und geometrischen Effekten und die Interferenz zwischen verschiedene Tunnelkanäle die Interpretation von RTM-Aufnahmen schwer macht und ohne theoretische Rechnungen oft die eindeutliche Interpretation nicht möglich ist. Im Folgenden wird gezeigt wie die Adsorptionsgeometrie von Phenylresten und Nitrobenzolmolekülen durch die Kombination von hoch aufgelösten RTM-Bildern und theoretischen Simulationen bestimmt werden kann.

Eine typische Messung nach der Präparation bei 17 K ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

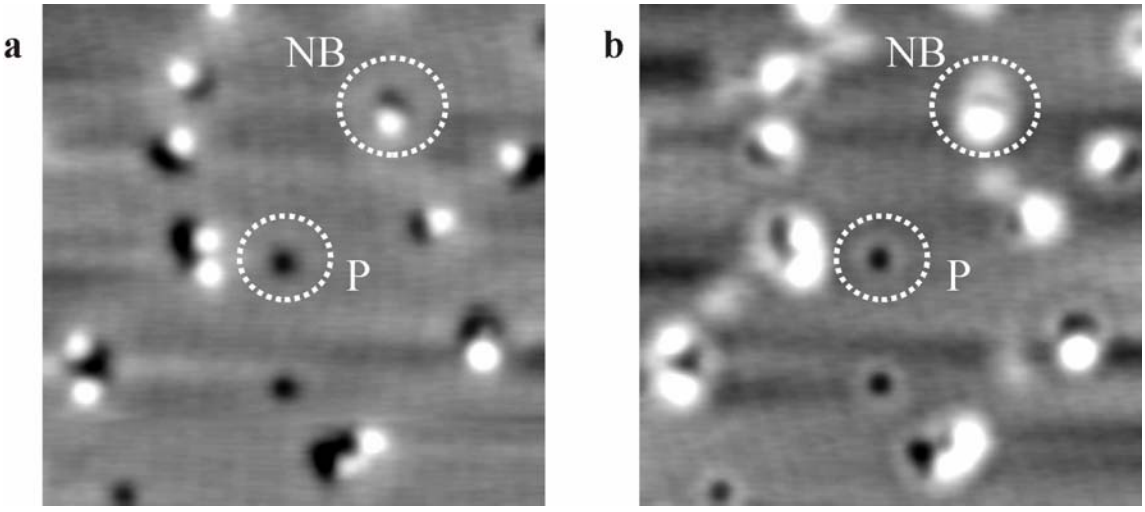

Abb. 4.1: RTM-Bild von Nitrobenzolmolekülen (NB) und Phenylresten (P) auf Cu(111), T_{Ads}=17 K, Bildgröße 13x13 nm^2. a) (U=-450 mV, I=0,55 nA) Für negative Tunnelspannungen verschwindet der helle Ring innerhalb des Phenyls. b) (U=450 mV, I=0,55 nA) Alle Moleküle sind mit einem schwachen hellen Ring umgeben.

Auf Grund der hohen RTM-Auflösung ist es schon auf den ersten Blick möglich, eindeutig zwischen dem Phenylring und dem Substituenten zu unterscheiden. Ein Phenylring erscheint in einem RTM-Bild je nach Tunnelparameter entweder wie eine kreisförmige Vertiefung (siehe Abbildung 4.1 a)) oder wie eine kreisförmige Vertiefung umgeben von einem hellen Ring (siehe Abbildung 4.1 b)).

Die Nitrogruppe erscheint wie eine helle ellipsenförmige Erhebung auf dem Phenylring (siehe Abbildung 4.1 a) und b)). Bei einigen Molekülen erscheint die Vertiefung sehr schwach und der Kranz verbreitet sich über dem Ring. Bei anderen Molekülen in gleicher Abbildung erscheint der Kranz viel schwächer und der Ring ist klar sichtbar. Das gleiche Phänomen wurde bei Messungen von Chlornitrobenzolmolekülen auf gleicher Oberfläche beobachtet.

In Abbildung 4.2 rechts sind zwei Phenyle P_1 und P_2 mit erhöhtem Kontrast und mit dreifacher Vergrößerung dargestellt. Man sieht dabei sechs Maxima innerhalb der hellen Ringe P_1 und P_2. Gemeinsam mit zwei Phenylen ist ein Ausschnitt aus einem RTM-Bild mit der atomaren Auflösung auf Cu(111) gezeigt. Aufgrund der Position der sechs Maxima innerhalb des Ringes ist es möglich, die Orientierung der Phenylresten auf der Oberfläche zu bestimmen.

Dabei wurden zwei verschiedene Orientierungen, die gegeneinander um 30° rotiert sind, festgestellt. Phenyl P_1 ist orientiert in der Richtung der dicht gepackten Atomreihen und die Orientierung des Phenyls P_2 ist um 30° in Bezug zu P_1 gedreht. Die gleichen Orientierungen der Phenyle wurden auch bei Nitrobenzolmolekülen festgestellt. Eine mögliche Erklärung für die sechszählige Symmetrie ist, dass die Moleküle in on-top Position liegen. Ein RTM-Bild von einem Benzolmolekül, indem sechs Maxima innerhalb der hellen Ringe auftauchen, wurde für die on-top-Position auf der Pt(111) Oberfläche von Sautet und Bocquet [13] berechnet, aber nur in dem Fall, in dem das Tunneln durch die Orbitale des Moleküls ohne Einfluss des Substrats erfolgt. Wenn der Substrateinfluss beim Tunneln berücksichtigt wurde, tauchte eine zusätzliche und weniger helle Erhebung in der Mitte des Ringes auf [13].

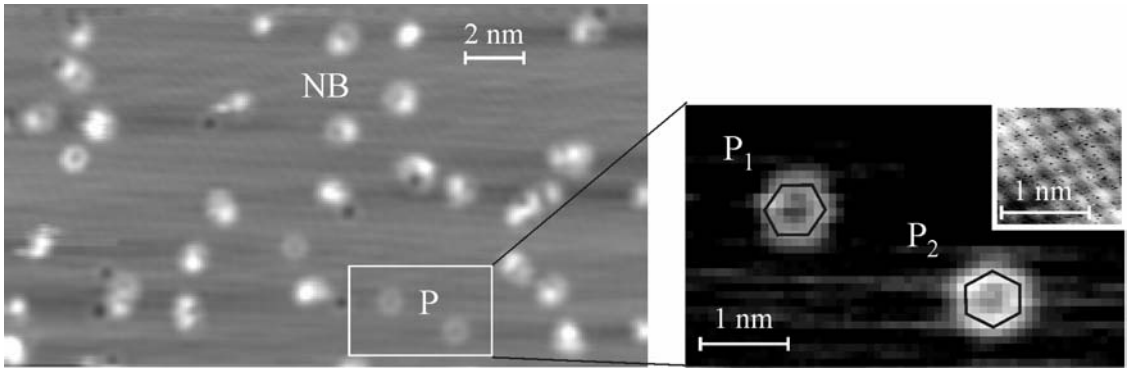

Abb. 4.2: RTM-Aufnahme bei 5 K. Der Phenylrest (P) erscheint wie eine Vertiefung umgeben von einem hellen Ring. Das Nitrobenzolmolekül (NB) erscheint wie eine Vertiefung mit einer zusätzlichen Erhebung (Tunnelparameter: I=0,55 nA, U=0,8 V).

Um die Erscheinung von Molekülen zu bestimmten Adsorptionsgeometrien eindeutig zuzuordnen, werden die gemessenen RTM-Bilder mit simulierten Bildern verglichen. Die theoretischen Rechnungen wurden von Jouko Nieminen und Eeva Niemi, von der Universität Tampere in Finnland durchgeführt [16], wie es in Kapitel 2 beschrieben wurde. In den theoretischen Simulationen haben sie die experimentellen RTM-Bilder von Benzol (Phenyl) und Nitroben-

zol auf der Cu(111) Oberfläche in Atomorbitalbasis reproduziert. Im Folgenden werden zuerst die Übereinstimmung zwischen simulierten und gemessenen RTM-Bildern und die dadurch bestimmte Adsorptionsgeometrie gezeigt. Danach wird der Einfluss der Substitution auf die elektronische Struktur des Moleküls qualitativ diskutiert.

4.1.1. Benzole

Molekulardynamische (MD) Simulationen wurden im Rahmen der Rechnungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt, um Gleichgewichtskonfigurationen für C_6H_6 und $C_6H_5NO_2$ auf Cu(111) zu finden. Die theoretischen Rechnungen zeigen, dass einzelne Benzol- (Phenyl) und Nitrobenzolmoleküle in on-top-Position auf der Cu(111) Oberfläche liegen [16]. Die Ergebnisse der MD Simulation sind für Benzolmoleküle in Abbildung 4.3 a) und b) gezeigt.

Die Simulation zeigt, dass die Benzolmoleküle auf Cu(111) mit ihrem planaren π System parallel zur Oberfläche liegen (siehe Abbildung 4.3 a)). Dabei bleiben die Kohlenstoffatome in der Brückenposition während die Wasserstoffatome nach oben in Bezug zur Molekülebene kippen (siehe Abbildung 4.3 b)). Die Kippung von Wasserstoffatomen in Bezug zur Molekülebene ist der Grund, warum man Benzolmoleküle in RTM-Bildern sieht. Wenn die Wasserstoffatome in gleicher Ebene wie die Kohlenstoffatome bleiben würden, dann wäre Benzol in RTM-Bildern unsichtbar.

Die RTM-Bildern wurden mit der Todorov-Pendry Methode simuliert, wie es im Kapitel 2 beschrieben wurde. Bei der Simulation wird C_6H_6 wie eine Vertiefung mit einem Durchmesser von 1 nm abgebildet. Je nach Spitzenabstand wird ein Benzolring wie eine Vertiefung (siehe Abbildung 4.3 d)) oder wie eine Vertiefung umgeben von einem hellen Ring abgebildet (siehe Abbildung 4.3 c)). Die Simulation von RTM Bildern bei verschiedenen Spitzenhöhen entspricht bei realen Messungen den RTM-Bildern, die mit verschiedenen Tunnelwiderständen aufgenommen werden. In Abbildung 4.3 c) sieht man das berechnete Tunnelbild eines Benzolmoleküls, wie es bei einem Spitzenabstand von 0,6 nm abgebildet werden würde. In Abbildung 4.3 d) ist das berechnete Tunnelbild eines Benzolmoleküls, wie es bei einem Spitzenabstand von 0,65 nm abgebildet werden würde. Der Unterschied zwischen simulierten RTM-Bildern in c) und d) ist, dass das RTM-Bild in d) bei größerem Spitzenabstand im Vergleich mit dem RTM-Bild in c) simuliert wurde. Anders formuliert bedeutet das, dass das RTM-Bild d) bei größerem Widerstand als das Bild in c) gemessen wurde. Über dem Molekül in c) wird ein Modell des Moleküls aus ab initio Rechnungen gezeigt. Man sieht, dass das Molekül viel größer in einem RTM-Bild erscheint, als man das aus der Strukturformel erwartet. Man sieht auch, dass genau die Stellen, wo die Wasserstoffatome liegen, hell im RTM-Bild erscheinen. In diesem Fall sieht man nicht wirklich die Wasserstoffatome, sondern die konstruktive Interferenz zwischen Tunnelkanälen. Man sieht praktisch wie die Kupferatome auf Grund der Anwesenheit von Wasserstoffatomen „leuchten“. Dieses Phänomen taucht nicht nur bei den hier gezeigten Messungen auf, sondern wurde auch bei Benzolmolekülen in on-top-position auf Pt(111) beobachtet [13].

Innerhalb des Phenyls in Abbildung 4.3 e) ist ein Kranz mit einem Durchmesser von 0,5 nm (gemessen von Maximum zu Maximum) zu sehen. Diese Simulation wird mit dem gemessenem RTM-Bild in Abbildung 4.3 f) verglichen. Das gemessene RTM-Bild erscheint wie eine kleine kreisförmige Vertiefung umgeben von einem hellen Kranz. Die scheinbare Höhe des Moleküls aus dem gemessenen RTM-Bild ist in h) gezeigt. Die scheinbare Höhe des Phenyls wurde dabei mittig über dem Molekül gemessen. In dieser Richtung zeigt die scheinbare Höhe zwei Maxima, die untereinander um ca. 0,6 nm verschoben sind. Beide Maxima sind gleich hoch wobei ihre Höhe jeweils (18 ± 1) pm beträgt. Der Mittelpunkt des Ringes ist (11 ± 1) pm hoch. Der scheinbare Durchmesser des Moleküls beträgt $(1{,}1 \pm 0{,}1)$ nm. Der simulierte Kranz in e) erscheint schärfer als der Kranz in f). Die Erklärung dafür ist, dass bei

der Simulation der RTM-Bildern eine gut definierte, ideale atomare Spitze benutzt worden ist. Deswegen erscheinen alle simulierten Strukturen viel schärfer als in realen RTM-Bildern, wo in der Regel die Spitze weniger gut definiert ist. Je nach der Qualität der Spitze erscheinen die abgebildeten Strukturen mehr oder weniger breit. Auf Grund des Vergleichs von simulierten und gemessenen RTM-Bildern von Phenylen finden wir hier eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und simulierten RTM-Bildern.

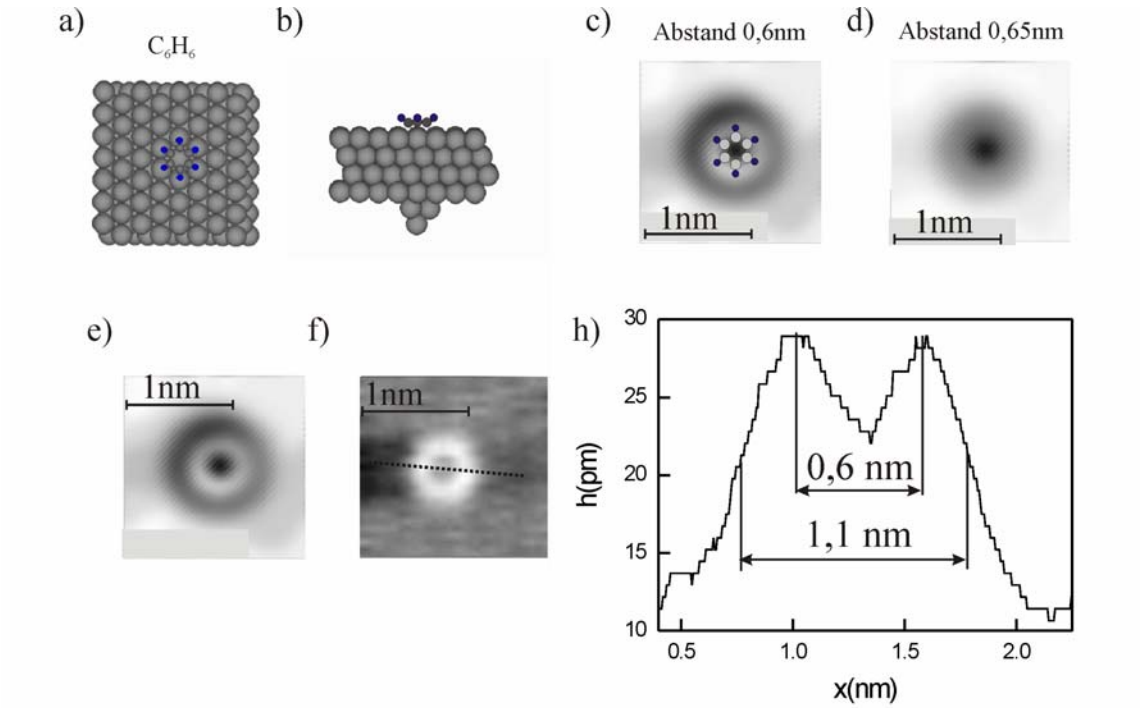

Abb. 4.3: a) Optimierte Adsorptionsgeometrie von einem Benzolmolekül auf Cu(111). Benzole liegen mit ihrem planaren π System parallel zur Oberfläche in on-top-Position. b) In dieser Adsorptionsgeometrie liegen die Kohlenstoffatome in der Brückenposition, während die Wasserstoffatome nach oben in Bezug zur Molekülebene kippen. In simulierten RTM-Bildern erscheint ein Benzolring je nach Spitzenabstand entweder wie c) eine Vertiefung umgeben von einem hellen Ring oder d) wie eine kreisförmige Vertiefung. Das simulierte RTM-Bild in e) wird mit dem gemessenen RTM-Bild in f) verglichen. Die Linie über dem gemessenen Molekül zeigt die Richtung, des Höhenprofils in h) (Tunnelparameter: I=0,55 nA, U=0,8 V).

4.1.2. Nitrobenzol

In Abbildung 4.4 a) und b) sind die Ergebnisse der MD Simulation für Nitrobenzolmoleküle gezeigt. Die durchgeführte MD Simulation zeigt, dass beim freien Nitrobenzolmolekül die substituierte Nitrogruppe in der gleichen Ebene wie der Phenylring bleibt. Nitrobenzolmoleküle adsorbieren auf Cu(111) mit ihrem planaren π-Orbitalsystem parallel zur Oberfläche. Genauso wie bei der Adsorption von Benzolmolekülen auf Cu(111) liegen beim Nitrobenzol die Kohlenstoffatome in der Brückenposition, während die Wasserstoffatome in Bezug zur Molekülebene nach oben kippen.

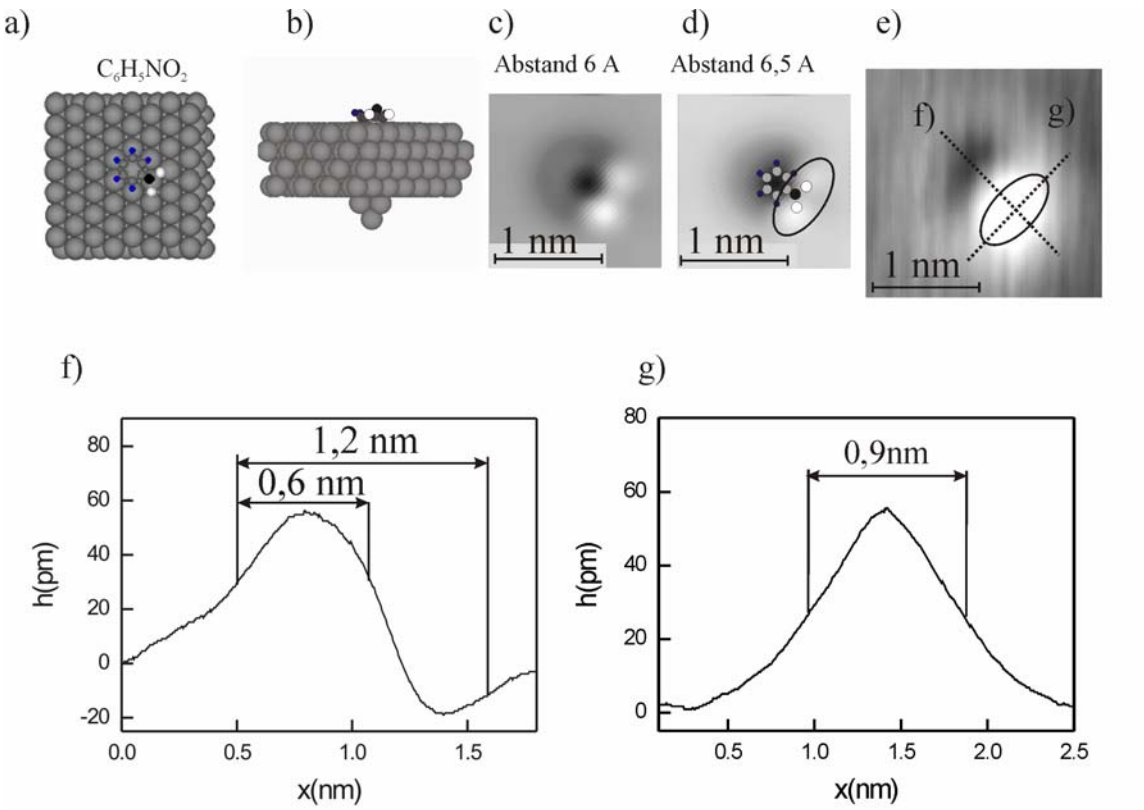

Abb. 4.4: a) Optimierte Adsorptionsgeometrie von einem Nitrobenzolmolekül in on-top-Position auf Cu(111). Das planare System des Moleküls liegt parallel zur Oberfläche b) In dieser Adsorptionsgeometrie bleibt die Nitrogruppe nicht in gleicher Ebene mit dem Ring. Der Stickstoff kippt nach oben von der Ringebene und die Sauerstoffatome kippen in entgegengesetzter Richtung. c), d) Die simulierte RTM-Bildern bei verschiedenen Spitzenhöhen zeigen einen Benzolring als Vertiefung und die Nitrogruppe als zwei kreisförmige Erhebungen. Diese kreisförmigen Erhebungen erscheinen in einem realen RTM-Bild e) wie eine ellipsenförmige Erhebung. Die Linie über dem gemessenen Molekül in e) zeigt die Richtung, entlang der die scheinbaren Höhen in f) und g) gemessen wurden (Tunnelparameter: I=550 pA, U=800 mV).

Für Nitrobenzolmoleküle sind zwei Konfigurationen bei der Adsorption getestet worden. Wenn ein Nitrobenzol bei der Adsorption der flachen Geometrie des freien Moleküls folgen würde, dann wäre die Nitrogruppe transparent. In dieser Adsorptionsgeometrie liegen beide Sauerstoffatome der Nitrogruppe in Brückenpositionen. Da die Nitrogruppe in einem RTM Bild sichtbar ist, ist diese Adsorptionsgeometrie, bei der die Nitrogruppe mit Sauerstoffatomen in Brückenpositionen in gleicher Ebene mit dem Ring liegt, unwahrscheinlich. Eigentlich macht die Rekonstruktion der Nitrogruppe bei der Adsorption die Gruppe sichtbar. Die ab-initio Rechnungen zeigen, dass bei der Adsorption Stickstoff 90 pm von der Ringebene nach oben gekippt ist. Gleichzeitig sind die zwei Sauerstoffatome in entgegengesetzter Richtung gekippt (siehe Abbildung 4.4 a) und b)). Dabei bleibt ein Sauerstoff der Nitrogruppe in der Brückenposition während das andere zwischen Brücken und Muldenposition liegt.

Die RTM-Bilder c) und d) wurden mit Todorov-Pendry Methode bei verschiedenen Spitzenhöhen simuliert (siehe Kapitel 2). Unterschiedliche Spitzenhöhen bei theoretischer Simulation entsprechen verschiedenen Tunnelwiderständen in RTM-Bildern. In simulierten RTM-Bildern wird ein Phenylring weiterhin wie eine Vertiefung abgebildet, wobei die Nitrogruppe wie zwei helle kreisförmige Erhebungen erscheint. Je nach Spitzenabstand erscheint die Nitrogruppe mehr oder weniger hell.

Die Länge eines Nitrobenzolmoleküls in einem simulierten RTM-Bild beträgt ca. 1 nm. In Abbildung 4.4 e) ist ein gemessenes RTM Bild von einem Nitrobenzolmolekül dargestellt. In diesem RTM-Bild erscheint die Nitrogruppe wie eine helle Erhebung. In Abbildung 4.4 f) und g) sieht man zwei Schnitte, die in verschiedenen Richtungen über dem Molekül gemessen wurden. Aus dem Schnitt in f) sieht man, dass die Nitrogruppe $(0{,}6 \pm 0{,}1)$ nm breit ist. Die Länge des Nitrobenzolmoleküls beträgt dabei ca. 1,2 nm.

In Abbildung 4.4 g) ist die Länge der Nitrogruppe gezeigt. Man sieht, dass die Nitrogruppe $(0{,}9 \pm 0{,}1)$ nm lang ist. Die Ellipse im Bild e) ist die gleiche Ellipse wie im Bild d), die über der Nitrogruppe des berechneten Moleküls gemessen wurde. Das gemessene Molekül scheint breiter zu sein im Vergleich zum berechneten Molekül, während die Maße ungefähr übereinstimmen. Der Grund für diesen Unterschied ist wieder die RTM-Spitze, die bei realen Messungen nie nur ein Atom auf dem Apex hat, wie es bei der Simulation angenommen wird. Trotzdem stimmen die simulierten RTM-Bilder gut mit den von uns gemessenen RTM-Bildern überein.

Um die Adsorptionsgeometrie von Nitrobenzolmolekülen auf Cu(111) sicher zu stellen, wurden die gemessenen RTM-Bilder mit simulierten Bildern verglichen. Dazu wurde ein Verfahren entwickelt, dass den Vergleich zwischen den Erscheinungsbildern von Molekülen mit dem Model des Moleküls aus ab-initio Rechnungen ermöglicht, wie es in Abbildung 4.4 d) gezeigt wurde. Das Modell des Moleküls wurde über dem simulierten RTM-Bild so positioniert, dass sich die Zentren des Phenyls aus dem Modell und aus dem Bild überlappen. Dabei erscheinen die Sauerstoffatome der Nitrogruppe aus dem Modell über kreisförmigen Erhebungen im simulierten RTM-Bild und zwar nicht genau in Mittelpunkten der kreisförmigen Erhebungen, sondern eher am Rand. Da in realen RTM-Bildern die Nitrogruppe wie eine ellipsenförmige Erhebung erscheint, werden zwei kreisförmige Erhebungen im simulierten RTM-Bild durch eine Ellipse approximiert. Die Ellipse wurde symmetrisch über den kreisförmigen Erhebungen positioniert, so dass die Nitrogruppe aus dem Modell genau mittig innerhalb der Ellipse liegt. Da die Sauerstoffatome in diesem Modell nicht beide in Brückenpositionen auf der Oberfläche liegen, sieht man in dem Modell leichte Abweichungen der Position eines Sauerstoffatoms von der Richtung der Längsachse der Ellipse. Wenn der Zusammenhang zwischen dem Erscheinungsbild des Moleküls (der Nitrogruppe) und dem geometrischen Modell bekannt ist, ist es möglich die Orientierung von Molekülen auf der Oberfläche zu bestimmen. Jetzt taucht ein neues Problem auf. Im realen RTM-Bild erscheint die Nitrogruppe viel breiter als im simulierten RTM-Bild. In Abbildung 4.4 e) ist eine Ellipse aus theoretischen Rechnungen über dem gemessenen Bild gezeichnet. Man sieht, dass die Länge der Nitrogruppe mit der Länge der Ellipse übereinstimmt, während die Breiten unterschiedlich sind. Um dieses Problem zu lösen, wird die Ellipse über die Nitrogruppen des gemessenen Moleküls gezeichnet und diese Ellipse zusammen mit der Ellipse des simulierten Moleküls so gruppiert, dass sich die Achsen beider Ellipsen überlappen. So gruppierte Ellipsen werden über dem Modell des Moleküls positioniert, so dass die Nitrogruppe wieder symmetrisch in beiden Ellipsen liegt. Bei dieser Prozedur bleibt die Orientierung der Ellipse, die über dem gemessenen Molekül gezeichnet wird, unverändert. Um diese Ellipse mit der Ellipse über dem berechneten Molekül zu überlappen, muss die andere Ellipse zusammen mit dem Modell des Moleküls rotiert werden. Weiter wurde angenommen, dass die Moleküle in on-top-Position liegen. Um die Orientierung des Moleküls auf der Oberfläche zu bestimmen, wird das Model des Moleküls mit zwei Ellipsen in on-top-Position gelegt. Das beschriebene Verfahren wurde entwickelt, um nicht nur die Orientierung von Nitrobenzolmolekülen auf Cu(111) zu bestimmen, sondern auch die komplexen Messungen an Chlornitrobenzolemolekülen auf Cu(111) und Au(111) zu erklären (siehe Kapitel 5 und 6). Dabei wurde die Richtigkeit des Modells auf ähnlichen Molekülen überprüft und bestätigt.

Die beschriebene Prozedur wurde zuerst an Nitrobenzolmolekülen verwendet. Die einzelnen Nitrobenzolmoleküle wurden entweder in on-top 0° oder on-top 30° Position gefunden (siehe Abbildung 4.5). Bei der on-top 30° Position liegen die Kohlenstoffatome in dreifachkoordinierten Mulden- und die Wasserstoffatome in Brückenpositionen. Bei der on-top 0° Position liegen die Kohlenstoffatome in Brücken- und die Wasserstoffatome in on-top-Position. Die Begriffe on-top 0° und on-top 30° beziehen sich auf die Orientierung des Phenyls relativ zur Oberfläche. Für on-top 0° Geometrie hat die C-N Bindung die gleiche Richtung wie eine von drei Atomreihenrichtungen. Für diese Geometrie erscheint der Mittelpunkt der Ellipse normal auf dieser Atomreihenrichtung. Für on-top 30° Geometrie ist die C-N Bindung um 30° in Bezug zu den Atomreihenrichtungen gedreht und die Ellipse erscheint parallel zur einer der Atomreihenrichtungen. In Abbildung 4.5 sind beide Adsorptionsgeometrien gezeigt. Für die on-top 30° Geometrie wissen wir nicht genau wie die Sauerstoffe der Nitrogruppe liegen, da noch keine ab-initio Rechnungen existieren. Das gezeigte Modell wurde durch die Rotation des Modells für on-top 0° Geometrie produziert.

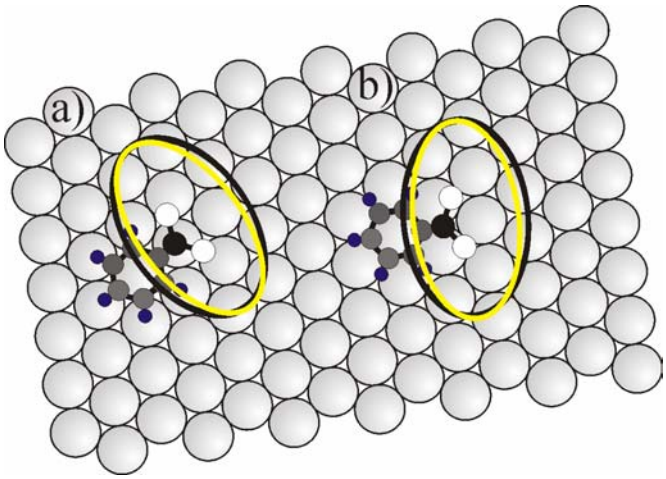

Abb. 4.5: a) on-top 0° und b) on-top 30° Adsorptionsgeometrie von Nitrobenzolmolekülen.

4.2. Einfluss der Substitution auf die elektronische Struktur

Im Folgenden wird der Einfluss der Substitution auf die elektronische Struktur des Moleküls studiert. Die durchgeführte Simulation von RTM-Bildern ermöglicht zusätzlich die qualitative Analyse der elektronischen Eigenschaften von beiden Molekülen und zeigt wie die Substitution den Ladungstransport durch das Molekül beeinflusst. Der Vergleich von RTM-Bildern von Benzol- und Nitrobenzolmolekülen demonstriert, wie sich neue Tunnelkanäle innerhalb des Moleküls auf Grund der Substitution von einem Wasserstoffatom durch eine größere Gruppe öffnen. Die Grundidee der in Kapitel 2 beschriebenen Methode zur Simulation der RTM-Bildern ist, dass der Tunnelstrom durch verschiedene Wege zwischen Spitze und Probe fließen kann. Die Tunnelelektronen können dabei direkt durch den Vakuumbereich und über verschiedene Wege durch das Molekül fließen. Diese verschiedenen Tunnelwege werden als Tunnelkanäle bezeichnet. Der Gesamtstrom ist dabei immer eine Interferenz zwischen allen Tunnelkanälen, wobei jeder Kanal zum Gesamtstrom beiträgt. Durch die Substitution eines Wasserstoffatoms durch die Nitrogruppe werden neue Tunnelkanäle innerhalb des Moleküls geöffnet, die den Gesamtstrom wesentlich beeinflussen können. Es folgt eine qualitative Analyse der Tunnelkanäle.

Benzol ist für eine solche Studie geeignet, weil die Eigenschaften des Moleküls durch die äußeren π Orbitale bestimmt sind. Diese HOMO- und LUMO-Orbitale sind bei der Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine größere Gruppe nicht wesentlich beeinflusst. Deswegen können die Beiträge vom Phenylring und dem Substituenten zum Tunnelstrom klar getrennt werden.

Die Analyse von Tunnelkanälen wird deutlicher, wenn man zuerst den Einfluss der Symmetrie auf die elektronische Struktur des freien Moleküls untersucht. Die schematische Darstellung in Abbildung 4.6 zeigt, dass die Symmetriegruppe des freien Benzolmoleküls D_{6h} ist. HOMO und LUMO Zustände des freien Benzolmoleküls sind doppelt entartet. Die Anwesenheit der Nitrogruppe im planparallelen Nitrobenzol reduziert die Symmetrie auf C_{2v} wobei gleichzeitig die Entartung der HOMO und LUMO Zuständen aufgehoben wird. Die Rekonstruktion der Nitrogruppe bei der Adsorption auf Cu(111) reduziert die Symmetrie weiter auf C_s.

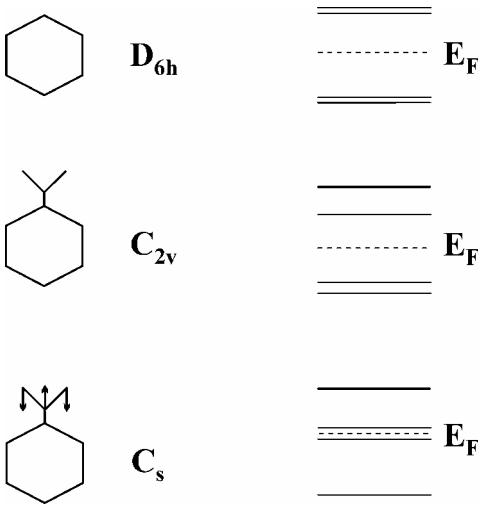

Abb. 4.6: Das Bild zeigt wie die Reduzierung der Symmetrie die elektronische Struktur von einem substituierten Benzol beeinflusst.

Die Symmetrie beeinflusst die elektronische Struktur des Moleküls. Durch die Substitution ist es möglich, die Symmetrie und die elektronische Struktur gezielt zu verändern und somit neue Wege für den Tunnelstrom durch das Molekül zu öffnen. Wegen der großen HOMO-LUMO Lücke ist im freien Benzolmolekül kein resonantes Tunneln durch das Molekül möglich. Am nichtresonanten Tunneln nehmen vorwiegend HOMO und LUMO Orbitale des Benzols teil. In Abbildung 4.7 sind die entarteten HOMO und LUMO Zustände von einem freien Benzolmolekül dargestellt. Die Energielücke zwischen HOMO und LUMO beträgt 5 eV. HOMO und LUMO Orbitale des Benzols bestehen in Atomorbitalbasis aus p_z Orbitalen. Die elektronische Struktur des Adsorbats bei der Berechnung des Tunnelstromes im Todorov-Pendry Formalismus wird in der Form von Greensche Funktionen beschrieben. Die Todorov-Pendry Simulation für den Tunnelstrom durch ein Benzolmolekül, das auf der Oberfläche in on-top-Position flach liegt (D_{6h} Symmetrie), zeigt, dass sich die Elemente der Übergangsmatrix gegenseitig auslöschen [16]. Das bedeutet, dass, wenn sich bei der Adsorption die geometrische und damit die elektronische Struktur vom Benzol nicht verändert und Benzol flach auf der Oberfläche adsorbiert, Benzol transparent (unsichtbar) sein sollte. Ein Benzolring ist jedoch in einem RTM-Bild auf Cu(111) Oberfläche sichtbar. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass sich die Symmetrie des Moleküls bei der Adsorption ändert.

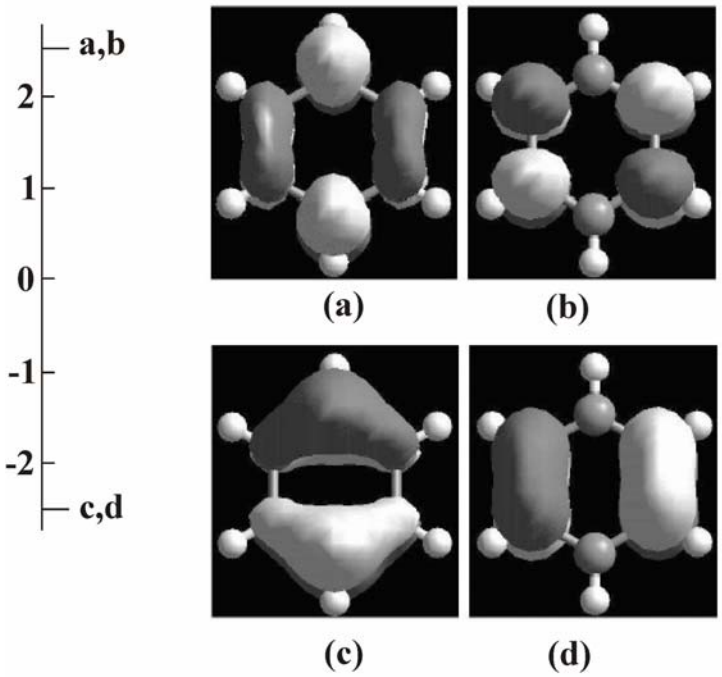

Abb. 4.7: Die entarteten LUMO (a,b) und HOMO (c,d) Zustände von einem freien Benzolmolekül, berechnet mit dem Dmol[3] Code. Die Lücke zwischen HOMO und LUMO beträgt 5 eV.

Die MD Simulation zeigt, dass bei der Adsorption die Wasserstoffatome in Bezug zur Ringebene nach oben kippen und auf diese Weise die Symmetrie von D_{6h} auf D_{6v} reduzieren. Diese Symmetrieveränderung beeinflusst weder die Natur der HOMO und LUMO Orbitale noch die relevanten Tunnelkanäle. Wichtig ist, dass durch die Symmetrieveränderung die Wechselwirkung zwischen den p_z Orbitalen und Oberflächenorbitalen geändert wird. Die Todorov-Pendry Simulation zeigt, dass die lokale Zustandsdichte des s-Orbitals des Substratsatoms unterhalb des Moleküls wesentlich kleiner als die Zustandsdichte auf der freien Oberfläche ist. Die Abnahme des Tunnelstromes ist klar in den RTM-Bildern zu sehen. Deswegen erscheint das Zentrum des Benzolringes als kreisförmige Vertiefung.

Die Substitution von einem Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe reduziert die Symmetrie des Moleküls von D_{6h} auf C_{2v} (siehe Abbildung 4.8). Die Entartung von HOMO und LUMO Orbitalen ist durch die Substitution aufgehoben. Zusätzlich ist die Lücke zwischen HOMO und LUMO auf 3,3 eV reduziert. Das HOMO ist jetzt ein komplett in der Nitrogruppe lokalisiertes Orbital (siehe Abbildung 4.8). Dieses Orbital kann die Nitrogruppe sichtbar machen. Das LUMO ist beim Nitrobenzol eine Kombination der ursprünglichen symmetrischen LUMO Orbitale mit Orbitalen der Nitrogruppe. Bei Adsorption mit ihrer Molekülebene parallel zur Oberfläche ändert sich die Natur von im Phenylring lokalisierten Orbitalen des Nitrobenzolmoleküls kaum. Die Überlappung der in der Nitrogruppe lokalisierten HOMO Orbitale mit den Orbitalen der Spitze und des Substrats ist in diesem Fall vernachlässigbar. Die Todorov-Pendry Simulation zeigt, dass für diese Adsorptionsgeometrie die Nitrogruppe in RTM-Bildern unsichtbar ist. Eine mögliche Erklärung dafür, dass die Nitrogruppe in RTM-Bildern sichtbar ist, ist die Rekonstruktion der Nitrogruppe auf der Oberfläche.

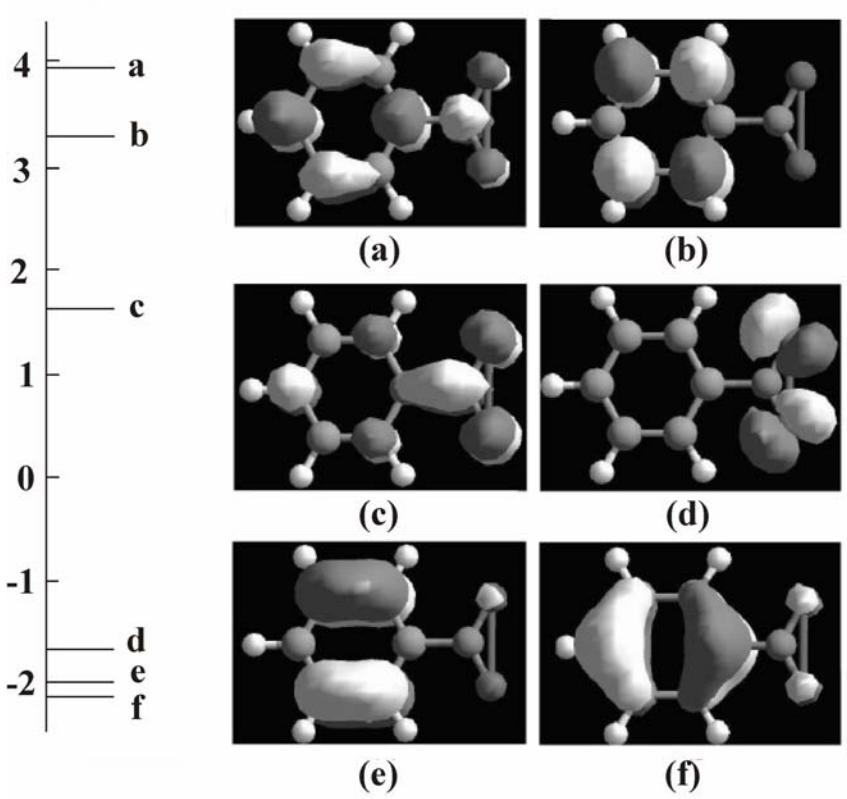

Abb. 4.8: Substitution von einem Wasserstoff durch die Nitrogruppe in freiem Benzolmolekül generiert neue LUMO und HOMO Zustände (c,d). Beide Zustände sind hauptsächlich in der Nitrogruppe lokalisiert. Das LUMO ist nur teilweise über dem Ring delokalisiert. Die Lücke zwischen HOMO und LUMO beträgt in diesem Fall 3,3 eV.

Oben beschriebene Rekonstruktion (siehe Abbildung 4.4 a) und b)) reduziert die Symmetrie von C_{2v} auf C_s was eine deutliche Änderung der elektronischen Struktur bewirkt (siehe Abbildung 4.9). Es kommt zur Mischung von im Phenylring lokalisierten Orbitalen mit Orbitalen der Nitrogruppe. Dies reduziert die Lücke zwischen HOMO und LUMO auf 0,01 eV. Das LUMO Orbital besteht nur aus p_z-Orbitalen vom Stickstoff und zwei Sauerstoffatomen.

Die Adsorptionsgeometrie mit dem Stickstoff nach oben macht den Überlapp zwischen dem Molekül und der Spitze größer und die Sauerstoffatome unten haben einen größeren Überlapp mit dem Substrat. Das Übergangsmatrixmatrixelement für diesen Kanal ist sehr groß und der entsprechende Tunnelkanal ist fast resonant. Das bedeutet, dass für diese Adsorptionsgeometrie die Leitfähigkeit und der damit verbundene Tunnelstrom über der Nitrogruppe zunehmen. Die Sauerstoffatome haben einen größeren Beitrag zu diesem Tunnelkanal, so dass der Stickstoff im RTM-Bild weniger sichtbar ist. Die Rekonstruktion des Moleküls erklärt also, warum die Nitrogruppe wie eine breite, ellipsenförmige Erhebung erscheint.

Zusammenfassend zeigen die theoretischen Rechnungen eindeutig, dass das Zentrum des Phenylrings in der on-top-Position sitzt. Die Interferenz von verschiedenen Tunnelkanälen ist im Bereich des Molekülzentrums destruktiv, die Leitfähigkeit nimmt ab und deswegen wird das Zentrum des Phenylrings wie eine Vertiefung abgebildet. Wenn man ein Wasserstoff durch die Nitrogruppe ersetzt, nimmt die differenzielle Leitfähigkeit über der Nitrogruppe zu und die Nitrogruppe wird als eine helle Erhebung abgebildet. Diese Studie zeigt, dass durch die Substitution innerhalb der Basiseinheit die elektronische Struktur von kleinen organischen Molekülen erfolgreich manipuliert werden kann.

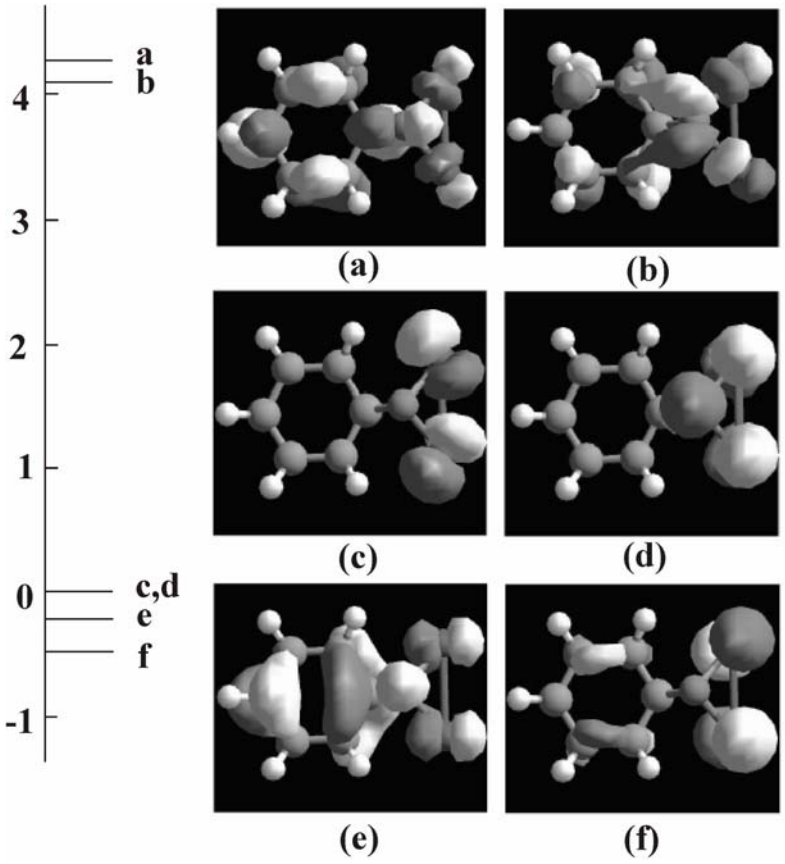

Abb. 4.9: Aufgrund der Rekonstruktion eines freien Nitrobenzols bei der Adsorption verschieben sich die Energieniveaus. Die HOMO-LUMO (c, d) Lücke wird von 3,3eV auf 0,01 eV reduziert.

4.3. Phenylreste auf Cu(111), Ag(111) und Au(111)

4.3.1. Unterscheidung zwischen CO-Molekülen und Phenylresten

Im Folgenden wird eine einfache Methode dargestellt, die zeigt wie es möglich ist, in einem RTM-Bild zwischen einem Phenylring und einem CO-Molekül zu unterscheiden. Bei der Probenpräparation bei tiefen Temperaturen kann man nicht verhindern, dass CO-Moleküle auf der Probenoberfläche adsorbieren. Die einzelnen CO-Moleküle erscheinen in einem RTM-Bild typischerweise als kreisförmige Vertiefungen [109]. Das Problem bei der Interpretation von RTM-Bildern taucht auf, wenn die untersuchten Moleküle ähnlich wie CO-Moleküle erscheinen. In Abbildung 4.10 sind zwei RTM-Bilder gezeigt, die nach der Adsorption von 1,3-Dichlorbenzol auf Cu(111) bei tiefen Temperaturen aufgenommen wurden. Die Phenylreste entstehen dabei beim Abspalten der beiden Chloratome vom Molekül.

In Abbildung 4.10 a) sieht man viele schwarze Ringe wobei alle sehr ähnlich aussehen. Alle haben einen schwachen hellen Kranz außerhalb des Ringes. In diesem RTM-Bild kann man nicht eindeutig zwischen den Phenylresten und den CO-Molekülen unterscheiden. Um diese zu unterscheiden, wurde eine Spannungsserie gemacht. Bei der Veränderung der Tunnelparameter wurde festgestellt, dass bei einigen Molekülen ein heller Kranz auftaucht (siehe Abbildung 4.10 b)). Diese Moleküle sind in beiden RTM-Bildern mit Kreisen markiert. Eine

solche Veränderung der Erscheinungsbilder mit der Veränderung der Tunnelparameter ist für CO-Moleküle nicht bekannt [109]. Die Erscheinung des Kontrasts einiger Moleküle mit der Änderung der Tunnelparameter zeigt, dass diese Moleküle nicht CO-Moleküle sondern Phenyle sind. Wie im Kapitel 4.1 beschrieben wurde, können Phenyle in einem RTM-Bild je nach Spitzenabstand entweder wie eine dunkle Vertiefung oder wie eine dunkle Vertiefung umgeben von einem hellen Ring erscheinen. Die Erscheinung des hellen Kranzes kann durch das Tunneln über LUMO des Phenyls erklärt werden.

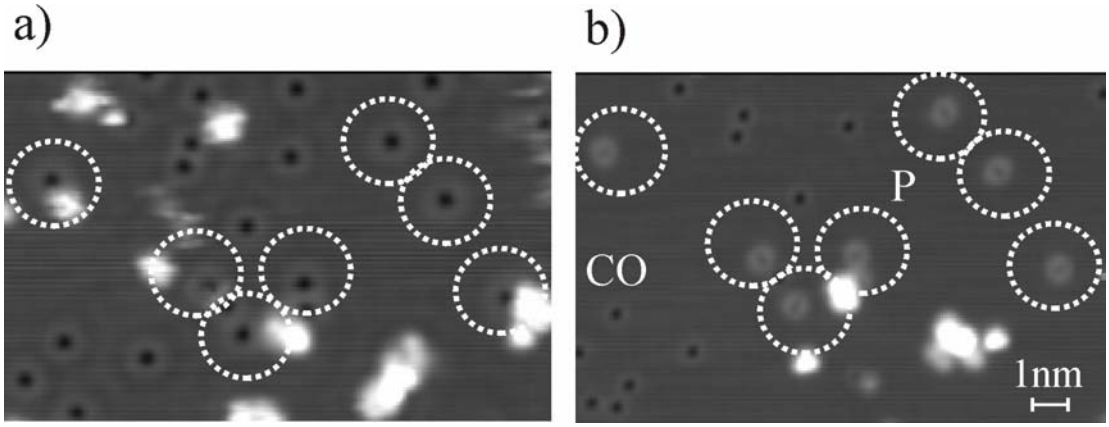

Abb. 4.10: a) RTM-Aufnahme auf Cu(111), in dem man zwischen CO-Molekülen und Phenylreste nicht unterscheiden kann (Tunnelparameter: I=23 pA, U=300 mV). b) Aufgrund der Veränderung der Tunnelparameter erscheint bei den Phenylresten ein heller Kranz. Durch die Veränderung der Tunnelparametern ist es also möglich zwischen Phenyleresten und CO-Molekülen zu unterscheiden (Tunnelparameter: I=23 pA, U=1,7 V).

In Abbildung 4.11 ist ein RTM-Bild aus der Spannungsserie gezeigt, dass mit gleicher Tunnelspannung wie das RTM-Bild in Abbildung 4.2 aufgenommen wurde. Auch in diesem RTM-Bild kann man klar zwischen verschiedenen Molekülen unterscheiden. Somit ist es möglich, die dunklen Ringe in Abbildung 4.2 als CO-Moleküle zu identifizieren.

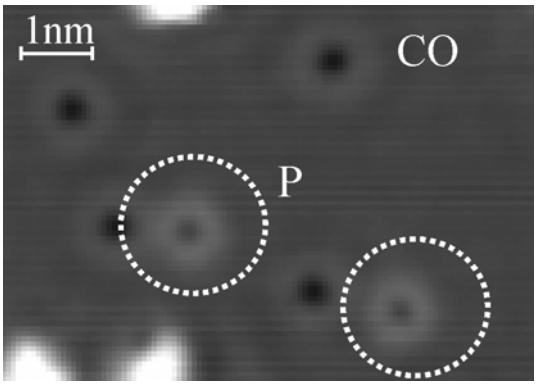

Abb. 4.11: CO-Moleküle und Phenyle auf Cu(111) (Tunnelparameter: I=550 pA, U=800 mV).

4.3.2. Die Bilder von mehreren Phenylen

Beim Auswerten von Messungen auf Cu(111), Ag(111) und Au(111)-Oberflächen wurden einige Ringe gefunden bei denen der Abstand zwischen zwei Maxima in der Richtung der Diagonale zwischen 0,8 nm bis 1,1 nm beträgt (siehe Abbildung 4.12)). Die gleiche Struktur tauchte immer wieder bei jeder Präparation auf. Der Abstand von 0,4...0,5 nm ist zu groß für den Abstand zwischen einem Kohlenstoffatom und dem Zentrum des Phenyls, aber dieser Abstand entspricht etwa dem Abstand zwischen zwei Phenylen in einem Biphenylmolekül. In Folgendem wird eine mögliche Erklärung für die Entstehung solcher Bilder gegeben.

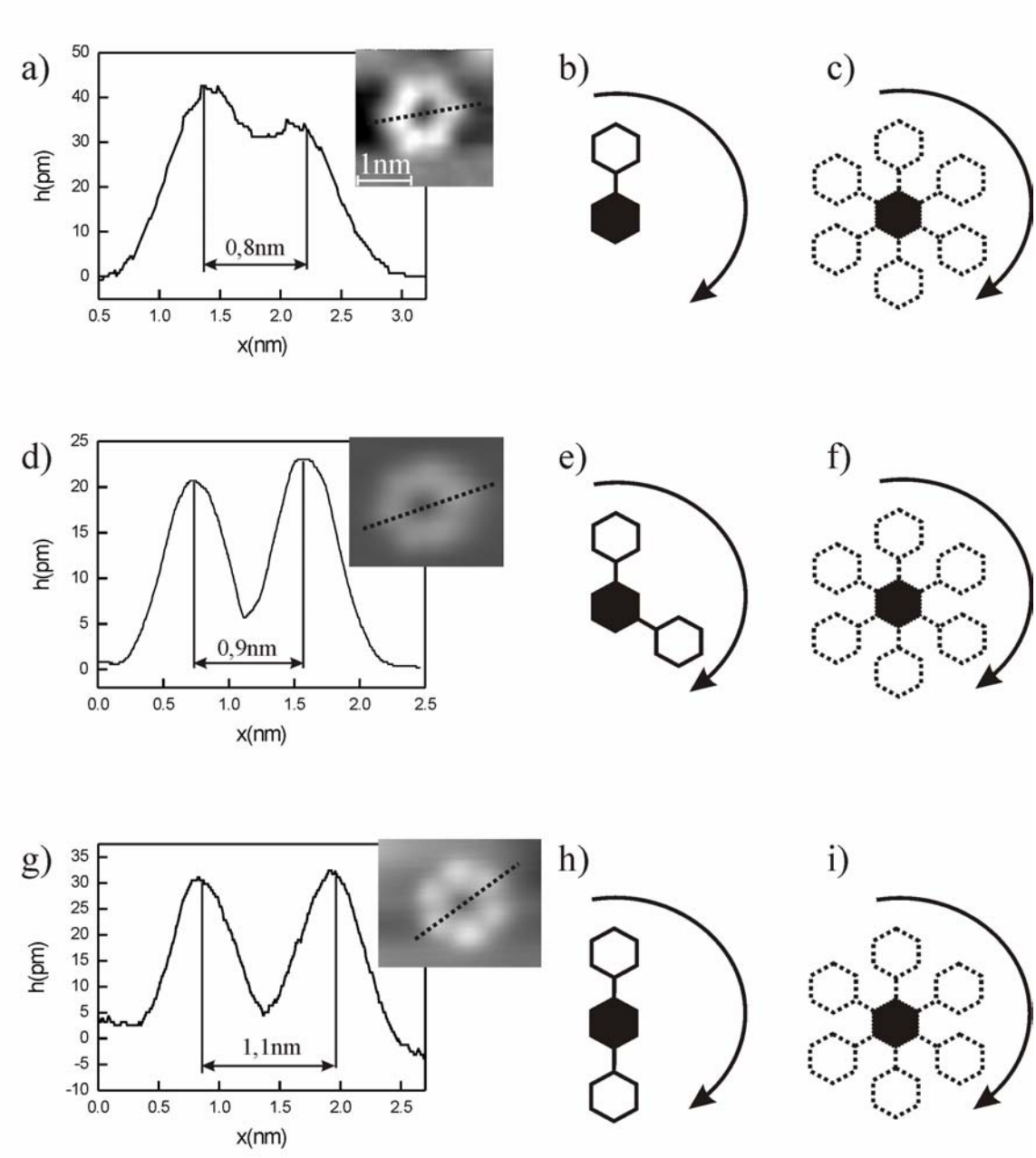

Abb. 4.12: Ein Ring auf a) Cu(111) (Tunnelparameter: I=550 pA, U=800 mV), b) auf Ag(111) (Tunnelparameter: I=100 pA, I=76 mV) und c) auf Au(111) (Tunnelparameter: I=10 pA, I=100 mV) mit scheinbaren Höhen und die möglichen Erklärungen für die Abbildung solcher Strukturen. Das gemeinsame für alle gezeigten Strukturen ist ein ähnliches Erscheinungsbild.

Bei der Adsorption vom Nitrobenzol entstehen Phenylreste, die eine freie Bindung haben und deswegen sehr reaktiv sind. So ist es möglich, dass sich Biphenyle bilden (siehe Abbildung 4.12 b)). Aufgrund der Gitterfehlanpassung ist es möglich, dass ein Phenyl das auf der Oberfläche wie eine Vertiefung erscheint, stärker als das andere zur Oberfläche gebunden ist. Dieses Phenyl ist in Abbildung 4.12 c) als ein schwarzer Ring dargestellt. Das schwächer an der Oberfläche gebundene Phenyl erscheint wie eine Erhebung. Dieses Phenyl ist in Abbildung als ein zusätzlicher weißer Ring gezeichnet. Das Biphenyl kann beim Abbilden so rotieren, dass das stärker gebundene Phenyl im gleichen Adsorptionsplatz bleibt, währen das andere seinen Adsorptionsplatz ständig wechselt (siehe Abbildung 4.12 b) und c)). Als Folge dieser Rotation entsteht ein RTM-Bild wie in Abbildung 4.12 a) gezeigt wird.

Bei der Adsorption von 1,3-Dichlorbenzolmolekülen auf der Ag(111)-Oberfläche können C_6H_4 Reste entstehen. Diese Reste haben zwei freie Bindungen, so dass in diesem Fall noch zwei C_6H_4-Reste an einem Rest gebunden werden können, wie in Abbildung 4.12 d) gezeigt ist. Der schwarze Ring entspricht dabei dem stärken gebundenem Phenyl, das wie eine Vertiefung im RTM-Bild erscheint. Zwei hellen Ringen entsprechen den schwächer gebundenen Phenylen, die wie Erhebungen im RTM-Bild erscheinen. Bei der Abbildung kann diese Struktur so rotieren, dass der Adsorptionsplatz des mittleren Phenyls unverändert bleibt, wie in Abbildung 4.12 f) gezeigt wird. Aufgrund dieser Rotation entsteht ein RTM-Bild das in Abbildung 4.12 d) dargestellt ist.

Bei der Adsorption von 1,4-Chlornitrobenzolmolrkülen auf der Au(111)-Oberfläche entstehen manchmal C_6H_4-Reste. Diese Reste mit jeweils zwei freien Bindungen können die Struktur bilden, die in Abbildung 4.12 h) gezeigt ist. Dabei kann wieder der mittlere Ring fest gebunden sein in Bezug zur zwei äußeren. Diese Struktur kann bei der Abbildung so rotieren, wie in Abbildung 4.12 i) gezeigt ist. Als folge entsteht ein RTM-Bild, das ähnlich wie auf anderen beiden Oberflächen aussieht.

Die Tatsache, dass die Abstände zwischen hellen Erhebungen in der Richtung der Diagonale auf verschiedener Oberfläche unterschiedlich sind, kann durch den Einfluss des Substrats erklärt werden. Cu(111), Ag(111) und Au(111) haben unterschiedliche Gitterkonstante und zusätzlich sind die Moleküle unterschiedlich stark auf diesen Oberflächen gebunden.

4.4. Die Adsorptionsgeometrie von Chlornitrobenzolmolekülen

4.4.1. 1,2-Chlornitrobenzol- und 1,3-Chlornitrobenzolmoleküle

Einzelne 1,3-Chlornitrobenzolmoleküle (1,3-ClNB) wurden bei 17 K auf Cu(111) Oberfläche aufgedampft, während die RTM-Messungen bei 5 K durchgeführt wurden. In Abbildung 4.13 ist ein typisches Topographiebild dargestellt. In dieser Abbildung sieht man, neben mehreren 1,3-Chlornitrobenzolmolekülen, ein 1,2-Chlornitrobenzol (1,2-ClNB), Phenylreste (P), Nitrobenzolmoleküle (NB) und Chloratome (Cl). In diesem RTM-Bild sind neben einzelnen Chlornitrobenzolmolekülen verschiedene Reste sichtbar, da es bei der Adsorption aufgrund der katalytischen Wirkung der Kupferoberfläche zum Spalten von 1,3-ClNB Molekülen kommt.

In allen aufgenommenen RTM-Bildern aus der in diesem Kapitel dargestellter Serie sieht man neben einzelnen 1,3-ClNB Molekülen, die ursprünglich aufgedampft wurden, zusätzlich 1,2-ClNB Moleküle. In diesem Molekül sind die beiden Substituenten an benachbarten Kohlenstoffatomen des Phenyls gebunden. Die Chlornitrobenzolmoleküle wurden vorwiegend auf flachen Terrassen und selten an Stufenkanten gefunden. In diesem Kapitel wird, wenn die Trennung der beiden Moleküle nicht wichtig ist, anstatt 1,3-ClNB und 1,2-ClNB nur ClNB geschrieben.

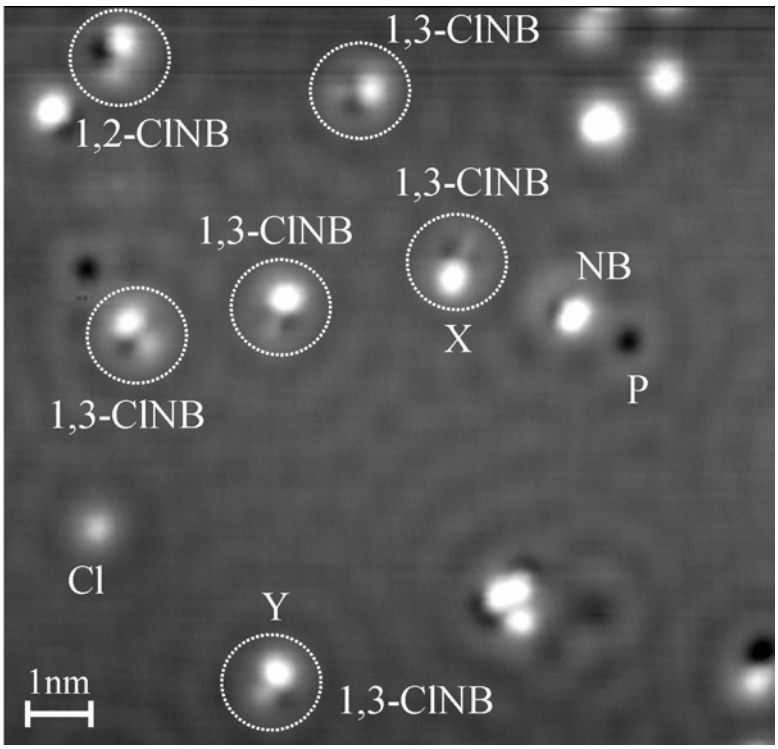

Abb. 4.13: Ein Übersichtsbild auf einer Cu(111) Terrasse (Bildgröße: 33x33 nm^2, Tunnelparameter: I=50 pA U=100 mV). In dem Bild sind ein Chloratom (Cl), Phenylreste (P), ein Nitrobenzolmolekül (NB), ein 1,2-Chlornitrobenzol (1,2-ClNB) und mehrere 1,3-Chlornitrobenzolmoleküle (1,3-ClNB) zu sehen.

Um die Erscheinungsbilder von 1,2-ClNB und 1,3-ClNB Molekülen korrekt zu interpretieren und die Adsorptionsgeometrie zu bestimmen, werden zuerst diese Erscheinungsbilder direkt mit dem Erscheinungsbild von einem NB Molekül auf der Cu(111)-Oberfläche verglichen. Dazu werden in Abbildung 4.14 ein Nitrobenzol- und ein 1,3-Chlornitrobenzolmolekül mit entsprechenden scheinbaren Höhen dargestellt. Der Unterschied zwischen den Abbildungen dieser beiden Molekülen ist, dass das ClNB eine zusätzliche Erhebung auf dem Phenylring hat. Ähnlich wie beim NB erscheint der Phenylring in einem 1,3-ClNB (1,2-ClNB) wie eine 1 nm breite Vertiefung und die Nitrogruppe erscheint wie eine ellipsenförmige 70 pm hohe Erhebung auf dem Phenylring. Diese Maße stimmen mit den entsprechenden über dem NB Molekül gemessenen Maßen überein. Die Substitution von einem Wasserstoffatom im NB durch ein Chloratom beeinflusst die elektronische Struktur. Die Veränderung der elektronischen Struktur aufgrund der Substitution ist in einem RTM-Bild sichtbar. So ist das Chloratom im 1,3-ClNB (1,2-ClNB) wie eine zusätzliche 20 pm hohe Erhebung abgebildet. Die scheinbare Länge eines ClNB Moleküls in einem RTM-Bild kann als Halbwertsbreite aus dem Schnitt über dem Molekül bestimmt werden. Dabei wurde festgestellt, dass diese Länge mit der Länge eines NB Moleküls von 0,12 nm übereinstimmt. Die gefundene Übereinstimmung zwischen Erscheinungsbilder und den Längen von ClNB und NB Molekülen kann weiter benutzt werden, um die Adsorptionsgeometrie von ClNB Molekülen aufgrund der bekannten Adsorptionsgeometrie von NB Molekülen zu bestimmen.

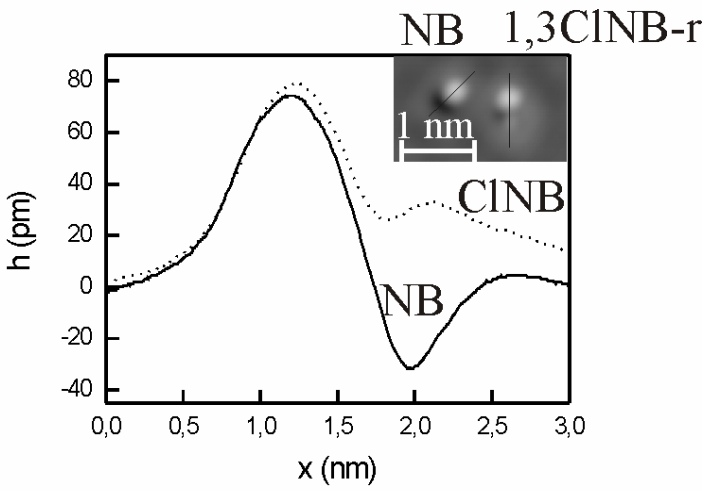

Abb. 4.14: Ein Nitrobenzol- und ein Chlornitrobenzolmolekül mit entsprechenden scheinbaren Höhen, (Tunnelparameter: I=50 pA, U=100 mV).

Die Substitution von zwei Wasserstoffatomen durch eine Nitrogruppe und einem Chloratom könnte die Adsorptionsgeometrie eines Benzols verändern, da die Substituenten ihrerseits bestimmte Positionen auf der Oberfläche bevorzugen können.

Die Adsorptionsgeometrie von 1,2-ClNB und 1,3-ClNB Molekülen wurde mit Hilfe von theoretischen Rechnungen für NB Moleküle auf Cu(111) [16] und durch Vergleich von Erscheinungsbildern mit der Strukturformel gemacht. Das Modell des NB Moleküls wurde aus abinitio Rechnungen übernommen [16] und auf einen Kugelmodell der Cu(111) Oberfläche plaziert. Um das Modell eines Chlornitrobenzols zu bekommen wurde das Modell des Nitrobenzolmoleküls leicht modifiziert. Je nach der Konfiguration des ClNB Moleküls wurde ein bestimmtes Wasserstoffatom durch das Chloratom ersetzt. Bei dieser Prozedur wurde auf den Radius vom Chlor und auf die C-Cl Bindungslänge geachtet. Diese wurden mit Theorie implementiert in ArgusLab bestimmt [87] (Gasphasenwerte). Um die Erscheinungsbilder von Molekülen mit dem Modell des Moleküls zu vergleichen, wurden genauso wie bei NB Molekülen Ellipsen über Nitrogruppen und Kreise über Chloratome gezeichnet. So gezeichnete Ellipsen mit Kreisen wurden gruppiert. Als nächstes wurde die Ellipse, die aus simulierten RTM-Bildern bestimmt wurde, mit der Ellipse aus dem gemessenen RTM-Bild überlagert. Dabei wurde darauf geachtet, dass sich die Längsachsen der beiden Ellipsen überlappen. Die Nitrogruppe aus dem Modell des ClNB-Moleküls wurde mittig innerhalb der beiden Ellipsen positioniert, genau wie es bei NB-Molekülen gemacht wurde. Als nächstes wurde die Orientierung der Ellipsen in ClNB-Molekülen mit der Orientierung der Ellipsen von NB-Molekülen verglichen. Die beschriebene Prozedur wurde an allen auf der Oberfläche verschieden orientierten Molekülen durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass alle Ellipsen der ClNB-Molekülen die gleiche Orientierung wie die Ellipsen der NB-Molekülen haben. Dies deutet darauf hin, dass die ClNB-Moleküle genauso wie die NB-Moleküle in on-top-Position liegen. Genauso wie beim NB können 1,2-ClNB und 1,3-ClNB Moleküle entweder in on-top 0° oder on-top 30^{0} Geometrie adsorbiert sein. Die Abbildung 4.15 zeigt ein 1,3-ClNB und ein 1,2-ClNB Molekül in der on-top 0° Geometrie. Die gelben Ellipsen in Abbildung 4.15 sind das theoretisch berechnete Erscheinungsbild von der Nitrogruppe und die schwarzen Ellipsen kommen aus den gemessenen RTM-Bildern.

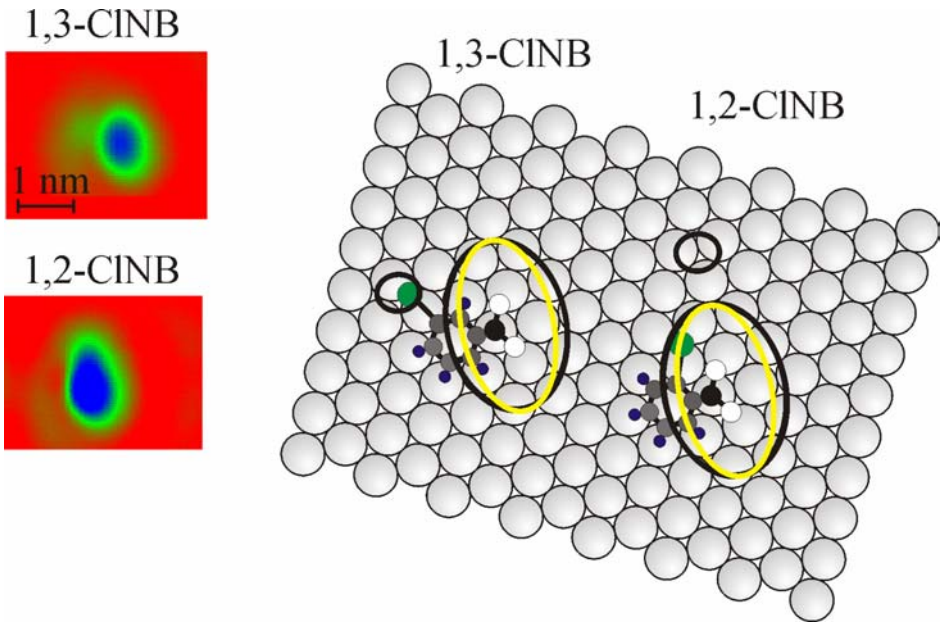

Abb. 4.15: Erscheinungsbilder und die Adsorptionsgeometrie von 1,3-Chlornitrobenzol- und 1,2-Chlornitrobenzolmolekülen (Tunnelparameter: I= 55pA, U=100 mV).

Aus der oben beschriebenen Analyse wurde festgestellt, dass die Position der kreisförmigen Erhebung innerhalb des 1,3-ClNB-Moleküls in Bezug zur Nitrogruppe gut mit der Position des Chloratoms aus den Strukturformeln übereinstimmt. In Abbildung 4.15 sieht man jedoch, dass die Interpretation der RTM-Aufnahmen von 1,2-ClNB-Molekülen nicht trivial ist. Erstens erscheinen die Nitrogruppe und das ganze Molekül viel größer als man es erwartet. Das gleiche Phänomen wurde bei O_2-Molekülen auf Ag(001) [127] und bei Benzol auf Pt(111) [13] beobachtet. Zweitens stimmt die Position des Chloratoms auf der Oberfläche nicht immer mit geometrischer Position des Chloratoms überein. In dem Fall eines 1,3-ClNB erscheint das Chloratom in einem RTM-Bild ungefähr an der Stelle, wo man es genau aus dem Modell an der Oberfläche erwartet. Allerdings erscheint die Bindungslänge etwas größer als im Modell. In einigen 1,3-ClNB Molekülen weicht die Position des Chloratoms leicht von der 1,3-Geometrie in der Gasphase ab. Eine mögliche Erklärung für diese leichte Abweichung der Position des Chloratoms von der Position, die aus der Strukturformel folgt, kann die Adsorption in einen benachbarten energetisch günstigeren Adsorptionsplatz auf der Oberfläche sein. Zusätzlich erscheint Chlor innerhalb von verschiedenen 1,3-ClNB Molekülen in gleichem RTM-Bild als eine mehr oder weniger breite Erhebung (siehe Abbildung 4.13, Moleküle X und Y). Dies könnte an verschiedenen Adsorptionsgeometrien liegen. In dem Fall eines 1,2-ClNB Moleküls erscheint das Chloratom weit weg von der Position, die man aus der geometrischen Formel auf der Oberfläche erwarten würde. Nur die Richtung der C-Cl Bindung bleibt dabei erhalten. Die Erklärung dafür kann die Überlagerung von elektronischen und geometrischen Effekten sein. Dieses Phänomen könnte mit Hilfe der beschriebenen Theorie für die Simulation von RTM Bildern im Kapitel 2 erklärt werden [14]. Der gesamte Tunnelstrom ist nach dieser Theorie immer die Interferenz zwischen Tunnelkanälen durch Vakuum und durch Molekül. Diese Interferenz kann entweder konstruktiv oder destruktiv sein. Die konstruktive Interferenz zwischen Tunnelkanälen kann außerhalb des Moleküls stattfinden. Die Zustandsdichte des Kupferatoms ist an der Stelle der konstruktiven Interferenz erhöht und in diesem Fall sieht man praktisch wie ein Substratatom auf Grund der erhöhten Zustandsdichte „leuchtet“ [13], [127]. Der Unterschied zwischen den 1,3-ClNB und 1,2-ClNB ist nicht nur in der Geometrie, sondern auch in der elektronischen Struktur.

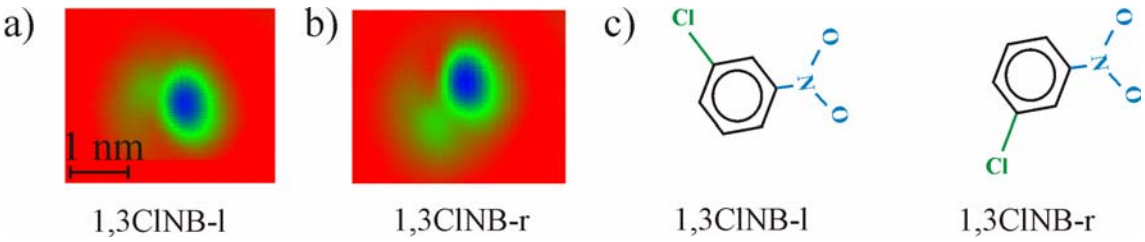

Abb. 4.16: a) ein 1,3-Chlornitrobenzolmolekül (ClNB-l), b) ein 1,3-Chlornitrobenzolmolekül (ClNB-r) c) die Strukturformeln von einem ClNB-l und ClNB-r Molekül (Tunnelparameter: I=55 pA, U=100 mV).

Die planare Adsorptionsgeometrie hat eine Händigkeit des in der Gasphase achiralen Moleküls zur Folge (siehe Abbildung 4.16). Nach der Adsorption von Chlornitrobenzolmolekülen ist es möglich in RTM-Bildern zwischen links- und rechtshändigen Molekülen zu unterscheiden. Dabei wird ein 1,3-ClNB oder 1,2-ClNB Molekül als rechtshändig bezeichnet in dem Fall, wenn das Chloratom auf der rechten Seite des Phenyls gebunden ist. Ein 1,3-ClNB-l und ein 1,3-ClNB-r können nicht durch Translation und Rotation auf der Oberfläche miteinander zur Deckung gebracht werden, sie verhalten sich wie ein Objekt und sein Spiegelbild. Auf der Oberfläche liegt eine gleiche Anzahl rechts (r) wie linkshändigen (l) Moleküle vor. 2D Chiralität wurde bei Messungen von Nitronaphtalenmolekülen, die aus zwei Phenyle und einer Nitrogruppe bestehen, auf Au(111) Oberfläche beobachtet [104], [105], [106], [125], [126].

4.4.2. 1,4-Chlornitrobenzolmoleküle

Einzelne 1,4-Chlornitrobenzolmoleküle wurden bei 17 K aufgedampft. Eine typische Aufnahme auf einer Terrasse bei 5 K ist in Abbildung 4.17 gezeigt. In Abbildung 4.17 sieht man nur die Phenylreste und keine einzelnen 1,4-Chlornitrobenzolmoleküle. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die 1,4-Konfiguration auf Cu(111) thermodynamisch instabil ist und es deswegen zum Abspalten des Chloratoms und der Nitrogruppe vom Molekül bei der Adsorption kommt.

In Abbildung 4.17 c) sind zwei Phenylreste mit erhöhtem Kontrast dargestellt. In diesem vergrößerten RTM-Bild sieht man drei Maxima innerhalb der hellen Ringe. Ein RTM-Bild von einem Benzolmolekül, indem drei Maxima innerhalb der hellen Ringe erscheinen, wurde für die Adsorption in der Muldenposition auf der Pt(111) Oberfläche von Sautet und Bocquet [13] berechnet. Eine mögliche Erklärung für die dreizählige Symmetrie des Erscheinungsbildes ist dementsprechend, dass die Moleküle in dreifachkoordinierten Muldenpositionen liegen. In der Ecke der Abbildung 4.17 c) ist ein Ausschnitt aus einem RTM-Bild mit der atomaren Auflösung auf Cu(111) gezeigt.

Aus dem Schnitt über dem Phenylrest, der in Abbildung 4.17 b) gezeigt ist, sieht man, dass die scheinbare Höhe der Phenylreste nur (5 ± 1) pm beträgt, was dafür spricht, dass die Moleküle flach auf der Oberfläche liegen.

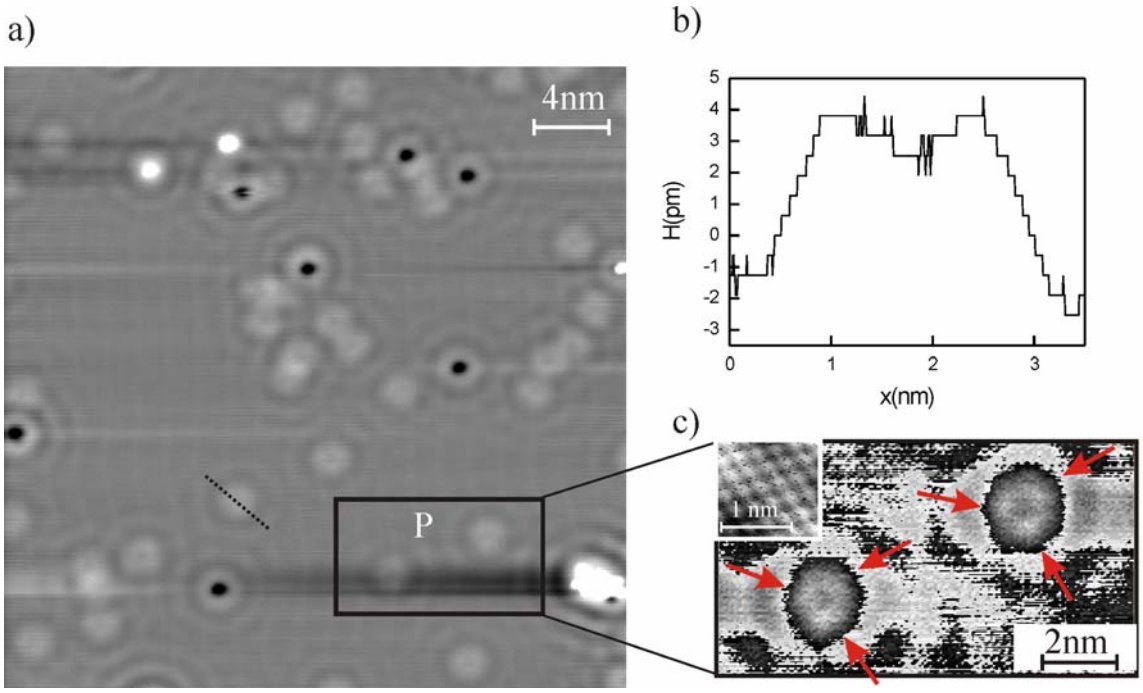

Abb. 4.17: a) RTM-Aufnahme bei 5 K. Der Phenylrest (P) erscheint wie eine Erhebung mit drei Maxima, die mit roten Pfeilen markiert sind. b) Schnitt über einem Phenylrest c) Zwei Phenylreste und Ausschnitt aus einem RTM-Bild mit atomarer Auflösung auf Cu(111) (Tunnelparametern: I=50 pA, U=100 mV).

Die einzelne Chloratome wurden meistens auf flachen Terrassen gefunden (siehe Abbildung 4.18 a)). Im Gegensatz zu Phenylresten und Chloratomen, adsorbieren die Nitrogruppen vorwiegend an Stufenkanten (siehe Abbildung 4.18 a)). In Abbildung 4.18 b) sind die Schnitte über einem Chloratom und über einer Nitrogruppe gezeigt.

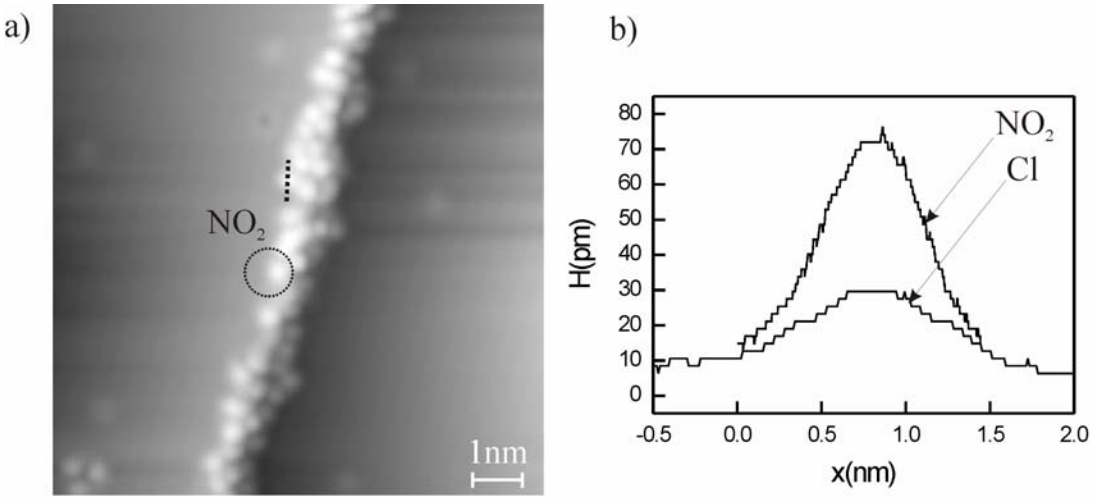

Abb. 4.18: a) Die Chloratome (Cl) und die Nitrogruppen (NO_2). b) Schnitt über einem Chloratom und über einer Nitrogruppe (Tunnelparametern: I=50 pA, U=100 mV).

4.5. Zusammenfassung

Die Adsorption von einzelnen Nitrobenzol-, Chlornitrobenzolmolekülen und Phenylresten auf Cu(111) wurde bei tiefen Temperaturen untersucht. Es wurde gezeigt, dass es aufgrund der hohen Auflösung in RTM-Bildern möglich ist, eindeutig zwischen dem Phenylring und den Substituenten zu unterscheiden. Die optimale Adsorptionsgeometrie von Phenylen und Nitrobenzolmolekülen wurde mit molekulardynamischen Rechnungen gefunden. Dabei wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den simulierten RTM-Bildern und den gemessenen RTM-Bildern gefunden. Die optimale Adsorptionsgeometrie von Chlornitrobenzolmolekülen wurde durch Vergleich mit der Adsorptionsgeometrie von Nitrobenzolmolekülen gefunden. Es wurde festgestellt, dass einzelne 1,4-Chlornitrobenzolmoleküle bei der Adsorption auf Cu(111) dissozieren, so dass nur die Reste in den RTM-Bildern sichtbar sind.

Die theoretischen Rechnungen haben gezeigt, dass Phenyle und Nitrobenzolmoleküle in on-top 0° Position adsorbieren. Die RTM Messungen zeigen, dass auch die on-top 30° Adsorptionsgeometrie möglich ist. Auch die Chlornitrobenzolmoleküle wurden entweder in on-top 0° oder on-top 30° Position gefunden.

Es wurde gezeigt, dass RTM-Messungen mit Hilfe von theoretischen Simulationen die Bestimmung der absoluten Adsorptionsgeometrie von substituierten Benzolen ermöglichen. Zusätzlich demonstriert der qualitative Vergleich von RTM-Bildern von Phenylen und Nitrobenzolmolekülen, wie sich neue Tunnelkanäle innerhalb des Moleküls auf Grund der Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Nitrogruppe öffnen. Damit wurde gezeigt, wie die Substitution das Molekül von einem Isolator zu einem Leiter verändert.

In diesem Kapitel wurden auch die Messungen an Phenylen auf verschiedenen Oberflächen zusammengefasst. Dabei wurde gezeigt, wie es mit der Änderung der Tunnelparameter möglich ist, zwischen den CO-Molekülen und Phenylresten zu unterscheiden. Zusätzlich wurde eine mögliche Erklärung für die Erscheinungsbilder von Phenylen, bei denen der Abstand zwischen zwei Maxima in der Richtung der Diagonale viel größer ist im Vergleich zum Abstand zwischen einem Kohlenstoffatom und dem Zentrum des Phenyls, gegeben.

Kapitel 5

Elektroneninduzierte Manipulation von substituierten Benzolmolekülen auf Cu(111)

In der Chemie sind die Bausteine Elektronen, Protonen und Neutronen und die fundamentale Kraft ist die Coulomb-Kraft. Zentrale Frage in der Chemie ist, wie die Atome in Molekülen bei einer Anregung untereinander wechselwirken, um Bindungen zu brechen oder zu bilden. Bei der Dissoziation von chemischen Bindungen wird die Anregungsenergie in die Auseinanderbewegung der Atome konvertiert. Andererseits, um eine chemische Bindung in einer Reaktion herzustellen, muss ein Reaktant in die Nähe eines anderen gebracht werden und sie müssen „kompatibel“ sein.

Bei der Bindungsbrechung und Bindungsbildung bewegen sich in dem Prozess beteiligte Atome und in vielen chemischen Reaktionen sind sowohl Schwingungs- als auch Rotationsbewegungen beteiligt. Deswegen sind die Untersuchungen von diesen Bewegungen in der Chemie sehr wichtig. Das Konzept der Reaktionskoordinate wurde aufgrund der Beobachtung, dass die Bewegung von bestimmten Bindungen den Fortschritt der Reaktion diktiert, entwickelt. Mit selektiver Anregung von bestimmten Schwingungen können die Reaktionsraten und Reaktionswege beeinflusst werden. Dabei ist es nicht nur nötig, dass die Anregungsenergie in eine bestimmte Reaktionskoordinate transferiert wird, zusätzlich muss die Reaktion ausgelöst werden, bevor Verluste der in der Reaktionskoordinate gelagerten Energien auftreten [116], [117], [118], [119]. Um die Dynamik einer chemischen Reaktion komplett zu beschreiben, muss der Anregungsmechanismus und der Ablauf verstanden werden.

Die Schwingungsbewegungen, als Bestandteil vieler chemischer Reaktionen, können gut mit Methoden wie zum Beispiel EELS und HRLEES untersucht werden [110], andererseits ist die Untersuchung von Rotationsbewegungen nicht einfach. Rotationsmoden sind mit EELS für ein Ensemble von physisorbierten H_2 Molekülen auf Ag(111) und Ag Filmen [111], Cu(100) [112] und Cu(510) [113] registriert worden. Die Rotation von kleinen Molekülen kann mit dem RTM induziert und visualisiert werden. So verursacht die Anregung der Schwingungsmoden des O_2-Moleküls auf der Pt(111)-Oberfläche eine reversible gehinderte Rotation des Moleküls auf der Oberfläche [19]. Die reversible Rotation von Si-Dimeren auf der Si(100)-Oberfläche [114], die Rotation vom Acetylen auf der Pd(111)-Oberfläche [115] und auf Cu(001) [51] wurden ebenfalls untersucht.

Die Dissoziation von einzelnen O_2-Molekülen wurde auf Pt(111) [58], [121]und Ag(110) [54] untersucht. Dabei erfolgte die Anregung nicht über die Anregung von Schwingungsmoden

sondern über bestimmte Molekülorbitale. Für die Dissoziation von Kohlenwasserstoffen ist wegen der starken C-H Bindung eine Energie von (1-4 eV) nötig. Die schrittweise Wasserstoffspaltung vom Ethylen zum Ethan hat Informationen über den Mechanismus und über Zwischenprodukte geliefert [21], [122]. Die schrittweise Wasserstoffabspaltung wurde für Acetylen [122] sowie für Benzol und Pyridin [21] auf Cu(001) beobacht.

Mit dem RTM ist es möglich, die Bindungen innerhalb von Molekülen nicht nur zu brechen, sondern auch zu bilden. Ein $[Fe(CO_2)]$-Molekül wurde aus $(FeCO)$- und CO-Molekülen [123] gebildet. Außerdem wurde ein CO_2-Molekül aus CO und O [124] hergestellt. Die C-C-Bindung wurde bei der Bildung von Biphenylmolekülen aus zwei Iodbenzolmolekülen auf der Cu(111)-Oberfläche gebildet [22].

Die RTM Untersuchung der lateralen Bewegung und Desorption von NH_3-Molekülen auf Cu(100) hat gezeigt, dass die Anregung dieses Prozesses durch die Anregung von zwei verschiedenen internen Schwingungsmoden erfolgt [55]. Dabei ist es mit bestimmten Spannungen und Strömen möglich, einen von diesen beiden Prozessen durch die Anregung einer bestimmten Schwingung unabhängig vom anderen Prozess auszulösen, und damit die selektive Chemie durchzuführen.

Der Schwerpunkt in diesem Teil der Arbeit liegt in der Untersuchung des Anregungsmechanismus und des Ablaufes einer chemischen Reaktion, die innerhalb von einzelnen 1,3-Chlornitrobenzolmolekülen und 1,2-Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111) induziert und visualisiert wurde. Im Folgenden wird gezeigt, dass es mit dem RTM möglich ist, diese lokale chemische Reaktion durchzuführen und den Anregungsmechanismus und die Dynamik der chemischen Reaktion zu verstehen. In dieser chemischen Reaktion, die in der Chemie als Isomerisierung bekannt ist, werden die Positionen des Chloratoms und eines Wasserstoffatoms innerhalb des Moleküls vertauscht. Das ist bis jetzt die erste Anregung einer derartigen Reaktion mit dem RTM.

Bei der Anregung dieser Reaktion werden zunächst Schwingungen innerhalb des Moleküls angeregt, so dass das Chloratom und ein Wasserstoffatom sich annähern und gegenseitig die Plätzen tauschen. Es kommt dabei nicht zum Abspalten von Chlor und Wasserstoffatom mit anschließender Bindung in anderer Position. Der Prozess kann eher wie ein Quantentunneln verstanden werden. Das Modell des Heizens über Schwingungsanregung wurde benutzt, um die Ordnung des Prozesses zu bestimmen.

Ein zusätzlicher Prozess, in dem das Chloratom den Adsorptionsplatz zwischen Brücken- und benachbarten Muldenposition wechselt, wurde im gleichen Energiebereich angeregt. Die Anregung dieses Prozesses erfolgt über die Anregung der gleichen Schwingung, die auch für die Anregung der Isomerisierung verantwortlich ist.

In zweitem Teil des Kapitels wird die elektroneninduzierte Manipulation von Nitrobenzolmolekülen präsentiert. Dabei wurde entweder die Adsorptionsgeometrie des Moleküls von parallel zur Oberfläche zu hoch gekippt geändert, oder die Diffusion des Moleküls angeregt.

5.1. Die Isomerisierung von Chlornitrobenzolmolekülen

Im Folgenden wird gezeigt, wie die elektroneninduzierte Anregung der Isomerisierung in der organischen Chemie schematisch dargestellt wird. In dieser Darstellung wird davon ausgegangen, dass das ankommende Elektron für eine gewisse Zeit im Molekül bleibt und dass die Isomerisierung über Ionisierung des Moleküls erfolgt. In Abbildung 5.1 sind Anregung, Zwischenstufe und anschließend die Isomerisierung schematisch dargestellt [134]. Die Nitrogruppe im Chlornitrobenzolmolekül zieht negative Ladung aus dem Ring. Im dargestellten Mechanismus führt ein zusätzliches ankommendes Elektron zu noch größerer Delokalisierung

von π Elektronen im Molekül. Es entsteht eine karbanionische Zwischenstufe. Dabei kann die C-Cl Bindung abgespalten werden, aber das Chloratom muss nicht unbedingt das Molekül verlassen. Das Chloratom kann sich zunächst zusätzlich an das benachbarte Kohlenstoffatom anlagern. In dieser Zwischenstufe wird die negative Ladung über die Stelle, wo die Nitrogruppe gebunden ist, delokalisiert. Anschließend kann das Wasserstoffatom, das zusammen mit dem Chloratom an einem Kohlenstoff liegt, abgespalten werden und an das benachbarte Kohlenstoffatom binden. Bei diesem Prozess verlässt das Elektron das Molekül so, dass das Molekül wieder neutral wird. Charakteristisch für diese chemische Reaktion ist, dass beide Atome während der Reaktion die ganze Zeit innerhalb des Moleküls bleiben.

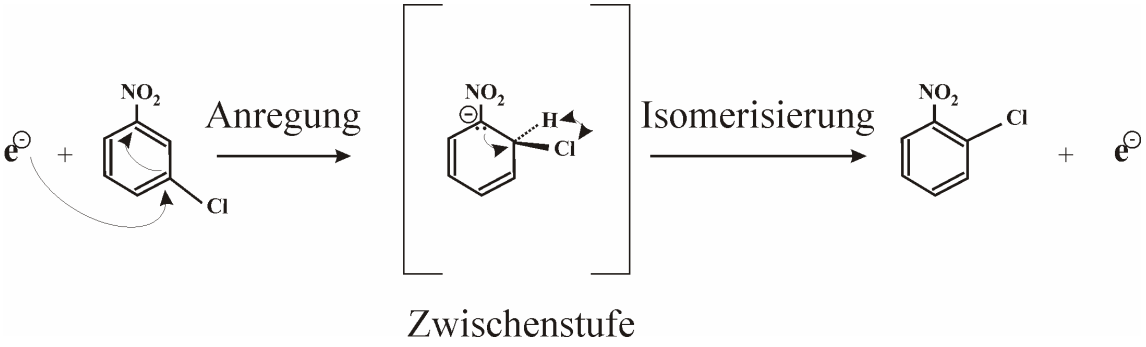

Abb. 5.1: Die Anregung der Isomerisierung mit einem Elektron.

Die Zwischenstufe bei der Isomerisierung kann in Form von verschiedenen Resonanzstrukturen dargestellt werden (siehe Abbildung 5.2). Die verschiedenen Resonanzstrukturen sind die Folge des Resonanzeffektes [135]. Dieser Effekt tritt bei ungesättigten und organischen Molekülen in dem Fall auf, wenn ein Substituent an einer Doppelbindung oder an einem aromatischen Ring mit π- oder nichtbindenden p-Elektronen zu den π- Elektronen der Doppelbindung oder des Ringes in Konjugation tritt und dadurch entweder negative Ladung aus dem ungesättigten System abzieht oder negative Ladung in dieses hineindrückt. Die Bezeichnung Resonanzeffekt rührt daher, dass man in diesen Fällen die wirkliche Ladungsverteilung durch Kombinationen verschiedener Grenzstrukturen beschreiben kann, da eine Delokaliierung der Elektronen besteht. Dieser Effekt ist über mehrere Bindungen hinweg wirksam. Die Delokalisierung der negativen Ladung kann dabei über den Ring wandern [134], wobei alle in Abbildung 5.2 dargestellten Resonanzstrukturen gleich wahrscheinlich sind.

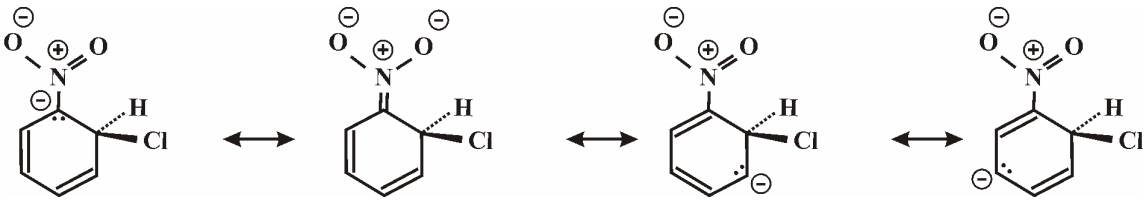

Abb. 5.2: Schematische Darstellung der Delokalisierung der Elektronen innerhalb eines Chlornitrobenzols-Ion.

Bei der Anregung der Isomerisierung, in der Zwischenstufe, muss sich nicht unbedingt das Chloratom am benachbarten Kohlenstoffatom anlagern. Es ist möglich, dass das Chloratom sich an ein anderes Kohlenstoffatom innerhalb des Ringes addiert. Auf diese Weise kann die 2D Chiralitätsveränderung beschrieben werden. Die Nitrogruppe nimmt bei der Isomerisierung nicht aktiv teil, sie hat aber wegen des starken anziehenden Charakters der delokalisierten negativen Ladung innerhalb des Ringes eine stabilisierende Rolle. Sie wird vom Chloratom nicht „gezwungen", die Position mit ihm zu tauschen.

Die Anregung der Isomerisierung in diesem Formalismus kann zusammengefasst werden: Das von der Spitze kommende Elektron wird zuerst ins Molekül integriert. Auf diese Weise entsteht ein Chlornitrobenzolanion. Das zusätzliche Elektron bewirkt eine zusätzliche Delokalisierung der negativen Ladung, die über den Ring verteilt ist. Als Folge können das Chloratom und ein Wasserstoffatom die Plätze tauschen. Anschließend verlässt das Elektron das Molekül, wobei sich das Molekül wieder im Gleichgewicht befindet.

Dieses Anregungsmechanismus unterscheidet sich stark von dem physikalischen Mechanismus, der in Rahmen diese Arbeit, wie in diesem Kapitel später beschrieben wird, festgestellt wurde.

5.2. Die Anregung der Isomerisierung

Die Messungen auf Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111) waren nicht unproblematisch. Erstmal schien das Chloratom im Molekül nicht festgebunden zu sein. Schon bei kleinen Spannungen in der Größenordnung von einigen 100 mV und kleinen Strömen, die im Pikoamperebereich liegen, wurde Chlor vom Molekül abgespalten. Bei der Adsorption abgespalteten Chloratome haben sich bei der Abbildung bewegt und sind an die Spitze gesprungen. Um das System stabil abzubilden wurden eine Spannung von 100 mV und Strom von 50 pA benutzt. Bei so kleinen Tunnelströmen ist die Auflösung nicht besonders gut, da die Spitze weit weg vom Molekül ist. Folglich sind die Moleküle in den folgenden RTM-Bildern weniger scharf abgebildet als im Kapitel 4.

Um einen Überblick zu schaffen, wie sich die ClNB Moleküle bei der Abbildung mit verschiedenen Tunnelspannungen verhalten, wurde zuerst eine Spannungsserie gemessen. In dieser Serie wird die gleiche Stelle mit verschiedenen Spannungen bei gleichem Strom abgebildet. Die Serie wurde aufgenommen, wie im Kapitel 4 beschrieben wurde. Aus der Spannungsserie kann man sehen wenn irgendwas mit Molekülen bei der Abbildung mit bestimmten Spannungen passiert. Eine solche Serie ist interessant, weil man daraus sehen kann welche Prozesse bei welchen Spannungen stattfinden. Aus dieser Spannungsserie wurde zum Beispiel festgestellt, dass die Moleküle bei der Abbildung mit Spannungen ab 350 mV rotieren. Weiter wurde beobachtet, dass sich bei der Abbildung mit 170 mV die Position des Chloratoms innerhalb des Moleküls ändert und dass es schon mit 180 mV möglich ist das Chloratom vom Molekül zu spalten.

Die vier hintereinander aufgenommenen RTM-Bilder in Abbildung 5.3 zeigen die Veränderung des Moleküls bei der Abbildung mit Spannungen höher von 400 mV. Die Bewegung des Moleküls ist kompliziert und stellt eine Überlagerung von der Rotation des gesamten Moleküls und dem Platzwechsel vom Chloratom dar. In Abbildung 5.3 a) und 5.3 d) rotiert das Molekül bei der Abbildung nicht, nur scheint es, dass sich das Chloratom etwas bewegt hat. In Abbildung 5.3 b) hat sich die Orientierung der Nitrogruppe im oberen Teil des Bildes geändert, weiters bewegt sich den Chloratom zwischen 1,3-ClNB und 1,2-ClNB Konfiguration, wobei diese Bewegung im RTM Bild in Form von zwei zusätzlichen kleinen „Erhebungen" auf der linken Seite sichtbar ist. Im unteren Teil des Bildes hat sich die Orientierung der Nitrogruppe wahrscheinlich rückgängig geändert, so dass das Chloratom in diesem Teil des Bil-

des die gleiche Position wie in a) hat. In Abbildung 5.3 c) rotiert das Molekül zusätzlich und diese Bewegung ist im rechten Teil des Bildes bei der Abbildung der Nitrogruppe sichtbar. Kleine „Erhebungen“ auf der linken Seite zeigen wieder einen Adsorptionsplatzwechsel des Chloratoms während der Abbildung.

Durch elektroneninduzierten Manipulation wurde der Prozess genauer untersucht. Die Isomerisierung wurde angeregt, indem zwischen 1,3- und 1,2- Konfigurationen innerhalb von einzelnen Molekülen „geschaltet“ wurde. Genauer gesagt wurde die Position eines Substituenten mit der eines Wasserstoffs vertauscht. Die Anregungsenergie bestimmt dabei, mit welchem Wasserstoff des Phenyls das Chloratom seinen Platz tauscht. Dabei wurde gelegentlich auch die 2D Chiralität des Moleküls verändert. Die Isomerisierung innerhalb von einzelnen Molekülen wurde über einige tausend Mal registriert.

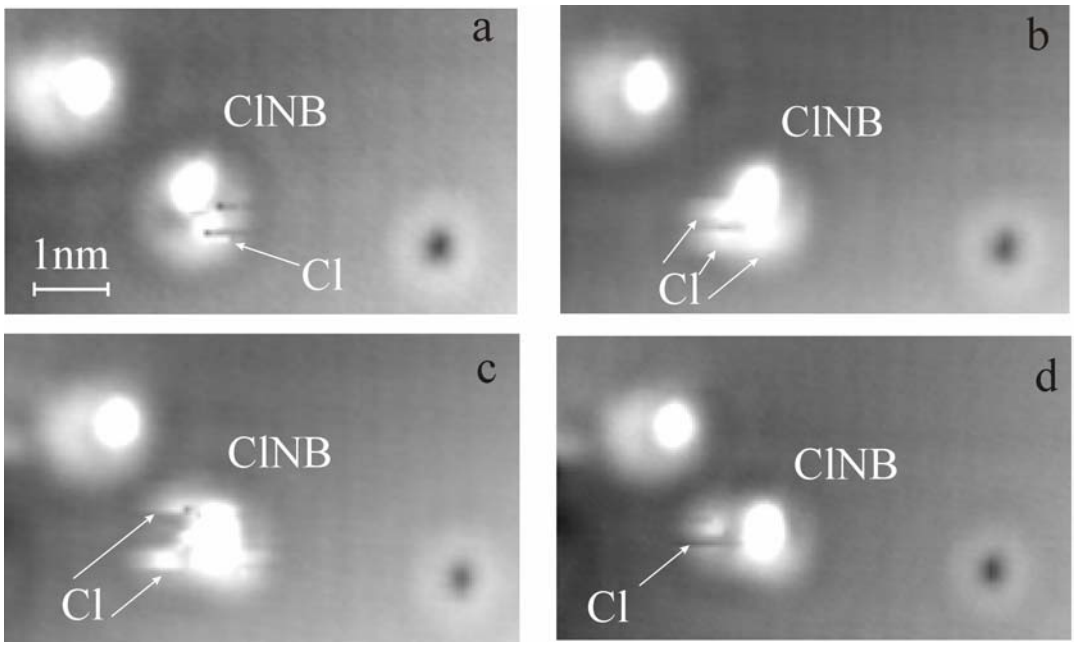

Abb. 5.3: Mit „normalen“ Tunnelspannung bei der Abbildung wurde die Bewegung des Chloratoms induziert, Tunnelparameter: (a) (I=55 pA, U=420 mV), (b) (I=55 pA, U=430 mV), (c) (I=55 pA, U=440 mV), (d) (I=55 pA, U=460 mV).

Im Folgenden werden die drei in Abbildung 5.4 gezeigten Manipulationen aus einer Serie von 61 Manipulationen erläutert, die an demselben Molekül durchgeführt worden sind. Die hohe Auflösung ermöglicht direkte Injektion von Tunnelelektronen in die Erhöhung, die das Chloratom charakterisiert.

Die Bilder links sind immer die RTM-Bilder vor und die Bilder rechts nach der Manipulation. Die Anregungsspannung ist jeweils 300 mV und die Injektion von Tunnelelektronen erfolgte immer direkt in die Erhöhung, die das Chloratom charakterisiert. Die blauen Ellipsen in den RTM-Bildern sind die Nitrogruppen und die grünen Kreise sind die Chloratome. Die gleiche Farbkodierung benutze ich auf der rechten Seite. Die Sprünge in den I-t Kurven zeigen Positionsänderungen des Chloratoms bei der Manipulation.

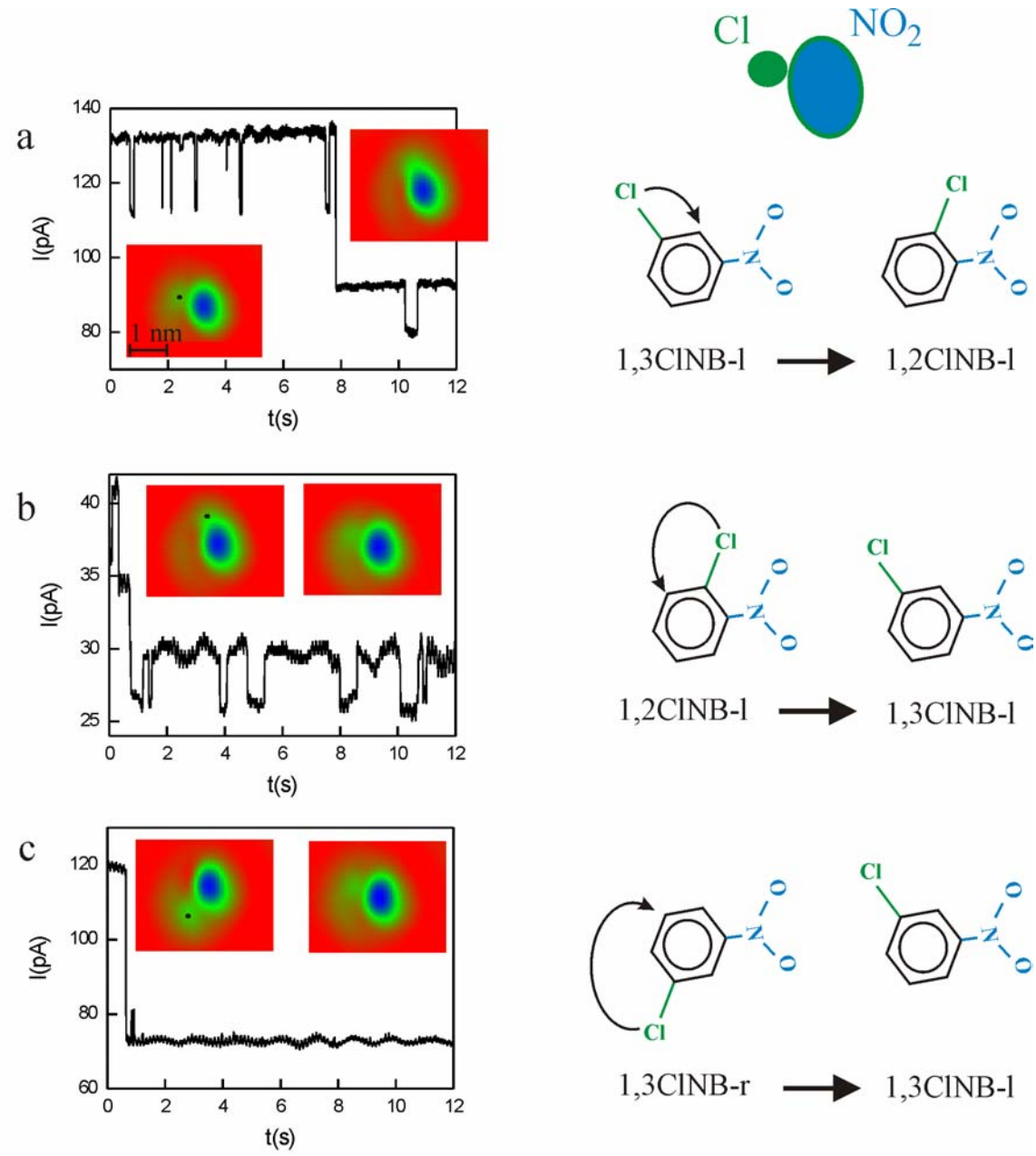

Abb. 5.4: Isomerisierung innerhalb von einem einzelnen ClNB-Molekül. a) Veränderung von 1,3- in die 1,2-Konfiguration, b) umgekehrt, c) 2D Chiralitätsveränderung. Blaue Ellipsen sind die Nitrogruppen und grüne Kreise die Chloratome (Tunnelparameter: I=55 pA, U=100 mV).

Im ersten RTM-Bild links in Abbildung 5.4 a) sieht man ein 1,3-Chlornitrobenzol. Das RTM Bild nach der Manipulation zeigt ein 1,2-Chlornitrobenzol. Der Stromabfall in der ersten Kurve bei etwa 8 Sekunden zeigt, dass Chlor sich aus der 1,3- in die 1,2-Konfiguration bewegt hat. Die Stromkurve zeigt noch, dass Chlor nicht direkt in die 1,2-Konfiguration springt, sondern die Konfigurationsveränderung über zwei Zwischenzustände erfolgt. Diese Zwischenzustände im oberen und unteren Teil der Stromkurve entsprechen einem Adsorptionsplatzwechsel des Chloratoms.

Chlor kann aus verschiedenen Anfangspositionen in die 1,3-Konfiguration zurückmanipuliert werden. Bei der zweiten Manipulation b) bewegt sich das Chloratom aus der 1,2-Konfiguration (RTM Bild links) in die 1,3-Konfiguration (Bild rechts). Die Konfigurationsveränderung ist wieder nicht direkt. Am Anfang wechselt Chlor seinen Adsorptionsplatz und der Sprung in die 1,2-Konfiguration erfolgt nach etwa 1,5 s. Im weiteren wechselt Chlor wiederholt seinen Adsorptionsplatz.

Der Abfall bei etwa 30 s in der dritten Manipulationskurve c) zeigt die 2D Chiralitätsveränderung. In diesem Fall erfolgt die Konfigurationsveränderung direkt.

Die meisten Manipulationskurven zeigen, dass neben Anfangs- und Endzuständen noch zwei zusätzliche Zustände für eine gewisse Zeit stabil sind. Bei der Anregung der Rotation von O_2-Molekülen auf Pt(111) zeigten die Manipulationskurven zwei Plateaus [19]. Die Erklärung dafür war, dass das Molekül zwischen drei Positionen auf der Oberfläche rotiert. Bei in dieser Arbeit durchgeführten Manipulationsexperimenten hat sich die Orientierung des Moleküls auf der Oberfläche nicht geändert, was aus der unverändert gebliebenen Position der Nitrogruppe ersichtlich ist. Somit wurde keine Rotation des Moleküls angeregt. Das einzige was sich in den RTM-Bildern verändert hat, war die relative Position des Chloratoms in Bezug zur Nitrogruppe. Dementsprechend sind die Plateaus in Stromkurven mit einer Positionsveränderung des Chloratoms verbunden.

Um das Rätsel von mehreren Plateaus in den Manipulationskurven zu lösen, wurden alle RTM-Bildern vor und nach der Manipulation aus dieser Serie genommen und Ellipsen über Nitrogruppe und Kreise über dem Chlor gezeichnet. Alle so gezeichnete Ellipsen mit Kreisen wurden übereinander gelegt, wie es in Abbildung 5.5 gezeigt ist. Diese zeigt, dass neben 1,3-Konfiguration (1 und 5 in Abbildung 5.5 a)) und 1,2-Konfiguration (3 in Abbildung 5.5 a)) noch mindestens zwei zusätzliche Positionen des Chloratoms auftreten.

Die Untersuchung der Adsorption von Chloratomen auf Cu(111) [130] hat gezeigt, dass dreifachkoordinierte Muldenplätze bevorzugte Adsorptionsplätze sind. Die Adsorption in der Brückenposition war selten und eine Adsorption in der on-top-Position ist nicht gefunden worden. Die hier durchgeführte Studie zeigt, dass einzelne 1,3-ClNB und 1,2-ClNB Moleküle wie man es für konjugierte π Elektronensysteme erwartet [104], [13], [79], [80], [81] mit dem Phenylring parallel zur Cu(111) Oberfläche adsorbieren, wobei das Zentrum des Phenylrings in dem on-top-Platz sitzt. Für die gefundene on-top Adsorptionsgeometrie liegt Chlor, bei einem optimalen Winkel der C-Cl Bindung in der energetisch ungünstigen Brückenposition (siehe Abbildung 5.6 a)). Bei der Manipulation kann Chlor in einen benachbarten, dreifach koordinierten Muldenplatz springen und dort bleiben (siehe Abbildung 5.6 b)). In diesem Fall ist die C-Cl Bindung deformiert, aber Chlor hat einen günstigen Adsorptionsplatz. In Abbildung 5.6 c) ist gezeigt, wie sich das Erscheinungsbild des Moleküls ändert in dem Fall wenn das Chloratom seine Position von Mulden- zu Brückenposition wechselt. Für die on-top Adsorptionsgeometrie ist es unmöglich, dass gleichzeitig die C-Cl Bindung einen optimalen Winkel und Chlor einen günstigen Adsorptionsplatz haben. Aus diesem Grund springt Chlor bei Elektroneninjektion oberhalb des Chloratoms bei der Manipulation zwischen zwei benachbarten Plätzen hin und her, was in Manipulationskurven in der Form von Zwischenzuständen sichtbar ist.

Da die Frage von zusätzlichen Plateaus mit der Positionsveränderung des Chloratoms verbunden ist, sieht man oft in Manipulationskurven einen Adsorptionsplatzwechsel des Chloratoms zwischen bevorzugten und ungünstigen Adsorptionsplätzen. Dieser Adsorptionsplatzwechsel zwischen bevorzugten und ungünstigen Plätzen ist in Form von Zwischenzuständen in den Manipulationskurven zu sehen.

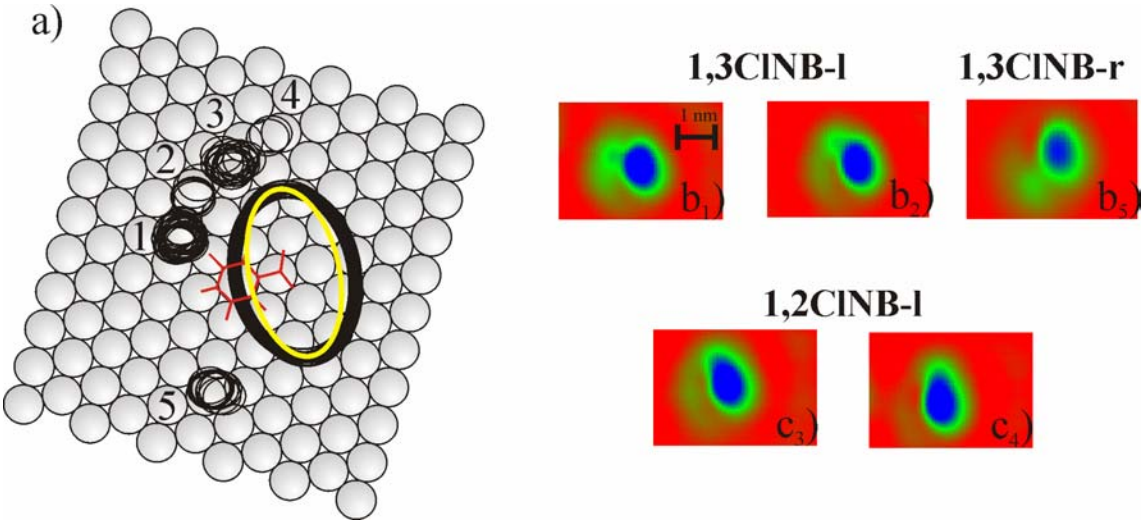

Abb. 5.5: Verschiedene Konfigurationen innerhalb des Chlornitrobenzolmoleküls (Tunnelparameter: I=50 pA U=100 mV). Blaue Ellipsen in RTM-Bildern entsprechen den Nitrogruppen und die grüne Kreise den Chloratomen.

Dies kann mit Untersuchungen der Dynamik von einzelnen Kobalt (Co) Atomen auf Cu(111) verglichen werden, wo der Strom in der Manipulationskurve zwischen vier Plateaus während der Manipulation springt, wobei nach der Manipulation auch keine Veränderung in RTM Bildern beobachtet wurde [139]. In diesem Fall hat die Anwesenheit der Spitze das Potential auf der Oberfläche so geändert, dass Co Atome zwischen dem hcp- und drei benachbarten fcc-Plätzen springen. Fcc-Plätze sind die bevorzugte Adsorptionsplätze für Co Atome [140], [141], so dass bei der Manipulation Co Atome zwischen bevorzugten und in der Nähe liegenden Plätzen springen.

Das RTM-Bild, in dem Chlor in einem dreifachkoordinierten Muldenplatz liegt (Abbildung 5.6 b) und d)), ändert sich im Vergleich zu dem Bild, wo sich das Chlor in der benachbarten Brückenposition befindet (Abbildung 5.6 a), e)). Das Erscheinungsbild von einem ClNB-Molekül ist stark von der Position des Chloratoms und von seinem Adsorptionsplatz abhängig. Bei dem Adsorptionsplatzwechsel zwischen der Brückenposition und dem benachbarten, dreifachkoordinierten Muldenplatz handelt es sich um sehr kleine Veränderungen auf der Längsskala, aber die Veränderung der elektronischer Struktur ist dabei nicht vernachlässigbar. Das ist besonders bei einem 1,3-ClNB Molekül sichtbar. Bei diesem Molekül erscheint das Chlor in dem Fall wo Chlor in der Brückenposition sitzt, genau an der Stelle, wo es man nach dem Modell erwartet (siehe Abbildung 5.6 c)). Bei dem Adsorptionsplatzwechsel des Chloratoms zum benachbarten Muldenplatz erscheint Chloratom nicht mehr in der Position, die man aus dem geometrischen Modell erwartet. In letztem Fall sieht es so aus, als ob Chlor im nächsten Muldenplatz entlang der C-Cl Bindung liegt (siehe Abbildung 5.6 c)). Diese Korrugationsveränderung tritt auf Grund der geänderten elektronischen Struktur auf. Die Erklärung dafür, dass das Chloratom weit weg von der erwarteten Position erscheint, ist wieder die erhöhte Zustandsdichte des Kupferatoms an der Stelle der konstruktiven Interferenz zwischen verschiedenen Tunnelkanälen [14]. Also sieht man nicht direkt das Chloratom, sondern wie sich Zustandsdichte des Kupferatoms auf Grund der Anwesenheit des Chloratoms erhöht hat [13], [127].

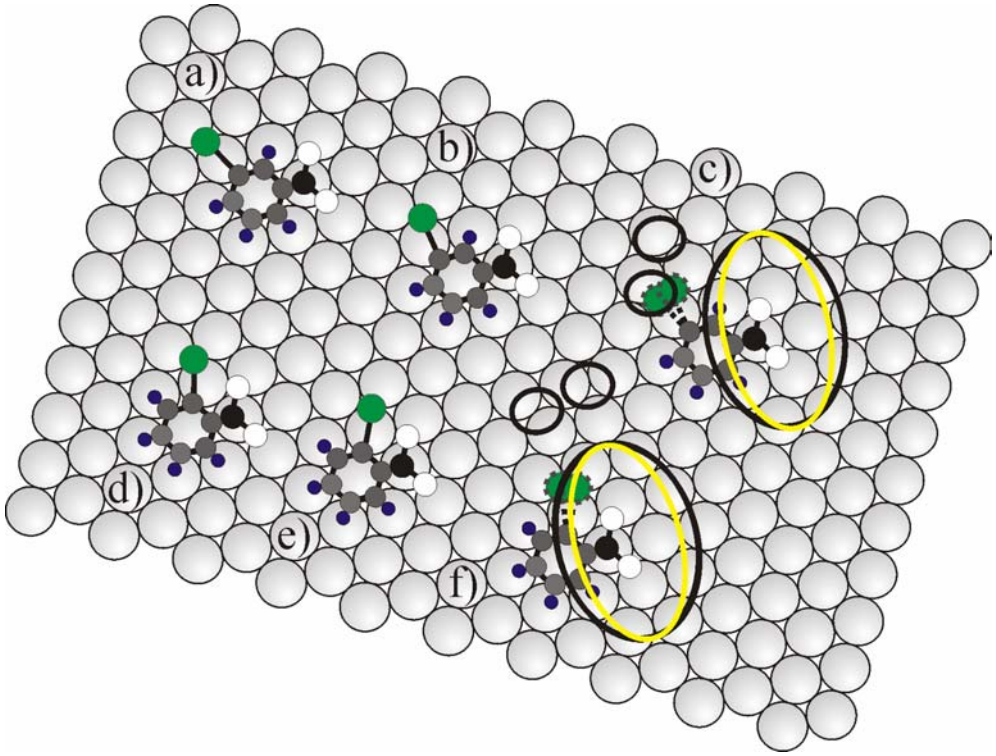

Abb. 5.6: Die Adsorptionsgeometrien von einem 1,3-ClNB-Molekül mit dem Chloratom a) in der Brückenposition, b) in Muldenposition, und von einem 1,2-ClNB-Molekül mit dem Chloratom d) in Muldenposition, e) zwischen Brücken- und Muldenposition. Der Unterschied in Erscheinungsbildern von einem c) 1,3-ClNB und f) einem 1,2-ClNB für den Fall, wenn das Chloratom sein Adsorptionsplatz zu benachbarten Platz wechselt.

Eine ähnliche Erklärung gilt für 1,2-Chlornitrobenzol im on-top Adsorptionsplatz. In diesem Fall liegt das Chloratom nicht genau in der Brückenposition, da der Winkel zwischen den C-Cl und C-N Bindungen auf Grund der abstoßenden Wechselwirkung zwischen dem Chloratom und der Nitrogruppe nicht 60^0 sondern 67^0 beträgt. Aus diesem Grund liegt Chlor zwischen dem Brücken- und dreifachkoordinierten Muldenplatz, was in RTM Bildern sichtbar ist (siehe Abbildung 5.6 e)). Bei der Manipulation kann Chlor in den benachbarten Muldenplatz, genau wie beim 1,3ClNB springen und das entsprechende RTM Bild ändert sich mit diesem Adsorptionsplatzwechsel (siehe Abbildung 5.6 d)).

Bei der Anregung der Isomerisierung wurden einige Beschränkungen abhängig von der Elektronenenergie gefunden. Die Bestimmung der Schwellenenergie ist im Kapitel 5.3 zu finden). So ist eine 2D Chiralitätsveränderung nur bei der Manipulation mit Spannungen ab 300 mV möglich. Mit Spannungen zwischen 300 mV und 500 mV konnte nur von 1,3-links nach 1,3-rechts und umgekehrt geschalten werden. Für Manipulationsspannungen im Bereich 300-500 mV konnten die Konfiguration von 1,3-links nach 1,2-rechts (bzw. 1,3-rechts nach 1,2-links) und umkehrt geändert werden (siehe Abbildung 5.7 a)). Eine Veränderung vom 1,2-rechts nach 1,2-links und umgekehrt war nur mit Spannungen ab 500 mV möglich (siehe Abbildung 5.7 b)).

Das Experiment zeigt, dass die Elektronenenergie entscheidend die Isomerisierung beeinflusst. Sie bestimmt, mit welchem Wasserstoff des Phenyls der Platztausch erfolgen wird. Bei diesen Experimenten wurde eine Regel gefunden: je höher die Anregungsenergie, desto weiter kann Chlor springen.

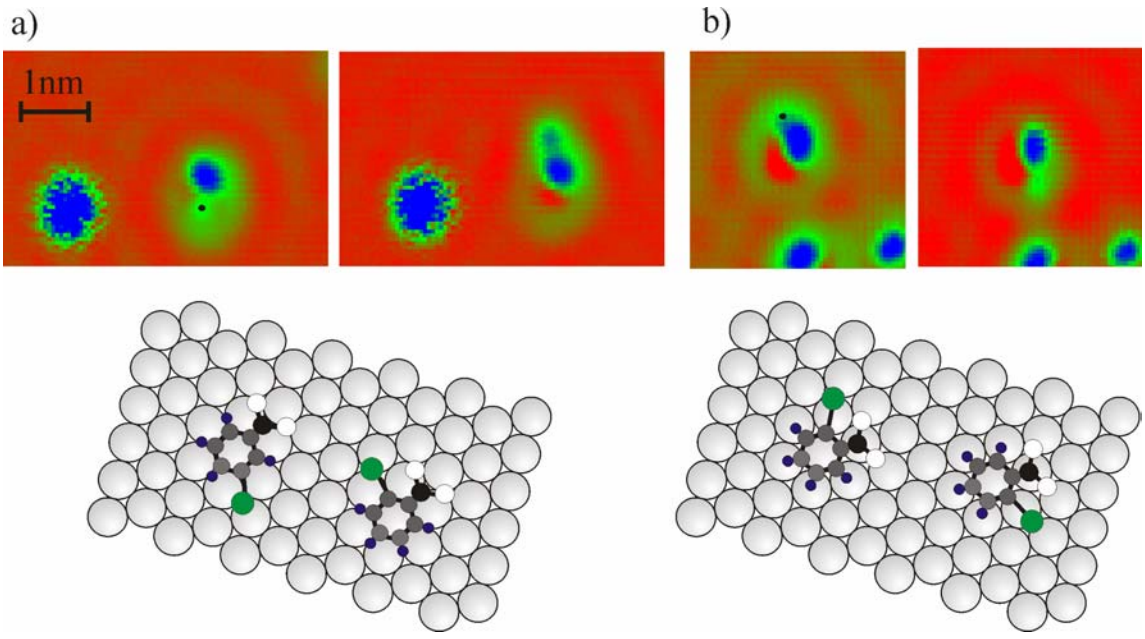

Abb. 5.7: Konfigurationsveränderung aus a) 1,3ClNB-r in die 1,2ClNB-l und b) 1,2ClNB-l in die 1,2-ClNB-r (Tunnelparameter: I=50 pA, U=100 mV). Eine Manipulation, wo sich gleichzeitig 2D-Chiralität und die Konfiguration aus 1,3- in die 1,2-Konfiguration ändern, ist möglich für Manipulationsspannungen ab 500 mV. Bei der Manipulation mit 500 mV ist es möglich aus 1,2-l in die 1,2-r und umgekehrt zu schalten.

Die scheinbare Höhe des Chloratoms hängt entscheidend vom Adsorptionsplatz ab. Das wird in Abbildungen 5.8 und 5.9 mit Manipulationsserien gezeigt, die an zwei verschiedenen Molekülen durchgeführt wurden. Da die Anregung mit 500 mV erfolgte, kann das Molekül bei der Konfigurationsveränderung zusätzlich rotieren, was in RTM Bildern nach der Manipulation durch eine veränderte Position der Nitrogruppe sichtbar ist. Neben den RTM-Bildern, die vor und nach der Manipulation aufgenommen wurden, sind rechts scheinbare Höhen des Moleküls in verschiedenen Adsorptionsgeometrien und unten ein Modell mit wahrscheinlicher Adsorptionsgeometrien vom Molekül gegeben. In Abbildung 5.8 a) vor der Manipulation sieht man ein 1,3-ClNB-l Molekül, das in on-top 30° Position liegt. Das Chloratom liegt zwischen Mulden- und on-top-Position und seine scheinbare Höhe beträgt 20 pm. Bei der Manipulation mit 500 mV springt das Chloratom in einen benachbarten, dreifachkoordinierten Muldenplatz b) und seine Höhe ändert sich auf 40 pm. Bei der nächsten Manipulation springt das Chloratom in die 1,3-ClNB-r Konfiguration und das Molekül rotiert zusätzlich um 30°, so dass sich die Adsorptionsgeometrie von on-top 30° auf on-top 0°ändert, was in c) zu sehen ist. Das Chloratom liegt im Brückenplatz und seine scheinbare Höhe beträgt 20 pm. Weiter wird die Position des Chloratoms aus Brücken- in benachbarten Muldenplatz geändert d) und seine Höhe steigt auf 40 pm. Durch weitere Manipulation wird das Chloratom vom Ring abgespalten, und im RTM Bild e) kann man das Chloratom nicht mehr klar von der Nitrogruppe trennen und im Schnitt durch das Molekül nur eine Erhebung sehen. Bei dieser Manipulation rotiert das ganze Molekül zusätzlich um 60°, so dass es wieder in on-top 0° Position liegt. In diesem Fall liegt das Chloratom im Muldenplatz zwischen 1,3- und 1,4-Konfiguration.

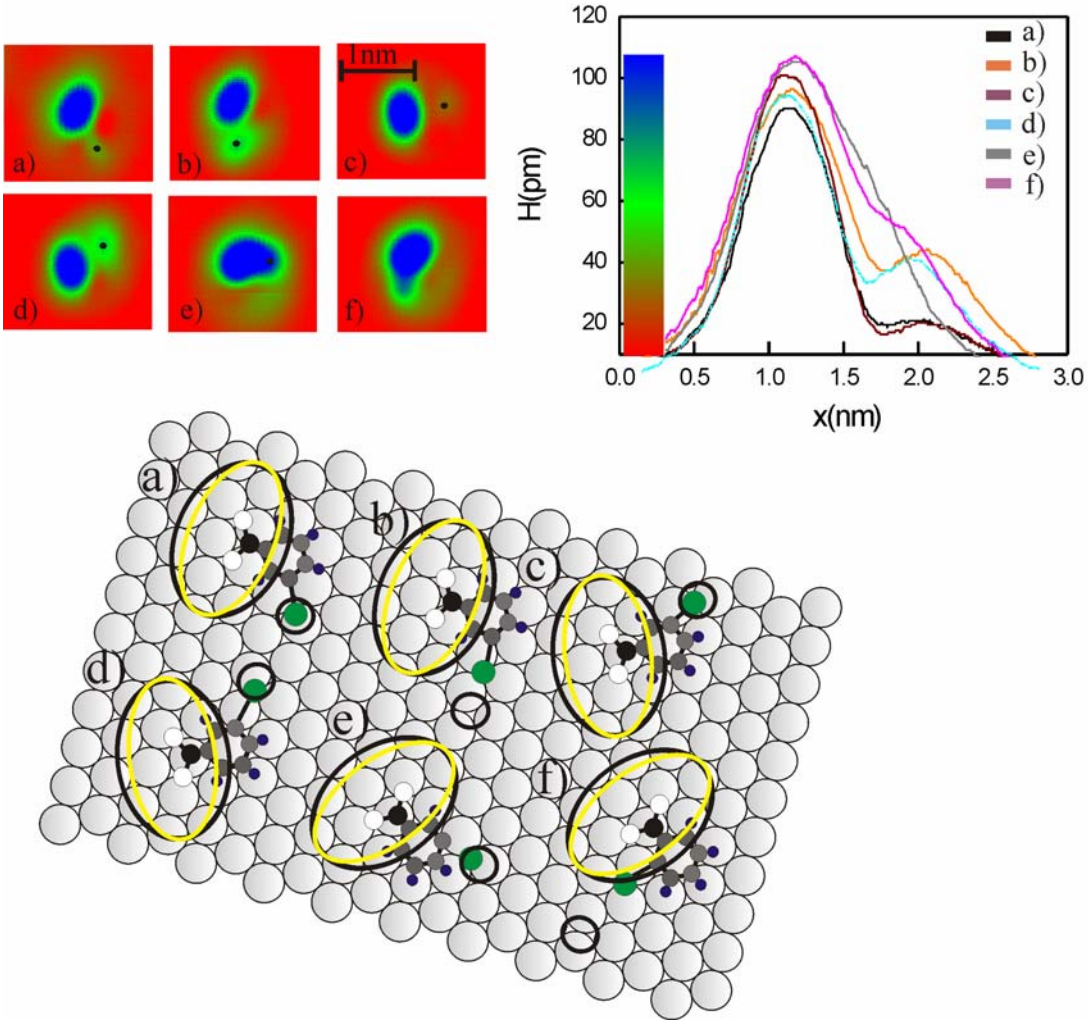

Abb. 5.8: a) 1,3ClNB-l Molekül in on-top 30° Position, wobei das Chloratom zwischen Mulden- und Topposition liegt, b) 1,3ClNB-l Molekül in on-top 30° Position mit dem Chlor in Muldenposition, c) 1,3ClNB-r in on-top 0° Position, wobei sich das Chloratom im Brückenplatz befindet, d) 1,3ClNB-r in on-top 0° Position mit dem Chlor in Muldenposition, e) das Chloratom ist abgespalten, f) 1,2ClNB-l und Chlor in der Muldenposition (Tunnelparameter: I=50 pA, U=100 mV).

Durch weitere Injektion von Tunnelelektronen mit gleicher Energie ist es möglich, das Chloratom wieder fest an das Molekül zu binden. Dabei hat sich die Konfiguration in die 1,2-Konfiguration geändert, wobei jetzt das Chloratom in der dreifachkoordinierten Muldenposition liegt und seine scheinbare Höhe 45 pm beträgt. Die Position des Chloratoms wurde auf Grund der relativen Position des grünen Kreises in Bezug zur Ellipse aus dem Modell auf der Oberfläche bestimmt. In RTM-Bild in a) sieht man das Chloratom ziemlich schwach. Die Erklärung dafür könnte sein, dass für on-top 30° Position rein theoretisch das Chloratom in dem Muldenplatz liegen sollte. Nun gibt es ein Problem, nämlich dass der Abstand zwischen dem Muldenplatz, wo Kohlenstoff liegt, und dem Muldenplatz, in dem Chlor liegt, kürzer ist als die C-Cl Bindungslänge in der Gasphase [87], so dass Chloratom teilweise in on-top-Position liegt. Die Adsorption von Chloratomen auf Cu(111) erfolgt normalerweise nicht in

on-top-Position [130]. Durch ungünstige Adsorptionsgeometrie des Chloratoms könnte die Zustandsdichte in seiner Nähe reduziert werden und deswegen erscheint das Chloratom wie eine sehr schwache Erhebung. Der Sprung des Chloratoms in benachbarte Muldenposition bedeutet eine bessere Geometrie für die C-Cl Bindungslänge, wobei jedoch der Winkel der Bindung in Bezug zum Ring deformiert worden ist. Da das Chloratom in dieser Geometrie nicht teilweise in ungünstiger on-top-Position liegt, erhöht sich die Zustandsdichte in seiner Nähe und somit ist das Chloratom im RTM Bild b) besser sichtbar. In RTM-Bild c) scheint es, dass das Chloratom in der on-top 0° Position nicht in Brückenposition liegt, die man aus dem Modell erwartet. Eigentlich scheint es, dass das Chloratom in diesem speziellen Fall in benachbarter Brückenposition liegt. Die C-Cl Bindung ist in diesem Fall stark deformiert. Der Abstand zwischen der Brückenposition, wo Kohlenstoff liegt, und der Position, wo Chlor erscheint, ist kürzer als die C-Cl Bindungslänge und in diesem Fall liegt Chlor teilweise in on-top-Position. Als Folge nimmt die Zustandsdichte an der Stelle, wo Chlor liegt, ab und das Chloratom wird sehr schwach abgebildet.

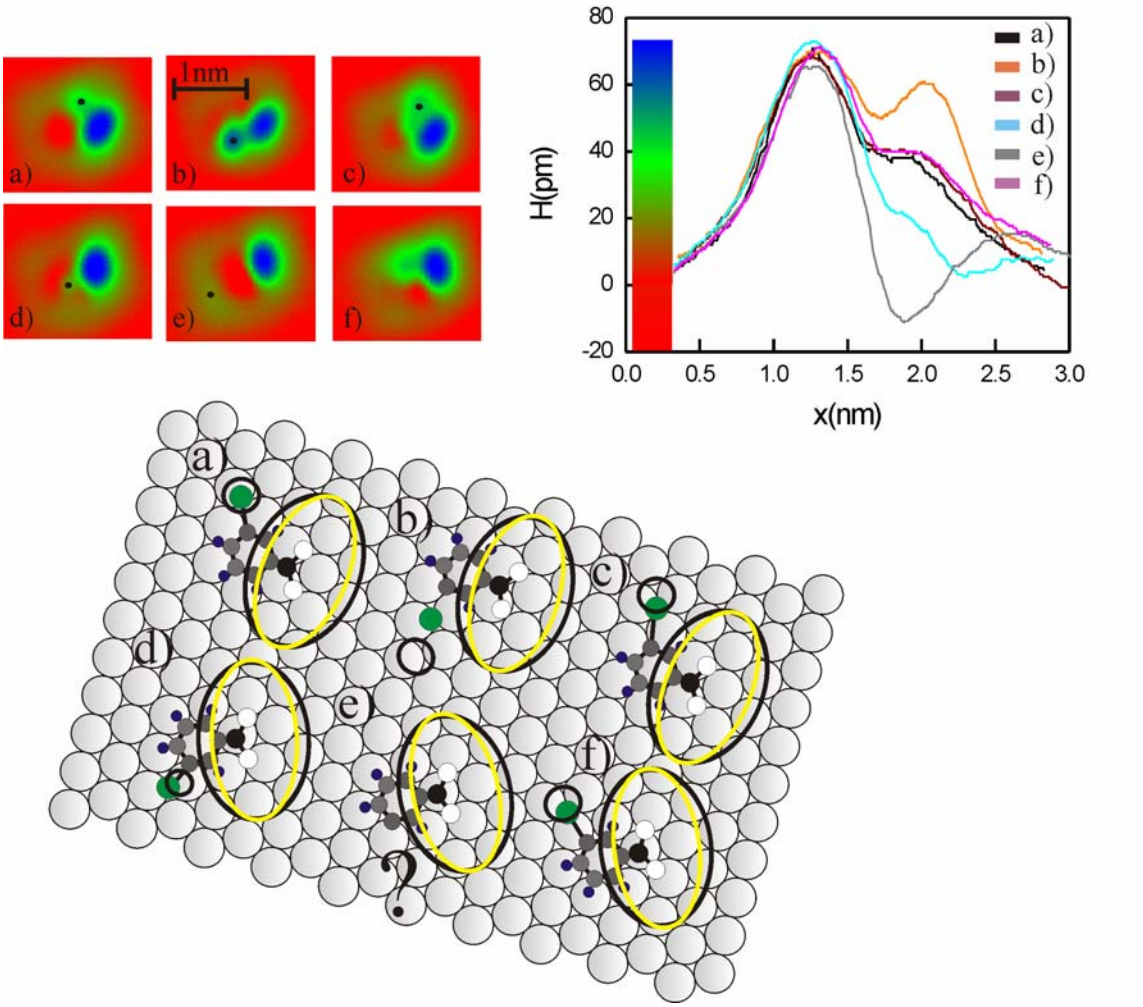

Abb. 5.9: a) 1,3ClNB-l Molekül in der on-top 30° Position, wobei sich das Chloratom in der Brückenposition befindet, b) Chlor ist wahrscheinlich abgespalten, c) 1,3ClNB-r in der Position zwischen on-top 30° und on-top 0° mit dem Chloratom zwischen Brücken und on-top-Position, e) ungeklärter Fall, f) 1,3ClNB-l Molekül in der on-top 0° Position mit dem Chloratom in der Muldenposition (Tunnelparameter: I=50 pA, U=100 mV).

In Abbildung 5.9 a) sieht man ein 1,3ClNB-l Molekül das in der on-top 30° Position sitzt, wobei sich das Chloratom in der Brückenposition befindet. Die scheinbare Höhe des Chloratoms beträgt dabei 20 pm. Durch Injektion von Tunnelelektronen in die C-Cl Bindung wurde die Konfiguration von 1,3-l in die 1,3-r geändert und Chlor vom Molekül abgespalten. In dem RTM-Bild b) erscheint Chlor wie eine 60 pm hohe Erhebung. Durch weitere Injektion von Tunnelelektronen in die C-Cl Bindung wurde das Molekül um etwa 22° rotiert. Im RTM-Bild d) sieht es so aus, als ob das Chloratom in der Position 1,3-r sitzt. Wahrscheinlich sitzt Chlor zwischen Brücken und on-top-Position und aus diesem Grund ist es schwach sichtbar. Bei weiterer Manipulation rotiert das Molekül noch weiter und in e) liegt das Molekül in der Top 0° Position. Es ist nicht ganz klar, was man in RTM-Bild e) sieht und wo sich das Chloratom befindet. Zwischen den RTM-Bildern d) und e) wurde keine Veränderung in der Spitzenhöhe und in der RTM-Auflösung registriert. Normalerweise verändert sich die Auflösung bei der Abbildung in dem Fall, wenn ein Atom oder Molekül an die Spitze springt. Die Frage ist, wo Chlor im RTM-Bild e) sich befindet? Nach der Injektion von Tunnelelektronen an der Stelle, die im RTM-Bild mit dem Punkt markiert ist, tauchte das Chloratom in der 1,3-l Konfiguration wieder auf. Das gleiche Phänomen ist sowohl in dieser Serie noch einige Male als auch bei einigen anderen Molekülen aufgetaucht.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, wie sich die Isomerisierung innerhalb von einzelnen Chlornitrobenzolmolekülen in RTM-Bildern manifestiert. Bei diesem Prozess ändert sich in dem Erscheinungsbild nur die Position des Chloratoms, wobei die Position der Nitrogruppe unverändert bleibt. Zusätzlich wurde gezeigt, wie die Position des Chloratoms auf der Oberfläche bei einer bestimmten Konfiguration die Korrugation des RTM-Bildes beeinflusst. Aufgrund der Erscheinungsbilder von Molekülen ist es möglich die genaue Adsorptionsgeometrie und damit die genaue Position des Chloratoms auf der Oberfläche bei beiden Konfigurationen zu bestimmen.

5.3. Der Anregungsmechanismus und der Ablauf der Isomerisierung

Der Schwerpunkt in diesem Kapitel ist die Bestimmung des Anregungsmechanismus und der Dynamik für die Isomerisierung und für den Adsorptionsplatzwechsel des Chloratoms innerhalb von einzelnen 1,2- und 1,3-ClNB Molekülen. Zunächst werden die Ergebnisse qualitativ diskutiert. Dann werden aus dem Vergleich der Schwellen mit Schwingungsmoden des Moleküls die Anregungsmechanismen für beide Prozesse und für beide Moleküle bestimmt. Danach wird die Ordnung des Prozesses für die Isomerisierung gezeigt. Am Ende werden die Anregungsmechanismen für beide Prozesse und für beide Moleküle schematisch dargestellt.

Die Positionsveränderung des Chloratoms innerhalb des ClNB Moleküls, hier die Isomerisierung genannt, ist bis jetzt noch nicht auf einer Oberfläche beobachtet worden. Dieser Prozess wurde deswegen als Schwerpunkt der Messungen ausgewählt. Um den physikalischen Mechanismus hinter der Isomerisierung zu untersuchen, wurde die Manipulation bei verschiedenen Strömen (20...260 pA) und Spannungen (180...240 mV) angeregt. Bei diesen Untersuchungen wurden die Tunnelelektronen mit bestimmten Energien in dem Modus der konstanten Höhe in das Molekül injiziert. Während der Manipulation wurde immer der Tunnelstrom aufgenommen. Die Sprünge in den Manipulationskurven wurden bei diesen Messungen als Positionsveränderung des Chloratoms interpretiert. Dabei wurden über 3000 Manipulationskurven aufgenommen und ausgewertet. Um die Rotation bei der Untersuchung der Isomerisierung auszuschließen, wurde die Anregung mit Spannungen unterhalb der Spannungen, die für die Anregung der Rotation nötig sind, gemacht. Da bei der Manipulation mit Spannungen bis 290 mV nur eine Konfigurationsveränderung zwischen 1,3- und 1,2-Konfigirationen und ohne Chiralitätsveränderung stattfindet, wurde nur das „Schalten“ zwischen 1,3- und 1,2-Konfiguration untersucht.

Die erste Konfigurationsveränderung in einem RTM-Bild wurde nach einer Manipulation mit 170 mV beobachtet. Da die Sprünge in der Stromkurve jedoch bereits bei kleineren Manipulationsspannungen auftauchten, wurde die Statistik für die Spannungen zwischen 110 mV und 240 mV ausgewertet.

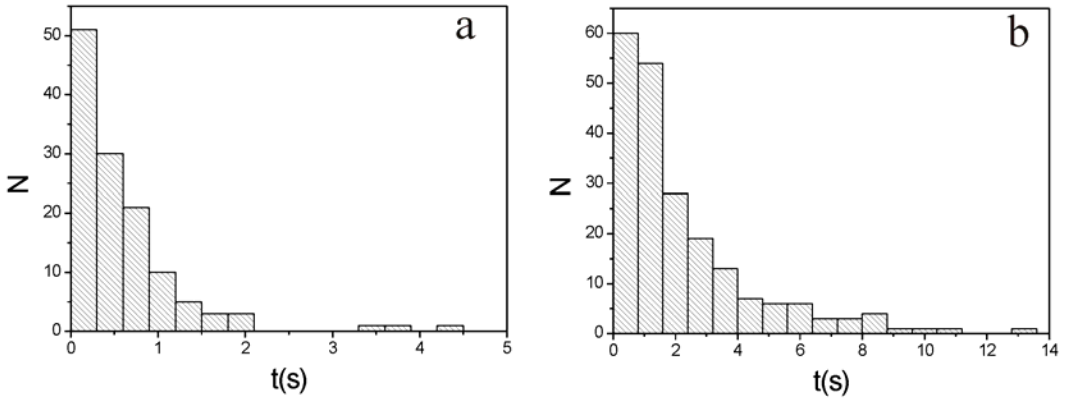

Abb. 5.10: Zwei Histogramme aus der Statistik für Adsorptionsplatzwechsel vom Chloratom, a) Verteilung der Zeiten, die Chlor in der Brückenposition in der 1,3-Konfiguration verbracht hat bei der Manipulation mit I=220 pA und U=120 mV, b) Verteilung der Zeiten für dreifachkoordinierten Muldenposition für 1,3-Konfiguration bei Manipulationsparametern I=80 pA und I=130mV.

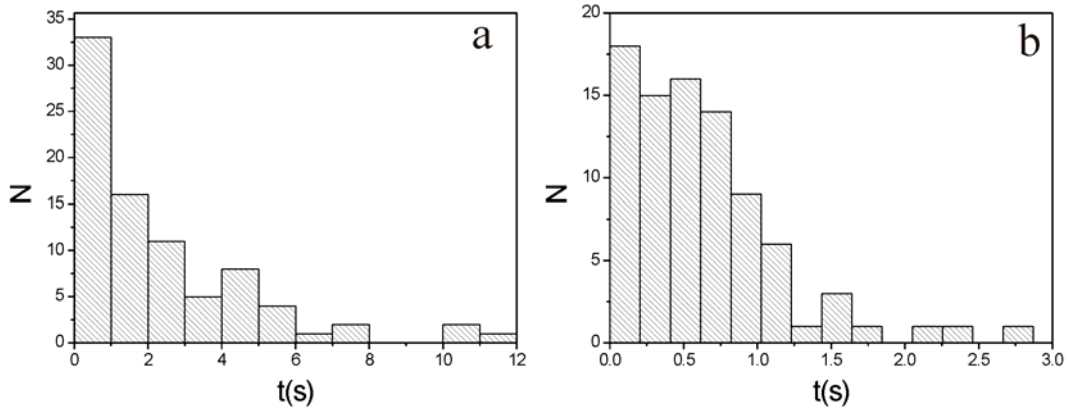

Abb. 5.11: Zwei Histogramme aus der Statistik für die Isomerisierung, a) Verteilung der Zeiten, die Chlor in der 1,3-Konfiguration verbracht hat, bei der Manipulation mit I=120 pA und U=220 mV, b) Verteilung der Zeiten für 1,2-Konfiguration bei Manipulationsparametern I=220 pA und I=220 mV.

Aus Manipulationskurven können direkt die Zeiten bestimmt werden, die das Chloratom in bestimmter Position vor der Konfigurationsänderung verbracht hat. Dabei wurden die Zeiten, die Chlor in der 1,3-Position verbracht hat, von den Zeiten, die es in der 1,2-Position verbracht hat, getrennt und somit zwei Statistiken mit entsprechenden Zeitdistributionen gemacht. Im untersuchten Spannungsbereich wurden bei beiden Konfigurationen zwei Prozesse beobachtet: die Isomerisierung und Adsorptionsplatzwechsel des Chloratoms. Beim Auswerten wurden die entsprechenden Zeiten für verschiedene Prozesse getrennt. Dies ist möglich,

da die Stromänderungen sich für die beide Prozesse unterscheiden. Alle Zeitverteilungen für beide Prozesse folgen einem exponentiellen Gesetz und daraus lassen sich die Zeitkonstanten bestimmen (siehe Abbildungen 5.10 und 5.11). Aus der Abhängigkeit der Zeitkonstanten vom Strom bei konstanter Spannung lässt sich bestimmen, wie viel Elektronen an dem Prozess teilnehmen [39], [38].

Um die Schwellenenergie für die Prozesse zu bestimmen, wurde die Ausbeute berechnet und in Abhängigkeit von der Manipulationsspannung dargestellt. Aus Manipulationskurven bei jeder Spannung wurden die Stromwerte I und die Zeiten t, zu der die Manipulation stattfindet, abgelesen. Aus diesen Werten kann die Anzahl der Elektronen n bis zum Ereignis nach folgender Formel berechnet werden:

$$n = \frac{It}{e} \quad , \tag{5.1}$$

wobei e die Elementarladung ist. Die Ausbeute wurde nach folgender Formel bestimmt:

$$Y = \frac{1}{\langle n \rangle} . \tag{5.2}$$

Für jede Spannung wird dann aus dem Mittelwert für Anzahl der Elektronen $\langle n \rangle$ die Ausbeute berechnet. Dies ist erforderlich, da die Anregung des Prozesses statistisch erfolgt. Deswegen ist es nötig, die durchschnittliche Zeit bis zur Anregung bei bestimmtem Strom und die Standardabweichung zu berechnen. Um diese Werte korrekt zu interpretieren, muss ebenso die Standardabweichung berücksichtigt werden. Die Formel für die Berechnung der Ausbeute kann in folgender Form geschrieben werden:

$$Y = \frac{1}{\langle n \rangle} = \frac{e}{\langle It \rangle} . \tag{5.3}$$

Deswegen wird der Mittelwert und die Standardabweichung nicht für t, sondern für 1/t zu berechnet. Die Standardabweichung wurde nach folgender Formel berechnet [108]:

$$\sigma_{1/t} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m} \left(\frac{1}{t_i} - \frac{1}{\bar{t}} \right)^2}{m-1}} \quad . \tag{5.4}$$

Für die Standardabweichung für die Ausbeute bei einem bestimmten Strom erhält man:

$$\sigma_Y = \frac{e}{I} \sigma_{1/t} \ . \tag{5.5}$$

Die hier beschriebene Prozedur wurde im Rahmen dieser Arbeit auch beim Auswerten von anderen Messungen benutzt.

Im Spannungsbereich zwischen 110 mV und 170 mV wurde in RTM-Bildern nach der Manipulation keine Isomerisierung registriert, obwohl die Stromkurven zeigten, dass etwas passierte. Dabei sprang der Strom immer nur zwischen zwei Werten und die Stromveränderung war mit 5 pA bis 15 pA sehr klein. Wie in Abbildung 5.12 gezeigt ist, entspricht diese kleine Stromänderung einem Adsorptionsplatzwechsel zwischen Brücken- und Muldenplatz.

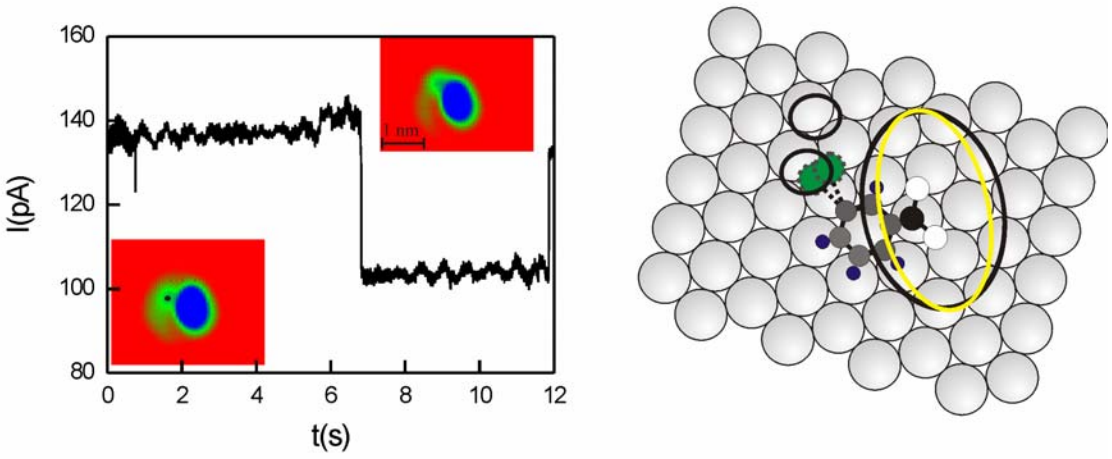

Abb. 5.12: Adsorptionsplatzwechsel vom Chloratom im 1,3-ClNB. Im RTM-Bild vor der Manipulation liegt das Chloratom in der Brückenposition und in dem Bild nach der Manipulation in Muldenposition. Das Chloratom erscheint immer in der Richtung der C-Cl Bindung (Tunnelparameter: I=50 pA, U=100 mV).

Also, im Spannungsbereich von 110 mV bis 170 mV springt Chlor nur zwischen dem Brücken- und benachbarten dreifachkoordinierten Muldenplatz. Der gleiche Prozess passiert bei der Manipulation mit Spannungen ab 180 mV. In diesem Bereich wurde eine Mischung von der Isomerisierung und Adsorptionsplatzwechsel vom Chloratom beobachtet, so dass die Auswertung in diesem Spannungsbereich komplizierter war.

Aus der Spannungsabhängigkeit der Ausbeute können zwei Schwellenenergien für den Adsorptionsplatzwechsel in der 1,3-Konfiguration bestimmt werden (siehe Abbildung 5.13). Diese Schwellen liegen bei (136 ± 5) mV und (216 ± 5) mV für Chloratome in der Brückenposition und bei $(135 \pm 5$)mV und (215 ± 5) mV für Chloratome in der Muldenposition. Für die 1,2-Konfiguration wurde der Prozess nur im Spannungsbereich zwischen 180 mV und 240 mV untersucht und die Schwellen liegen bei (211 ± 5) mV für das Chloratom in der Brückenposition und bei (211 ± 5) mV für das Chloratom in der Muldenposition (siehe Abbildung 5.14).

Die Isomerisierung wurde mit Spannungen im Bereich von 180 mV bis 240 mV angeregt. Die Spannungsabhängigkeit der Ausbeute für die Isomerisierung hat nur eine Schwelle. Diese Schwelle liegt bei (229 ± 5) mV für die Konfigurationsveränderung aus 1,3- in die 1,2-Konfiguration und bei (224 ± 5) mV für den Sprung aus der 1,2- in die 1,3-Konfiguration (siehe Abbildung 5.15).

Alle Schwellen sind also für die Hin- und Rückreaktion in Rahmen der Meßgenauigkeit identisch. Desweiteren gibt es keinen signifikanten Unterschied für den Adsorptionsplatzwechsel in die 1,2- und in die 1,3-Konfiguration. Das gleiche gilt auch für die Isomerisierung.

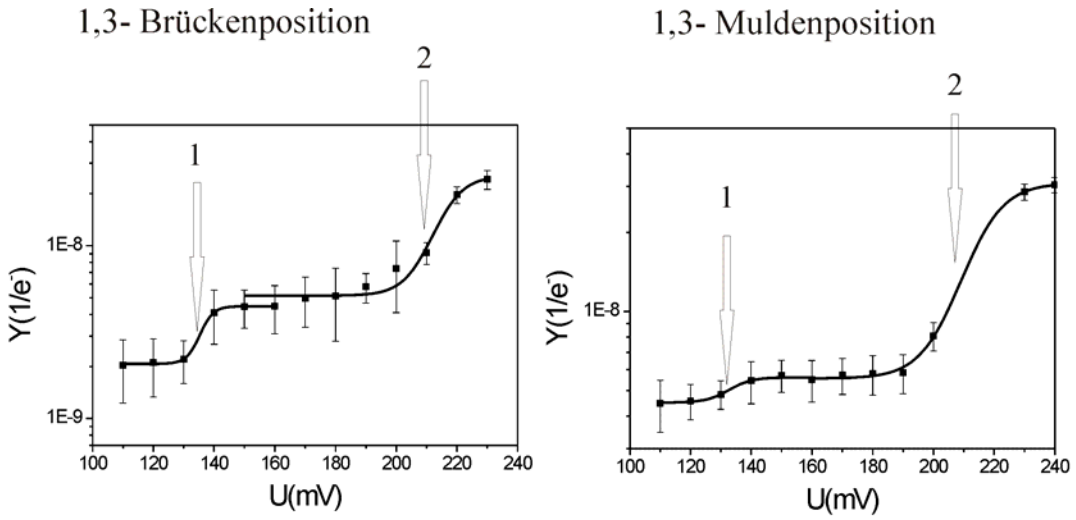

Abb. 5.13: Adsorptionsplatzwechsel vom Chloratom in der 1,3-Konfiguration. Aus der Abhängigkeit der Ausbeute (Y) von der Spannung (U) ist es möglich, die Schwellenenergien für die Prozesse zu bestimmen. Die Schwelle wird dabei als Spannungswert bei dem Mittelpunkt des Anstiegs genommen. Die entsprechenden Schwellen sind nummeriert und mit Pfeilen gekennzeichnet worden. Für die Anregung in der Brückenposition liegen die Schwellen bei 1) $U_s=(136\pm5)$ mV, 2) $U_s=(216\pm5)$ mV und für die Anregung in der Muldenposition 1) $U_s=(135\pm5)$ mV, 2) $U_s=(215\pm5)$ mV.

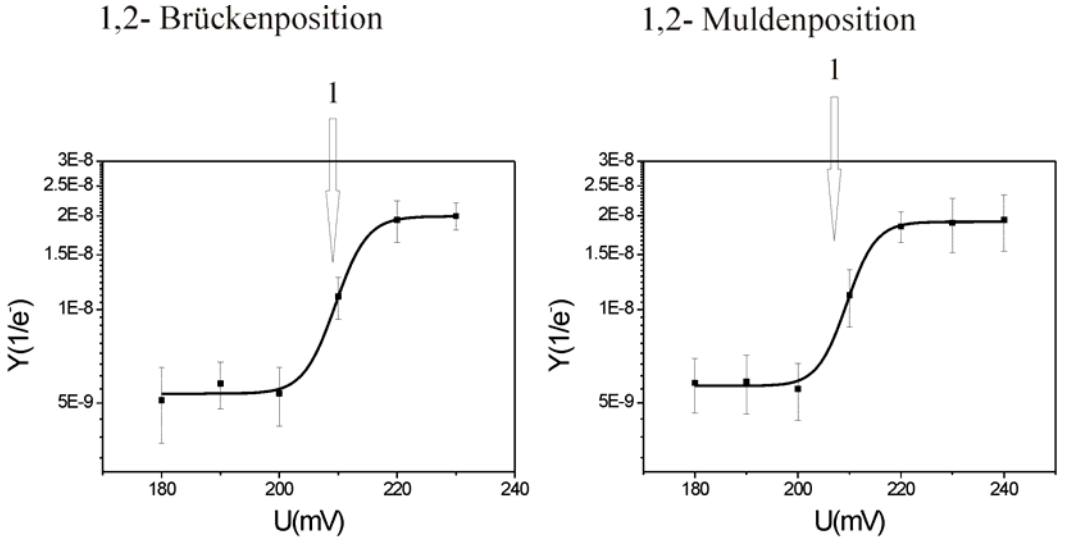

Abb. 5.14: Die Schwellen für den Adsorptionsplatzwechsel in der 1,2-Konfiguration, Y ist die Ausbeute und U die Spannung. In diesem Fall sieht man jeweils eine Schwelle, da dieser Prozess für die 1,2-Konfiguration für die Spannungen unter 180 mV nicht untersucht wurde. Die Schwellenenergien liegen bei (211 ± 5) mV für die Anregung in beiden Positionen.

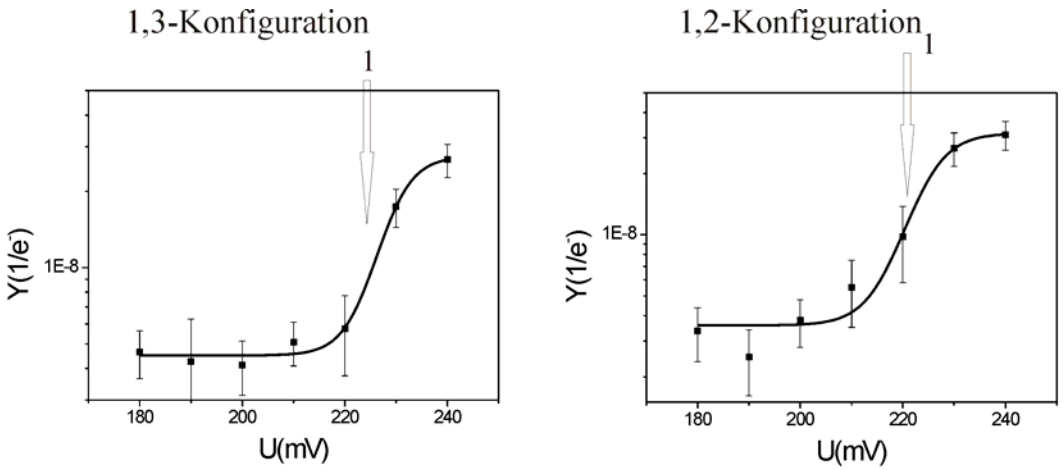

Abb. 5.15: Die Schwellen für die Isomerisierung: für 1,3-Kongiguration bei (229 ± 5) mV und für 1,2-Konfiguration bei (224 ± 5) mV, Y ist die Ausbeute und U die Spannung. Bei der Auswertung wurden die Werte genommen, die dem Sprung von dem Brückenplatz in der 1,3-Konfiguration zum Brückenplatz in der 1,2-Konfiguration und umgekehrt entsprechen.

Da alle gefundene Energieschwellen im Energiebereich der Schwingungsmoden liegen, wurden beim Auswerten diese Schwellenwerten mit den Schwingungsmoden vom Chlorbenzol [91] und vom Nitrobenzol [84], [131] verglichen. Ein Vergleich von Schwingungsspektren vom Chlorbenzol und Nitrobenzol zum Spektrum von Benzol [132] zeigt, dass die Substitution die Schwingungsmoden von Benzolmolekülen nicht wesentlich beeinflusst. Aufgrund der Substitution und der Verringerung der Symmetrie tauchen jedoch neue Schwingungsmoden auf. Andere Schwingungsmoden, die in allen drei Spektren auftauchen, sind nicht wesentlich durch die Substitution beeinflusst. Deswegen können die Schwingungsspektren vom Nitrobenzol und Chlorbenzol als gute Nährung für ein Schwingungsspektrum des Chlornitrobenzols angenommen werden. In Tabellen 1 und 2 sind die Schwingungsmoden vom Nitrobenzol und Chlorbenzol gezeigt.

Typ	Symmetrie	E(meV) flüssig	Adsorbiert auf Au(111)				
			~100ML	10ML	4ML	2ML	1ML
C–H Streckschwingung	a_1	386	x				
	b_2	384					
	a_1	382	x				
	a_1	378	x				
	b_2	376	x				
C–C Streckschwingung	b_2	197	x				
	a_1	197	x				
	a_1	184	x	x			
	b_2	181	x				
	b_2	164	x	x			
NO_2 Streckschwingung	b_2	190	x	x	x	x	
	a_1	167	x	x	x	x	
C–H Biegeschwingung in der Ebene	b_2	162	x				
	a_1	146	x				
	b_2	144	x				
	b_2	133	x	x			
	a_1	127	x				
C-NO_2 Streckschwingung	a_1	137	x	x			
Ring Aufweitung	a_1	124	x				
C–H Biegeschwingung aus der Ebene	b_1	123					
	a_2	121	x				
	b_1	116	x	x	x		
	a_2	104					
	b_1	99	x	x	x	x	x
NO_2 Biegeschwingung	a_1	106	x	x	x		
NO_2 Schwingung aus der Ebene	b_1	87	x	x	x	x	x
Ring Deformierung aus der Ebene	b_1	84	x	x	x	x	
	b_1	52					
	a_2	49					
Ring Deformierung in der Ebene	a_1	84	x				
	b_2	76					
	a_1	49					
NO_2 Schwingung	b_2	66					
C-NO_2 Biegeschwingung in der Ebene	b_2	32					
C-NO_2 Biegeschwingung aus der Ebene	b_1	22					

Tabelle 1: Schwingungsfrequenzen von einem IR Spektrum des Nitrobenzolmoleküls

Typ	Symmetrie	E (meV)
C–H Streckschwingung	a_1	381
	a_1	378
	a_1	376
	b_2	381
	b_2	378
C–C Streckschwingung	a_1	196
	b_2	196
	a_1	183
	b_2	179
	b_2	164
C–H Biegeschwingung in der Ebene	b_2	158
	a_1	146
	b_2	144
	b_2	132
	a_1	127
Ring Aufweitung	a_1	124
C–H Biegeschwingung aus der Ebene	b_1	122
	a_2	120
	b_1	112
	a_2	103
	b_1	92
Ring Deformierung aus der Ebene	b_1	85
	a_2	50
Ring Deformierung in der Ebene	b_2	76
C–Cl Streckschwingung	a_1	135
	a_1	87
	a_1	52
C–Cl Biegeschwingung in der Ebene	b_2	37
C–Cl Biegeschwingung aus der Ebene	b_1	58
	b_1	24

Tabelle 2: Schwingungsmoden vom Chlorbenzol

Die Anregung des Prozesses, in dem das Chloratom den Adsorptionsplatz zwischen Brücken- und Muldenposition und umgekehrt wechselt, könnte durch die Anregung der C-Cl Streckschwingung, die beim Chlorbenzol bei 135 meV liegt [91], erklärt werden, die mit den Schwellenwert von $\approx$135 mV übereinstimmt. Andererseits kann dieser Prozess durch die Anregung von zwei Schwingungen angeregt werden. Dabei kommen eine Deformierung des Rings in der Ebene bei 76 meV und eine C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene bei 58 meV in Frage [91]. Die gesamte Energie, die für die Anregung von diesen zwei Schwingungen nötig ist, beträgt 134 meV. So könnte der Prozess durch die Anregung von Kombinationsschwingungen ausgelöst werden.

Die Schwellen für den gleichen Prozess bei $\approx$215 mV können nicht durch die Anregung einer Einzelschwingung erklärt werden, da keine Schwingung in diesem Bereich existiert, sondern durch die Anregung von Kombinationsschwingungen. Dazu kommen die Anregung der Deformierung des Rings in der Ebene bei 76 meV und C-Cl Streckschwingung bei 135 meV in Frage, die eine gesamte Energie von 211 meV benötigen. Weiter kommt die Anregung der C-

Cl Biegeschwingung in der Ebene bei 37 meV und der C-C Streckschwingung bei 178 meV in Frage, die eine Energie von 215 meV benötigt.

Für die Schwellen bei ≈ 227 meV der Anregung der Isomerisierung bestehen viele Möglichkeiten für Kombinationsschwingungen. Die Wahrscheinlichkeit für die Anregung der Kombinationsschwingungsmoden sinkt mit steigender Anzahl der Schwingungsmoden. Es gibt insgesamt drei Kombinationen von jeweils drei Schwingungen, die die Anregung der Isomerisierung erklären könnten. Da die gleichzeitige Anregung von zwei Schwingungsmoden viel wahrscheinlicher als die Anregung von drei Schwingungsmoden ist, wurden als mögliche Erklärung die Kombinationsschwingungen von zwei Moden betrachtet. Als mögliche Erklärung kommt die Anregung von folgenden Kombinationsschwingungen in Frage:

- der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene bei 37 meV und C-C Streckschwingung bei 183 meV, die eine Energie von 220 meV benötigen,
- der C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene bei 58 meV und C-C Streckschwingung bei 164 mev, die eine Energie von 222 meV benötigen.

Aus der Abhängigkeit der Reaktionsrate R vom Strom I bei konstanter Spannung, lässt sich die Ordnung des Prozesses nach der Formel $R \approx I^n$ aus dem Modell des Heizens über Schwingungsanregung feststellen [27], [29], [30]. Dabei stellt n die Anzahl von Elektronen, die nötig sind, um einen Prozess auszulösen, dar. Die Reaktionsrate ist dabei als $\frac{1}{\tau}$ definiert, wobei τ die aus dem exponentiellen Fit bestimmte Zeitkonstante ist.

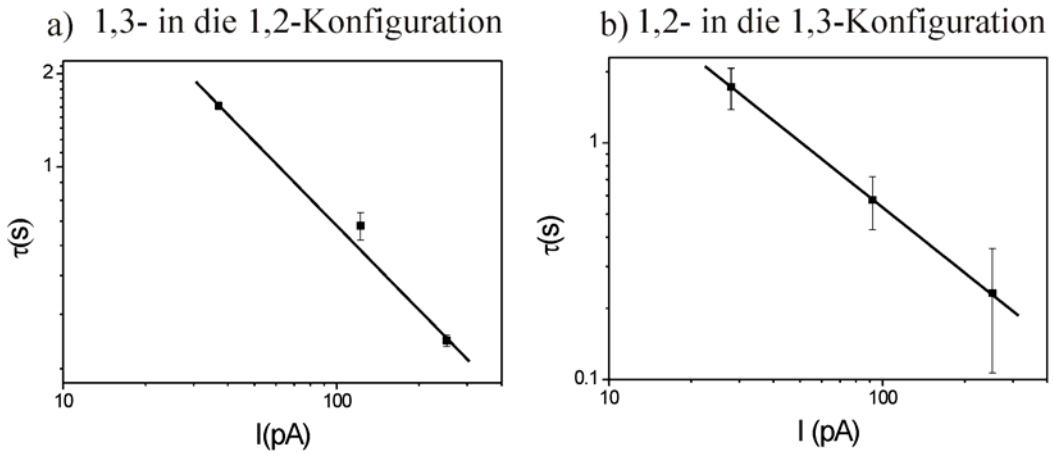

Abb. 5.16: Lineare Abhängigkeit der Zeitkonstante von dem Manipulationsstrom für die Isomerisierung a) n=0,9 ± 0,1 bei 220 mV und b) n=0,9 ± 0,1 bei 210 mV

In Abbildung 5.17 ist die Anzahl der Elektronen, die die Isomerisierung anregen, in Abhängigkeit von der Manipulationsspannung dargestellt. Im hier gezeigten Experiment wurde eine lineare Abhängigkeit zwischen der Rate und dem Strom $R \approx I$ für die Isomerisierung für die Spannungen zwischen 180 mV und 240 mV beobachtet (siehe Abbildung 5.16). Dementsprechend ist $n \approx 1$ und das bedeutet, dass die Reaktion durch ein einzelnes inelastisch tunnelndes Elektron ausgelöst wurde. Der Prozess wird meistens nur dann durch ein Elektron angeregt, wenn die Tunnelrate kleiner als die Schwingungsrelaxationsrate ist [28].

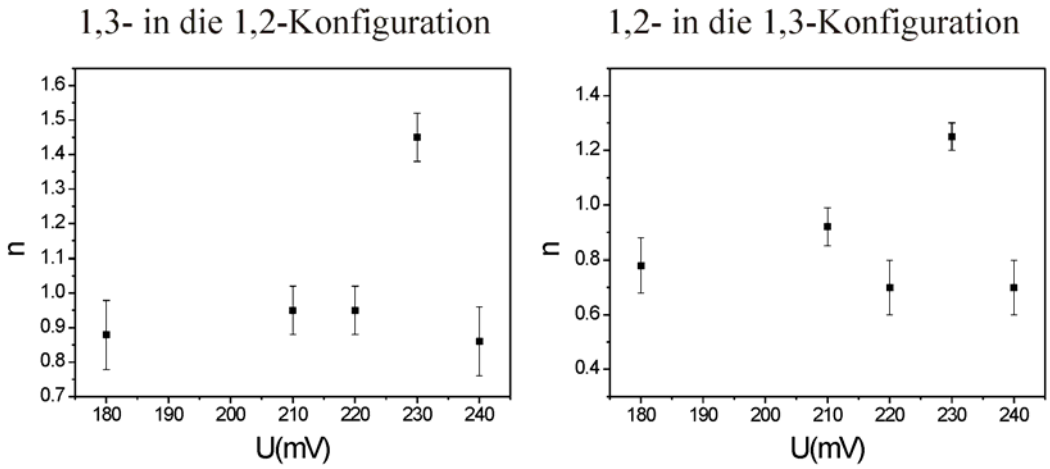

Abb. 5.17: Anzahl von Elektronen in Abhängigkeit von der angelegten Spannung.

5.4. Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert. In Tabellen 3 und 4 sind die möglichen Erklärungen für die Anregung der beiden Prozesse zusammengefasst.

Adsorptionsplatzwechsel	
Schwelle	Schwingung
(136) mV	C-Cl Streckschwingung 135 mV
	Deformierung des Rings in der Ebene 76 meV + **C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene 58 meV**
(216) mV	Deformierung des Rings in der Ebene 76 meV + C-H Streckschwingung 135 mV
	C-Cl Biegeschwingung in der Ebene 37 meV + **C-C Streckschwingung 179 meV**

Tabelle 3: Die mögliche Erklärung für die Anregung des Adsorptionsplatzwechsels für beide Konfigurationen

Isomerisierung	
Schwelle	Schwingung
(227) mV	**C-Cl Biegeschwingung in der Ebene 37 meV** + **C-C Streckschwingung 183 meV**
	C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene 58 meV + C-C Streckschwingung 164 mev

Tabelle 4: Die mögliche Erklärung für die Anregung der Isomerisierung für beide Konfigurationen

Um endgültig entscheiden zu können, welche Anregungsmechanismen wahrscheinlicher im Vergleich zu anderen möglichen Mechanismen sind, wurde eine Analyse mit einfachen Schwingungsdarstellungen durchgeführt. Diese Skizzen zeigen dabei näherungsweise die gesamten Bewegungen des Moleküls, die als Folge einer Anregung von Kombinationsschwingungen entsteht.

In Abbildungen 5.18, 5.19 und 5.20 wird zuerst die gleichzeitige Anregung von zwei Schwingungsmoden bei der Anregung des Adsorptionsplatzwechsels des Chloratoms schematisch dargestellt. Die Zeichnungen zeigen dabei die Anregung des Prozesses innerhalb eines 1,3-ClNB Moleküls. Die gleiche Erklärung gilt für die Anregung des Adsorptionsplatzwechsels des Chloratom innerhalb eines 1,2-ClNB Moleküls.

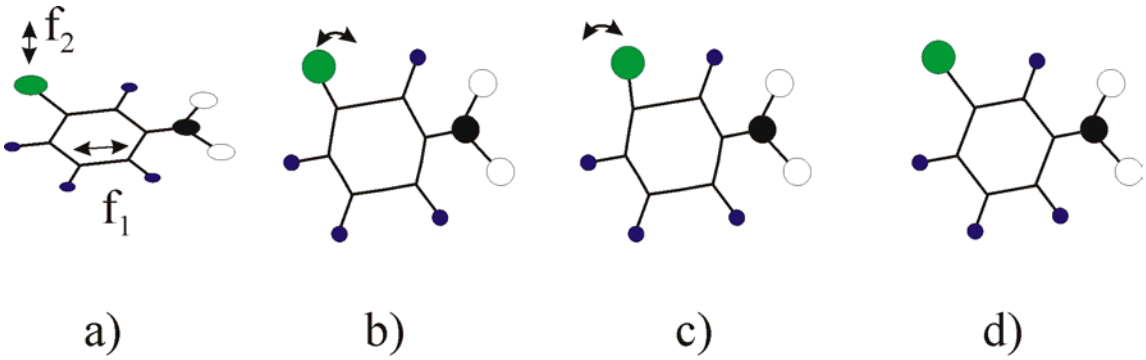

Abb. 5.18: a) Gleichzeitige Anregung der Deformierung des Rings in der Ebene (f_1) und der C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene (f_2). Die Pfeile zeigen die Bewegungsrichtung der C-C und C-Cl Bindungen. b), c) Beim Schwingen kann das Chloratom das Adsorptionsplatz wechseln und d) wieder in seinen ursprünglichen Adsorptionsplatz springen.

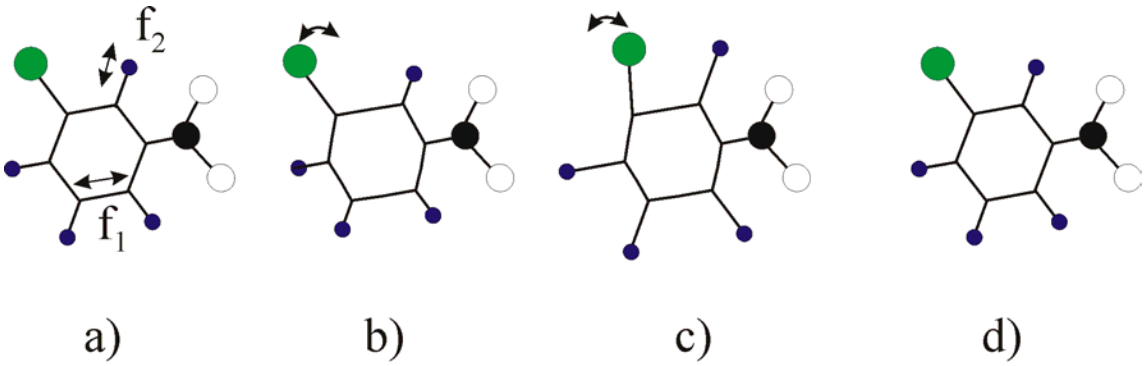

Abb. 5.19: a) Gleichzeitige Anregung der Deformierung des Rings in der Ebene (f_1) und der C-H Strechschwingung (f_2). Die Bewegungsrichtung der C-C und C-H Bindungen sind mit Pfeile gezeigt. b), c) Beim Schwingen kann zum Adsorptionsplatzwechsel des Chloratoms kommen. d) Das Chloratom kehrt zu seiner ursprünglichen Position zurück.

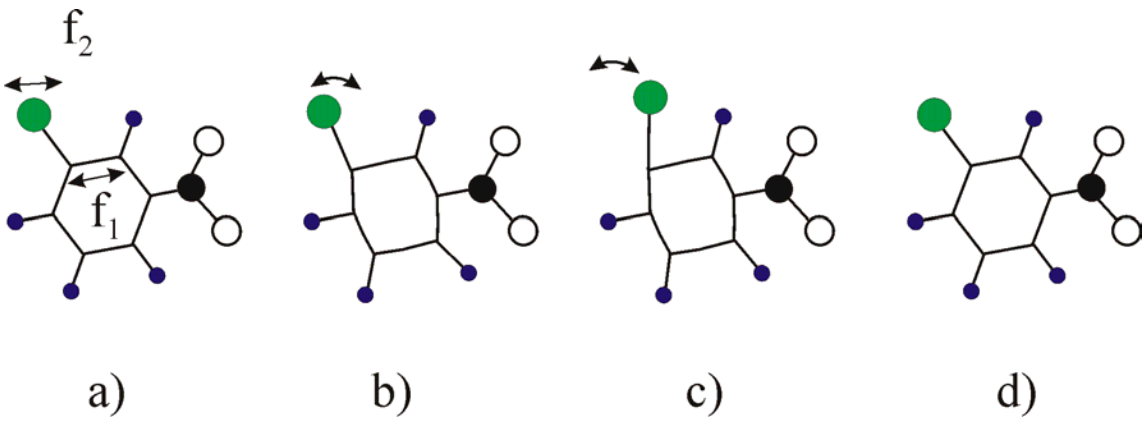

Abb. 5.20: a) Die Anregung des Adsorptionsplatzwechsels des Chloratoms durch die gleichzeitige Anregung der C-C Streckschwingung (f_1) und der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene (f_2), wobei die Pfeile die Bewegungsrichtung der C-C und C-Cl Bindungen zeigen. b), c) Beim Schwingen kann das Chloratom das Adsorptionsplatz wechseln. d) Am Ende wird das Chloratom in seiner ursprünglichen Position gefunden.

Bei dem Adsorptionsplatzwechsel springt das Chloratom zwischen den Brücken- und den benachbarten Muldenplatz auf der Oberfläche. Durch die Veränderung des Adsorptionsplatzes des Chloratoms bei einer bestimmten Konfiguration ändert sich die Richtung und damit der Winkel der C-Cl Bindung. Deswegen ist die Wahrscheinlichkeit für die Anregung dieses Prozesses hoch bei der Anregung der Schwingungen bei denen sich der Winkel der C-Cl Bindung ändert. Die Wahrscheinlichkeit, dass der Prozess nur durch die Anregung der C-Cl Streckschwingung erfolgt ist klein, da sich bei dieser Schwingung nicht der Winkel, sondern die Länge der C-Cl Bindung ändert.

Die Anregung des Prozesses mit einer Energie von 136 meV erfolgt wahrscheinlich durch die gleichzeitige Anregung der Deformierung des Ringes in der Ebene und der C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene, da sich bei der Kombinationsschwingung des Moleküls der Winkel der C-Cl Bindung ändert.

Bei der Anregung mit einer Energie von 216 meV ist es wahrscheinlicher, dass die Kombinationsschwingung, die durch die Anregung der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene und der C-C Streckschwingung entsteht, den Adsorptionsplatzwechsel des Chloratoms verursacht. Die Anregung des Prozesses durch die Anregung der Deformierung des Ringes und der C-H Streckschwingung ist im Vergleich zur Anregung der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene und der C-C Streckschwingung wegen der gesamten Bewegung des Moleküls weniger günstig.

Um den Anregungsmechanismus der Isomerisierung besser zu verstehen wird die gleichzeitige Anregung von zwei Schwingungsmoden schematisch mit einer einfachen Skizze dargestellt. In Abbildung 5.21 ist die Anregung der Isomerisierung durch gleichzeitige Anregung der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene bei 37 meV (f_2) und der C-C Streckschwingung bei 183 meV (f_1) dargestellt.

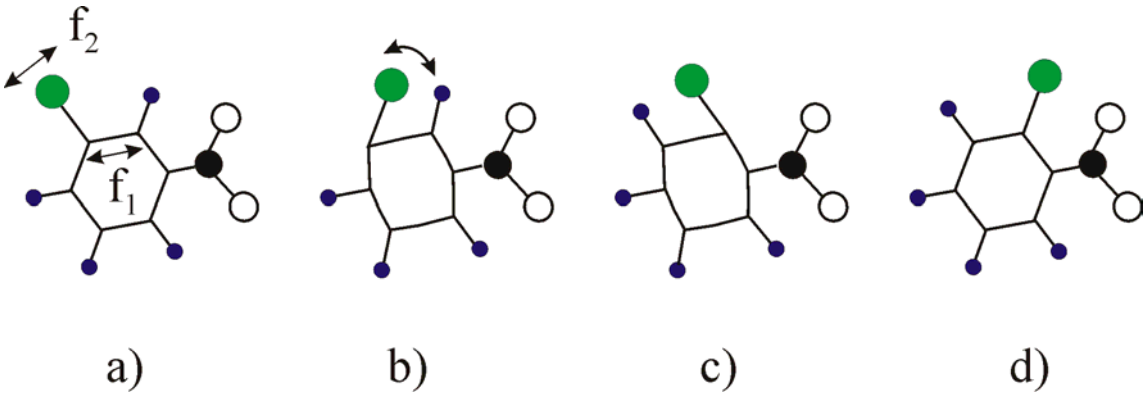

Abb. 5.21: a) Gleichzeitige Anregung der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene (f_2) und der C-C Streckschwingung (f_1), wobei die Pfeile die Bewegungsrichtung der C-C und C-Cl Bindungen zeigen. b) Beim Schwingen kommen das Chloratom und das Wasserstoffatom ganz nah und c) tauschen die Plätze. d) Das isomerisierte Molekül im Gleichgewichtszustand.

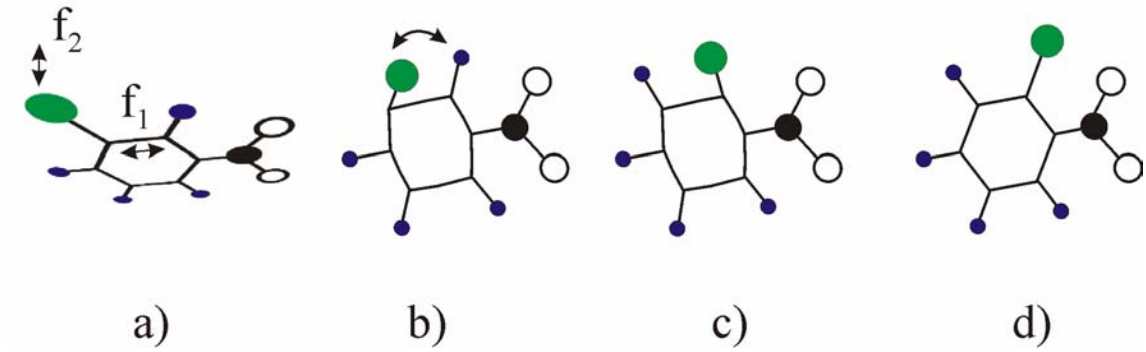

Abb. 5.22: a) Die Anregung der Isomerisierung durch gleichzeitige Anregung der C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene (f_2) und der C-C Streckschwingung (f_1). Die Pfeile zeigen die Bewegungsrichtung der C-C und C-Cl Bindungen. b) und c) Das Chloratom und ein Wasserstoffatom tauschen die Plätze beim Schwingen. d) Das Produkt der Reaktion.

Die Isomerisierung kann durch die gleichzeitige Anregung der C-Cl Biegeschwingung aus der Molekülebene bei 58 meV und C-C Streckschwingung bei 164 mev angeregt werden. Die Skizze für diesen Anregungsmechanismus ist in Abbildung 5.22 gezeigt. Der Unterschied in Bezug zum Fall, der in Abbildung 5.21 gezeigt ist, ist dass die Bewegung der C-Cl Bindung nicht in der gleichen Ebene wie die Bewegung der C-C Bindung erfolgt.

Da bei der Isomerisierung das Chloratom und das Wasserstoffatom die Positionen in der Molekülebene austauschen, ist es wahrscheinlicher, dass die Isomerisierung durch die Schwingungen des Moleküls in der Molekülebene angeregt wird. Für die Anregung des Prozesses ist die Anregung von derartigen Schwingungsmoden günstig, die zur Annährung des Chloratoms und des Wasserstoffatoms führen. Das bedeutet, dass die Anregung der Isomerisierung durch die Anregung der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene und der C-C Streckschwingung im Vergleich zur Anregung der C-Cl Biegeschwingung aus der Molekülebene und C-C Streckschwingung, wahrscheinlicher ist.

Das Ziel in diesem Teil der Arbeit ist die gründliche Untersuchung der Anregungsmechanismen der Isomerisierung und die Bestimmung des wahrscheinlichsten Mechanismus. Deswegen sind alle Möglichkeiten berücksichtigt worden. Die hier beschriebene physikalische Vorstellung der Anregung der Isomerisierung durch die Anregung von Schwingungen innerhalb des Moleküls unterscheidet sich von der Vorstellung, die im Kapitel 5.1 durch die Bildung des Anions beschrieben wurde.

5.5. Substituententransfer

Die Injektion von Tunnelelektronen wurde benutzt, um einen Substituententransfer zwischen zwei benachbarten Molekülen zu erreichen. Dabei konnte das Chloratom über die Oberfläche von einem 1,3-ClNB zum benachbarten, 2,1nm entfernten NB Molekül übertragen werden. Die Serie ist in Abbildung 5.23 dargestellt.

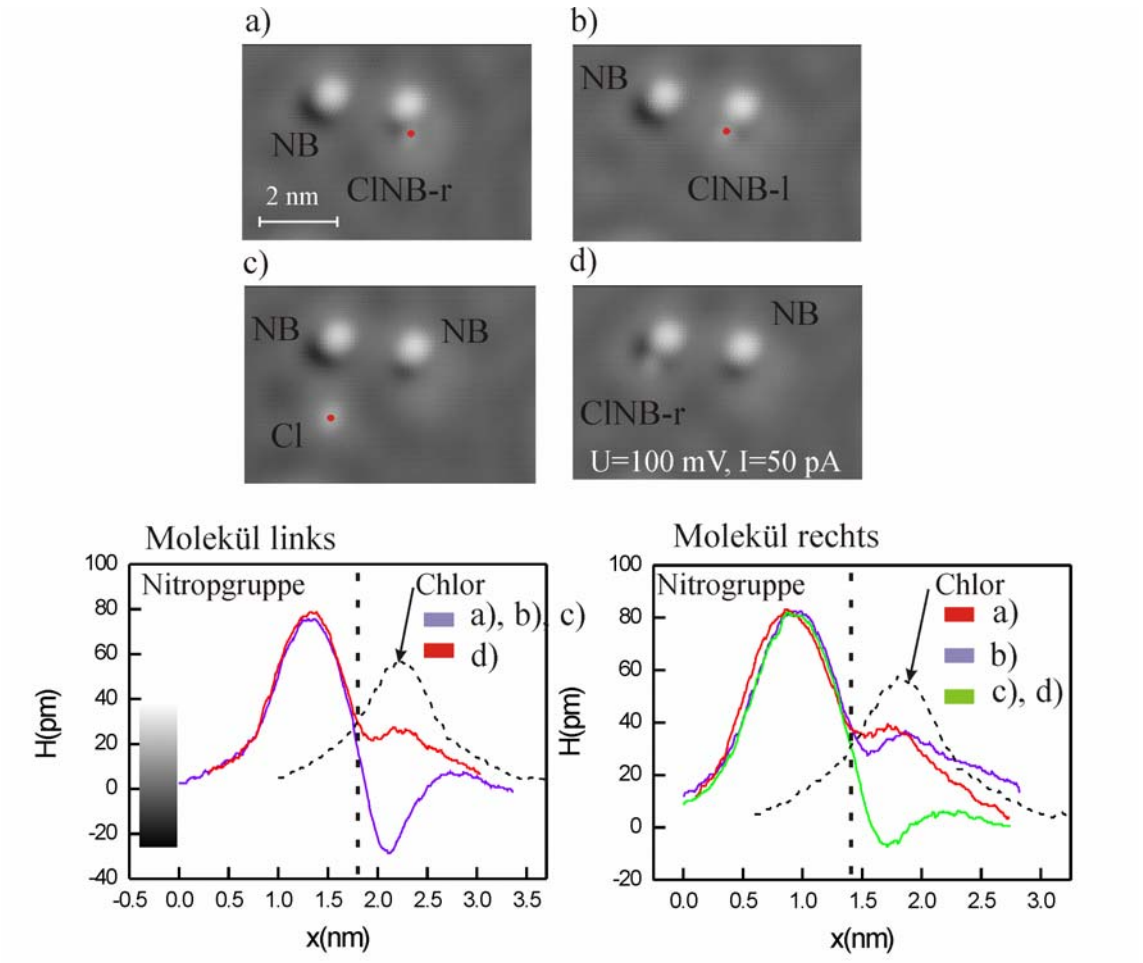

Abb. 5.23: Substituententransfer zwischen einem ClNB und einem NB Molekül (Tunnelparameter: I=50 pA, U=100 mV). a) Die Injektion von Tunnelelektronen erfolgte direkt in der Erhebung, die das Chloratom charakterisiert. b) Die 2D Chiralität des Moleküls ändert sich von 1,3-r zu 1,2-l. c) Das Chloratom wurde vom ClNB abgespalten. d) Die Bindung des abgespalteten Chloratoms an das benachbarte NB Molekül und die Bildung eines neuen ClNB Moleküls. Im unteren Teil des Bildes sind die scheinbaren Höhen von beiden Molekülen vor und nach der Manipulation dargestellt. Die gestrichelten Kurven auf den rechten Seiten der Höhendiagrame stellen die scheinbare Höhe des abgespaltenen Chloratoms aus dem RTM-Bild c) dar.

In Abbildung 5.23 a) wurde die Spitze direkt über der Erhebung, die das Chloratom des 1,3-ClNB-Moleküls charakterisiert, positioniert. Die Tunnelelektronen mit einer Energie von 300 mV wurden direkt in diese Erhebung injiziert. Mit elektroneninduzierter Manipulation wurde die 2D Chiralität und die Konfiguration des Moleküls von 1,3-r zu 1,3-l geändert (siehe Abbildung 5.23 b)). Weitere Injektion von Tunnelelektronen mit gleicher Energie in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, spaltet das Chloratom vom Molekül (siehe Abbildung 5.23 c)). Beim Abspalten springt das Chlorloratom etwa 2,9 nm vom Molekül weg. Die scheinbare Höhe des abgespaltenen Chloratoms auf der Oberfläche beträgt 60 pm (siehe die schwarzen Kurven auf der rechten Seiten der Höhendiagrame). Die gleiche Manipulationsprozedur wurde an dem abgespaltetem Chloratom verwendet. Dabei sprang das Chlor um etwa 2,4 nm zum NB Molekül und wurde dort fest gebunden (siehe Abbildung 5.23 d)). Das Chlor wurde in benachbartem Nitrobenzolmolekül in der 1,3-Konfiguration gebunden, genau an der Stelle, wo früher ein anderes Chloratom gelegen hatte. Bei weiterer Injektion von Tunnelelektronen ins Molekül hat sich die Position des Chloratoms nicht mehr geändert. Im unteren Teil des Bildes sind die scheinbaren Höhen der beiden Moleküle vor und nach der Manipulation dargestellt. Zusätzlich ist die scheinbare Höhe des abgespaltenen Chloratoms gezeigt. Aus dem Vergleich der scheinbaren Höhen des Chloratoms in beiden Molekülen mit der scheinbaren Höhe des abgespaltenen Chloratoms lässt sich schließen, dass das Chloratom innerhalb des Moleküls fest gebunden ist. Somit wurde in diesem Experiment ein Substituent zwischen zwei verschiedenen Molekülen erfolgreich übertragen.

5.6. Das Kontrollexperiment

Bei in diesem Kapitel durchgeführten Experimenten stellt sich die Frage, ob Chloratome in Molekülen wirklich fest gebunden sind, oder ob sie einfach am Ring liegen und deswegen hin und her bewegt werden können. Um diese Frage zu beantworten, wurde ein Kontrollexperiment durchgeführt. In diesem Experiment wurde mehrmals das Chloratom vom Molekül abgespalten und wieder ins Molekül integriert. Auf Grund des Vergleichs von RTM-Bildern von Molekülen in Fällen des abgespaltenen Chloratoms mit RTM-Bildern von Molekülen, die normalerweise abgebildet werden, lässt sich schließen, dass die Chloratome in der Isomerisierungsreaktion in Molekülen fest gebunden sind. Eine interessante Serie, die an demselben Molekül durchgeführt wurde, wurde aus Übersichtsgründen in zwei Teile geteilt, die in den Abbildungen 5.24 uns 5.25 dargestellt sind.

In Abbildung 5.24 a) ist ein 1,3-ClNB vor der Manipulation dargestellt. In dem Experiment wurde die Spitze über dem Molekül positioniert. Die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 700 meV direkt in die 30 pm Höhe Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, bricht die C-Cl Bindung und Chlor springt etwa 0,2 nm vom Molekül weg, was man im RTM-Bild b) sieht. In gleichem RTM-Bild sieht man, dass sich die Nitrogruppe während der Manipulation geändert hat. Der Tunnelwiderstand wurde weiter auf $1x10^7$ Ω reduziert und die Spitze über dem Chloratom verschoben. Bei dieser lateralen Manipulation folgt das Chlor der Spitze, so dass am Ende der Manipulation das Chloratom am Ring positioniert ist, was im RTM-Bild c) gezeigt ist. In diesem Bild ist es nicht möglich, klar zwischen der Nitrogruppe und dem Chloratom zu unterscheiden und beide erscheinen doppelt so groß als normalerweise. Die scheinbare Höhe von einzelnen Chloratomen auf Cu(111) beträgt etwa 60 pm und im Fall wenn Chlor in einem ClNB Molekül gebunden ist, ist diese Hohe auf 20-40 pm reduziert. Also sieht dieses Bild ganz anders aus als das Bild in a) und das Chloratom, das als eine 60 pm hohe Erhebung erscheint, liegt am Phenyl, ohne dass es an dem Ring chemisch gebunden ist. Durch die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 700 meV wird nun das Chloratom wieder chemisch an den Ring gebunden, was man in d) sieht. Die scheinbare Höhe des Chloratoms beträgt dabei 30 pm. Bei dieser Manipulation hat sich die Nitrogruppe noch

einmal geändert, sie erscheint als eine viel kleinere Ellipse als normalerweise. In diesem Fall hat sich wahrscheinlich die Position der Sauerstoffatome so geändert, dass die konstruktive Interferenz zwischen Tunnelkanälen an der Stelle, wo die Gruppe liegt, kleiner wird.

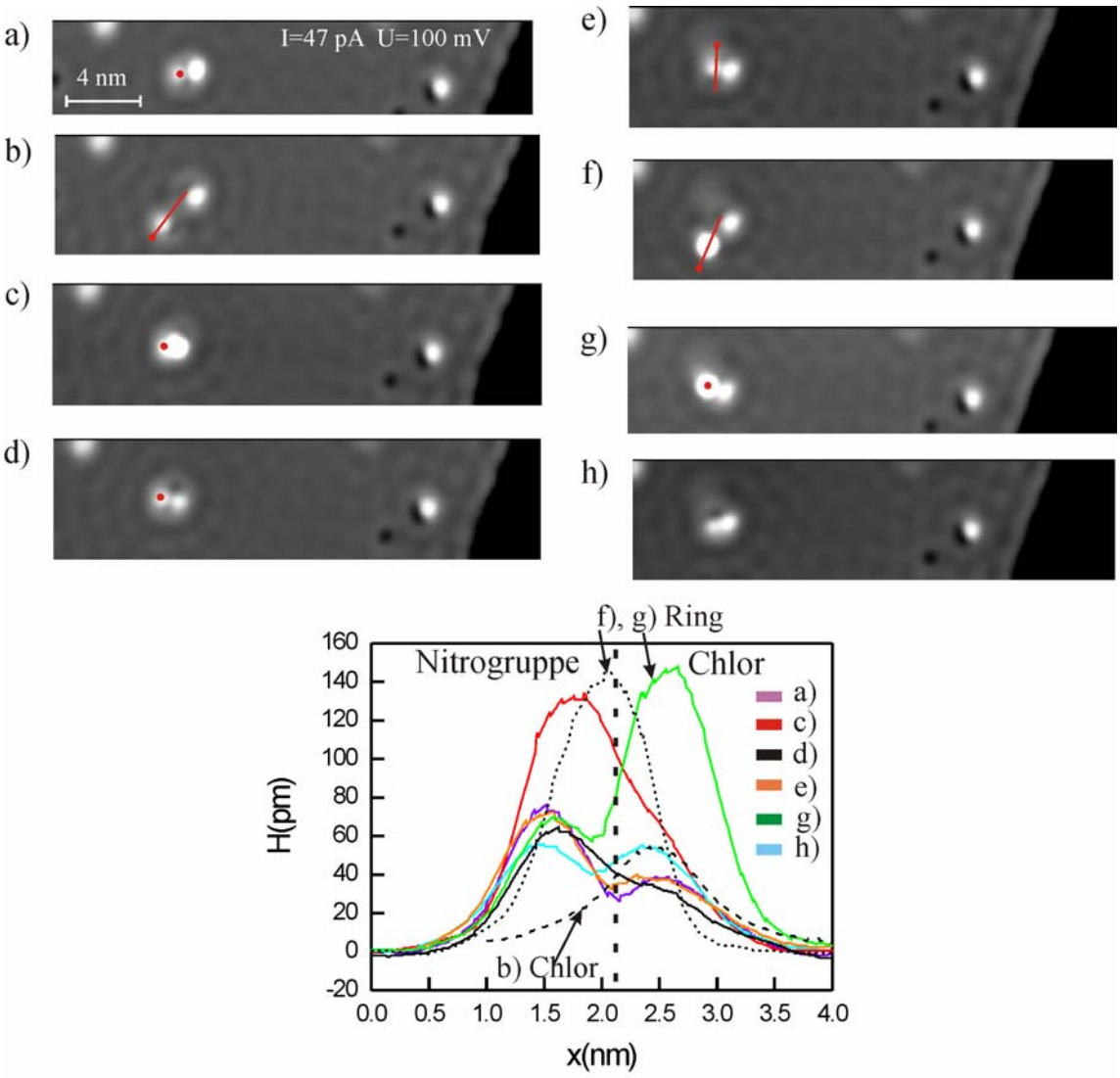

Abb. 5.24: a) Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 700 meV in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, b) Die Nitrogruppe hat sich während der Manipulation geändert. In dem RTM-Bild ist eine laterale Verschiebung des Chloratoms bei einem Tunnelwiderstand von $1x10^7$ Ω entlang eingezeichneter Linie gezeigt. Die scheinbare Höhe in b) wurde über dem abgespalteten Chloratom gemessen. c) Das Chloratom ist am Ring positioniert. Die Bindung des Chloratoms erfolgt nach einer Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 700 meV ins Molekül. d) Die Veränderung der Nitrogruppe nach elektroneninduzierten Manipulation. e) Ablösung der Nitrogruppe vom Molekül durch laterale Verschiebung der RTM-Spitze über dem Chloratom bei einem Tunnelwiderstand von $1x10^7$ Ω, f) Laterale Verschiebung des Rings mit dem Chloratom in der Nähe der Nitrogruppe bei gleichen Manipulationsparametern wie in e). Die scheinbare Höhe in f) wurde über dem Ring gemessen. g) Der Ring ist in der Nähe der Nitrogruppe positioniert, h) die chemische Bindung der Nitrogruppe am Ring erfolgt nach elektroneninduzierten Manipulation mit einer Energie von 700 meV (Tunnelparameter: I=47 pA, U=100 mV)

Die Tunnelelektronen mit einer Energie von 700 meV werden wieder in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, injiziert, wobei die Größe der Nitrogruppe etwas zunimmt, was man in Abbildung 5.24 e) sieht. In diesem Bild sieht man ein typisches 1,3-ClNB. Der Tunnelwiderstand wird wieder auf $1x10^7$ Ω reduziert und die Spitze über dem Chloratom verschoben, so dass die Nitrogruppe vom Molekül abgespalten wird. Dabei wurde der Ring mit dem Chloratom um etwa 1,8 nm von der Nitrogruppe verschoben, was man in f) sieht. Der Ring mit dem Chloratom erscheint wie eine 140 pm hohe Erhebung, was dafür spricht, dass das Molekül gekippt auf der Oberfläche liegt. Durch die gleiche Manipulationsprozedur wird der Ring wieder in der Nähe der Nitrogruppe positioniert. Mit dieser Manipulation ist die chemische Bindung der Nitrogruppe zum Ring nicht erreicht was in g) dargestellt ist. Durch die Injektion von Tunnelelektronen wird nun die Nitrogruppe an den Ring in 1,2-Konfiguration gebunden, was man im h) sieht. Bei dieser Manipulation ändert sich die Adsorptionsgeometrie des Moleküls von gekippt zu parallel zur Oberfläche.

An demselben Molekül wurde eine weitere Manipulationsserie durchgeführt, die in Abbildung 5.25 dargestellt ist. In Abbildung 5.25 a) wurde der Tunnelwiderstand auf $1x10^7$ Ω reduziert und die Spitze über dem Molekül quer verschoben. Dabei rotierte das gesamte Molekül um 60°, ohne zu spalten, was in b) zu sehen ist. Die scheinbare Höhe der Nitrogruppe hat sich dabei nicht geändert, aber die scheinbare Höhe des Chloratoms hat von 55 pm auf 30 pm zugenommen. Durch die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 700 meV konnte weiter das Chloratom abspalten werden und dabei sprang es etwa 2,1 nm weg vom Molekül, was in c) dargestellt ist. Das Chloratom wurde lateral beim Tunnelwiderstand von $1x10^7$ Ω bewegt und wieder am Ring positioniert, ohne dabei die Bindung zum Molekül herzustellen d). Dass keine chemische Bindung zwischen dem Chloratom und dem Ring besteht, lässt sich aus dem Erscheinungsbild des Moleküls, in dem man das Chloratom und die Nitrogruppe nicht klar trennen kann, und aus dem Schnitt über dem Molekül schließen. Mit Hilfe von Tunnelelektronen mit einer Energie von 700 meV wurde das Chloratom wieder in das Molekül integriert e). Der Tunnelwiderstand wurde auf $1x10^7$ Ω reduziert und die Spitze über dem Chloratom parallel zur Nitrogruppe bewegt, wobei das Molekül um 60^0 rotierte und nach oben kippte f). Durch die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 700 meV konnte das Molekül wieder in seine parallel liegende Konfiguration zurückmanipuliert werden, wie es in g) gezeigt ist.

Das Ziel dieses Experiments ist zu zeigen, dass sich die scheinbare Höhe des Chloratoms innerhalb des Moleküls ändert, je nach dem ob das Chloratom innerhalb des Moleküls chemisch gebunden oder nicht gebunden ist. In dem Fall, wenn das Chloratom im Molekül fest gebunden ist, beträgt seine scheinbare Höhe zwischen 20 pm und 40 pm. Da bei der Isomerisierung die scheinbare Höhe des Chloratoms immer in diesem Bereich liegt, folgt, dass die Chloratome bei der Isomerisierung an dem Ring chemisch gebunden sind. Im Gegensatz dazu, in dem Fall, wenn keine chemische Bindung zwischen dem Chloratom und dem Ring besteht, erscheint das Chloratom als eine 60 pm hohe Erhebung, was der Erscheinungshöhe des Chloratoms auf der Kupferoberfläche entspricht (siehe Abbildung 5.23). Dieses Kontrollexperiment zeigt, dass Chloratome in den isomerisierten ClNB-Molekülen auf Cu(111) Oberfläche wirklich fest gebunden sind.

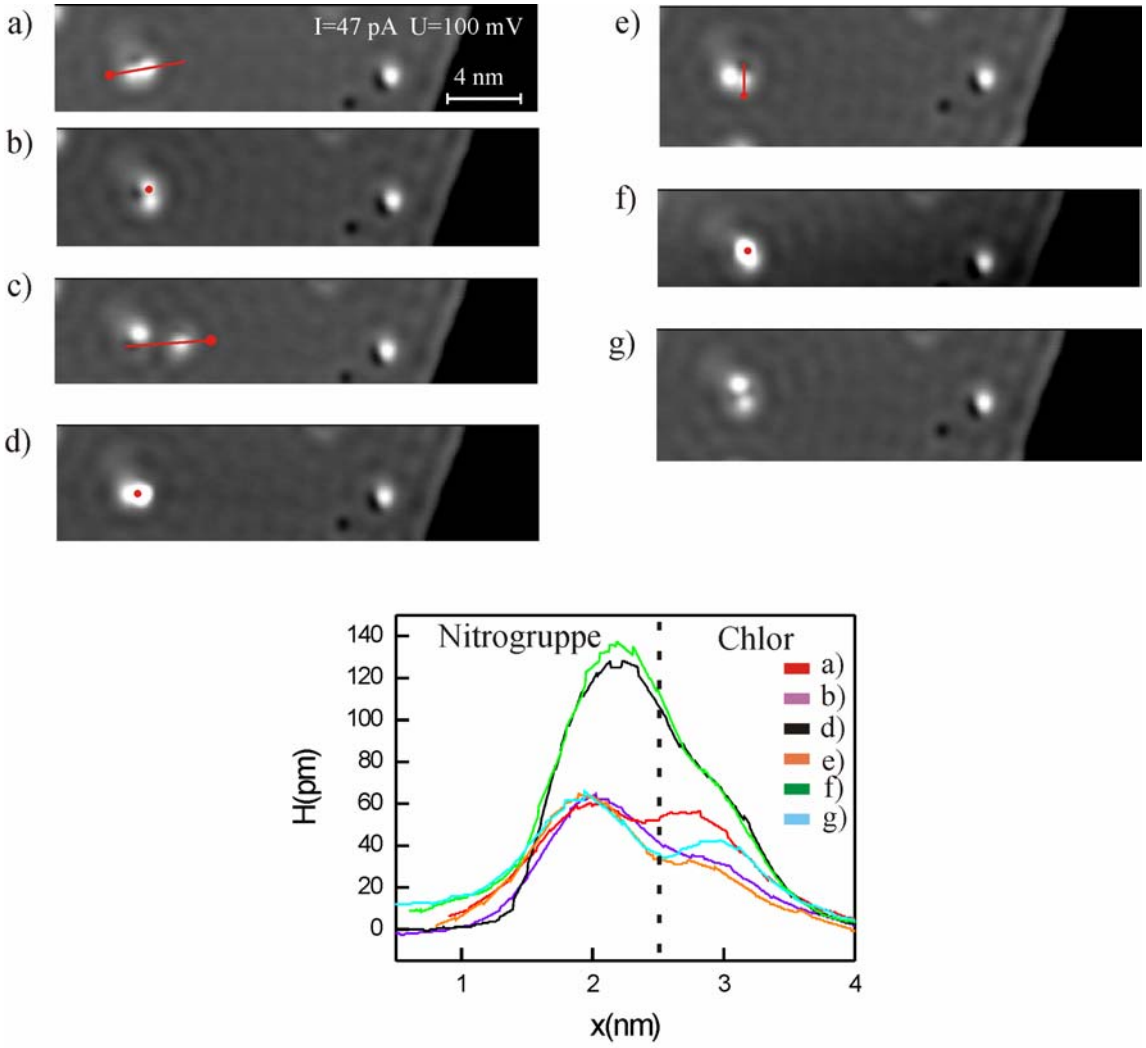

Abb. 5.25: a) Laterale Verschiebung der RTM-Spitze über dem ClNB Molekül bei einem Tunnelwiderstand von $1x10^7$ Ω entlang eingezeichneter Linie. Damit wurde in b) das Molekül um 60° rotiert, wobei sich die scheinbare Höhe des Moleküls nicht geändert hat. Durch die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 700 meV ins Molekül, wird das Chloratom vom Molekül abgespalten. c) Laterale Verschiebung des abgespalteten Chloratoms bei einem Tunnelwiderstand von $1x10^7$ Ω entlang eingezeichneter Linie. d) Das Chloratom ist am Ring positioniert. Nach elektroneninduzierten Manipulation mit einer Energie von 700 meV ins Molekül erfolgt die chemische Bindung des Chloratoms am Ring. e) Laterale Bewegung der Spitze bei einem Tunnelwiderstand von $1x10^7$ Ω über dem Chloratom. Dabei wird die Adsorptionsgeometrie des Moleküls von parallel zur Oberfläche zur gekippt geändert, was in f) sichtbar ist. Die Tunnelelektronen mit einer Energie von 700 meV wurden ins gekippte Molekül injiziert und dabei wurde die Adsorptionsgeometrie des Moleküls von gekippt zur parallel zur Oberfläche geändert. g) Ein typisches 1,3-Chlornitrobenzolmolekül (Tunnelparameter: I=47 pA, U=100 mV)

5.7. Verkippen von Chlornitrobenzolmolekülen

Bei der lateralen Manipulation wird das Adsorbat parallel zur Oberfläche in gewünschter Richtung verschoben ohne dabei die Bindung zum Substrat zu brechen. Die laterale Manipulation im Modus des konstanten Stromes wird normalerweise dazu benutzt, um die Adsorpti-

onsorientierung und den Adsorptionsplatz von einzelnen Molekülen zu verändern (siehe Abbildung 2.7 im Kapitel 2). Durch die Reduzierung des Tunnelwiderstandes auf 77 kΩ und die Bewegung der Tunnelspitze über dem Chloratom parallel zur Nitrogruppe, wie in der Abbildung 5.26 a) dargestellt ist, ist es hier möglich mit denselben Prozedur, das Molekül nach oben zu kippen (siehe Abbildung 5.26 b)).

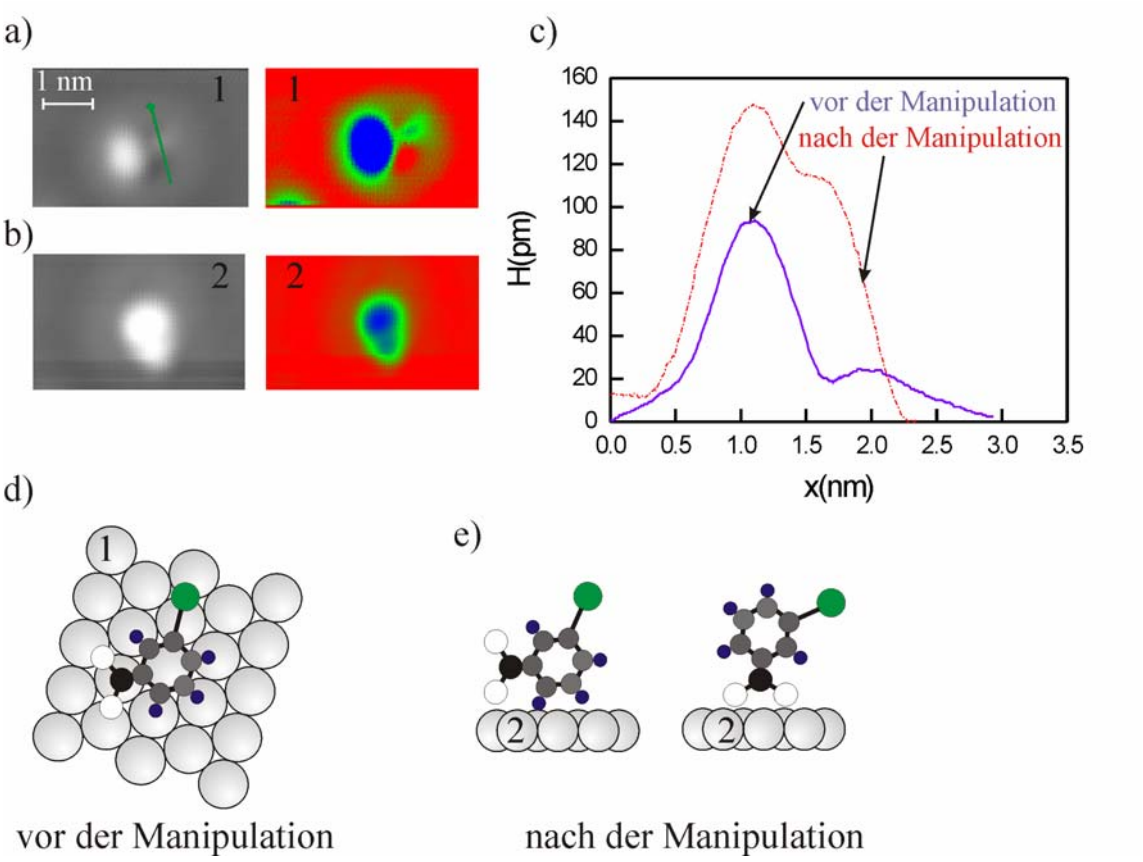

Abb. 5.26: a) Das Kippen von einem 1,3-Chlornitrobenzolmolekül mit Hilfe der lateralen Manipulation, die entlang der eingezeichneten Linie bei einem Tunnelwiderstand von 77 kΩ durchgeführt wurde. Der Startpunkt ist in dem RTM-Bild links eingezeichnet. b) Das gekippte Molekül. c) Die scheinbaren Höhen vom Molekül vor und nach der Manipulation. Das Modell der Adsorptionsgeometrie des Moleküls d) vor der Manipulation, e) nach der Manipulation (Tunnelparameter: I=50 pA, U=100 mV).

Die Tatsache, dass die Manipulation über dem Chloratom durchgeführt wurde und das ganze Molekül sich dabei bewegte, zeigt, dass das Chloratom fest im Molekül gebunden ist. Die Höhe der Nitrogruppe und des Chloratoms vor der Manipulation betragen 90 bzw. 20pm wohingegen sie nach der Manipulation auf 150 und 120pm gestiegen sind (siehe Abbildung 5.26 c)). Die Höhenveränderung ist besonders beim Chloratom bemerkbar. Auf Grund der Spiegelsymmetrie des Bildes nach der Manipulation, was besser in farbigem Bild in b) sichtbar ist, lässt sich schließen, dass das Molekül mit der Molekülebene fast normal zur Oberfläche liegt.

Bei dieser Manipulation ist das Molekül gleichzeitig rotiert und nach oben gekippt, so dass es nicht mehr parallel auf der Oberfläche liegt. In Abbildung 5.26 e) sind zwei Möglichkeiten dargestellt, obwohl man nicht ausschließen kann, dass die Bindung über beide Substituenten bei seitlich liegendem Molekül erfolgen kann. Da sich bei der hier gezeigten Veränderung der

Adsorptionsgeometrie der Abstand zwischen dem Zentrum der Nitrogruppe und dem Zentrum der Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, von 1 nm auf 0,7 nm ändert, ist es wahrscheinlicher, dass die Bindung des gekippten Moleküls zur Oberfläche nur über die Nitrogruppe erfolgt, wie es in Abbildung 5.26 e) rechts dargestellt ist.

Als Anschluss an dieses Experiment wird im Kapitel 5.8 gezeigt, wie es möglich ist die Adsorptionsgeometrie eines Nitrobenzolmoleküls von parallel zur Oberfläche zu gekippt zu verändern. Der Unterschied dabei ist, dass die Veränderung der Adsorptionsgeometrie des Moleküls nicht durch die Kraft, sondern durch die elektroneninduzierten Manipulation injiziert wird. Dabei ist es interessant, dass die scheinbare Höhe des Moleküls nach der Manipulation bei beiden Molekülen identisch ist, was für eine ähnliche Adsorptionsgeometrie spricht.

5.8. Wechsel der Adsorptionsgeometrie und Diffusion von Nitrobenzolmolekülen

Mit dem RTM sind in den letzten Jahren verschiedene chemische Reaktionen wie Dissoziation [20], [22], [34], [21] und die Bewegung von Molekülen (Desorption, Rotation, Translation) [26], [32], [19], [33] induziert worden. Bei Experimenten mit Benzolmolekülen auf Cu(001) [21] und auf Cu(110) Oberflächen [20] wurde durch elektroneninduzierte Manipulation die Adsorptionsgeometrie der Moleküle geändert. Dabei wurden die Elektronen ins Molekül injiziert und ein Wasserstoff abgespalten. Als Folge änderte sich die Orientierung des Moleküls von parallel zur Oberfläche zu gekippt, was sich als eine Veränderung der scheinbaren Höhe von Molekülen in RTM-Bildern manifestiert hat. Ein ähnliches Experiment wurde im Rahmen dieser Arbeit an Nitrobenzolmolekülen durchgeführt. Die Injektion von Tunnelelektronen in Nitrobenzolmoleküle hat die Veränderung der Orientierung von Molekülen auf der Oberfläche von parallel zur Oberfläche zu gekippt verursacht. Dabei wurde eine deutliche Veränderung der scheinbaren Höhe des Moleküls in Bezug zur scheinbaren Höhe vor der Manipulation registriert. Zusätzlich wurde die Diffusion von einigen Molekülen bei gleichen Manipulationsbedingungen angeregt. Beide Prozesse wurden beim Auswerten getrennt betrachtet. Die angeregten Prozesse lassen sich aus dem Vergleich von RTM-Bildern vor und nach der Manipulation feststellen. Die angeregten Prozesse lassen sich zusätzlich aufgrund der Strom-Zeit-Kurven bei direkter Injektion von Tunnelelektronen unterscheiden. Dabei sind die Geometrieveränderung mit großen und die Diffusion mit kleinen Sprüngen in den Stromkurven verbunden.

Im Folgenden wird die Adsorptionsgeometrieänderung von Nitrobenzolen diskutiert und die Ergebnisse mit bekannten Ergebnissen von Benzolen auf Cu(001) [21], Cu(111) [101], [102] und Cu(110) [20] verglichen. In Abbildung 5.27 werden zwei RTM-Bilder gezeigt, die vor und nach einer Manipulation mit -2,7 V aufgenommen wurden. Dabei haben fünf Moleküle die Adsorptionsgeometrie geändert und ein Molekül (Molekül 1) diffundierte. Die Moleküle bleiben bei der Adsorptionsgeometrieveränderung entweder in der gleichen Position (Moleküle 3, 4, 6) oder sie erscheinen in der unmittelbaren Nähe des ursprünglichen Adsorptionsplatzes (Moleküle 2, 5). In Fällen, wo die Moleküle nach der Adsorptionsgeometrieveränderung in der Nähe der ursprünglichen Position erscheinen, sind sie zusätzlich diffundiert.

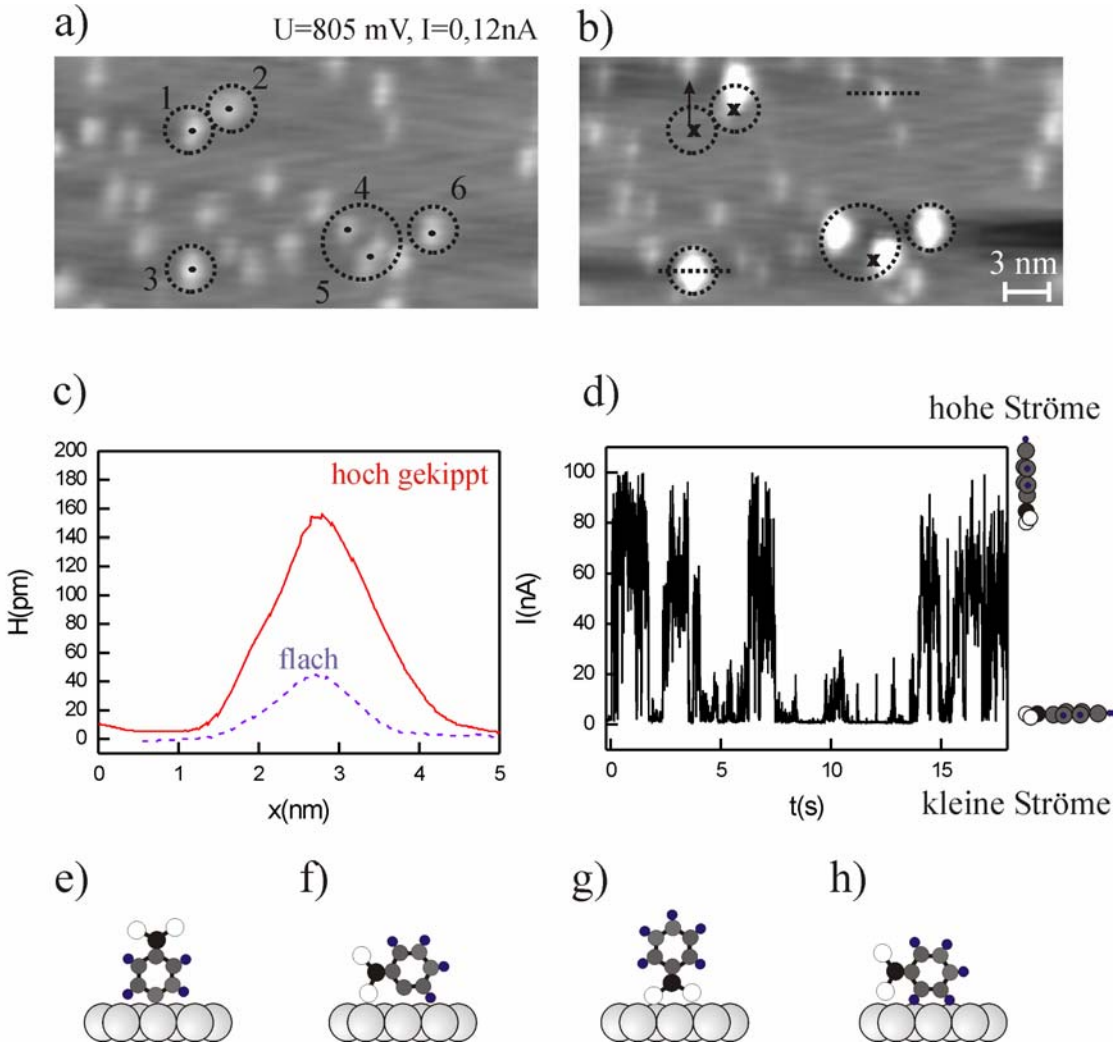

Abb. 5.27: a) RTM-Bild vor einer Manipulation mit -2,7 V. Die schwarzen Punkte bezeichnen die Stellen, wo die Tunnelelektronen injiziert wurden. Die Kreise umgeben die Moleküle, die manipuliert wurden. b) RTM-Bild nach der Manipulation, in dem ein leichter Drift nach links zu erkennen ist. Die Spitze hat sich während der Manipulation geringfügig verschlechtert. Das erkennt man an der geänderten Auflösung. Drei Kreuze zeigen die Stellen, wo die Moleküle vor der Manipulation adsorbiert waren, die ihre Position verändert haben. Die Linien über einem flach und einem hoch liegenden Molekül zeigen die Stellen, wo die scheinbare Höhe in c) gemessen wurde. d) Eine typische Manipulationskurve, die innerhalb von 20s aufgenommen wurde. Sie zeigt die abwechselnde Veränderung der Geometrie des Moleküls zwischen flach und gekippt. e), f), g), h) Modelle für die Adsorptionsgeometrie von einem gekippten Molekül.

Die Adsorptionsgeometrieveränderung von Nitrobenzolmolekülen ist mit der Energie im Bereich zwischen 2 eV und 2,8 eV möglich. Die scheinbare Höhe des Moleküls ändert sich bei der Adsorptionsgeometrieveränderung von 40 pm (gemessen über die Nitrogruppe) auf 160 pm (gemessen über dem Fragment). In Experimenten mit Benzol auf Cu(001) änderte sich die scheinbare Höhe des Moleküls von 100 pm auf 140 pm [21] und auf Cu(110) von 50 pm auf 70 pm [20]. Bei diesen Experimenten wurde die Änderung der Adsorptionsgeometrie durch das Abspalten eines Wasserstoffs erklärt. Dadurch wurde die Wechselwirkung

zwischen dem Kohlenstoffatom an der Stelle, wo das Wasserstoff abgespalten wurde, stärker als die Wechselwirkung zwischen den π Orbitalen des Ringes und der Oberfläche. Als Folge änderte sich die Adsorptionsgeometrie des Moleküls von parallel zur Oberfläche zu gekippt. Die minimale Energie für das Abspalten eines Wasserstoffes von Benzol auf Cu(001) Oberfläche wurde auf 2,9 eV und bei Messungen auf Cu(110) auf 2 eV [20] abgeschätzt [21]. Bei beiden Messungen wurde ein Wasserstoff vom Molekül also in demselben Energiebereich wie bei den in Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen abgespalten [20]. Die Dissoziation von Benzolmolekülen auf Cu(111) wurde mit einer minimalen Energie von 3,01 eV angeregt [101], [102], also außerhalb des Energiebereichs in dem die Veränderung der Adsorptionsgeometrie von Nitrobenzolmolekülen auf Cu(111) angeregt wurde.

Die Frage bei Experimenten auf Nitrobenzolmolekülen ist, ob ein Teil des Moleküls abgespalten wurde und wenn ja, welcher Teil des Moleküls. Wenn die Nitrogruppe vom Molekül abgespalten würde, dann würde man die Nitrogruppe in der Nähe des Phenyls sehen. In RTM-Bildern nach der Manipulation wurden keine Dissoziationsprodukte in der Nähe der Moleküle gefunden. Somit ist es unwahrscheinlich, dass in diesen Experimenten die Nitrogruppe abgespalten wurde. Das Abspalten eines Wasserstoffs ist eine mögliche Erklärung dafür, dass sich nach der Manipulation die scheinbare Höhe der Nitrobenzolmoleküle ändert (siehe Abbildung 5.27 e) und f)). Eine andere mögliche Erklärung für die Veränderung der Adsorptionsgeometrie von Nitrobenzolmolekülen kann die stärkere Bindung des Moleküls über die Nitrogruppe im Vergleich zur Bindung über den Ring sein (siehe Abbildung 5.27 g)). In diesem Fall muss ein Wasserstoffatom nicht unbedingt abgespalten werden. Die Adsorptionsgeometrie des Moleküls könnte auch so verändert werden, dass das Molekül, ohne das ein Wasserstoffatom abgespalten wird, seitlich auf der Oberfläche liegt (siehe Abbildung 5.27 h)).

In den meisten Manipulationskurven treten oft zwei Konfigurationen auf, die beide für eine gewisse Zeit stabil sind. Die erste Konfiguration mit kleinen Stromwerten entspricht der flachen Adsorptionsgeometrie des Moleküls. Die hohen Stromwerte treten auf, wenn sich die Adsorptionsgeometrie des Moleküls von flach zu gekippt ändert. Bei dem Hochklappen verringert sich der Abstand zwischen dem Molekül und der Spitze. Als Folge kommt es zur größeren Überlappung zwischen den Wellenfunktionen der Probe und der Spitze, die Tunnelwahrscheinlichkeit steigt und folglich fließen durch den Tunnelkontakt höhere Ströme. Die meisten Manipulationskurven zeigen, dass sich die Adsorptionsgeometrie des Moleküls bei der Manipulation die ganze Zeit ändert. Das gleiche Phänomen wurde bei der Manipulation von Iodbenzolmolekülen auf Cu(111) beobachtet [101], [102]. Hla et al. haben dabei die Phenyle an einer Stufenkante dissoziert und im Spannungsbereich zwischen 1,889 V und 3,01 V hat sich die Position des Phenyls auf der Oberfläche geändert, also in denselben Energiebereich in dem sich die Adsorptionsgeometrie von Nitrobenzolmolekülen ändert. In diesem Energiebereich bei Messungen auf Iodobenzolmolekülen wurde kein Wasserstoffatom abgespalten.

Es ist unwahrscheinlich, dass sich die Adsorptionsgeometrie des gekippten Moleküls bei der Manipulation zur parallelen Adsorptionsgeometrie ändert, wie die Manipulationskurve zeigt, in dem Fall wenn ein Wasserstoffatom abgespalten ist. Wegen des fehlenden Wasserstoffatoms kann die Bindung über ein Kohlenstoffatom des Phenylrings viel stärker im Vergleich zur Bindung über die Nitrogruppe sein, und es gibt keinen Grund dafür, dass sich die Adsorptionsgeometrie dieses Moleküls zu parallel zur Oberfläche ändert. Deswegen scheint es wahrscheinlicher, dass bei der Manipulation von Nitrobenzolmolekülen kein Wasserstoffatom abgespalten wird. Dieses Ergebnis wird durch das Experiment, in dem die Adsorptionsgeometrie eines Chlornitrobenzolmoleküls durch die Kraftwirkung der Spitze von parallel zur Oberfläche zu gekippt geändert wurde, unterstützt (siehe Kapitel 5.7). Wenn zusätzlich berücksichtigt wird, dass die Bindung eines Nitrobenzolmoleküls zur Oberfläche immer eine Konkurrenz zwischen der Nitrogruppe, die normalerweise durch zwei Sauerstoff-Metall Bindungen nor-

mal zur Oberfläche steht und des Phenyls, das normalerweise parallel zur Oberfläche adsorbiert, folgt, dass die Adsorptionsgeometrie bei der das Molekül nur über die Nitrogruppe zum Substrat gebunden ist (siehe Abbildung 5.27 g)) im Vergleich zu anderen den drei Adsorptionsgeometrien des gekippten Moleküls wahrscheinlicher ist.

In einigen Stromkurven sind zusätzliche Zwischenzustände, die sich während der Manipulation wiederholen, zu sehen. Diese Stromveränderungen können in Fällen auftreten, wenn sich der Adsorptionsplatz des Moleküls auf der Oberfläche ändert. Dabei kann das Molekül in Bezug zur Oberfläche sich bewegen und wieder in seine ursprüngliche Position zurückkehren. Der Grund für diese Behauptung ist die Tatsache, dass die Moleküle bei der Adsorptionsgeometrieänderung manchmal in der unmittelbaren Nähe von der ursprünglichen Position erscheinen.

Der große Unterschied in den scheinbaren Höhen zwischen parallel zur Oberfläche liegendem und gekipptem Nitrobenzolmolekül kann durch die veränderte Geometrie des Moleküls erklärt werden. Das Kippen der Nitrogruppe in Bezug zur planaren Ringebene aufgrund der Veränderung der Adsorptionsgeometrie erhöht die Leitfähigkeit über der Nitrogruppe. Die erhöhte Leitfähigkeit über der Nitrogruppe tritt aufgrund der besseren Überlappung zwischen den Wellenfunktionen der Spitze, der Nitrogruppe und der Probe auf. Auf diese Weise wird die Leitfähigkeit über dem gesamten Molekül erhöht und das Molekül erscheint viel höher und breiter als in der planaren Adsorptionsgeometrie.

Sowohl Diffusion als auch eine Geometrieveränderung von Nitrobenzolmolekülen können mit Probenspannungen im Bereich von -2 V bis -3 V induziert werden. Bei der Manipulation mit positiven Spannungen konnte keiner der beiden Prozesse angeregt werden. Beide Prozesse wurden statistisch untersucht und die entsprechende Schwellenenergie bestimmt (siehe Abbildung 5.28). Für Manipulationsspannungen unterhalb von -2 V wurden keine Veränderungen im RTM-Bild beobachtet. Daher war es nicht möglich beide Prozesse mit diesen Spannungen zu induzieren.

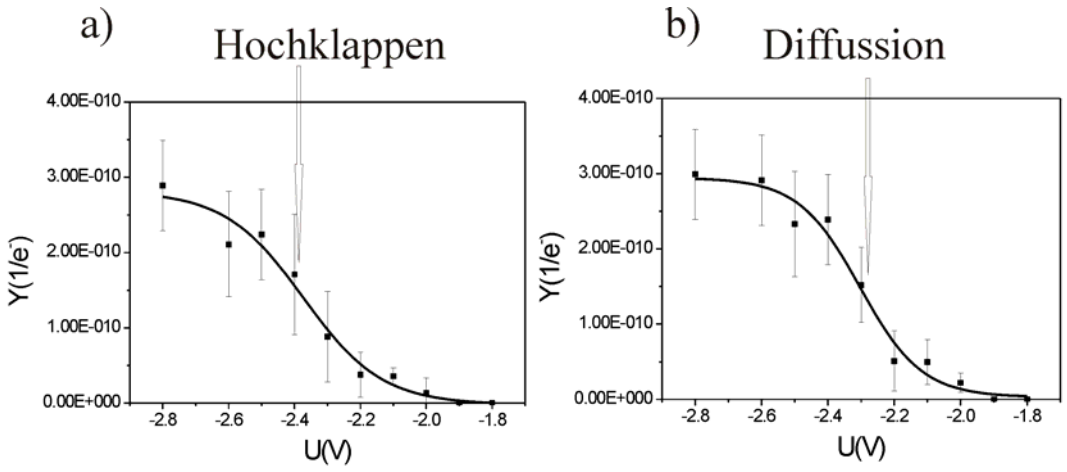

Abb. 5.28: Die Abhängigkeit der Ausbeute Y von der Manipulationsspannung U ermöglicht es die Schwellenenergie für den Prozess zu bestimmen. Die Schwelle für die Geometrieveränderung liegt bei (-2,4 ± 0,3) V. Die Schwelle für die Diffusion liegt bei (-2,3 ± 0,3) V.

Die Tatsache, dass die Schwellen für beide Prozesse bei (-2,4 ± 0,3) V für Geometrieveränderung und (-2,3 ± 0,3) V für Diffusion liegen, schließt die Anregung von Schwingungen innerhalb des Moleküls als mögliche Ursache für die Prozesse aus. Da die beiden Schwellenenergien in Rahmen der Messgenauigkeit identisch sind, ist es wahrscheinlich, dass die bei-

den Prozesse den gleichen Anregungsmechanismus haben. Als mögliche Erklärung für den Anregungsmechanismus könnte Ionisierung berücksichtigt werden. Bei -2,4 eV und -2,7 eV befinden sich die Molekülorbitale eines Nitrobenzolmoleküls in der Gasphase [142]. Zu diesem Zeitpunkt sind die theoretischen Rechnungen, die die Verschiebung der Position von Molekülorbitalen in diesem Energiebereich aufgrund der Adsorption und ihre Symmetrie liefern, nicht fertig. Damit kann eine von diesen beiden Molekülorbitalen, die in dem Elektronentransfer zwischen dem Molekül und der Spitze bei der Anregung von beiden Prozessen teilnimmt, nicht mit Sicherheit bestimmt werden.

5.9. Zusammenfassung

Der Schwerpunkt in diesem Teil der Arbeit liegt an der elektroneninduzierten Manipulation von substituierten Benzolmolekülen auf Cu(111). Im ersten Teil des Kapitels wurde die Isomerisierung innerhalb von einzelnen Chlornitrobenzolmolekülen detailliert untersucht. Bei der Anregung dieser lokalen chemischen Reaktion werden derartige Schwingungen innerhalb des Moleküls angeregt, dass sich das Chloratom und ein Wasserstoffatom ganz nah kommen und gegenseitig die Plätze tauschen. Die Schwellen für die Konfigurationsänderung aus 1,3- in die 1,2-Konfiguration und umgekehrt sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch und können als eine Schwelle bei ≈ 227 meV betrachtet werden. Als mögliche Erklärung kommt die Anregung der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene bei 37 meV und der C-C Streckschwingung bei 183 meV, die zusammen eine Energie von 220 meV benötigen, in Frage. Aus dem Modell des Heizens über Schwingungsanregung wurde festgestellt, dass die Isomerisierung durch einen Ein-Elektron-Prozess angeregt wird.

Ein zusätzlicher Prozess, in dem ein Chloratom den Adsorptionsplatz zwischen Brücken- und benachbarten Muldenposition gewechselt hat, wurde ebenfalls angeregt. Dieser Prozess kann mit Energien im Bereich zwischen 110 meV und 170 meV, also mit kleineren Energien im Vergleich zur Isomerisierung, die ab 180 meV angeregt wird, angeregt werden. Die Anregung dieses Prozesses kann durch die Anregung der Deformierung des Rings in der Ebene bei 76 meV und der C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene bei 58 meV, die eine gesamte Energie von 134 meV benötigen, erklärt werden. Der gleiche Prozess kann zusätzlich im gleichen Energiebereich wie die Isomerisierung angeregt werden. In diesem Bereich kann der Adsorptionsplatzwechsel durch die Anregung der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene bei 37 meV und der C-C Streckschwingung bei 178 meV, die eine Energie von 215 meV benötigen, erklärt werden.

Es wurde gezeigt, dass es möglich ist, einen Substituententransfer zwischen zwei benachbarten Molekülen zu erreichen. Dabei konnte das Chloratom über die Oberfläche von einem 1,3-ClNB zum benachbarten 2,1 nm entfernten NB Molekül übertragen werden.

Ein Kontrollexperiment wurde benutzt, um zu beweisen, dass Chloratome in Molekülen bei der Isomerisierung fest gebunden sind. Dabei wurde mehrmals das Chloratom vom Molekül abgespalten und wieder ins Molekül integriert.

Die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie im Bereich zwischen 2 eV und 2,8 eV wurde benutzt, um entweder die Adsorptionsgeometrie des Nitrobenzolmoleküls von flach zu gekippt zu ändern oder die Diffusion des Moleküls anzuregen. Beide Prozesse wurden statistisch untersucht und die entsprechenden Schwellen gefunden. Da beide Prozesse mit Spannungen über 2 V angeregt wurden, ist die Anregung von Schwingungsmoden als möglicher Anregungsmechanismus ausgeschlossen. Der Prozess kann durch den Elektronentransfer zwischen einem Molekülorbital und der Spitze erklärt werden.

Diese Studie zeigt, dass ein RTM eingesetzt werden kann, um die innere Struktur von Adsorbaten gezielt zu verändern. Dabei ist es möglich den Anregungsmechanismus und die Dynamik der chemischen Reaktion zu verstehen.

Kapitel 6

Chlornitrobenzomoleküle auf Au(111)

Der Schwerpunkt in diesem Kapitel liegt auf der Untersuchung der elektroneninduzierten Isomerisierung von einzelnen Chlornitrobenzolmolekülen. Die Isomerisierung wird als eine lokale chemische Reaktion durch die Injektion von Tunnelelektronen entweder in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert oder in deren unmittelbaren Nähe angeregt. Das Ziel dabei war, diese chemische Reaktion komplett zu beschreiben. Dazu wurden der Anregungsmechanismus und der Ablauf der Reaktion für die Anregung in zwei verschiedene Injektionspunkte bestimmt. Es wurden die Schwingungsmoden bestimmt, deren Anregung die Isomerisierung induzieren kann. Weiter wurden die Ergebnisse der Untersuchung der Isomerisierung von Chlornitrobenzolmolekülen auf Au(111) mit den Ergebnissen auf Cu(111), die im Kapitel 5 präsentiert wurden, qualitativ verglichen.

Neben der Isomerisierung von einzelnen Chlornitrobenzolmolekülen wurden durch die Injektion von Tunnelelektronen ins Molekül die Rotation und die Diffusion angeregt. Die Schwingungs- und Rotationsbewegungen sind Bestandteil von chemischen Reaktionen. Die Rotation von kleinen Molekülen, die durch die Anregung der Schwingungsmoden des Moleküls induziert wurde, wurde bereits früher mit dem RTM untersucht. So wurden die Rotation von O_2 auf Pt(111) [19], von Acetylen auf Pd(111) [115] und auf Cu(001) [51] induziert. Es wurde gezeigt, dass eine selektive Anregung von bestimmten Schwingungen die Reaktionsrate, den Reaktionsweg und die Reaktionsprodukte beeinflusst [55].

Hier wurde die Rotation eines 1,3-ClNB detailliert untersucht. Die Rotation wurde durch die Injektion von Tunnelelektronen entweder in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert oder in die Nitrogruppe angeregt. Die Anregungswahrscheinlichkeit wurde in Abhängigkeit vom Injektionspunkt im Molekül bestimmt. Auch die Anregung der Rotation lässt sich durch die Anregung von kombinierten Schwingungsmoden erklären.

6.1. Adsorptionsgeometrie

Einzelne 1,4-Chlornitrobenzolmoleküle (1,4-ClNB) wurden bei 17 K auf Au(111) aufgedampft. Eine typische RTM-Aufnahme bei 5 K ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Moleküle adsorbieren meistens auf flachen Terrassen, wobei auch einige Moleküle an Stufenkanten zu finden sind. Aufgrund der schwachen Wechselwirkung mit dem Substrat und des Dipolmomentes der Chlornitrobenzole bilden sich bereits bei kleinen Bedeckungen Cluster. Dabei

adsorbieren die meisten Cluster in Ellenbogen der Au(111)-Rekonstruktion. Die einzelnen Moleküle hingegen haben keinen präferentiellen Adsorptionsplatz.

Aufgrund der schwächeren katalytischen Wirkung der Au(111)-Oberfläche im Vergleich zur Cu(111)-Oberfläche spalten bei der Adsorption auf Au(111) nur wenige Moleküle. So sieht man in RTM-Bildern auf Au(111) meistens die einzelnen Moleküle und nur wenige Reste. Zudem ist die 1,4-Konfiguration auf Au(111) stabil, was auf Cu(111) nicht der Fall ist. Die Abbildung auf Au(111) war viel einfacher und stabiler als auf Cu(111). Dabei hat Chlor keine Probleme bei der Abbildung verursacht. Das einzige Problem war die Rotation von Molekülen bei der Abbildung mit Spannungen ab 300 mV. Deswegen wurden die gleichen Abbildungsparameter wie auf Cu(111) benutzt. Die Bilder auf Au(111) sind deutlich schärfer und mit besserer Auflösung im Vergleich zu den Bildern auf Cu(111).

Wie auch bei 1,3-ClNB Molekülen auf Cu(111) (siehe Kapitel 5), findet man nach Adsorption auf Au(111) zusätzlich die Moleküle in den zwei anderen möglichen Konfigurationen, 1,2-ClNB und 1,3-ClNB Moleküle. Da in allen RTM-Bildern aus dieser Messreihe auf Au(111) neben einzelnen 1,4-ClNB Molekülen auch die Moleküle in den anderen zwei Konfigurationen anwesend sind, wird der Begriff Chlornitrobenzolmoleküle (ClNB) immer dann benutzt, wenn die klare Trennung zwischen den Molekülen nicht wichtig ist.

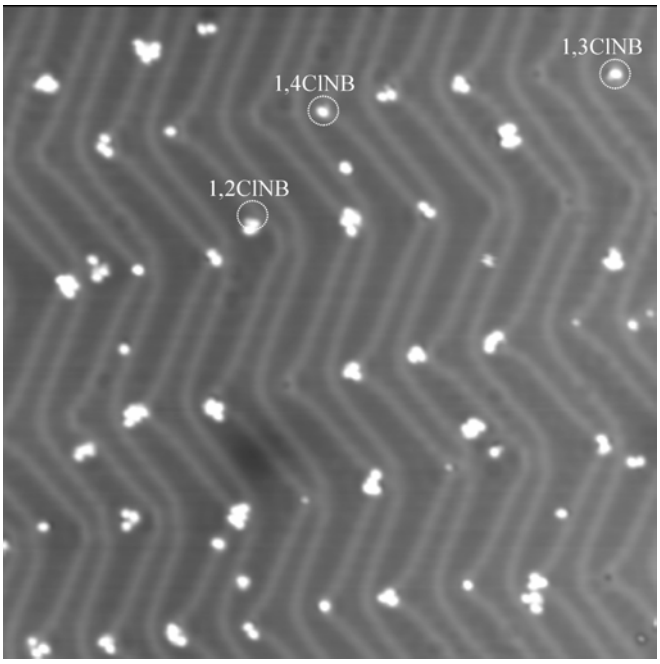

Abb. 6.1: RTM-Aufnahme bei 5 K. Neben 1,4-ClNB sind zusätzlich 1,2-ClNB und 1,3-ClNB zu sehen (Bildgröße 65x65 nm^2, Tunnelparameter: I=10 pA U=100 mV).

Der erste Schritt bei diesen Messungen war die Bestimmung des Adsorptionsplatzes der Moleküle, die in fcc- und hcp-Domänen liegen. Auf eine genaue Bestimmung des Adsorptionsplatzes von Molekülen, die in Ellenbogen oder an Rekonstruktionslinien liegen, wird verzichtet, da in diesen Bereichen Abweichungen der Positionen von Substratatomen auftreten [70], [71].

Die RTM-Bilder der Chlornitrobenzolmoleküle auf Au(111), hier Abbildung 6.2, können mit den Bildern der gleichen Moleküle auf Cu(111) verglichen werden. Im Folgenden werden zuerst Ähnlichkeiten und Unterschiede im Erscheinungsbild zwischen Chlornitrobenzolmole-

külen auf Cu(111) und Au(111) diskutiert. Ähnlich ist, dass die Nitrogruppe als eine ellipsenförmige und Chlor als eine kreisförmige Erhebung geringerer Höhen auf beiden Oberflächen erscheinen (siehe Abbildung 6.2). Der Unterschied ist, dass man auf Au(111) den Phenylring in der Regel nicht sieht. Aus diesem Grund ist die Bestimmung der 2D-Chiralität von 1,2-ClNB schwierig. Die Erscheinungsbilder von ClNB Molekülen wurden erst mit den Strukturformeln verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass die Positionen von Chloratomen bei allen Molekülen gut mit denen aus den Strukturformeln übereinstimmen.

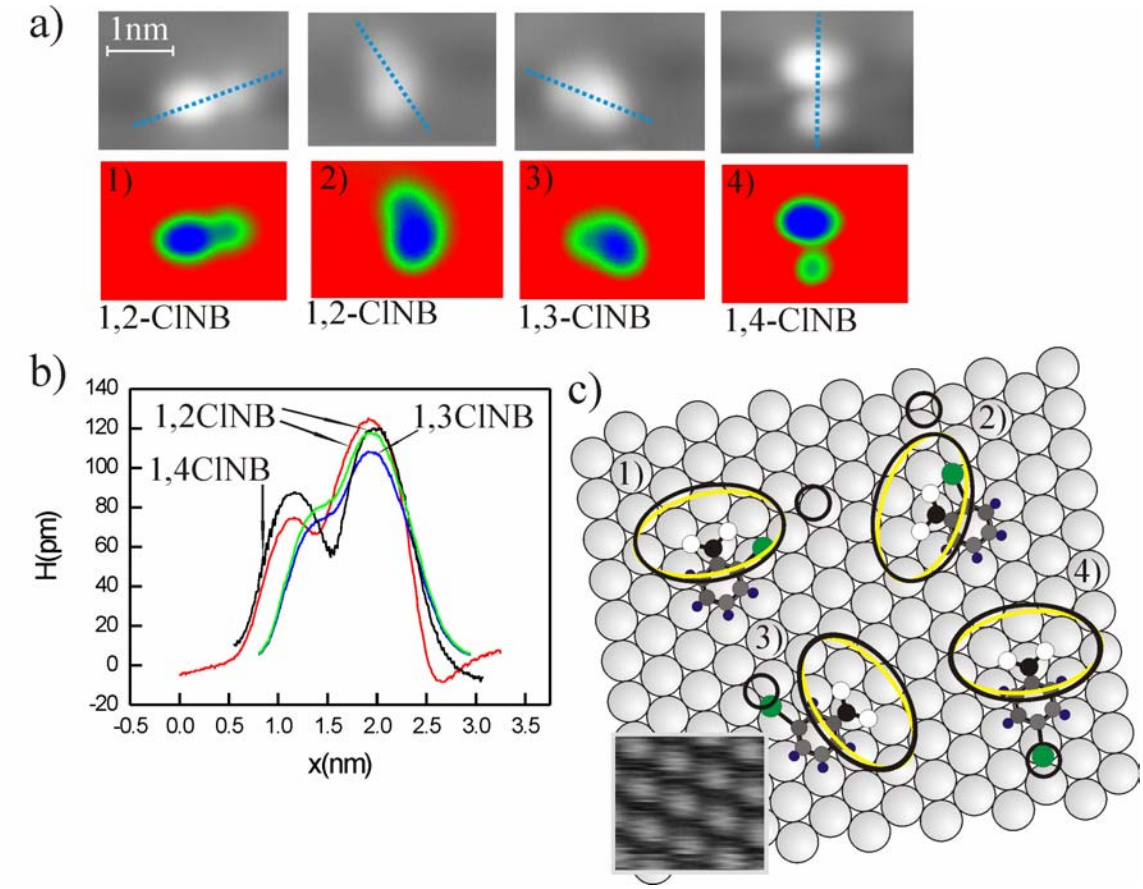

Abb. 6.2: a) 1,2-Chlornitrobenzol (1,2-ClNB), 1,3-Chlornitrobenzol (1,3-ClNB) und 1,4-Chlornitrobenzol (1,4-ClNB). Die blauen Ellipsen in den RTM Bildern sind die Nitrogruppen und die grüne Kreise die Chloratome. Die blauen Linien in den RTM-Bildern zeigen Bereiche über Molekülen, wo die scheinbaren Höhen in b) gemessen wurden (Tunnelparameter: I=10 pA U=100 mV). c) Schema der on-top 0° Adsorptionsgeometrie. In der Ecke ist ein Ausschnitt aus dem RTM-Bild mit atomarer Auflösung gezeigt.

Da die Nitrogruppe von ClNB auf Au(111) genauso wie auf Cu(111) wie eine ellipsenförmige und Chlor wie eine kreisförmige Erhebung erscheinen, ist es möglich die Modelle von ClNB Molekülen aus Kapitel 5 zu übernehmen, um die Adsorptionsgeometrie von ClNB Molekülen in fcc- und hcp-Domänen zu bestimmen. Die Orientierung von Au Atomreihen in fcc- und hcp-Domänen wurde im Vergleich mit RTM-Bildern mit atomarer Auflösung bestimmt (Abbildung 3.7, Kapitel 3). Die Orientierung der Ellipsen (Nitrogruppen) wurde mit der von NB Molekülen auf Cu(111) verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass alle Ellipsen der ClNB Moleküle auf Au(111) gleich orientiert sind wie die Ellipsen der NB Moleküle auf Cu(111). Dies lässt vermuten, dass ClNB Moleküle in fcc- und hcp-Domänen auf Au(111) genauso wie NB

und ClNB Moleküle auf Cu(111) in on-top-Position liegen. Dabei wurde festgestellt, dass genauso wie beim NB und ClNB auf Cu(111) die ClNB Moleküle in fcc- und hcp-Domänen auf Au(111) entweder in on-top 0° oder on-top 30° Geometrie liegen, das heißt es gibt ebenfalls 12 verschiedene Orientierungen des Moleküls. Die Abweichung der Position des Chloratoms auf der Oberfläche innerhalb eines 1,2-ClNB kann durch die Pauli-Repulsion mit der Nitrogruppe erklärt werden.

In Abbildung 6.2 sind alle drei verschiedene ClNB Moleküle, die in fcc-Domänen liegen, mit ihren scheinbaren Höhen dargestellt. Zusätzlich wird die Adsorptionsgeometrie dieser Moleküle auf der Oberfläche gezeigt. Die gezeigte Adsorptionsgeometrie stimmt auch für ClNB Moleküle, die in hcp-Domänen liegen. Die scheinbare Höhe der Nitrogruppe wurde aus den RTM-Bildern mit Hilfe eines Schnittes durch die Moleküle bestimmt. Es wurde festgestellt, dass die scheinbare Höhe der Nitrogruppe zwischen 100 pm und 120 pm variiert. Die scheinbare Höhe des Chloratoms liegt zwischen 70 pm und 90 pm. Die Nitrogruppe und das Chloratom erscheinen somit höher als auf Cu(111), wo sie 70 pm und 20 pm betragen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Nitrogruppe auf Au(111) mehr als auf Cu(111) aus der Molekülebene gekippt sein kann. Die gelben Ellipsen in Abbildung 6.2 sind das theoretisch berechnete Erscheinungsbild der Nitrogruppe auf Cu(111), während die schwarzen Ellipsen aus den gemessenen RTM-Bildern auf Au(111) abgeleitet wurden. Die gelben und schwarzen Ellipsen sind so gruppiert, dass die Achsen von beiden Ellipsen überlappen.

Genauso wie bei der Adsorption von NB und ClNB Molekülen auf Cu(111) erscheinen die Nitrogruppen und die Moleküle viel größer, als man es erwartet (siehe Abbildung 6.2). Die Chloratome erscheinen immer in der Richtung der C-Cl Bindung. Wie schon früher beschrieben wurde, lassen sich die Erscheinungsbilder und ihre Größen auf der Oberfläche durch theoretische Rechnungen beschreiben [16], [13], [14].

In dem Fall eines 1,3-ClNB und eines 1,4-ClNB erscheint das Chloratom in einem RTM-Bild an der Stelle wo man es genau aus dem Kugelmodell an der Oberfläche erwartet. Bei dem 1,2-ClNB erscheint das Chloratom weg von der erwarteten Position, aber die Richtung stimmt gut mit der Richtung der C-Cl Bindung im Molekül überein. 1,2-ClNB auf Au(111) erscheinen normalerweise wie das Molekül 1) in Abbildung 6.2. In dieser Konfiguration liegt das Chloratom zwischen on-top und Brückenposition, so dass die C-Cl Bindung nicht deformiert ist. Die Konfiguration, die in gleicher Abbildung mit 2) bezeichnet ist, wurde meistens nach der Manipulation erreicht. In dieser Konfiguration liegt das Chloratom fast genau in den dreifachkoordinierten Muldenposition, so dass das Chloratom wieder in der Richtung der C-Cl Bindung aber auf andere Seite der Ellipse erscheint. Wie im Kapitel 5 in Abbildung 5.5 gezeigt wurde, hängt das Erscheinungsbild eines Chlornitrobenzolmoleküls von der Position des Chloratoms auf der Oberfläche ab und diese kann von der Position aus dem Molekülmodell abweichen.

6.2. Rotation, Diffusion und Isomerisierung von Chlornitrobenzolmolekülen

Die Tunnelelektronen können eingesetzt werden, um die Rotation [51], Diffusion [52], [53] Desorption [32], [55], [60], und chemische Reaktionen [22], [34], [54], [59] zu induzieren. Die Manipulation erfolgt dabei entweder aufgrund der Anregung von Schwingungsmoden des Adsorbats oder über Elektronentransfer in Orbitale des Adsorbats. Im Folgenden werden zuerst alle Manipulationsexperimente an Chlornitrobenzolen dargestellt. Je nach der Anregungsenergie ist es möglich, die Isomerisierung, die Rotation und die Diffusion anzuregen. Durch die Injektion von Tunnelelektronen in einzelne Chlornitrobenzole auf der Au(111)-

Oberfläche konnte die Diffusion von Molekülen erst mit einer Energie von 300 meV angeregt werden.

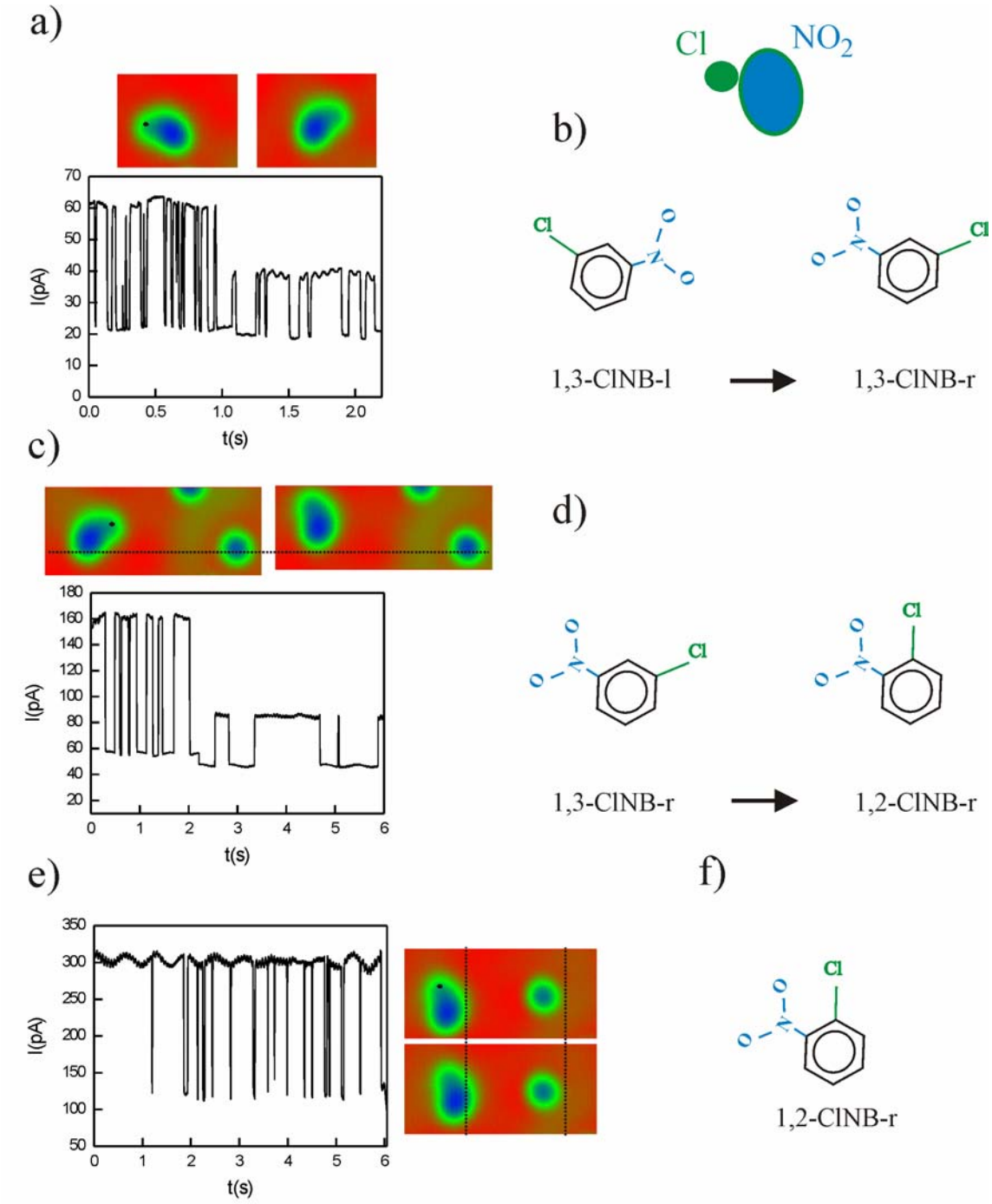

Abb. 6.3: Die Manipulation mit 300 mV. a) Rotation und Konfigurationsveränderung eines 1,3ClNB Moleküls. Links ist ein 1,3ClNB-l und rechts ein 1,3ClNB-r zu sehen, b) die Molekülorientierung. c) Konfigurationsveränderung von 1,3-ClNB-r zu 1,2-ClNB-r und Diffusion, d) die Molekülorientierung. e) Diffusion von einem 1,2-ClNB f) seine Orientierung (Tunnelparameter: I=10 pA U=100 mV).

Auch die Rotation von ClNB Molekülen wurde nach einer Manipulation mit Tunnelelektronen mit einer Energie von 300 meV zum ersten Mal beobachtet. Im Energiebereich zwischen

400 meV und 1300 mV wurde bevorzugt die Rotation angeregt. Bei einigen Experimenten wurde gleichzeitig mit der Isomerisierung die Diffusion angeregt. Um diese zwei Prozesse gleichzeitig anzuregen, ist eine minimale Energie von 300 meV nötig. Die Isomerisierung erfolgte bevorzugt im Spannungsbereich zwischen 200 meV und 350 meV.

Abbildung 6.3 zeigt beispielhaft eine Serie von Manipulationsexperimenten wie sie in einzelnen Schritten später genauer erläutert werden. Dargestellt sind jeweils die RTM-Aufnahmen vor und nach der Manipulation, die Manipulationskurven und die zugehörigen Molekülmodelle. Die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 300 meV erfolgte bei allen gezeigten Prozessen immer direkt in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert. Die blauen Ellipsen in den RTM-Bildern stellen die Nitrogruppen und die grüne Kreise die Chloratome dar. In Abbildung 6.3) a) ist eine Rotation des Moleküls mit zusätzlicher Konfigurationsveränderung gezeigt. Links ist ein 1,3-ClNB-l vor der Manipulation dargestellt (1,3-Konfiguration hier wie bei dem Molekül 3) in Abbildung 6.2 c)). In dem RTM-Bild rechts sieht man das 1,3-ClNB-r Molekül nach der Manipulation (1,3-Konfiguration mit anderen Chitalität im Vergleich zum Molekül 3) in Abbildung 6.2 c)). Die Zwischensprünge in der Manipulationskurve zwischen dem Anfangs- und Endzustand können nicht bestimmten Prozessen zugeordnet werden, da es nicht bekannt ist, was dabei mit dem Molekül passiert.

Der nächste gezeigte Prozess besteht aus der Isomerisierung und zusätzlichen Diffusion. In Abbildung 6.3 c) links sieht man ein 1,3-ClNB-r Molekül vor der Manipulation (1,3-Konfiguration mit anderen Chitalität im Vergleich zum Molekül 3) in Abbildung 6.2 c)) und rechts ein 1,2-ClNB-r nach der Manipulation (1,2-Konfiguration hier wie bei dem Molekül 2) in Abbildung 6.2 c)). Die Diffusion lässt sich aufgrund der Veränderung der Position der Nitrogruppe in Bezug zur horizontalen Referenzlinie feststellen. Dabei ist das Molekül nach oben diffundiert. Aufgrund der Manipulationskurve lässt sich nicht schließen, was die Zwischenzustände zwischen dem Anfangs- und Endzustand bedeuten.

Der Stromabfall bei etwa 5,9 s in Abbildung 5.26 e) zeigt den Moment, wann die Diffusion von einem 1,2-ClNB (1,2-Konfiguration hier wie bei dem Molekül 2) in Abbildung 6.2 c)) stattgefunden hat. Die Diffusion lässt sich in diesem Fall durch den Vergleich der Position des Moleküls in Bezug zur vertikalen Referenzlinie feststellen. Dabei diffundierte das Molekül von links nach rechts. Die Manipulation wurde mit höheren Strom im Vergleich zur Manipulation die in Abbildung 6.3 c) gezeigt wurde, durchgeführt. Bei der Manipulation in e) tritt keine Konfigurationsveränderung innerhalb des Moleküls auf.

Man sieht in Abbildung 6.3, dass bei der Manipulation mit verschiedenen Strömen bei einer bestimmten Spannung manchmal andere, zusätzliche Prozesse angeregt werden können. Die bei der Manipulation beobachteten Sprünge in Manipulationskurven reichen darum in diesem Fall nicht aus, um genau aussagen zu können, was wirklich bei der Manipulation passiert. Um die Prozesse die man bei der Manipulation angeregt hat, zu identifizieren ist es nötig, nach jeder Stromänderung ein neues RTM-Bild aufzunehmen.

In Abbildung 6.4 sind zwei Manipulationen aus einer Manipulationsserie von 20 Manipulationen gezeigt, die die Erzeugung einer 1,4-Konfiguration beinhaltet. Das Auftreten dieser Konfiguration auf Au(111) wurde selten beobachtet, was bedeutet, dass diese energetisch ungünstiger ist als die 1,2- und 1,3-Konfiguration. Für beide in Abbildung 6.4 illustrierte Konfigurationsveränderungen werden die RTM-Bildern vor und nach der Manipulation zusammen mit den entsprechenden Stromkurven und schematischen Zeichnungen gezeigt. Die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 500 meV erfolgte in beiden Fällen in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert. Die bei der Manipulation gemessenen Stromkurven zeigen die Positionsveränderung des Chloratoms. In Abbildung 6.4 a) erfolgt die Konfigurationsveränderung von 1,3- in die 1,4-Konfiguration nach etwa 0,9 s (1,3-Konfiguration mit anderem Chiralität im Vergleich zum Molekül 3 und 1,4-Konfiguration wie bei dem Molekül

4 in Abbildung 6.2 c)). Die Stromkurve zeigt, dass diese Konfigurationsveränderung nicht direkt ist. Die Stromveränderung im unteren Teil der Stromkurve kann die Veränderung der Konfiguration aus 1,4- in die 1,2-Konfiguration oder 1,3-l sein. In Abbildung 6.4 b) ist die Konfigurationsveränderung von 1,4- in die 1,2-Konfiguration dargestellt (1,2-Konfiguration hier wie bei dem Molekül 1) in Abbildung 6.2 c)). Die Konfigurationsveränderung ist in diesem Fall nicht direkt und erfolgt nach etwa 4,1 s.

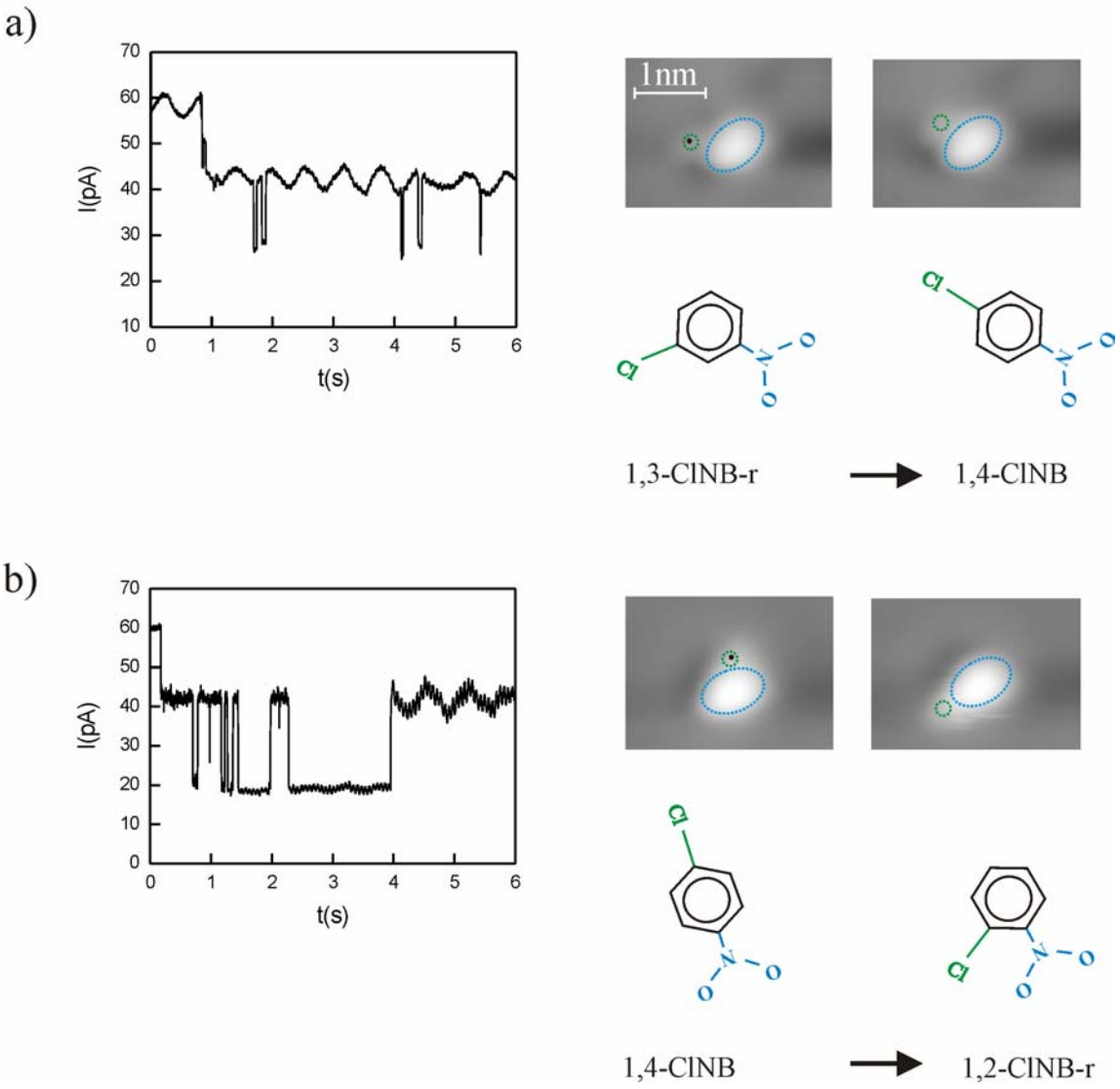

Abb. 6.4: Manipulation mit 500 mV. Die blauen Ellipsen sind über Nitrogruppen und grüne Kreise über Chloratome gezeichnet. Die Isomerisierung a) von 1,3-ClNB-r zu 1,4-ClNB, b) von 1,4ClNB zu 1,2-ClNB-r (Tunnelparameter: I=10 pA, U=100 mV).

6.3. Die Rotation

Im Folgenden wird die Rotation von einzelnen Chlornitrobenzolmolekülen untersucht. Durch die Injektion von Tunnelelektronen entweder in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert oder in die Nitrogruppe konnte die Rotation von 1,2-ClNB, 1,3-ClNB und 1,4-ClNB Mo-

leküle auf Au(111) angeregt werden. Die Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche bietet die Möglichkeit, die Anregung von Prozessen in der Abhängigkeit vom Adsorptionsplatz zu untersuchen. Die Chlornitrobenzolmoleküle, die in on-top-Position auf einer fcc-Fläche liegen, können zwischen insgesamt 12 Positionen (6 on-top 0° + 6 on-top 30°) um den Phenylring rotieren. Durch die Lage des Moleküls an der Rekonstruktionslinie oder dem Ellenbogen können einige Positionen unterdrückt werden.

Da die Rotation von Molekülen, die in verschiedenen Adsorptionsplätzen liegen, mit gleichen Manipulationsparametern angeregt wurde, werden in diesem Kapitel detaillierte Ergebnisse für die Rotation eines 1,3-ClNB Moleküls, der in der Nähe einer Rekonstruktionslinie adsorbiert wurde, präsentiert. Dabei wurde der Anregungsmechanismus bestimmt. Der Prozess wurde mit Tunnelelektronen mit einer Energie im Bereich zwischen 300 meV und 1300 meV angeregt.

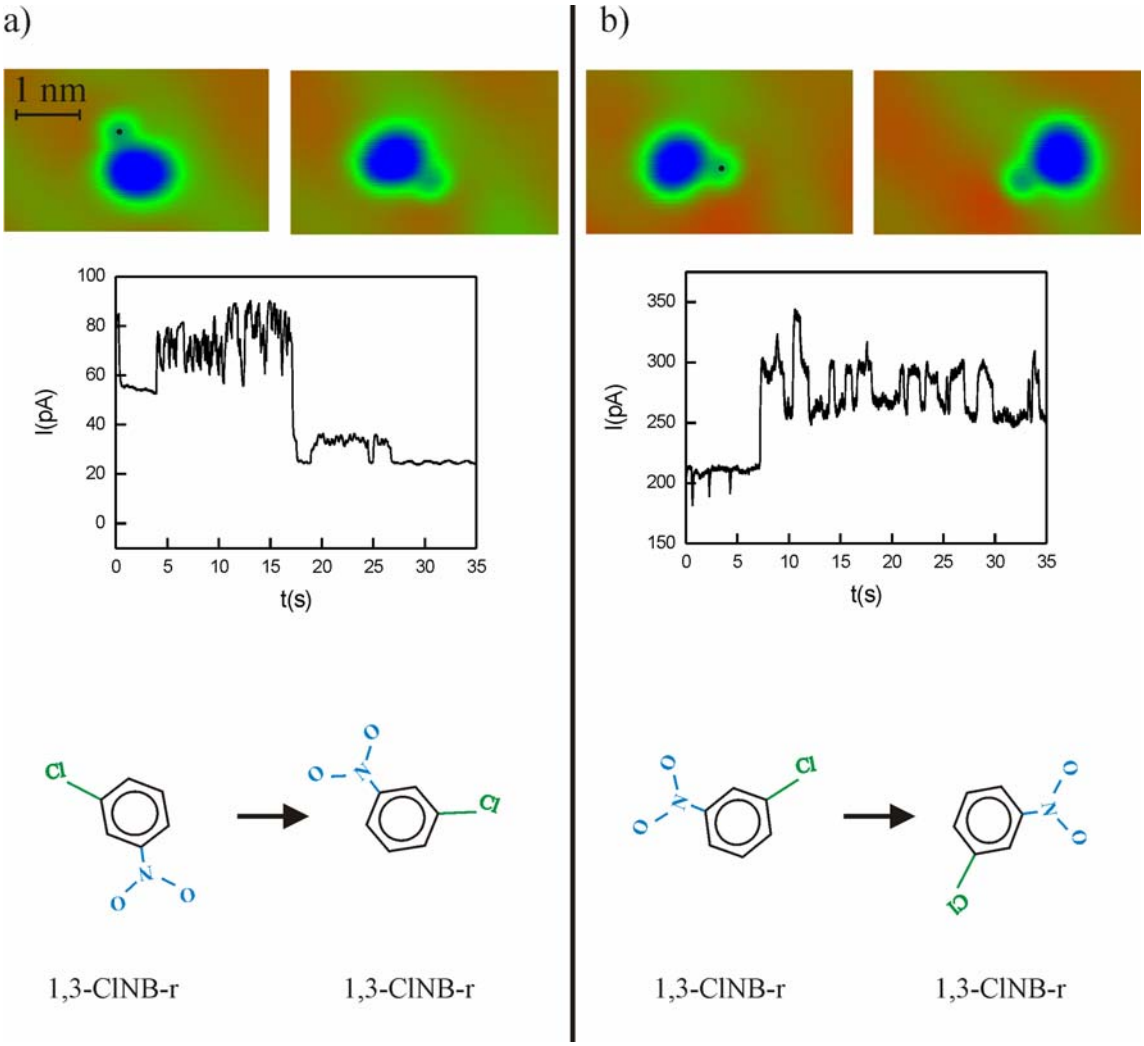

Abb. 6.5: a), b) Rotation von einem 1,3 Chlornitrobenzolmolekül in der Nähe einer Rekonstruktionslinie mit entsprechende Stromkurven und Strukturformeln. Die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 500 meV erfolgte in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert (Tunnelparameter: I=10 pA, U=100 mV).

In Abbildung 6.5 sind zwei Manipulationen aus der durchgeführten Manipulationsserie dargestellt. Das Molekül liegt an der Grenze zwischen einer hcp-Domäne und einer Rekonstrukti-

onslinie. Die grüne Linie auf der rechten Seite, an der das Molekül in allen gezeigten RTM-Bildern teilweise liegt, ist die Rekonstruktionslinie. Bei der Manipulation hat das Molekül entweder die Position an der Rekonstruktionslinie oder in ihre Nähe in der hcp-Domäne eingenommen.

In Abbildung 6.5 sind für beide gezeigten Manipulationen die entsprechenden RTM-Bilder vor und nach der Manipulation zusammen mit der Manipulationskurve und dem schematischen Modell dargestellt. In Abbildung 6.5 a) rotiert das Molekül bei der Manipulation im Uhrzeigersinn um 150°. Die dabei gemessene Stromkurve zeigt die Positionen, die das Molekül bei der Manipulation annimmt. Aus den Manipulationskurven lässt sich schließen, dass neben der Anfangsposition noch mindestens drei Positionen für eine gewisse Zeit stabil sind. Die Moleküle wurden nach den Manipulationen in einer von vier verschiedenen Endpositionen gefunden. Dementsprechend können die Plateaus in den Manipulationskurven den verschiedenen Orientierungen des Moleküls auf der Oberfläche zugeordnet werden. Zwei Zwischenzustände sind in b) dargestellt. In b) rotiert das Molekül wieder im Uhrzeigersinn um 150° allerdings aus einer anderen Anfangsorientierung, die um 30° in Bezug zur Endposition in a) gedreht ist. Auch diese Manipulationskurve zeigt, dass das Molekül eine gewisse Zeit in anderen mögliche Endpositionen verbringt.

Aus den RTM-Bildern in der hier gezeigter Serie lässt sich schließen, dass das Molekül bei der Rotation in 3 Positionen von 4 gefundenen in der hcp-Domäne liegt und nur bei einer Position ganz an der Rekonstruktionslinie liegt. Es ist auch sichtbar, dass das Molekül immer um einen Winkel rotiert, der ein Vielfaches von 30° ist. Daraus lässt sich schließen, dass aufgrund der Anwesenheit der Rekonstruktionslinie einige der 12 Positionen unterdrückt sind.

Um die Schwelle für die Anregung der Rotation vom 1,3-ClNB auf Au(111) zu bestimmen, wurden Manipulationsexperimente bei verschiedenen Spannungen durchgeführt. Dementsprechend wurden zwei getrennten Statistiken gemacht, so dass die Anregung in Abhängigkeit vom Injektionspunkt im Molekül untersucht werden kann.

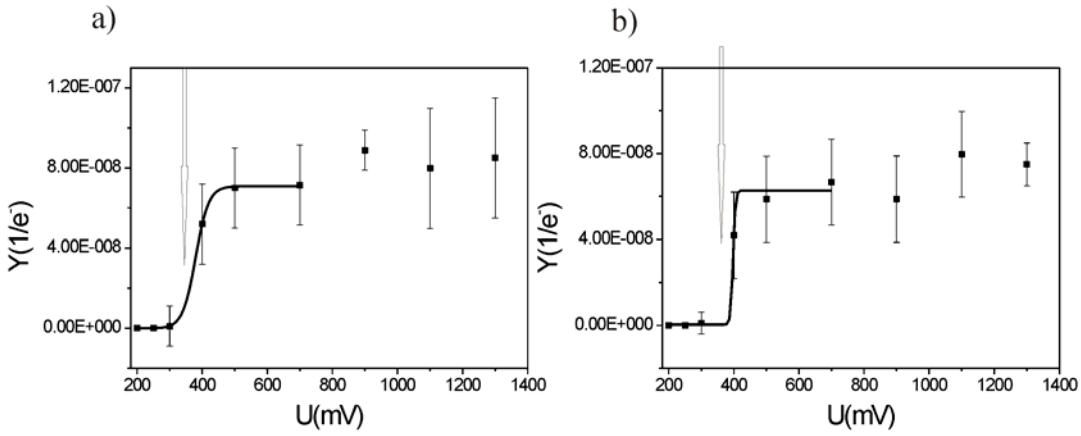

Abb. 6.6: Die Ausbeute Y für die Anregung der Rotation bei der Injektion von Tunnelelektronen a) in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert und b) in der Nitrogruppe.

In Abbildung 6.6 sind die Ausbeuten für die Anregung der Rotation dargestellt. Die Schwellen liegen bei (385 ± 10) mV für die Anregung der Rotation durch die Injektion von Tunnelelektronen in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert und bei (398 ± 15) mV für die Anregung der Rotation durch die Injektion von Tunnelelektronen in die Nitrogruppe. Die beiden Schwellen sind gleich in Rahmen der Messgenauigkeit und die Ausbeuten sind auch ver-

gleichbar. Bei der Auswertung wurde aus beiden Schwellen und Fehlern ein Mittelwert bei (392 ± 18) meV berechnet. Da die Anregung des Prozesses durch die Injektion von Tunnelelektronen in verschiedenen Molekülteilen mit der Anregung der gleichen Schwingungsmoden erklärt werden kann, zeigt die durchgeführte Analyse, dass der Anregungsmechanismus unabhängig vom Injektionspunkt innerhalb des Moleküls ist.

Um den Anregungsmechanismus zu verstehen, wurde die Schwelle bei (392 ± 18) meV mit den Schwingungsmoden vom Chlorbenzol und vom Nitrobenzol verglichen (siehe Tabellen 1 und 2 im Kapitel 5). Man findet dabei einige einzelne C-H Streckschwingungen von Chlorbenzol- und Nitrobenzolmolekülen die in denselben Energiebereich wie die Schwelle für die Rotation liegen. Dementsprechend kann die Anregung einer von vier C-H Streckschwingungen, die im Energiebereich zwischen 381 meV und 386 meV liegen, als die Erklärung betrachtet werden.

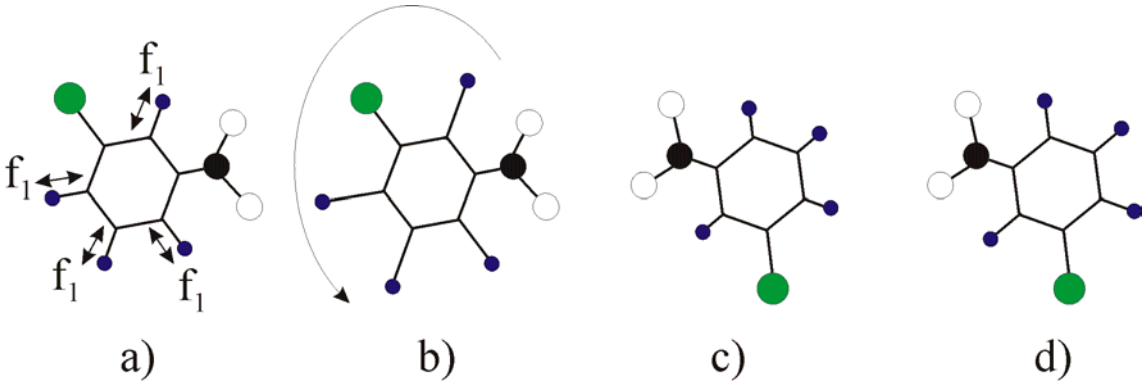

Abb. 6.7: a) Die Rotation könnte durch die Anregung einer von vier C-H Streckschwingungen zwischen 381 meV und 386 meV (f_1) injiziert werden. Die Pfeile zeigen die Bewegungsrichtung der C-H Bindungen. b) und c) Die Schwingungsbewegungen des Moleküls. d) Am Ende wird das Molekül in einer anderen Position gefunden.

Die Rotation in Ellenbogen, in diesem Fall von einem 1,4-ClNB kann im gleichen Energiebereich wie die Rotation eines ClNB-Moleküls in der Nähe einer Rekonstruktionslinie angeregt werden (siehe Abbildung 6.8). Die Tunnelelektronen bei diesen Messungen wurden immer in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, injiziert. Aus den Manipulationskurven lässt sich schließen, dass neben der Anfangsposition noch mindestens zwei Positionen für eine gewisse Zeit stabil sind. Die Moleküle wurden nach den Manipulationen in zwei verschiedenen Endpositionen gefunden. Bei allen in dieser Serie gefundenen Positionen liegt das Molekül im Ellenbogen fest gebunden. Nur Anfangs- und eine der Endpositionen sind stabil. Die dritte Position ist metastabil. Das Molekül in dieser Position ist nicht ganz klar abgebildet und zusätzlich springt das Molekül bei der Abbildung aus dieser wieder in die Anfangsposition zurück.

In Abbildung 6.8 a) links liegt das Molekül vor der Manipulation im Ellenbogen so, dass die Nitrogruppe parallel zur Rekonstruktionslinie erscheint. Bei der Manipulation mit Tunnelelektronen mit einer Energie von 400 meV rotiert das Molekül um 30° im Uhrzeigersinn. Das Molekül liegt nach der Manipulation mit der Nitrogruppe senkrecht zum Ellenbogen. Diese Position scheint stabil zu sein. Wie das Chloratom in diesem Fall liegt und ob es sich in der 1,3-Konfiguration befindet, ist unklar. Die Manipulationskurve zeigt, dass das Molekül eine gewisse Zeit in anderen Position verbracht hat. Das Molekül rotiert in seine endgültige Positi-

on nach etwa 11,4 s. Das lässt sich aus dem Stromsprung in der Manipulationskurve bei 11,4 s feststellen.

In Abbildung 6.8 b) rotiert das Molekül um 90°. Die Nitrogruppe erscheint fast parallel zur oberen Rekonstruktionslinie. Diese Position ist jedoch stabil. Die Manipulationskurve zeigt, dass sich die Position des Moleküls bei der Manipulation geändert hat. Der Sprung in der Stromkurve bei etwa 11,8 s zeigt die neue Position des Moleküls nach dem Ende der Manipulation. In dem-RTM Bild nach der Manipulation ändert sich die Position des Moleküls bei der Abbildung. Am Ende der Abbildung befindet sich das Molekül wieder in seiner Anfangsposition.

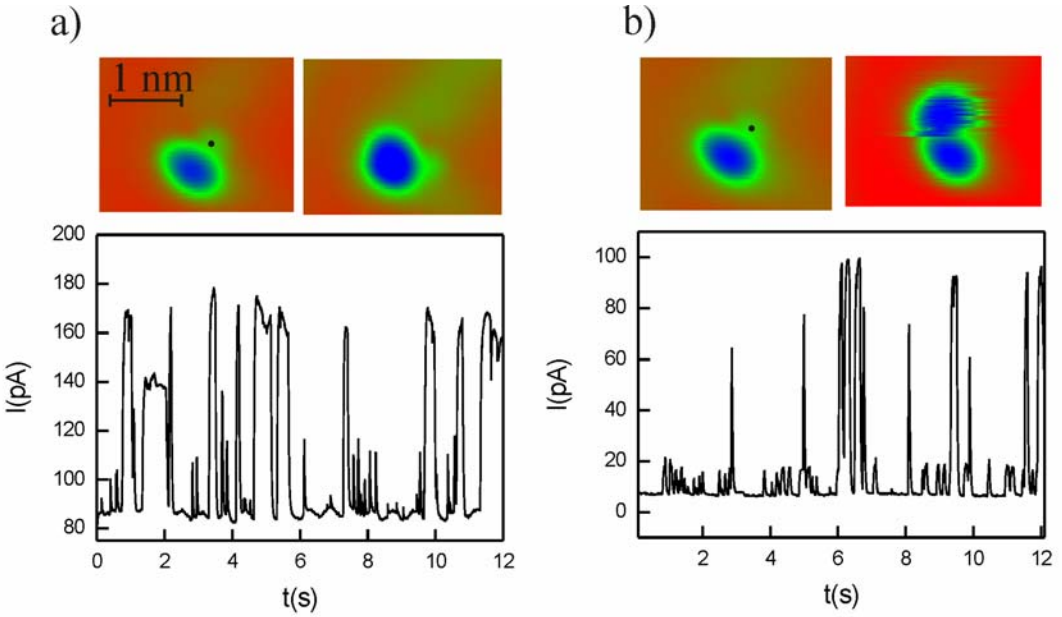

Abb. 6.8: a), b) Rotation von einem 1,4 Chlornitrobenzolmolekül in einem Ellenbogen und entsprechende Stromkurven. Die blaue Ellipsen in den RTM-Bildern entsprechen den Nitrogruppen und die grüne Kreise den Chloratome (Tunnelparameter: I=10 pA, U=100 mV).

Durch die Lage eines Chlornitrobenzolmoleküls in einem Ellenbogen sind weitere Positionen des Moleküls unterdrückt, so dass die Anzahl auf 2 reduziert wird. Genauso wie bei Molekülen, die in der Nähe der Rekonstruktionslinien liegen, rotiert das Molekül immer um einen Winkel, der ein Vielfaches von 30° ist.

Weiterhin wurde die Rotation von einem Molekül, in diesem Fall 1,2-ClNB, angeregt, das in einem fcc-Domäne liegt (siehe Abbildung 6.9). Genauso wie bei 1,4-ClNB Molekülen wird die Rotation von einzelnem 1,2-ClNB Molekül durch die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 400 meV direkt in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, angeregt. Dabei rotierte das Molekül bei der Manipulation um den Phenylring innerhalb der fcc-Domäne. Bei dieser Manipulationsserie wurde das Molekül immer um einen Winkel rotiert, der ein Vielfaches von 30° ist und somit wurde nach der Manipulation in einer von 12 on-top-Positionen gefunden. Drei von sechs gefundenen Positionen sind in Abbildung 6.9 gezeigt. In Abbildung 6.9 a) zeigt der Stromabfall nach etwa 0,2 s die Rotation des Moleküls um 180°. In b) entspricht der Abfall in der Stromkurve nach 1,12 s der Rotation um 60°.

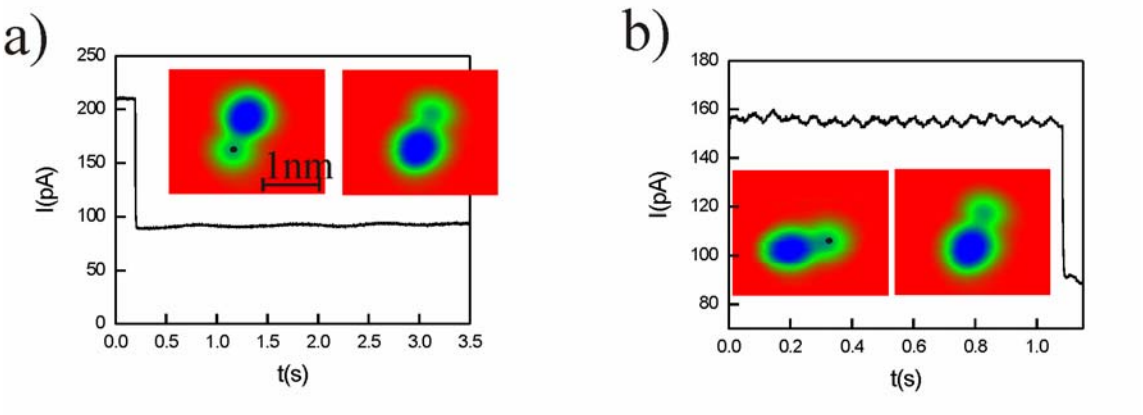

Abb. 6.9: a), b) Rotation von einem 1,2 Chlornitrobenzolmolekül und entsprechende Stromkurven (Tunnelparameter: I=10 pA, U=100 mV).

6.4. Die Isomerisierung

Die Isomerisierung von Chlornitrobenzolmolekülen auf Au(111) wurde untersucht, mit dem Ziel den Anregungsmechanismus und Reaktionsverlauf bei der Anregung in zwei geringfügig unterschiedliche Injektionspunkten zu bestimmen und dann mit Messungen auf Cu(111) qualitativ zu vergleichen. Die Untersuchung ist interessant, da aufgrund der schwächeren Bindung von ClNB auf Au(111) im Vergleich zu Cu(111) die Reaktion durch die Anregung von anderen Schwingungsmoden des Moleküls induziert werden kann. Andererseits konnte die Isomerisierung durch die Injektion von Tunnelelektronen entweder in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert oder im Abstand von 0,4 nm vom Zentrum der Erhebung induziert werden. Damit ist es möglich, die Anregung des Prozesses in Abhängigkeit von diesen zwei geringfügig unterschiedlichen Injektionspunkten im Molekül zu untersuchen. Die Isomerisierung wurde innerhalb von einzelnen 1,2-ClNB,1,3-ClNB und 1,4-ClNB Molekülen, die in fcc-Domänen liegen, angeregt. Die Anregung des Prozess wurde nicht innerhalb von Molekülen untersucht, die in Ellenbogen oder an Rekonstruktionslinien liegen. Der Grund dafür ist, dass in Ellenbogen und an den Rekonstruktionslinien die Periodizität der Oberfläche gestört ist. Deswegen ist die genaue Bestimmung der Adsorptionsgeometrie und der Position des Chloratoms innerhalb des Moleküls, die außerhalb der fcc- und hcp-Domänen liegen, praktisch unmöglich. Andererseits ist für die korrekte Interpretation der Isomerisierung die genaue Adsorptionsgeometrie sehr wichtig, insbesondere die Position des Chloratoms in Bezug zur Nitrogruppe. Da Chlornitrobenzolmoleküle auf Au(111) im Vergleich zu Cu(111) schwächer gebunden sind, konnte die 2D-Chiralitätsveränderung nicht ohne Rotation von Molekülen induziert werden. Die 2D-Chiralitätsveränderung mit der Rotation von einzelnen Molekülen auf Au(111) benötigt eine minimale Energie von 300 meV. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 6.3 a) gezeigt. Auf Cu(111) konnte die 2D Chiralitätsveränderung bei der Manipulation mit Tunnelelektronen mit einer Energie von 300 meV angeregt werden, ohne die Moleküle dabei zu rotieren. Die Tatsache, dass die 2D-Chiralitätsveränderung innerhalb von ClNB Molekülen auf verschiedenen Oberflächen erst mit einer bestimmten Energie angeregt werden kann, kann auf einen ähnlichen Anregungsmechanismus auf beiden Oberflächen hinweisen.

Um den Anregungsmechanismus zu bestimmen [39], wurde die Isomerisierung gezielt mit Spannungen im Bereich zwischen 200 meV und 350 meV induziert. Bei der Anregung mit höheren Spannungen, fand die Isomerisierung selten statt und sie war immer zusammen mit der Rotation und Diffusion verbunden. Die Analyse der Manipulationskurven, die bei der

Anregung der Isomerisierung auf Au(111) aufgenommen wurden, war viel einfacher im Vergleich zur Analyse, die bei gleichen Messungen auf Cu(111) durchgeführt wurde, da in allen Manipulationskurven, die bei der Anregung im Spannungsbereich zwischen 200 mV und 350 mV aufgenommen wurden, der Strom nur zwischen zwei Werten sprang. Bei diesen Messungen wurde nur die Isomerisierung zwischen 1,3- und 1,2-Konfiguration ohne Chiralitätsveränderung untersucht.

Im Folgenden werden zuerst die Ergebnisse bei der Anregung durch die Injektion der Tunnelelektronen in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, präsentiert. Danach werden die Ergebnisse bei der Anregung in das Substrat im Abstand von 0,4 nm vom Zentrum der Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, gezeigt. Am Ende werden diese Ergebnisse untereinander und auch mit Ergebnissen auf Cu(111) verglichen.

6.4.1. Anregung in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert

In Abbildung 6.10 sind zwei Manipulationen aus einer Manipulationsserie von 54 Manipulationen gezeigt, die an demselben Molekül durchgeführt worden sind. Die Tunnelelektronen wurden immer direkt in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, injiziert. Alle Stromkurven aus dieser Serie zeigen, dass sich das Chloratom nur zwischen zwei Positionen bewegt.

In Abbildung 6.10 sind wieder für beide dargestellten Manipulationen die RTM-Bilder vor (links) und die RTM-Bilder nach der Manipulation (rechts), die entsprechenden Manipulationskurven und die schematische Darstellung der Prozesse gezeigt. So zeigt der Sprung bei etwa 0,2 s in der ersten Manipulationskurve in Abbildung 6.10 a) die Konfigurationsveränderung von 1,3-ClNB-l (1,3-Konfiguration hier wie bei dem Molekül 3) in Abbildung 6.2 c)) in die 1,2-ClNB-l Konfiguration (1,2-Konfiguration mit anderen Chiralität im Vergleich zum Molekül 2) in Abbildung 6.2 c)) . Weiter springt das Chloratom zwischen 1,2- und 1,3- Konfiguration, was als Veränderung des Stroms zwischen etwa 40 pA und 110 pA in der Manipulationskurve sichtbar ist. Die letzte Konfigurationsveränderung erfolgt nach etwa 2,4 s. In Abbildung 6.10 b) zeigt der Abfall bei etwa 1,2 s in der Stromkurve die Konfigurationsveränderung von 1,2-ClNB-r (1,2-Konfiguration hier wie bei dem Molekül 2) in Abbildung 6.2 c)) zu 1,3-ClNB-r (1,3-Konfiguration mit anderen Chiralität im Vergleich zum Molekül 3) in Abbildung 6.2 c)). Die Kurve zeigt wieder, wie sich die Position des Chloratoms zwischen diesen zwei Konfigurationen ändert. Der letzte Sprung bei 4,8 s bezieht sich auf die Veränderung von 1,2- in die 1,3-Konfiguration.

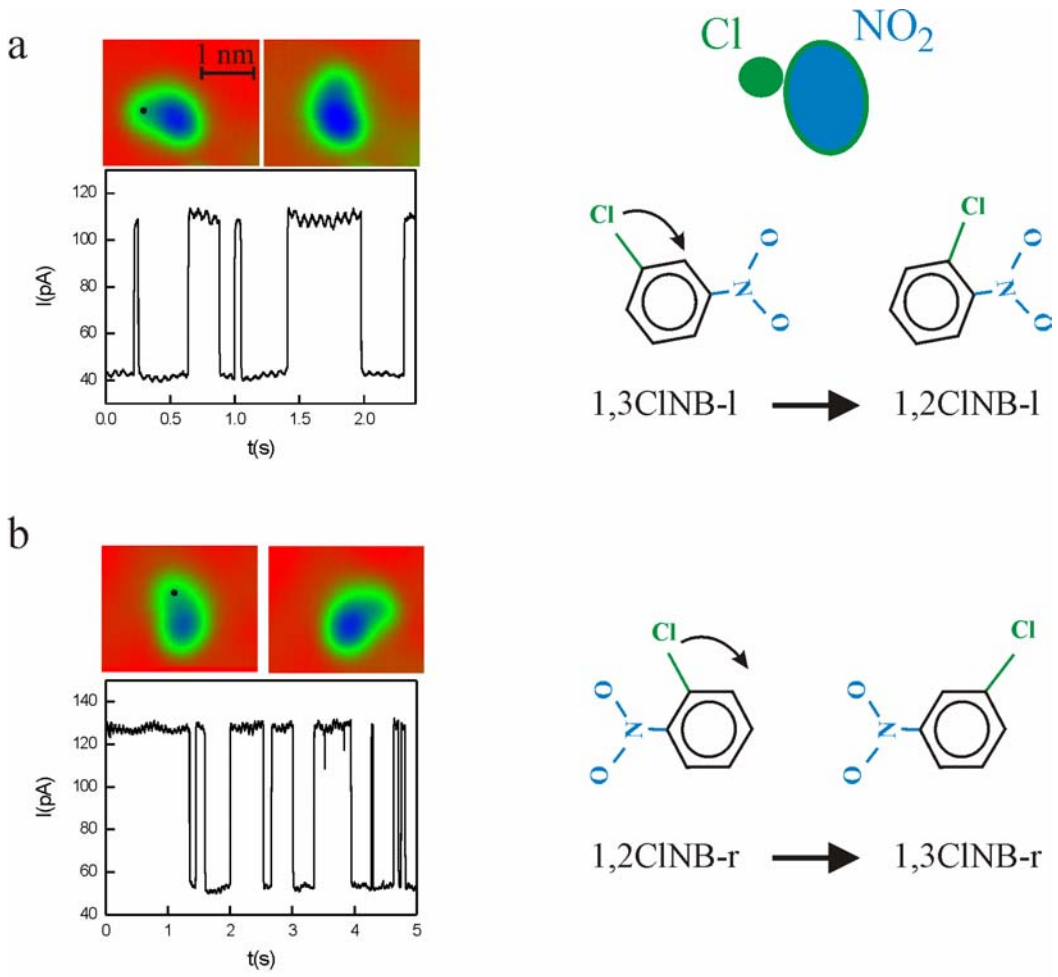

Abb. 6.10: Isomerisierung eines einzelnen ClNB Moleküls (Tunnelparameter: I=55 pA, U=100 mV). a) Veränderung von 1,3-ClNB-l in die 1,2-ClNB-l Konfiguration, b) Konfigurationsveränderung von 1,2-ClNB-r in die 1,3-ClNB-r. Die Bilder links sind immer die RTM-Bildern vor und die Bilder rechts nach der Manipulation. Die blaue Ellipsen in RTM Bildern entsprechen den Nitrogruppen und die grüne Kreise den Chloratomen. Die gleiche Farbkodierung wird auf der rechten Seite benutzt. Die schwarzen Punkte zeigen die Stellen, wo die Elektronen injiziert wurden. Die Anregungsenergie war 250meV.

Um festzustellen, wo Chloratome innerhalb des Moleküls in beiden Konfigurationen genau liegen, wurden, wie beim Auswerten der Messungen von Chlorbenzolen auf Cu(111), die RTM-Bilder vor und nach der Manipulation aus dieser Serie genommen und Ellipsen über die Nitrogruppe und Kreise über dem Chloratom gezeichnet. Die gemessenen Ellipsen wurden zusammen mit Kreisen und mit der Ellipse aus theoretischen Rechnungen gruppiert und mit der Orientierung von Molekülen auf der Oberfläche verglichen. In Abbildung 6.11 sind die Positionen des Chloratoms und der Nitrogruppe vor der Manipulation a), d) und nach der Manipulation b), e) dargestellt. Zusätzlich wurden die Ellipsen und Kreisen aus entsprechenden RTM Bildern vor und nach der Manipulation in c) und f) verglichen. Dabei sieht man, dass sich die Position und die Orientierung der Nitrogruppe nicht ändern. Beim 1,3-ClNB erscheint das Chloratom an der Stelle, wo man es aus der Strukturformel erwartet. Aus dem Vergleich des Erscheinungsbildes des Moleküls mit der Strukturformel in on-top-Position auf der Oberfläche lässt sich schließen, dass das Chloratom zwischen on-top und dreifachkoordinierten Muldenposition liegt. Beim 1,2-ClNB ist die Situation wie bei der Adsorption auf Cu(111)

kompliziert. Das Chloratom erscheint in der Richtung der C-Cl Bindung, aber weit weg von der Position, wo das Chlor wirklich liegt. Die Erklärung für dieses Phänomen ist in Kapitel 5 schon beschrieben worden. Aus dem Modell in Abbildung 6.11 b) und d) sieht man, dass das Chloratom innerhalb des 1,2-ClNB in dreifachkoordinierter Muldenposition liegt.

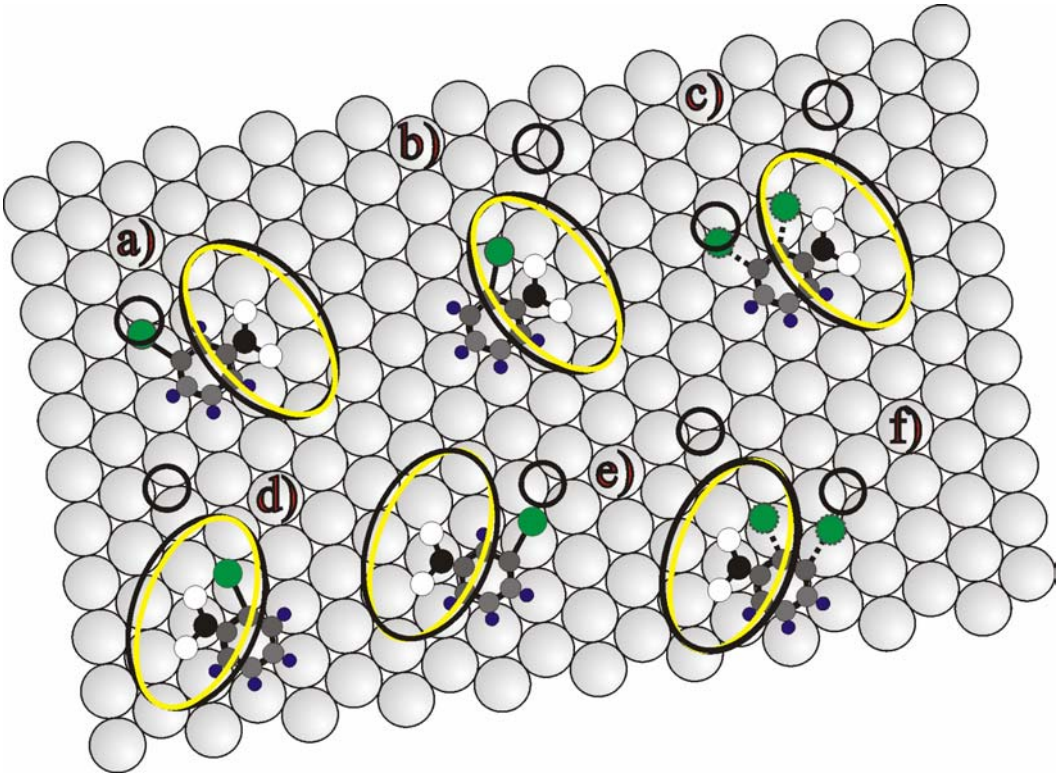

Abb. 6.11: a) 1,3-ClNB-l vor der Manipulation, b) 1,2-ClNB-l nach der Manipulation, c) die Position und die Orientierung der Ellipse bleibt bei der Manipulation unverändert. d) 1,2-ClNB-r vor der Manipulation, 1,3-ClNB-r nach der Manipulation, f) beide Ellipsen

Beim Auswerten der Messdaten wurden die Zeiten, die das Chloratom in der 1,3-Position verbracht hat, von den Zeiten, die es in der 1,2-Position verbracht hat, getrennt. Somit wurden zwei Statistiken mit entsprechenden Zeitverteilungen aufgestellt. Beide Zeitdiverteilungen folgen einem exponentiellen Gesetz und daraus lassen sich die Zeitkonstanten bestimmen. Die Reaktionsrate wurde dabei als reziproker Wert der Zeitkonstante berechnet. Aus der Spannungsabhängigkeit der Rate wurden die entsprechenden Schwellen für die Konfigurationsveränderung aus 1,3- in die 1,2- und aus 1,2- in die 1,3-Konfiguration bestimmt (siehe Abbildung 6.12). Die Schwelle für die Konfigurationsveränderung von 1,3- in die 1,2-Konfiguration liegt bei (257 ± 8) mV und für die Konfigurationsveränderung von 1,2- in die 1,3-Konfiguration bei (258 ± 8) mV. Beide Schwellen sind gleich in Rahmen der Messgenauigkeit.

Der nächste Schritt in der Analyse ist die Bestimmung des Anregungsmechanismus. Da die beiden Schwellen im Energiebereich der Schwingungsmoden des Moleküls liegen, wurden diese Schwellenwerte mit den Schwingungsmoden in Tabellen 1 und 2 im Kapitel 5 verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass die Anregung der Isomerisierung nur durch die Anregung von Kombinationsschwingungsmoden erfolgen kann. Daher kommt die Anregung von folgenden Kombinationsschwingungen in Frage:

- der C-Cl Streckschwingung bei 135 meV und der C-H Biegeschwingung senkrecht zur Ebene bei 120 meV, die eine Energie von 255 meV benötigen
- der C-Cl Streckschwingung bei 87 meV und der C-C Streckschwingung bei 164 meV, die eine Energie von 251 meV benötigen
- der C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene bei 58 meV und der C-C Streckschwingung bei 196 meV, die eine Energie von 254 meV benötigen
- der Deformierung des Rings in der Ebene bei 76 meV und der C-C Streckschwingung bei 179 meV, die eine Energie von 255 meV benötigen

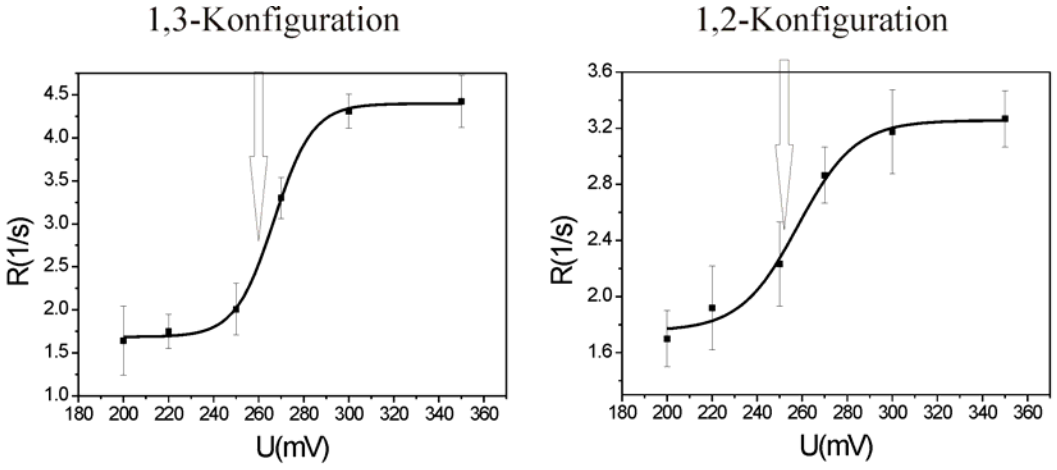

Abb. 6.12: Die Reaktionsrate R für die Isomerisierung für beide Konfigurationen bei einer Anregung in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert.

Aus der Auftragung der Zeitkonstante gegen den Strom wird die zur Anregung benötigte Anzahl von Elektronen bestimmt. Für U=250 mV ergibt sich n=(0,82 ± 0,17) für die Anregung in der 1,3-Konfiguration und n=(0,82 ± 0,19) für die Anregung in der 1,2-Konfiguration (siehe Abbildung 6.13).

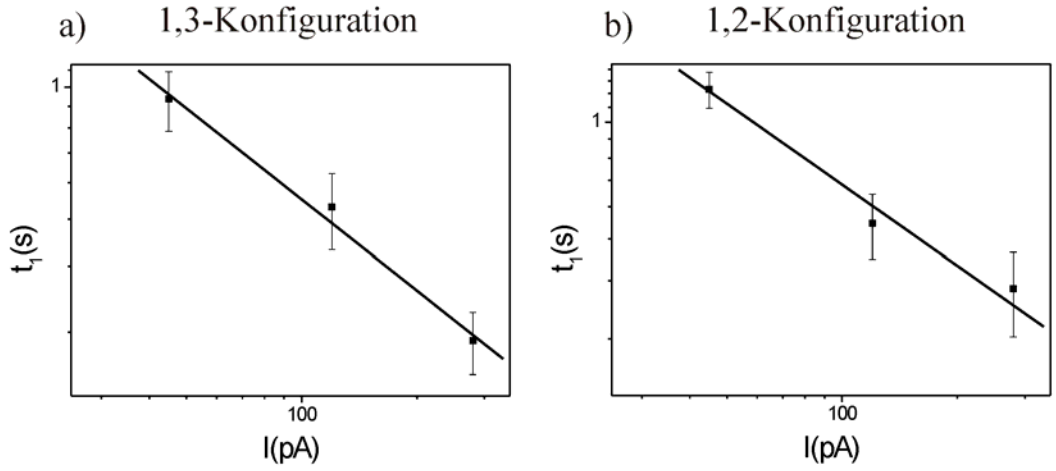

Abb. 6.13: Lineare Abhängigkeit der Zeitkonstante t_1 vom Manipulationsstrom bei der Manipulation mit 270 mV.

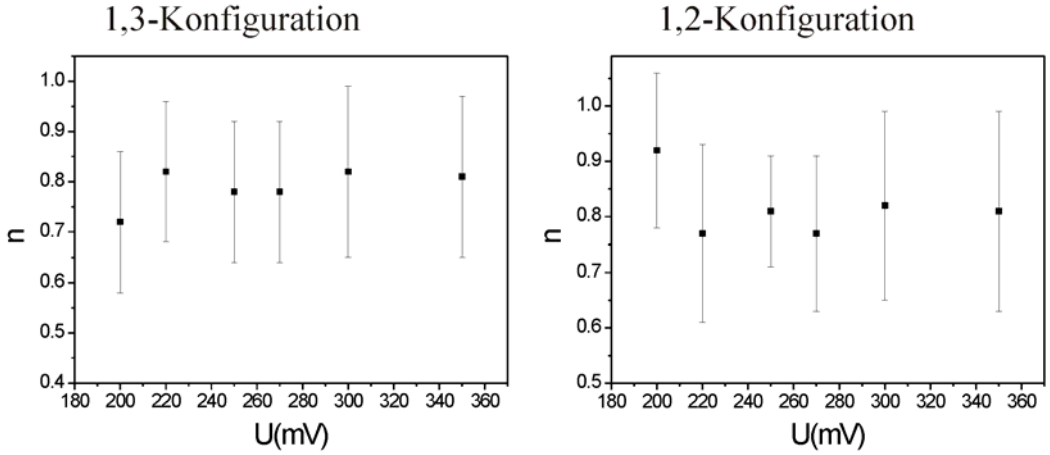

Abb. 6.14: Anzahl von Elektronen n, die die Isomerisierung auslösen, in Abhängigkeit von der Tunnelspannung.

In dem Intervall zwischen 200 mV und 350 mV ist $n \approx 1$. Es handelt sich also wieder um einen Einelektronenprozess.

6.4.2. Anregung in das Substrat

Die Konfigurationsveränderung innerhalb von Chlornitrobenzolmolekülen durch die Anregung dieser in der Nitrogruppe war nicht möglich, sondern sie erfolgte nach einer Anregung in das Substrat, wenn die Injektion von Tunnelelektronen in einem Abstand von 0,4 nm vom Zentrum der Erhebung, die das Chloratom charakterisiert erfolgte.

In Abbildung 6.15 werden zwei Manipulationen aus einer Manipulationsserie von 40 Manipulationen gezeigt. Dabei wurden die Tunnelelektronen in das Substrat im Abstand von 0,4 nm von der Erhebung, die das Chloratom charakterisiert injiziert. Die Konfiguration innerhalb des Moleküls änderte sich dabei genauso wie in dem Fall einer Anregung in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert. Alle Stromkurven aus dieser Manipulationsserie zeigen, dass sich das Chloratom immer zwischen zwei Positionen bewegt.

Der Abfall bei etwa 0,9 s in der Manipulationskurve in Abbildung 6.15 a) zeigt die Konfigurationsveränderung von 1,3-ClNB-r (1,3-Konfiguration mit anderen Chiralität im Vergleich zum Molekül 3) in Abbildung 6.2 c)) in die 1,2-ClNB-r Konfiguration (1,2-Konfiguration hier wie bei dem Molekül 2) in Abbildung 6.2 c)). In der Manipulationskurve sieht man, dass das Chloratom weiter zwischen 1,2- und 1,3- Konfiguration springt. Die endgültige Konfigurationsveränderung erfolgt nach etwa 11,3 s. In Abbildung 6.10 b) zeigt der Sprung bei etwa 0,2 s in der Stromkurve die Konfigurationsveränderung von 1,2-ClNB-r in die 1,3-ClNB-r. Die Position des Chloratoms ändert sich zwischen beiden Konfigurationen. Der Sprung bei 5,1 s zeigt die endgültige Veränderung von 1,2- in die 1,3- Konfiguration.

Die Positionen der Chloratome innerhalb der Moleküle auf Au(111) vor und nach der Manipulation wurden genauso gefunden, wie es bei dem Auswerten der Messungen im Kapitel 6.4.1 beschrieben wurde. Alle Moleküle wurden dabei in einer von Positionen, die in Abbildung 6.11 gezeigt wurden, gefunden (siehe Abbildung 6.11).

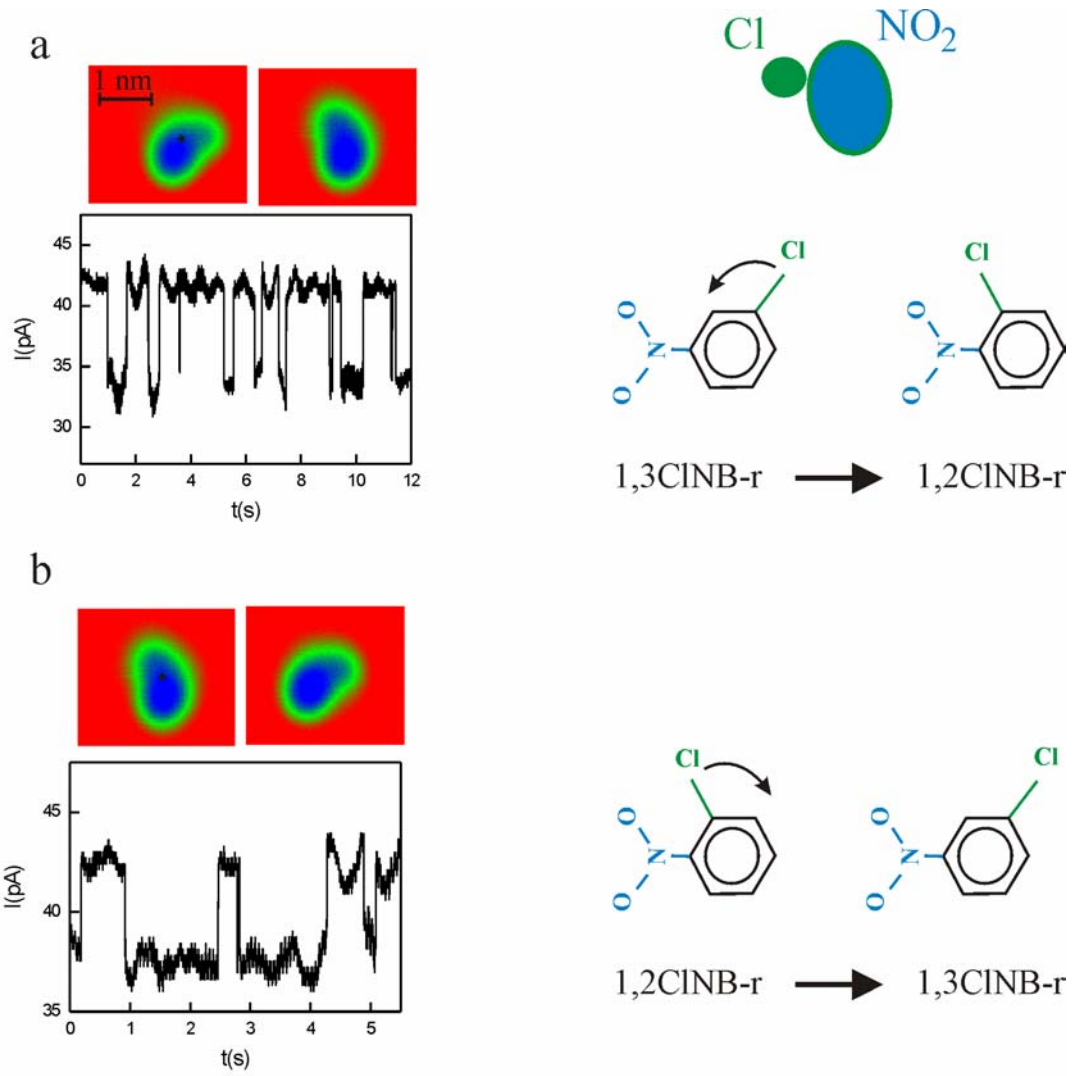

Abb. 6.15: Isomerisierung innerhalb von einem einzelnen ClNB Molekül, (Tunnelparameter: I=55 pA, U=100 mV). a) Veränderung von 1,3-ClNB-r in die 1,2-ClNB-r Konfiguration, b) Konfigurationsveränderung von 1,2-ClNB-r in die 1,3-ClNB-r. Die Anregungsenergie war 270 meV.

Die Auswertung der Messdaten erfolgte wie es in dem Fall einer Anregung in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, beschrieben wurde. Der Prozess wurde in gleichem Spannungsbereich wie in dem Fall einer Anregung ins Chloratom untersucht. Die Schwelle für die Konfigurationsveränderung von 1,3- in die 1,2-Konfiguration liegt bei (256 ± 8)mV und für die Konfigurationsveränderung von 1,2- in die 1,3-Konfiguration bei (253 ± 8)mV (siehe Abbildung 6.16). Diese Werte stimmen mit Schwellenwerten für die Anregung in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, überein. Die Analyse der Messdaten zeigt, dass es sich hierbei auch um einen Einelektronenprozess ($n=0{,}8 \pm 0{,}2$) handelt.

Die Reaktionsrate ist kleiner bei einer Anregung in das Substrat im Vergleich zur Anregung in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert. Das zeigt, dass die Anregungswahrscheinlichkeit mit steigendem Abstand des Injektionspunktes von dem Zentrum der Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, sinkt.

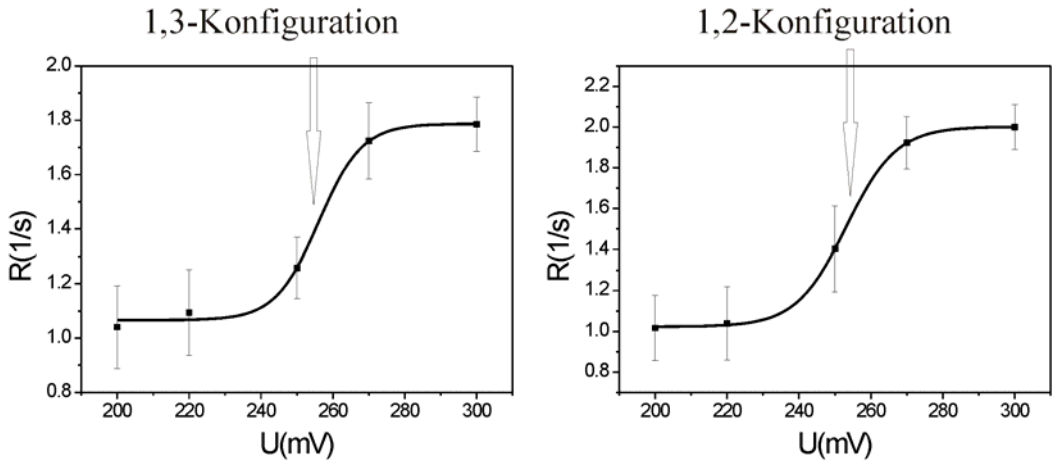

Abb. 6.16: Die Reaktionsraten R für die Isomerisierung für beide Konfigurationen bei einer Anregung in das Substrat in einem Abstand von 0,4 nm vom Zentrum der Erhebung, die das Chloratom charakterisiert.

Aus den durchgeführten Analysen wurde festgestellt, dass die Anregung der Isomerisierung durch die Injektion von Tunnelelektronen in das Substrat in einem Abstand von 0,4 nm vom Zentrum der Erhebung, die das Chloratom charakterisiert und in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, aufgrund der Anregung der gleichen Schwingungsmoden stattfindet. In beiden Fällen wird die Isomerisierung durch einen Ein-Elektron-Prozess ausgelöst. Damit wurden keine Unterschiede des Anregungsmechanismus bei der Anregung des Prozesses in geringfügig verschiedenen Injektionspunkten im Molekül gefunden.

Der Anregungsmechanismus der Isomerisierung lässt sich mit einfachen Skizzen darstellen. Im Folgenden sind die möglichen Anregungsmechanismen schematisch in Abbildungen 6.17, 6.18, 6.19, 6.20 dargestellt.

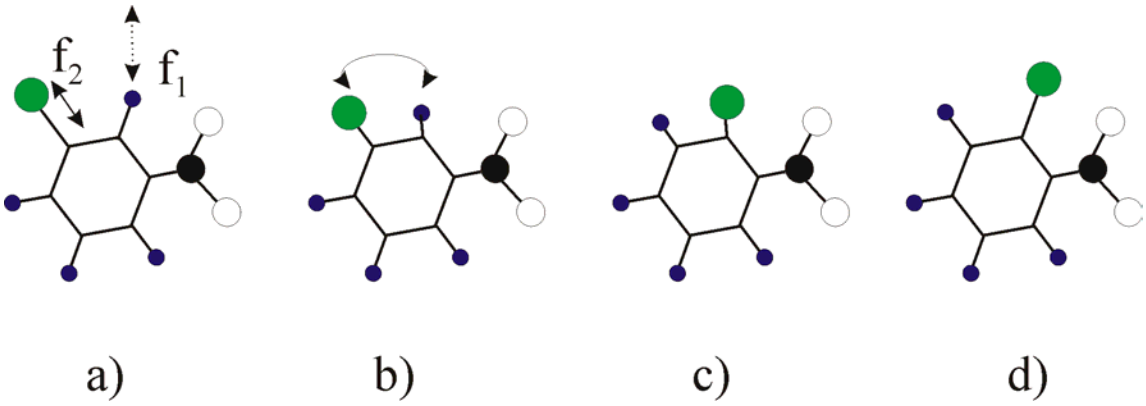

Abb. 6.17: a) Die Anregung der C-Cl Streckschwingung bei 135 meV (f_2) und der C-H Biegeschwingung senkrecht zur Ebene bei 120 meV (f_1). Die Pfeile zeigen die Bewegungsrichtungen der C-Cl und C-H Bindungen. b) und c) Die resultierende Schwingungsbewegung führt zum Platzwechsel des Chloratoms und eines Wasserstoffatoms. d) Das Produkt der angeregten chemischen Reaktion.

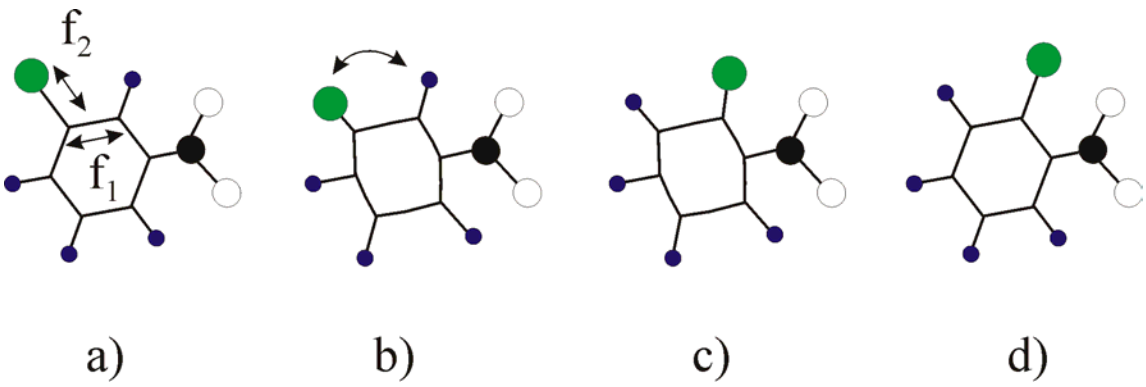

Abb. 6.18: a) Die Anregung der C-Cl Streckschwingung bei 87 meV (f_1) und der C-C Streckschwingung bei 164 meV (f_2). Die Bewegungsrichtungen der C-Cl und C-C Bindungen sind mit Pfeilen gekennzeichnet. b) und c) Die resultierende Schwingungsbewegung kann den Platzwechsel des Chloratoms und eines Wasserstoffatoms innerhalb des Moleküls anregen. d) Das Molekül nach der Reaktion.

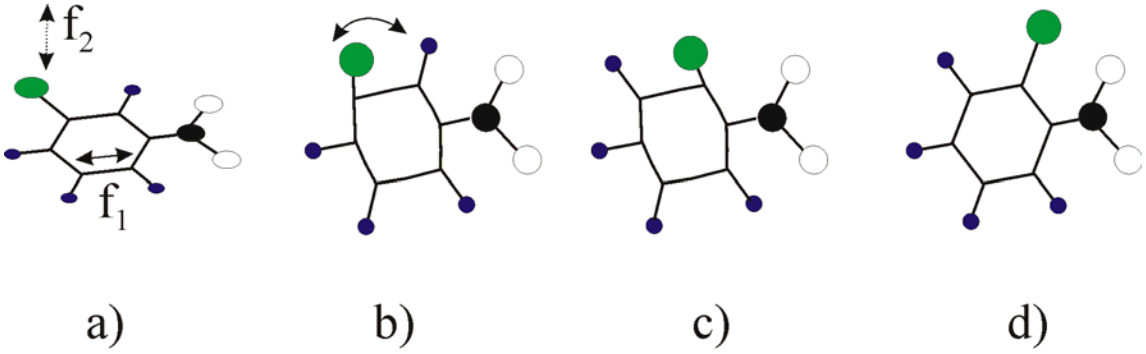

Abb. 6.19: Die Anregung der C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene bei 58 meV (f_2) und der C-C Streckschwingung bei 196 meV (f_1). Beim Schwingen bewegen sich die C-Cl und C-H Bindungen in die mit Pfeilen markierten Richtungen. b) und c) Aufgrund der resultierenden Schwingungsbewegung kann der Platzwechsel des Chloratoms und eines Wasserstoffatoms innerhalb des Moleküls erfolgen. d) Die Konfiguration des Moleküls nach der Reaktion.

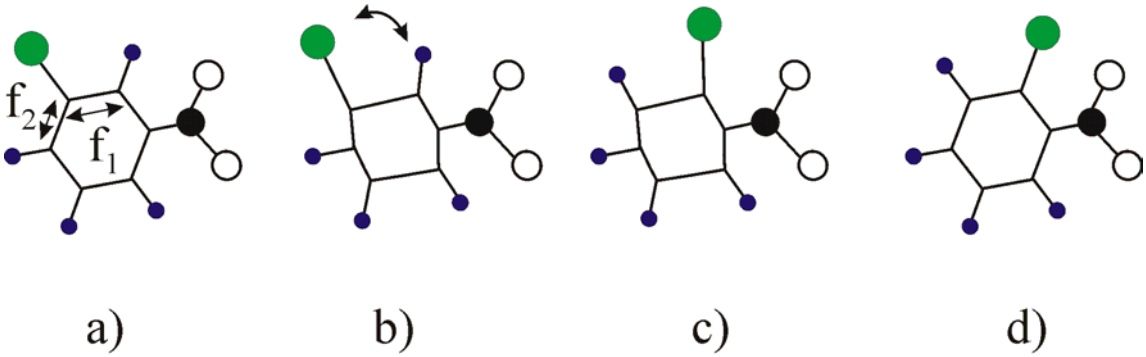

Abb. 6.20: Die gleichzeitige Anregung der Deformierung des Rings in der Ebene (f_1) und der C-C Streckschwingung (f_2). Die Pfeile zeigen die Bewegungsrichtungen der C-C Bindungen. b) und c) Die resultierende Schwingungsbewegung kann der Platzwechsel des Chloratoms und eines Wasserstoffatoms innerhalb des Moleküls als Folge haben. d) Die Endkonfiguration des Moleküls nach der Reaktion.

Bei der Isomerisierung von Chlornitrobenzolmolekülen tauschen das Chloratom und ein Wasserstoffatom die Plätze und deswegen ist es wahrscheinlicher, dass die Isomerisierung durch die Anregung von derartigen Schwingungsmoden erfolgt, die zur Annährung des Chloratoms und des Wasserstoffatoms führen. Die gleichzeitige Anregung der C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene bei 58 meV und der C-C Streckschwingung bei 196 meV führt zu einer derartigen Bewegung, was für den Platzwechsel zwischen dem Chloratom und dem Wasserstoffatom günstig ist. Damit ist diese Anregungsmöglichkeit wahrscheinlicher im Vergleich zu anderen.

6.4.3. Vergleich mit Messungen auf Cu(111)

In Folgendem werden die Ergebnisse auf Cu(111) und Au(111) zusammengefasst. In Tabellen sind die Schwingungsmoden, die für die Anregung der Isomerisierung verantwortlich sind, zusammengefasst.

Isomerisierung von Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111)	
Schwelle	Schwingung
(229 ± 5)mV	**C-Cl Biegeschwingung in der Ebene 37meV** + **C-C Streckschwingung 183meV**
	C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene 58meV + C-C Streckschwingung 164mev

Tabelle 5: Eine mögliche Erklärung für die Anregung der Isomerisierung auf Cu(111)

Isomerisierung von Chlornitrobenzolmolekülen auf Au(111)	
Schwelle	Schwingung
(257 ± 8)mV	C-Cl Streckschwingung 135meV + C-H Biegeschwingung aus der Ebene 120meV
	C-Cl Streckschwingung 87meV + C-C Streckschwingung 164meV
	C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene 58meV + **C-C Streckschwingung 196meV**
	Deformierung des Ringes 76meV + C-C Streckschwingung 179meV

Tabelle 6: Eine mögliche Erklärung für die Anregung der Isomerisierung auf Au(111)

Der Vergleich mit Messungen auf Cu(111) zeigt, dass die Schwellen im Falle der Anregung der Isomerisierung auf Au(111) höher liegen.

Die Analyse der Schwingungsmoden zeigt, dass bei der Anregung der Isomerisierung von Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111) und Au(111) immer zwei Molekülschwingungen gleichzeitig angeregt werden, wobei eine davon immer die C-Cl Schwingung und andere die Schwingung innerhalb des Ringes ist. Bei diesen Schwingungsbewegungen ändern sich die Winkel der C-Cl und der C-H Bindungen im Vergleich zur Gleichgewichtskonfiguration, so dass es zu einer Annährung des Chloratoms und des Wasserstoffatoms mit anschließendem Positionswechsel kommt. In diesem Sinne sind die Anregungsmechanismen auf Cu(111) und Au(111) ähnlich.

6.5. Das Kontrollexperiment

Ähnlich wie bei Messungen an einzelnen Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111) wurde bei Messungen auf Au(111) ein Experiment durchgeführt, in dem das Chloratom vom Molekül getrennt und wieder ins Molekül integriert wurde. Der Unterschied im Vergleich zum Experiment auf Cu(111) ist, dass im Experiment auf Au(111) nur die elektroneninduzierte Manipulation benutzt wurde, um das Moleküls zu bewegen.

Aufgrund des Vergleichs von scheinbaren Höhen des Chloratoms in RTM-Bildern in Fällen, wo es an dem Ring nicht gebunden ist, mit scheinbaren Höhen wenn das Chloratom im Molekül chemisch gebunden ist, lässt sich schließen, dass die Chloratome in der Isomerisierungsreaktion in Molekülen fest gebunden sind.

In Abbildung 6.21 ist das Experiment durchgeführt an einem 1,2-ClNB Molekül, das in einem Ellenbogen der Rekonstruktionslinie gebunden ist, gezeigt. Da das Molekül in einem anderen Adsorptionsplatz im Vergleich zum Molekül 1) in Abbildung 6.2 c) liegt, ist die scheinbare Höhe anders. Die scheinbare Höhe des im Molekül chemisch gebundenen Chloratoms beträgt dabei 30 pm. In Abbildung 6.21 a) wurde die Spitze über der Nitrogruppe des 1,2-ClNBs positioniert. Die Tunnelelektronen mit einer Energie von 1,5 eV wurden direkt in die Nitrogruppe injiziert. Als Folge rotierte das ganze Molekül um 90° im Ellenbogen, wobei die Konfiguration innerhalb des Moleküls und die scheinbare Höhe des Chloratoms unverändert geblieben sind. In Abbildung b) wurden die Tunnelelektronen mit einer Energie von 1,7 eV in der Nitrogruppe injiziert. Dabei wurde das Chloratom vom Molekül abgespalten. Das Restmolekül sprang dabei 0,6 nm vom Chloratom weg und rotierte um 90°, wobei das Chloratom im Ellenbogen gebunden geblieben ist. Die scheinbare Höhe des Chloratoms im Ellenbogen beträgt nun 60pm. In Abbildung c) wurden die Tunnelelektronen mit einer Energie von 1,7 eV in das Chloratom injiziert. Dabei sprang das ganze Molekül zurück zum Chloratom. Da in Abbildung 6.21 d) die scheinbare Höhe des Chloratoms 70 pm beträgt, lässt sich schliessen, dass das Chloratom nicht chemisch gebunden ist, sondern, dass es am Ring liegt.

In Abbildung d) wurden die Elektronen mit der Energie von 1,5 eV in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, injiziert. Das Molekül diffundierte nach unten und das Chloratom wurde in 1,2-Konfiguration innerhalb des Moleküls wieder gebunden, was sich aufgrund der Veränderung der scheinbaren Höhen von 70 pm auf 30 pm schließen lässt. In Abbildung e) hat die Manipulation mit 1,7 eV in der Nitrogruppe zur Rotation des Moleküls um 30° geführt. Dabei hat sich die scheinbare Höhe des Chloratoms von 30 pm auf 70 pm geändert, was dafür spricht, dass die C-Cl Bindung innerhalb des Moleküls gebrochen ist. In Abbildung f) wurden die Tunnelelektronen mit einer Energie von 1,7 eV in der Nitrogruppe injiziert, was eine Rotation des Moleküls um 60° angeregt hat. Dabei hat sich die scheinbare Höhe des Chloratoms auf 30 pm geändert und das bedeutet, dass das Chloratom wieder fest im Molekül gebunden ist. In Abbildung g) wurde das Molekül um 90° rotiert. Die Veränderung der scheinbaren Hö-

he des Chloratoms von 30 pm auf 70 pm zeigt, dass das Chloratom wieder abgespalten ist. Nach einer Manipulation mit 2 eV in der Nitrogruppe, die in Abbildung h) gezeigt ist, sprang das ganze Molekül um 1 nm weg vom Chloratom und zusätzlich rotierte es um 90°. Die Position des Chloratoms hat sich dabei nicht geändert. In Abbildung i) bewegte die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 2 eV in die Nitrogruppe das ganze Molekül. Dabei ist das Molekül in die Nähe des Chloratoms gekommen und 1,2-ClNB wurde gebildet, was sich aus der scheinbaren Höhe des Chloratoms von 30 pm schließen lässt.

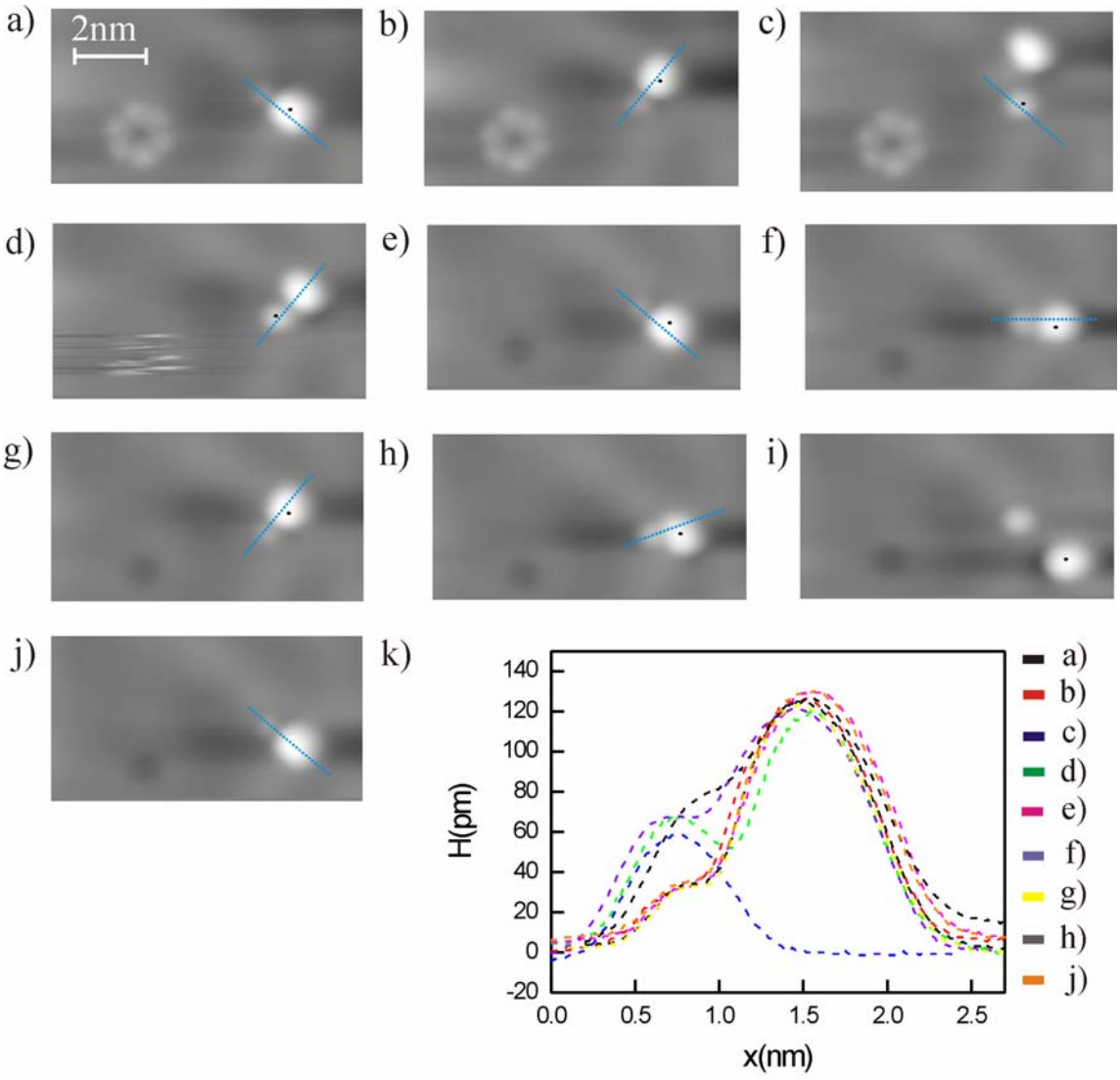

Abb. 6.21: Das Kontrollexperiment (Tunnelparameter: I=10 pA, U=100 mV). a) Die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 1,5 eV in die Nitrogruppe, b) die Rotation des Moleküls im Ellenbogen. Weitere Injektion von Elektronen mit einer Energie von 1,7 eV in die Nitrogruppe führt zum Abspalten des Chloratoms vom Molekül. c) Die Tunnelelektronen mit gleicher Energie wurden ins Chloratom injiziert und dabei kam es d) zur Annäherung des Chloratoms und des Moleküls. e) Die chemische Bindung zwischen dem Molekül und dem Chloratom wurde erreicht. f) Die Rotation des Moleküls und das Abspalten des Chloratoms. g) Das Chloratom ist wieder innerhalb des Moleküls gebunden. h), i) Das Chloratom ist vom Molekül abgespalten. i) Das Chloratom ist wieder fest gebunden. k) Die scheinbare Höhen des Moleküls und des Chloratoms in verschiedenen Phasen des Experiments.

6.6. Zusammenfassung

Der Schwerpunkt in diesem Teil der Arbeit liegt auf der elektroneninduzierten Isomerisierung von einzelnen Chlornitrobenzolmolekülen auf Au(111). Diese lokale chemische Reaktion kann durch die Injektion von Tunnelelektronen nicht nur direkt in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, sondern auch im Abstand von 0,4 nm vom Zentrum dieser Erhebung angeregt werden.

Die Isomerisierung wurde komplett beschrieben. Dabei wurden der Anregungsmechanismus und der Ablauf bei einer Anregung in zwei geringfügig unterschiedliche Injektionspunkte bestimmt. Dabei wurden keine Unterschiede im Anregungsmechanismus und im Ablauf der Reaktion festgestellt, da alle Schwellen in Rahmen der Messgenauigkeit gleich sind. Der Mittelwert der Schwellenenergie beträgt 255 meV und dieser Wert wurde bei der Bestimmung des Anregungsmechanismus benutzt.

Die Analyse der Messdaten zeigt, dass bei der Anregung der Isomerisierung innerhalb des Moleküls Schwingungen angeregt werden, so dass das Chloratom und ein Wasserstoffatom sich nähern und gegenseitig die Plätze tauschen. Die wahrscheinlichste Erklärung für die Anregung der Isomerisierung ist die Anregung der C-Cl Deformierung aus der Ebene bei 58 meV und der C-C Streckschwingung bei 196 meV, die eine Energie von 254 meV benötigen.

Aus dem Modell des Heizens über Schwingungsanregung wurde festgestellt, dass dieser Prozess durch einen Ein-Elektron-Prozess angeregt wird.

Zusätzlich wurde die Rotation von einzelnen Chlornitrobenzolmolekülen untersucht. Es wurde festgestellt, dass durch die Lage des Moleküls an Rekonstruktionslinien oder Ellenbogen einige Positionen von insgesamt 12 möglichen unterdrückt werden. Der Anregungsmechanismus für die Rotation eines 1,3-ClNB wurde für zwei Injektionspunkte im Molekül bestimmt. Die Rotation wurde durch die Injektion von Tunnelelektronen entweder in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert oder in die Nitrogruppe angeregt. Es wurden keine Unterschiede im Anregungsmechanismus in Abhängigkeit vom Injektionspunkt im Molekül festgestellt. Die Schwelle für die Rotation liegt bei (392 ± 18) mV. Eine mögliche Erklärung für die Anregung dieses Prozesses kann die Anregung einer von vier C-H Schwingungen sein, die in dem Energiebereich zwischen 381 meV und 386 meV liegen.

Kapitel 7

Dichlorbenzolmoleküle auf Cu(111) und Ag(111)

In diesem Kapitel werden die Messungen von 1,3- und 1,4-Dichlorbenzolmolekülen auf Cu(111) und Ag(111) zusammengefasst. Der Schwerpunkt liegt auf der Untersuchung der elektroneninduzierten Isomerisierung. Die Motivation für die Messungen auf Dichlorbenzolmolekülen ist die erfolgreiche Anregung der Isomerisierung von Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111) und Au(111) (siehe Kapitel 5 und 6). Der Unterschied zwischen einem Chlornitrobenzol- und einem Dichlorbenzolmolekül liegt in einem der Substituenten. Im Vergleich zu einem Chlornitrobenzolmolekül hat ein Dichlorbenzolmolekül zwei Chloratome und keine Nitrogruppe. Bei der Isomerisierung von Chlornitrobenzolmolekülen wurden nur die Positionen des Chloratoms und eines Wasserstoffatoms geändert, während sich die Position der Nitrogruppe nicht änderte. Da die Wasserstoffe des Benzols in einem RTM-Bild nicht sichtbar sind, ist im RTM-Bild nach der Manipulation auf Chlornitrobenzolen nur die Veränderung der Position des Chloratoms sichtbar.

Bei der Isomerisierung innerhalb der Dichlorbenzolmolekülen ändert sich die Positionen eines Chloratoms und eines Wasserstoffatoms, während die Position des zweiten Chloratoms immer unverändert geblieben ist. Da bei der Isomerisierung innerhalb von Chlornitrobenzolmolekülenen und Dichlorbenzolmolekülen immer die Positionen eines Chloratoms und eines Wasserstoffatoms geändert wurden, wobei sich die Position des anderen Substituenten nicht änderte, kann der Einfluss des zweiten Substituenten auf den Anregungsmechanismus untersucht werden. Dementsprechend war das Ziel in diesem Teil der Arbeit die Bestimmung des Anregungsmechanismus der Isomerisierung innerhalb von Dichlorbenzolmolekülen auf Ag(111) und der Vergleich mit Messungen, die in Kapitel 5 und 6 beschrieben wurden. Die Schwellen für die Anregung der Isomerisierung innerhalb von einzelnen Dichlorbenzolmolekülen liegen im Energiebereich der Schwingungsmoden des Moleküls. Deswegen ist auch hier eine mögliche Erklärung für die Anregung der Isomerisierung innerhalb von einzelnen Dichlorbenzolmolekülen die Anregung der Schwingungsmoden des Moleküls [27], [28], [29], [30].

Im Folgenden wird zuerst die bei der Abbildung induzierte Isomerisierung von Dichlorbenzolmolekülen auf Cu(111) gezeigt. Danach wird die Analyse des Anregungsmechanismus der Isomerisierung innerhalb der einzelnen Dichlorbenzolmolekülen auf Ag(111) durchgeführt. Anschließend werden die Ergebnisse auf Dichlorbenzolmolekülen mit Ergebnissen, die in Kapiteln 5 und 6 beschrieben wurden, verglichen.

7.1. Dichlorbenzolmoleküle auf Cu(111)

In diesem Teil der Arbeit wurden die einzelnen 1,3-Dichlorbenzolmoleküle (1,3-DClB) bei 17 K auf Cu(111) aufgedampft. Aufgrund der Wechselwirkung mit der Oberfläche hat sich häufig bei der Adsorption die Konfiguration der Molekülen von 1,3- zu 1,4-Konfiguration geändert. Der Phenylring (P) innerhalb eines Dichlorbenzols erscheint nun wie eine (70 ± 1) pm hohe Erhebung (siehe Abbildung 7.1 a) und b)). Beide Chloratome erscheinen wie (110 ± 1) pm hohe Erhebungen auf dem Phenylring (siehe Abbildung 7.1 a) und b)). Da die Positionen der beiden Chloratomen in einem RTM-Bild eindeutig sichtbar sind, ist es möglich, zwischen verschiedenen Dichlorbenzolmolekülen zu unterscheiden. Die Zuordnung der Erscheinungsbilder von Molekülen zu bestimmten Konfigurationen wurde mit Hilfe des Molekülmodells aus dem ArgusLab gemacht [87]. Die Abstände zwischen zwei Chloratomen innerhalb eines 1,3-DClB und eines 1,4-DClB betragen in der Gasphase 0,55 nm und 0,65 nm [87], wie in Abbildung 7.1 c) gezeigt ist. In RTM-Bildern wurden zwei verschiedene Konfigurationen von Molekülen gefunden. Die Positionen der beiden Maxima im Schnitt über dem Molekül wurden mit dem Gauss Fit bestimmt. Die Abstände zwischen Chloratomen in diesen Konfigurationen betragen 0,9 nm und 1 nm. Dementsprechend wurde der Abstand von 0,9 nm der 1,3-Konfiguration zugeordnet und der andere der 1,4-Konfiguration. Je nach der Konfiguration innerhalb des Moleküls ist der Phenylring mehr oder weniger sichtbar.

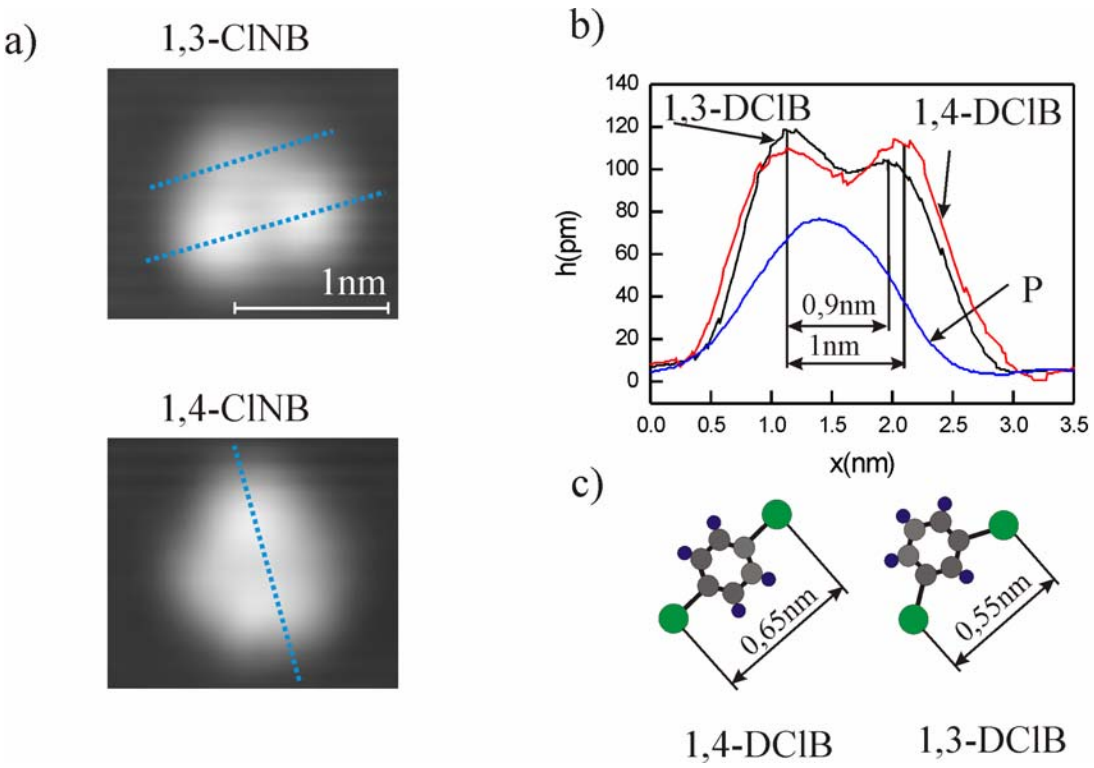

Abb. 7.1: a) RTM-Aufnahmen bei 5 K (Tunnelparameter: I=23 pA, U=100 mV). Die Linien in den RTM-Bildern zeigen die Bereiche über den Molekülen, wo die scheinbaren Höhen in b) gemessen wurden. b) Schnitte über Moleküle, wobei die Abstände zwischen zwei Chloratomen innerhalb der Moleküle gemessen wurden. c) Die Modelle eines 1,3-DClB und 1,4-DClB Moleküls mit Abständen zwischen den beiden Chloratomen.

7.2. Isomerisierung

Die Isomerisierung von Dichlorbenzolmolekülen auf Cu(111) wurde bei der Abbildung angeregt. Es wurde eine Messserie gemacht, in der mehrere Moleküle mit verschiedenen Spannungen abgebildet wurden. Diese Serie wurde ähnlich wie die Spannungsserie auf den Nitrobenzolmolekülen auf Cu(111) aufgenommen. Dabei wurde die gleiche Stelle der Probe mit einem konstanten Strom von I=23 pA und mit verschiedenen Spannungen abgebildet. Die Spannung wurde nach jedem aufgenommenen RTM-Bild um 20 mV erhöht. In Abbildung 7.2 sind die Ausschnitte aus dieser Spannungsserie an einem einzelnen Molekül gezeigt.

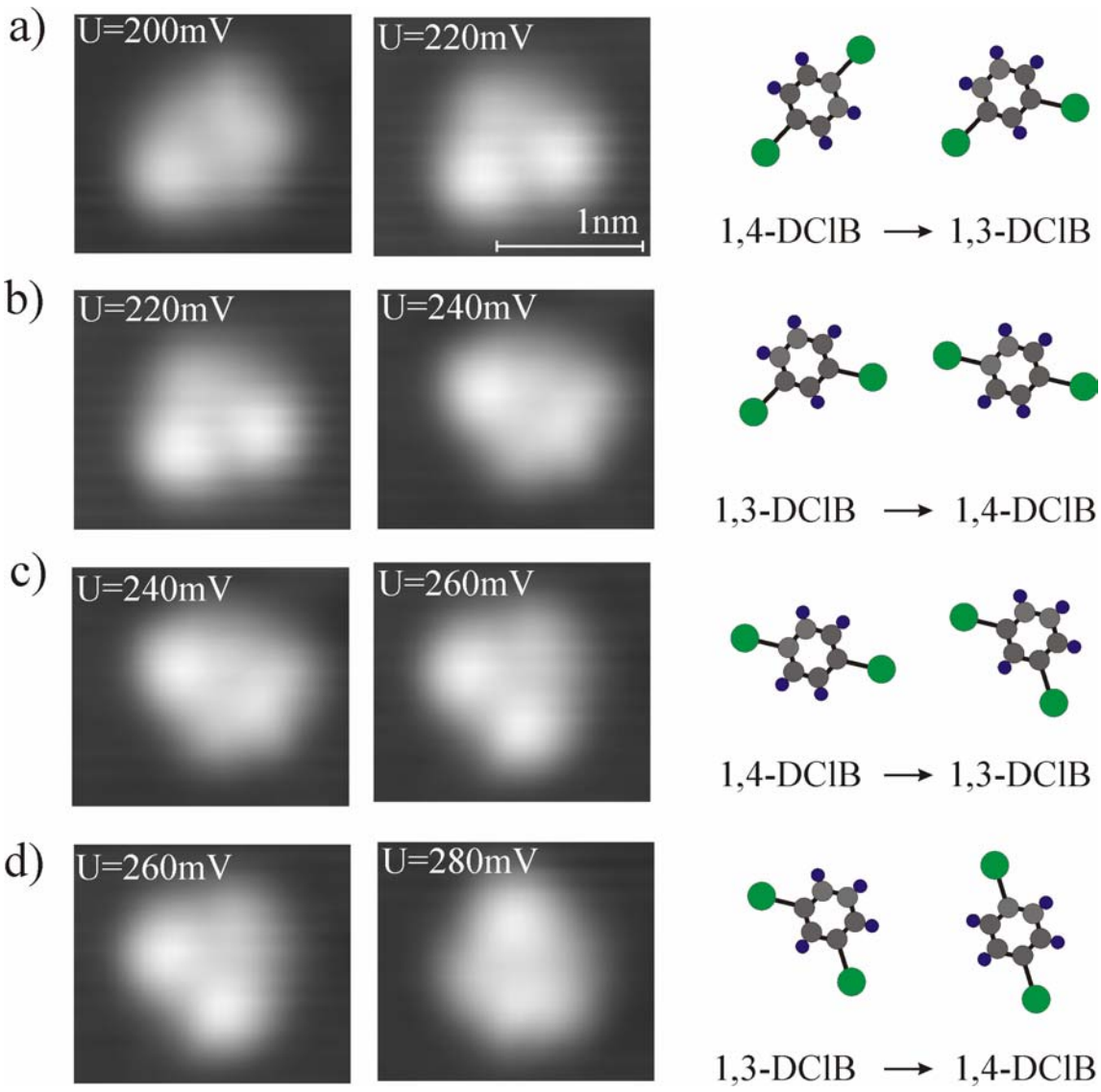

Abb. 7.2: Eine Schaltserie, die bei der Abbildung mit verschiedenen Spannungen durchgeführt wurde (Tunnelstrom I=23 pA). a) Ein 1,4-DClB wurde mit U=200 mV Abgebildet. Bei der Abbildung mit U=220 mV änderte sich die Konfiguration von der 1,4- in die 1,3-Konfiguration. b) Die Abbildung mit U=240 mV verursacht die Konfigurationänderung von der 1,3- in die 1,4-Konfiguration. c) Die Konfigurationsveränderung von der 1,4- in die 1,3-Konfiguration wurde mit einer Spannung von U=260 mV induziert. d) Bei der Abbildung mit U=280 mV kehrt das Molekül von der 1,3- in die 1,4-Konfiguration zurück.

Die Konfigurationen innerhalb des Moleküls in Abbildung 7.2 wurden aufgrund des Vergleichs der Abstände zwischen den Chloratomen in RTM-Bildern mit Abständen aus den Molekülmodellen bestimmt.

In Abbildung 7.2 a) wurde ein 1,4-DClB mit einer Spannung von 200 mV abgebildet. Die Chloratome liegen symmetrisch auf dem Phenylring, der ein bisschen weniger hell im Vergleich zu den Chloratomen erscheint. Bei der Abbildung mit 220 mV ändert sich die Konfiguration innerhalb des Moleküls von der 1,4- in die 1,3-Konfiguration. Die Konfigurationsveränderung lässt sich aus der Veränderung des Erscheinungsbildes des Moleküls feststellen. Bei der 1,3-Konfiguration erscheint der Phenylring nicht mehr symmetrisch innerhalb des Moleküls. Der Ring ist im RTM-Bild 7.2 a) links nur auf einer Seite des Moleküls sichtbar, was für die 1,3-Konfiguration zu erwarten ist. In Abbildung 7.2 b) wurde beim Rastern mit einer Spannung von 240 mV die Konfiguration von 1,3- zu 1,4-Konfiguration geändert. Die Konfigurationsveränderung wurde aufgrund des Vergleichs der RTM-Bilder links und rechts in b) festgestellt. Der Phenylring erscheint wieder symmetrisch innerhalb des Moleküls. In Abbildung 7.2 c) ist eine Konfigurationsveränderung von 1,4- zu 1,3-Konfiguration zu sehen. Der Phenylring ist wieder nur auf einer Seite des Moleküls sichtbar. Bei der Abbildung mit einer Spannung von 280 mV änderte sich wieder die Konfiguration innerhalb des Moleküls von 1,3- zu 1,4- (siehe Abbildung 7.2 d)).

7.3. Dichlorbenzolmoleküle auf Ag(111)

Einzelne 1,3-Dichlorbenzolmoleküle (1,3-DClB) wurden bei 17 K auf Ag(111) aufgedampft. Genauso wie beim Aufdampfen auf Cu(111) wurde häufig die Konfiguration der Moleküle von 1,3- zu 1,4-Konfiguration geändert. In den RTM-Bildern ist es möglich zwischen dem Phenylring und den beiden Chloratomen innerhalb des Moleküls zu unterscheiden (siehe Abbildung 7.3). Der Phenylring (P) erscheint genauso wie auf Cu(111) bei gleichen Tunnelparameter wie eine (60 ± 1) pm hohe Erhebung (siehe Abbildung 7.3 a) und b)). Beide Chloratome erscheinen wie (75 ± 1) pm hohe Erhebungen auf dem Phenylring (siehe Abbildung 7.3 a) und b)), das heißt kleiner im Vergleich zu Cu(111) bei gleichen Tunnelparameter (siehe Abbildung 7.1). Schon auf den ersten Blick ist es möglich, zwischen verschiedenen Konfigurationen zu unterscheiden. In der 1,3-Konfiguration ist der Phenylring auf einer Seite des Moleküls deutlicher sichtbar im Vergleich zur 1,4-Konfiguration. In der 1,4-Konfiguration erscheint der Phenylring symmetrisch auf beiden Seiten des Moleküls. Zusätzlich erscheinen die zwei Chloratome in 1,4-Konfiguation genau auf der Symmetrieachse des Moleküls. Die Zuordnung der Erscheinungsbilder von Molekülen zu bestimmten Konfigurationen wurde genauso wie bei Messungen auf Cu(111) gemacht. Die Konfiguration, in der der Abstand zwischen Chloratomen 0,9 nm beträgt, wirde zur 1,3-Konfiguration zugeordnet. Der Abstand zwischen Chloratomen in 1,4-Konfiguration beträgt 1 nm.

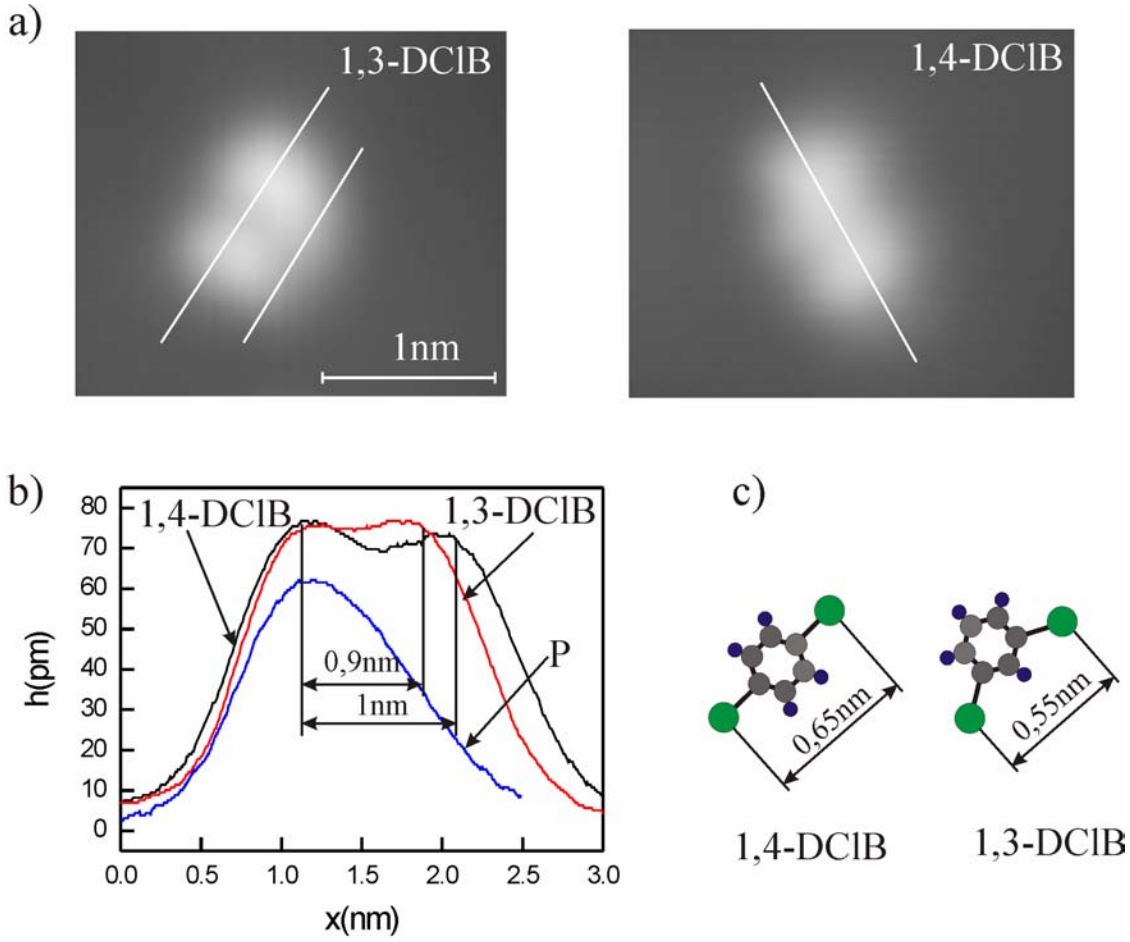

Abb. 7.3: a) 1,3-DClB und 1,4-DClB auf Ag(111) (Tunnelparameter: I=23 pA, U=100 mV). Die Linien in den RTM-Bildern zeigen Bereiche über Molekülen, wo die scheinbaren Höhen in b) gemessen wurden. b) Schnitte über Molekülen. Die Abstände zwischen zwei Chloratomen innerhalb der verschiedenen Moleküle aus b) werden mit Molekülmodellen aus c) verglichen.

7.4. Isomerisierung

Im Folgenden wird die elektroneninduzierte Isomerisierung von Dichlorbenzolmolekülen beschrieben. Die Manipulationsexperimente auf Dichlorbenzolmolekülen wurden durchgeführt, mit dem Ziel, den Anregungsmechanismus zu bestimmen. Die Grundidee dabei ist, den Einfluss des zweiten Substituenten auf den Anregungsmechanismus zu untersuchen.

Für die Bestimmung des Anregungsmechanismus muss die Isomerisierung mit verschiedenen Spannungen angeregt werden [39]. Bei der Anregung mit Spannungen ab 250 mV fand die Isomerisierung zusammen mit der Rotation statt. Um die Rotation bei der Untersuchung der Isomerisierung auszuschließen wurden die Manipulationsexperimente mit kleineren Spannungen durchgeführt. Die Isomerisierung von Dichlorbenzolmolekülen wurde mit Spannungen im Bereich zwischen 150 meV und 250 meV induziert. Bei der Manipulation wurden die Tunnelelektronen mit einer bestimmten Energie ins Molekül injiziert. Die Injektion von Tunnelelektronen erfolgte immer in eines der Chloratome. Für die spätere Analyse wurden die Stromkurven während der Manipulation aufgenommen. Die Sprünge in den Stromkurven zeigen die Positionveränderung des Chloratoms. Bei der Isomerisierung hat sich im RTM-Bild nach der Manipulation immer nur die Position des Chloratoms, das der Injektionspunkt war,

geändert. Nach jeder Veränderung in der Stromkurve nach der Manipulation wurde ein RTM-Bild aufgenommen. Deswegen können die Sprüngen in den Stromkurven bestimmten Konfigurationen innerhalb des Moleküls zugeordnet werden. Bei den Messungen auf Dichlorbenzolmolekülen wurde nur das „Schalten“ zwischen 1,3- und 1,4-Konfiguration angeregt und untersucht.

In Abbildung 7.4 werden zwei Manipulationen aus einer Manipulationsserie von 10 Manipulationen gezeigt, die an einem einzelnen Molekül mit der Anregungsenergie von 250 meV durchgeführt wurden. Für beide in Abbildung 7.4 gezeigte Isomerisierungen sind die RTM-Bildern vor und nach der Manipulation zusammen mit entsprechenden Stromkurven und schematischen Zeichnungen gezeigt. In Abbildung 7.4 a) erfolgt die Isomerisierung von 1,3- in die 1,4-Konfiguration nach etwa 0,1 s. Die Stromkurve zeigt, dass diese Konfigurationsveränderung direkt ist. Dabei ändert sich die Position eines Chloratoms. In 1,4-Konfiguration liegt der Phenylring symmetrisch zwischen zwei Chloratomen. In Abbildung 7.4 b) ist die Konfigurationsveränderung von 1,4- in die 1,3-Konfiguration dargestellt. Die Konfigurationsveränderung ist in diesem Fall auch direkt und nach etwa 0,65 s erfolgt. Der Abstand zwischen Chloratomen ist kürzer im Vergleich zum RTM-Bild vor der Manipulation. Aufgrund der Positionsveränderung eines Chloratoms erscheint der Phenylring nicht mehr symmetrisch zwischen beiden Chloratomen, sondern ist nur auf einer Seite des Moleküls sichtbar.

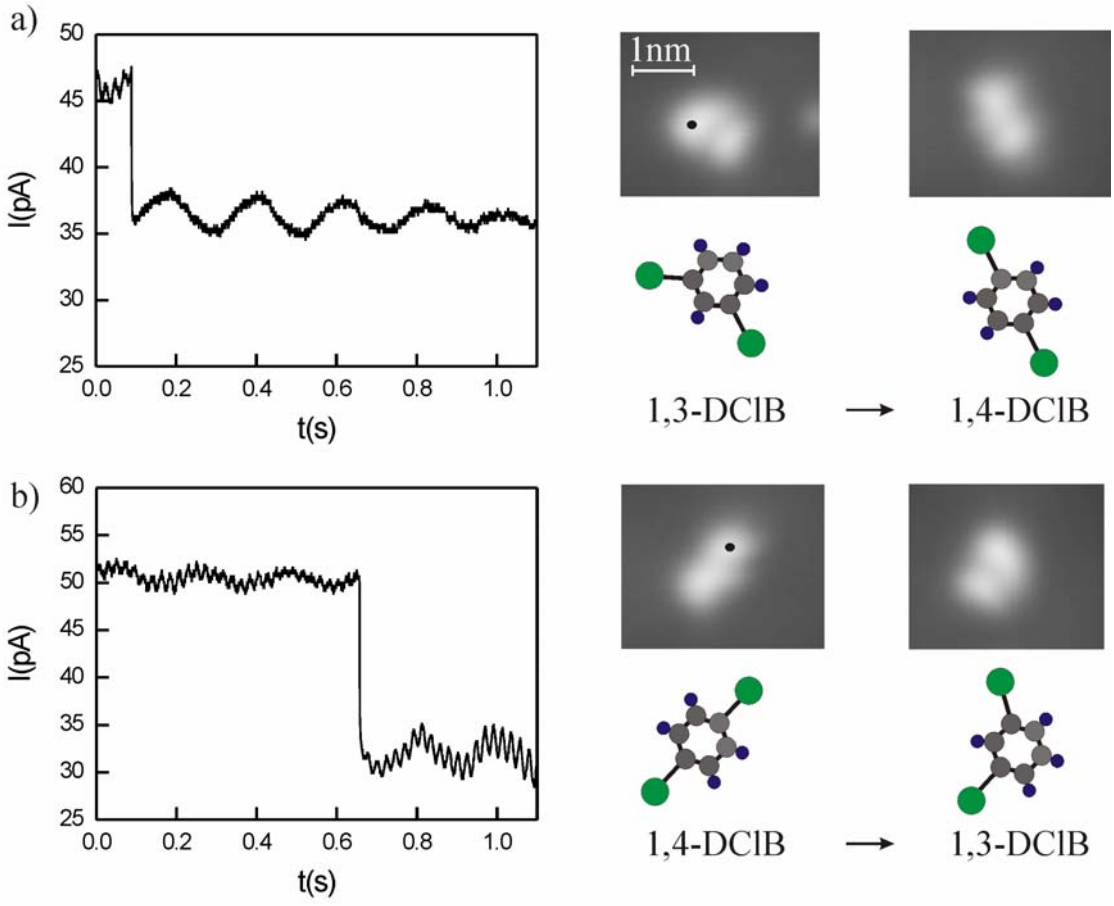

Abb. 7.4: a) Konfigurationsveränderung von der 1,3- in die 1,4-Konfiguration, b) Konfigurationsveränderung von der 1,4- in die 1,3-Konfiguration (Tunnelparameter: I=23 pA, U=100 mV).

In Abbildung 7.5 ist die Spannungsabhängigkeit der Ausbeute zu Bestimmung der Schwellen für die Anregung der Isomerisierung dargestellt. Die Schwellen liegen bei (170 ± 5) mV für die Konfigurationsveränderung von 1,3- zu 1,4-Konfiguration und bei (175 ± 5) mV für die Konfigurationsveränderung von 1,4- zu 1,3-Konfiguration. Beide Schwellen sind gleich in Rahmen der Messgenauigkeit.

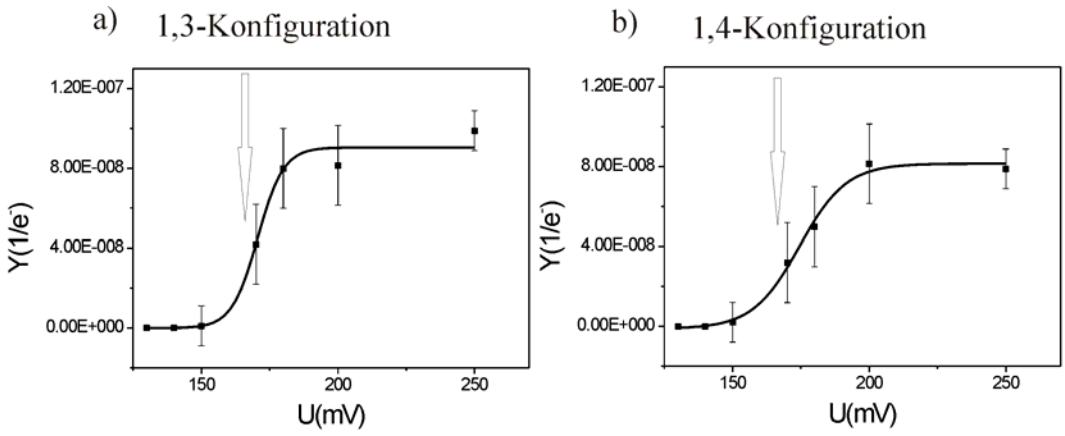

Abb. 7.5: Die Ausbeute Y und die Schwellen für die Isomerisierung zwischen verschiedenen Konfigurationen bei einer Anregung in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert.

Als nächster Schritt wurde der Anregungsmechanismus bestimmt. Da die beiden Schwellen im Energiebereich der Schwingungsmoden des Moleküls liegen, wurden beide Schwellen mit den Schwingungsmoden in Tabellen 1 und 2 im Kapitel 5 verglichen. Die Analyse zeigt, dass die Anregung der Isomerisierung entweder durch die Anregung der C-C Streckschwingung bei 164 meV oder durch die Anregung von Kombinationsschwingungsmoden erfolgen kann. Als mögliche Erklärung für die Kombinationsschwingungen kommt die Anregung der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene bei 37meV und der C-H Biegeschwingung in der Ebene bei 133meV, die eine Gesamtenergie von 170meV benötigen, in Frage.

Die möglichen Anregungsmechanismen der Isomerisierung sind in Abbildungen 7.6 und 7.7 darstellt.

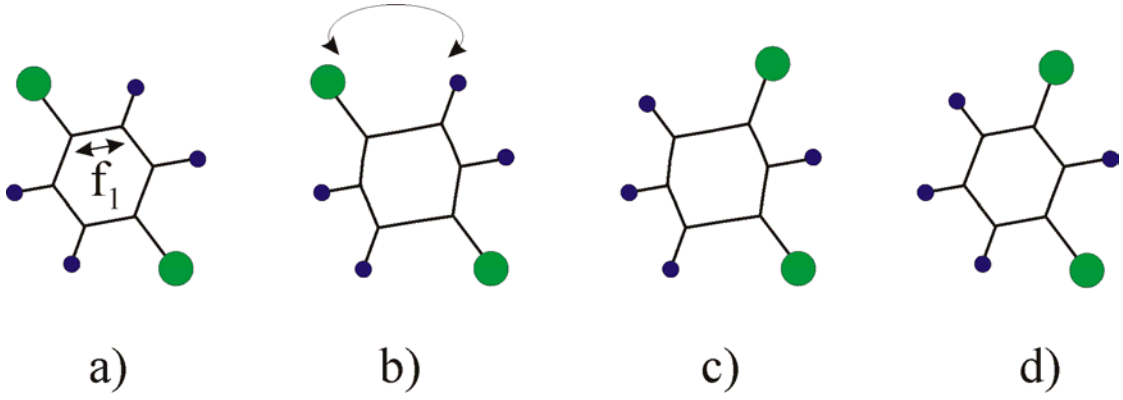

Abb. 7.7: a) Die Anregung der C-C Streckschwingung in der Ebene (f_1). b) und c) Der Platzwechsel des Chloratoms und eines Wasserstoffatoms. d) Das isomerisierte Molekül.

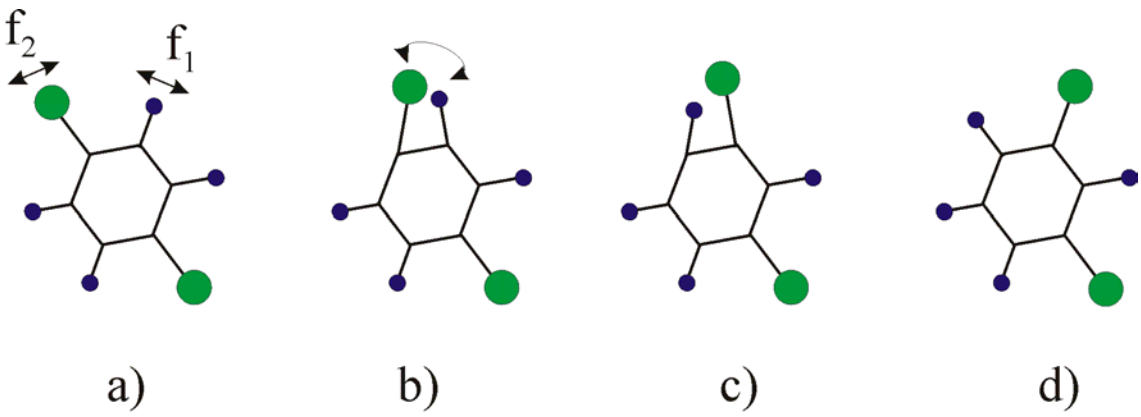

Abb. 7.7: a) Die Anregung der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene bei 37 meV (f_2) und der C-H Biegeschwingung in der Ebene bei 133 meV (f_1). Die Pfeile zeigen die Bewegungsrichtungen der Cl und H Atomen. b) und c) Die resultierende Schwingungsbewegung führt zum Platzwechsel des Chloratoms und eines Wasserstoffatoms. d) Das Produkt der chemischen Reaktion.

Die gleichzeitige Anregung der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene und der C-H Biegeschwingung in der Ebene scheint, wegen der Gesamtbewegung des Moleküls, die zur Annährung des Chloratoms und des Wasserstoffatoms führt, die wahrscheinlichere Erklärung für die Anregung der Isomerisierung zu sein.

7.5. Vergleich mit Messungen auf Cu(111) und Au(111)

Die Ergebnisse auf Ag(111) lassen sich zusammen mit Ergebnissen auf Cu(111) und Au(111) generalisieren. In Tabellen 7, 8 und 9 sind die wahrscheinlichsten Anregungsmechanismen für die Isomerisierung von substituierten Benzolmolekülen auf verschiedenen Oberflächen zusammengefasst.

Isomerisierung von Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111)	
Schwelle	Schwingung
(229 ± 5)mV	**C-Cl Biegeschwingung in der Ebene 37meV** + **C-C Streckschwingung 183meV**

Tabelle 7: Anregungsmechanismus der Isomerisierung von Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111)

Isomerisierung von Chlornitrobenzolmolekülen auf Au(111)	
Schwelle	Schwingung
(257 ± 8)mV	**C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene 58meV** + **C-C Streckschwingung 196meV**

Tabelle 8: Anregungsmechanismus der Isomerisierung von Chlornitrobenzolmolekülen auf Au(111)

Isomerisierung von Dichlorbenzolmolekülen auf Ag(111)	
Schwelle	Schwingung
(173 ± 8)mV	**C-Cl Biegeschwingung in der Ebene 37meV** + **C-H Biegeschwingung in der Ebene 133meV**

Tabelle 7: Anregungsmechanismus der Isomerisierung von Dichlorbenzolmolekülen auf Cu(111)

Es wurde festgestellt, dass bei der Anregung der Isomerisierung auf verschiedenen Oberflächen immer eine der C-Cl Schwingungen zusammen mit einer anderen Schwingung angeregt wird. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass für die Anregung der Isomerisierung die Anregung der C-Cl Schwingung entscheidend ist. Dementsprechend scheint es, dass der zweite Substituent keinen Einfluss auf den Anregungsmechanismus der Isomerisierung hat.

7.6. Zusammenfassung

Das Ziel in diesem Teil der Arbeit war die Untersuchung der Isomerisierung innerhalb von einzelnen Dichlorbenzolmolekülen auf Ag(111). Die Messungen wurden als Ergänzung zu Messungen von Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111) und Au(111) durchgeführt. Die Dichlorbenzolmoleküle wurden für diese Untersuchung ausgewählt, da der Schwerpunkt die Untersuchung des Anregungsmechanismus in der Abhängigkeit vom zweiten Substituenten war. Da bei der Isomerisierung innerhalb von Chlornitrobenzolmolekülen und Dichlorbenzolmolekülen immer die Positionen eines Chloratoms und eines Wasserstoffatoms geändert wurden, während die Position des anderen Substituenten unverändert geblieben ist, kann der Einfluss des zweiten Substituenten auf den Anregungsmechanismus untersucht werden.

Die Isomerisierung kann dabei durch die Injektion von Tunnelelektronen in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, angeregt werden. Die Isomerisierung innerhalb der Dichlorbenzolmoleküle wurde durch Schwingungen angeregt, so dass das Chloratom und ein Wasserstoffatom sich nähern und gegenseitig die Plätze tauschen. Die Schwellen bei der Anregung der Isomerisierung in 1,3- und 1,4-Konfiguration sind in Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Die Isomerisierung innerhalb von Dichlorbenzolmolekülen auf Ag(111) kann durch die Anregung der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene bei 37 meV und der C-H Biegeschwingung in der Ebene bei 133 meV, die eine Gesamtenergie von 170 meV benötigen, angeregt werden. Es wurde kein signifikanten Unterschied im Anregungsmechanismus im Vergleich zu Messungen auf Cu(111) und Au(111) gefunden.

Die 1,2-Konfiguration scheint auf beiden Oberflächen instabil zu sein.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Die Motivation für die Untersuchung chemischer Reaktionen mit einzelnen Molekülen mit dem RTM ist es, durch neue wissenschaftliche Kenntnisse einen Beitrag zur Nanochemie zu leisten. In diesem Sinne wurde der Anregungsmechanismus der Isomerisierung innerhalb von Dichlorbenzol- und Chlornitrobenzolmolekülen auf verschiedenen Oberflächen untersucht. Die verschiedenen Oberflächen wurden gewählt, um einen Einfluss des Substrats auf den Anregungsmechanismus und den Ablauf der Reaktion zu verfolgen. Da der Unterschied zwischen einem Dichlorbenzol- und einem Chlornitrobenzolmolekül nur in einem Substituenten liegt, dessen Position sich bei der Isomerisierung nicht ändert, kann der Einfluss des zweiten Substituenten auf den Anregungsmechanismus durch den Vergleich von Anregungsmechanismen innerhalb von beiden Molekülen untersucht werden.

Im ersten Teil dieser Arbeit, im Kapitel 4, habe ich gezeigt, dass es aufgrund der hohen Auflösung in RTM-Bildern möglich ist, eindeutig zwischen dem Phenylring und den Substituenten zu unterscheiden. Unter Zuhilfenehmung von molekulardynamischen Rechnungen, die von J. Nieminen und E. Niemi von der Universität Tampere in Finnland durchgeführt wurden, wurde die optimale Adsorptionsgeometrie von Phenylresten, Nitrobenzol- und Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111) bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass alle drei Moleküle in on-top-Position des Phenylringes auf Cu(111) adsorbieren.

Ein qualitativer Vergleich von RTM-Bildern von Phenylen und Nitrobenzolmolekülen in diesem Teil der Arbeit demonstriert, wie sich neue Tunnelkanäle innerhalb des Moleküls auf Grund der Substitution von einem Wasserstoffatom durch eine Nitrogruppe öffnen und damit durch die Veränderung der Geometrie des Moleküls die Leitfähigkeit durch das Molekül beeinflussen. Zusätzlich wurde eine einfache Methode präsentiert, die zeigt, wie es mit der Änderung der Tunnelparameter möglich ist, zwischen den CO-Molekülen und Phenylresten zu unterscheiden.

Ich habe gezeigt, dass es durch die Kombination von RTM-Messungen und theoretischen Rechnungen möglich ist, die absolute Adsorptionsgeometrie von substituierten Benzolmolekülen auf Cu(111) zu bestimmen.

In Kapitel 5 wurde die elektroneninduzierte Manipulation von substituierten Benzolmolekülen auf Cu(111) präsentiert. Im Mittelpunkt dieses Kapitels steht die Anregung und die Untersuchung der Isomerisierung innerhalb von einzelnen 1,2- und 1,3-Chlornitrobenzolmolekülen. Um diese chemische Reaktion komplett zu beschreiben, wurden der Anregungsmechanismus

und der Ablauf bestimmt. Die Messungen zeigen, dass die Anregung der Isomerisierung nur über die gleichzeitige Anregung von zwei Molekülschwingungen erfolgt. Der Ablauf der Reaktion ist schematisch in Abbildung 5.21 dargestellt. Es wurde auch gezeigt, dass mit bestimmten Manipulationsparametern die 2D Chiralität des Moleküls geändert werden kann.

Ein zusätzlicher Prozess, in dem das Chloratom seinen Adsorptionsplatz bei der Manipulation zwischen Brücken und benachbarten Muldenposition gewechselt hat, wurde auch untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Anregung dieses Prozesses auch durch die gleichzeitige Anregung von zwei Molekülschwingungen induziert wird. Dabei ist es wahrscheinlicher, dass der Prozess durch die Anregung derartigen Molekülschwingungen erfolgt, die zur Bewegung der C-Cl Bindung in der Molekülebene führen, wie es in Abbildungen 5.18 und 5.20 gezeigt ist.

Um festzustellen, ob Chloratome in Molekülen bei der Isomerisierung fest gebunden sind, wurde ein Kontrollexperiment, das in Abbildungen 5.24 und 5.25 zu sehen ist, durchgeführt. In diesem Experiment wurde das Chloratom vom Molekül abgespalten und am Ring wieder positioniert, ohne dass es dabei an den Ring chemisch gebunden ist. Durch den Vergleich der scheinbaren Höhen des Chloratoms in diesem Fall mit scheinbaren Höhen, die das Chloratom bei der Isomerisierung hat, wurde festgestellt, dass die Chloratome bei der Isomerisierung innerhalb der Moleküle fest gebunden sind.

Es wurde gezeigt, dass es möglich ist, einen Substituenten zwischen zwei benachbarten Molekülen zu transferieren (siehe Abbildung 5.23).

Am Ende des Kapitels wurde die Veränderung der Adsorptionsgeometrie von einzelnen Nitrobenzolmolekülen von parallel zur Oberfläche zu gekippt und die Diffusion von Nitrobenzolmolekülen präsentiert (siehe Abbildung 5.27). Die Untersuchung der beiden Prozesse zeigt, dass die Anregung dieser beiden Prozesse nicht durch die Anregung von Molekülschwingungen, sondern durch Ionisierung des Moleküls erklärt werden kann.

Die Isomerisierung innerhalb von Chlornitrobenzolmolekülen wurde auf Au(111) untersucht, wie es im Kapitel 6 beschrieben wurde. In diesem Teil der Arbeit wurde die Anregung der Isomerisierung in Abhängigkeit vom Injektionspunkt innerhalb des Moleküls untersucht. Die Isomerisierung konnte nur durch die Injektion von Tunnelelektronen entweder direkt in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert oder in ihrer unmittelbaren Nähe angeregt werden. Die Analyse der Messdaten zeigt, dass die Anregungswahrscheinlichkeit bei einer Anregung in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, höher ist im Vergleich zur Anregung in ihrer unmittelbaren Nähe. Die Anregung des Prozesses erfolgt in beiden untersuchten Fällen über die gleichzeitige Anregung von zwei gleichen Schwingungen innerhalb des Moleküls. Ähnlich wie bei der Anregung auf Cu(111) wurde die Anregung von Schwingungsmoden als wahrscheinlichere Erklärung von vier möglichen betrachtet, die zur Annährung des Chloratoms und des Wasserstoffatoms führt. Der Ablauf der Reaktion ist in Abbildung 6.19 dargestellt.

Die Rotation von Chlornitrobenzolmolekülen wurde in Abhängigkeit vom Adsorptionsplatz und vom Injektionspunkt untersucht. Zusätzlich wurde der Anregungsmechanismus bestimmt. Es wurde festgestellt, dass die Rotation durch die Anregung einer Molekülschwingung ausgelöst wird. Der Ablauf der Reaktion ist in Abbildung 6.7 demonstriert.

Ähnlich wie bei Messungen auf Cu(111) wurde ein Kontrollexperiment durchgeführt, das bewiesen hat, dass Chloratome in Molekülen bei der Isomerisierung fest gebunden sind.

Im letzten Teil der Arbeit, im Kapitel 7, wurde der Anregungsmechanismus bei der Isomerisierung von Dichlorbenzolmolekülen auf Ag(111) untersucht. Ähnlich wie in dem Fall von Chlornitrobenzolmolekülen, erfolgt die Anregung der Isomerisierung über die Anregung von zwei Molekülschwingungen, die zur Annährung des Chloratoms und des Wasserstoffatoms führen. Der Ablauf der Reaktion ist in Abbildung 7.6 schematisch dargestellt.

Die in dieser Arbeit durchgeführte Studie zeigt, dass es in RTM Experimenten möglich ist, die innere Struktur eines organischen Moleküls reversibel zu verändern und somit zwischen verschiedenen Konfigurationen zu schalten.

Referenzen

[1] G. Binnig, H. Roher, Ch. Gerber und E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).

[2] G. Binnig, H. Roher, Ch. Gerber und E. Weibel, , Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983).

[3] Ch. Kittel, Introduction to solid state physics, Wiley, New York, 1986.

[4] W. Nolting, Quantenmechanik, Verlag Zimmermann-Neufang, 1992.

[5] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).

[6] J. Tersoff und D. R. Hamann, Phys. Rev. lett. **50**, 1998 (1983).

[7] J. Tersoff und D. R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).

[8] J. Nieminen, E. Niemi, K.-H. Rieder, Surf. Sci. **552**, L47 (2004).

[9] E. Niemi, J. Nieminen, Chem. Phys. Lett. **397**, 200 (2004).

[10] P. Sautet, Chem. Rev. **97**, 1097 (1997).

[11] T. N. Todorov, G. A. D. Briggs, A. P. Sutton, J. Phys.: Condes. Matter **5**, 2389 (1993).

[12] J. B. Pendry, A. B. Pretre, B. C. H. Krutzen, J. Phys.: Condes. Matter **3**, 4313 (1991).

[13] P. Sautet, M.-L. Bocquet, Phys. Rev. B, **53**, 4910 (1996).

[14] J. Nieminen, S. Lahti, S. Paavilainen, K. Morgenstern, Phys. Rev. B, **66**, 165421 (2002).

[15] A. P. Horsfield, A. M. Bratkovsky, D. G. Pettifor, M. Aoki, Phys. Rev. B **53**, 1656 (1996).

[16] E. Niemi, J. Nieminen, V. Simic-Milosevic, K. Morgenstern, submitted to Phys. Rev. B

[17] M. Magoga, C. Joachim, Phys. Rev. B, **59**, 16011 (1999).

[18] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, Nature **408**, 541 (2000).

[19] B. C. Stipe, M. A. Resaei, W. Ho, Science **279**, 1907 (1998).

[20] T. Komeda, Y. Kim, Y. Fujita, Y. Shindo, M. Kawai, Jour. Chem. Phys. **120**, 5347 (2003).

[21] L. J. Lauhon, W. Ho, J Phys. Chem A **104**, 2463 (2000).

[22] S. W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, Phys. Rew. Lett. **85**, 2777 (2000).

[23] R. C. Jaklevic, J. Lambe, Phys. Rev. Lett. **17**, 1139 (1966).

[24] D. J. Scalapino, S. M. Marcus, Phys. Rev. Lett. **18**, 459 (1967).

[25] B. N. J. Persson, A. Baratoff, Phys. Rev. Lett. **59**, 339 (1987).

[26] D. M. Eigler, C. P.Lutz, W. E. Rudge, Narure **352**, 600 (1991).

[27] R. E. Walkup, D. M. Newns. Ph. Avorius, Phys. Rew. B **48**, 1858 (1992).

[28] G. P. Salam, M. Persson, R. E. Palmer, Phys. Rev. B **49**, 10665 (1994).

[29] S. Gao, M. Persson, B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B **55**, 4825 (1997).

[30] M. Brandbyge, P. Hedegard, Phys. Rev. Lett. **72**, 2919 (1994).

[31] R. S. Becker, G. S. Higashi, Y. J. Chabal, A. J. Becker, Phys. Rev. Lett **65**, 1917 (1991).

[32] L. Bartels, M. Wolf, T. Klamroth, P. Saalfrank, A. Kühnle, G. Meyer, K.-H. Rieder, Chem. Phys. Lett. **313**, 544 (1999).

[33] T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai. B. N. J. Persson, H. Ueba, Science **295**, 2055 (2002).

[34] Y. Kim, T. Komeda, M. Kawai, Phys. Rev. Lett. **89**, 126104 (2002).

[35] T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, Surf. Sci. **502**, 12 (2002).

[36] N. D. Lang, Comments Condes. Matter. Phys. **14**, 253 (1989).

[37] D. M. Eigler, P. S. Weiss, E. K. Schweizer, N. D. Lang, Phys. Rev. Lett. **66**, 1189 (1991).

[38] H. Ueba, B. N. J. Persson, Surf. Sci. **566**, 1 (2004).

[39] H. Ueba, Surf. Rev. Lett. **10**, 771 (2003).

[40] S. Tikhodeev, N. Mingo, K. Makoshi, T. Mii, H. Ueba, Surf. Sci. **493**, 63 (2001).

[41] T. Mii, S. G. Tikhodeev, H. Ueba, Surf. Sci. **502-503**, 26 (2002).

[42] J. W. Gadzuk, Phys. Rev. B **44**, 13466 (1991).

[43] J. A. Stroscio, D. M. Eigler, Science **254**, 1319 (1991).

[44] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, Science **262**, 218 (1993).

[45] P. Avorius, Acc. Chem. Res. **28**, 95 (1995).

[46] D. M. Eigler, E. K. Schweitzer, Nature **344**, 524 (1990).

[47] G. Meyer, K.-H. Rieder, Surf. Sci. **377-379**, 1087 (1996).

[48] L, Groß, Disputation, FU Berlin 2005.

[49] G. Meyer, L. Bartels, S. Zöphel, E. Henze, K.-H. Rieder, Phys. Rev. Lett. **78**, 1512 (1997).

[50] L. Bartels, G. Meyer, K,-H. Rieder, Phys. Rev. Lett. **79**, 697 (1997).

[51] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, Phys. Rev. Lett. **81**, 1263 (1998).

[52] K. Morgenstern, H. Gawronski, M. Mehlhorn, K.-H. Rieder, Jour. Mod. Opt., **51**, 2813 (2004).

[53] H. Gawronski, K. Morgenstern, K.-H. Rieder, Eu. Jour. Phys. submitted .

[54] W. Ho, J. Chem. Phys. **117**, 11033 (2002).

[55] J. I. Pascual, N. Lorente, Z. Song, H. Conrad, H.-P. Rust, Nature **423**, 525 (2003).

[56] F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim, Phys. Rev. Lett. **86**, 627 (2001).

[57] T. A. Jung, R. R. Schlitter, J. K. Gimzewski, H. Tang, C. Joachim, Surf. Sci. **271**, 181 (1996).

[58] B. C. Stipe, M. A. Rezai, W. Ho, S. Gao, M. Persson, B. I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. **78**, 4410 (1997).

[59] H. Kasai, W. Agerico Dino, A. Okij, Surf. Sci. Rep. **43**, 1 (2001).

[60] K. Morgenstern, K.-H. Rieder, Chem. Phys. Lett. **358**, 250, (2002).

[61] M. Mehlhorn, Dissertation, FU Berlin, wird im Juni 2005 angereicht.

[62] K. Besocke, Surf. Sci. **181**, 145 (1987).

[63] J. Frohn, J. F. Wolf, K. Besocke, M. Teske, Rev. Sci. Instrum. **60**, 1200 (1989).

[64] K.Kopitzki, Einführung in die Festkörperphysik (Teubner Verlag, Stuttgart, 1989).

[65] D. R. Lide, Handbook of chemistry and physics, 80th ed. (CRC-press, Boca Raton, 1999).

[66] W. Shockley, Phys. Rew. **56**, 317 (1939).

[67] F. Forstmann, Z. Physik **235**, 69, (1970).

[68] L. Bürgi, L. Petersen, H. Brune, and K. Kern, Surf. Sci. **447**, L157 (2000).

[69] L. Limot, Phys. Rev. Lett. **91**, 196801 (2003).

[70] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R. J. Behm, Phys. Rev. B **42**, 9307 (1990).

[71] U. Harten, A. M. Lahee, J. P. Toennies, C. Wöll, Phys. Rev. Lett. **54**, 2619 (1985).

[72] Gordon M. Barrow, Physikalische Chemie, Bohman-Verlag, Wien 1984.

[73] M. Klessinger, Elektronenstruktur organischer Moleküle, Verlag Chemie Weinheim, 1982

[74] P. Sykes, Reaktionsmechanismen der organischen Chemie, VCH 1988.

[75] H. Ohtani, R. J. Wilson, S. Chiang, C. M. Mate, Phys. Rev. Lett. **60**, 2398 (1988).

[76] C. M. Mate, G. A. Somorjai, Surf. Sci. **160**, 542 (1985).

[77] P. S. Weiss, D. M. Eigler, Phys. Rev. Lett. **71**, 3139 (1993).

[78] S. J. Stranick, M. M. Kamna, P. S. Weiss, Science **266**, 99 (1994).

[79] S. J. Stranick, M. M. Kamna, P. S. Weiss, Science **338**, 41 (1995).

[80] F. P. Netzer, Langmuir **7**, 2544 (1991).

[81] M. X. Yang, M. Xi, H. Yuan, B. E. Bent, P. Stevens, J. M. White, Surf. Sci. **341**, 9 (1995).

[82] J.-H. Kang, R. L. Toomes, J. Robinson, D. P. Woodruff, O. Schaff, R. Tergorb, R. Lindsay, P. Baumgartel, A. M. Bradshaw, Surf. Sci. **448**, 23 (2000).

[83] M. E. Bartram, B. E. Koel, Surf. Sci. **213**, 137 (1989).

[84] J. Wang, B. E. Koel, J. Phys. Chem. A **102**, 8573 (1998).

[85] D. Syomin, J. Wang, B. Koel, Surf. Sci. **495**, 827 (2001).

[86] Q. Cheng, S. Hag, B. G. Freederick, N. V. Richardson, Surf. Sci. **368**, 310 (1996).

[87] ArgusLab 4.0, Mark A. Thompson, mark@arguslab.com, Planaria Software LLC, Seattle, WA, http://www.arguslab.com.

[88] K. Kishi, H. Takata, S. Kohnushi, J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom. **61**, 83 (1992).

[89] P. A. Sloan, M. F. G. Hedouin, R. E. Palmer, M. Persson, Phys. Rev. Lett. **91**, 118301 (2003).

[90] P. H. Lu, J. C. Polanyi, D. Rogers, Chem. Phys. **111**, 9905 (1999).

[91] T. Skalycky, C. Choller, N. Pasquier, M. Allan, Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 3583 (2002).

[92] S. Zöphel, J. Repp, G. Meyer, K.-H. Rieder, Chem. Phys. Lett. **310**, 145 (1999).

[93] A. J. Heinrich, C. P. Lutz, J. A. Gupta, D. M. Eigler, Science **298**, 1381 (2002).

[94] M. Gajdos, A. Eichler, J. Hafner, G. Meyer, K.-H. Rieder, Phys. Rev. B **71**, 35402 (2005).

[95] H. Kato, M. Kawai, J. Yoshinobu, Phys. Rev. Lett. **82**, 1899 (1999).

[96] L. Grill, F. Moresco, P. Jiang, C. Joachim, A. Gourdon, K.-H. Rieder, Phys. Rev. B **69**, 035416 (2004).

[97] P. S. Weiss, M. M. Kamna, T. M. Graham, S. J. Stranick, Langmuir **14**,284 (1998).

[98] J. I. Pascual, J. J. Jackiw, Z. Song, P. S. Weiss, H. Conrad, H.-P- Rust, Surf. Sci. **502**, 1 (2002).

[99] J. I. Pascual, J. J. Jackiw, K. F. Kelly, H. Conrad, H.-P. Rust, P. S. Weiss, Phys. Rev. B **62**, 12632 (2000).

[100] K. Morgenstern, S. W. Hla, K.-H. Rieder, Surf. Sci. **523**, 141 (2002).

[101] S. W. Hla, K.-H. Rieder, Annu. Rev. Phys. Chem. **307** (2003).

[102] S. W. Hla, G. Meyer, K.-H. Rieder, Chem. Phys. Lett. **370**, 431 (2003).

[103] M Böhringer, W.-D. Schneider, R. Berndt, Angew. Chem. **112**, 821 (2000).

[104] M. Böhringer, Dissertation, Lausanne 1999

[105] M. Böhringer, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, R. Berndt, F. Mauri, A. D. Vita, R. Car, Phys. Rev. Lett. **83**, 324 (1999).

[106] K. Morgenstern, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, M. Böhringer, W.-D. schneider, R. Berndt, F. Mauri, A. D. Vita, R. Car, Appl. Phys. A, **69**, 559 (1999).

[107] P. H. Lippel, R. J. Wilson, M. D. Miller, Ch. Wöll, S. Chiang, Phys. Rev. Lett. **62**, 171 (1989).

[108] H. Jiawei, K. Micheline, Data Mining: Concepts and Techniques, Morgan Kaufmann Publishers, 2001.

[109] S. Zöphel, Dissertation FU-Berlin, 2000.

[110] Vibrational Spectroscopy of Molecules in Surfaces, J. T. Yates, Jr. und T. E. Madey (Plenum, New York, 1987).

[111] Ph. Avorius, D. Schmeisser, J. E. Demuth, Phys. Rev. Lett. **48**, 199 (1982).

[112] S. Andersson, J. Harris, Phys. Rev. Lett. **48**, 545 (1982).

[113] K. Svensson, L. Bengtsson, J. Bellman, M. Hassel, M. Persson, S. Anderson, Phys. Rev. Lett. **83**, 124 (1999).

[114] B. S. Swartzentruber, A. P. Smith, H. Jonsson, Phys. Rev. Lett. **77**, 2518 (1996).

[115] J. C. Dunphy, M. Rose, S. Behler, D. F. Ogletree, M. Salmeron, P. Sautet, Phys. Rev. B **57**, R12705 (1998).

[116] F. F. Crim, J. Phys. Chem. **100**, 12725 (1996).

[117] E. W.-G. Diav, J. L. Herek, Z. H. Kim, A. H. Zewail, Science **279**, 847 (1998).

[118] T. J. Chuang, H. Seki, I. Hussla, Surf. Sci. **158**, 525 (1985).

[119] W. Ho, J. Phys. Chem. **100**, 13050 (1996).

[120] P. Guyot-Sionnest, P. Dumas, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, Phys. Rev. Lett. **64**, 2156 (1990).

[121] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, J. Chem. Phys. **107**, 6443 (1997).

[122] L. J. Lauhon, W. Ho, Phys. Rev. Lett. **84**, 1527 (2000).

[123] H. J. Lee, W. Ho, Science **286**, 1719 (1999).

[124] J. R. Hahn, W. Ho, Phys. Rev. Lett. **87**, 166102 (2001).

[125] M Böhringer, W.-D. Schneider, R. Berndt, Angew. Chem. **111**, 832 (1999).

[126] M. Böhringer, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, M. Wühn, C. Wöll, R. Berndt, Surf. Sci. **444**, 199 (2000).

[127] S. Messerli, S. Schintke, K. Morgenstern, J. Nieminen, W.-D. Schneider, Chem. Phys. Lett. **328**, 330 (2000).

[128] S. Yasuda, T. Nakamura, M. Matsumoto, H. Shigekawa, J. Am. Chem Soc. **4** (2003).

[129] T. Nagele, R. Hoche, W. Zinth, J. Wachtveitl, J. Chem. Phys. Lett. **272**, 489 (1997).

[130] A. G. Shard, C. Ton-That, P. A. Campbell, V. R. Dhanak, Phys. Rev. B **70**, 155409 (2004).

[131] A. Kuwae, K. Machida, Spectrochimica Acta, **35A**, 27 (1977).

[132] R. Duschek et al., Chem. Phys. Lett. **318**, 43 (2000).

[133] F. Flores, P. M. Echenique, R. H. Ritchie, Phys. Rev. B **34**, 2899 (1986).

[134] J. Buddrus, Grundlagen der organischen Chemie, Berlin 1990.

[135] H. R. Christen, Grundlagen der organischen Chemie, Aarau Frankfurt am Main, 1977.

[136] S.-W. Hla, K.-F. Braun, K.-H. Rieder, Phys. Rev. B **67**, 201402 (2003).

[137] F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim, Phys. Rev. Lett. **87**, 088302 (2001).

[138] M. Alemani, L. Gross, F. Moresco, K.-H. Rieder, C. Wang, X. Bouju, A. Gourdon, C. Joachim, Chem. Phys. Lett. **402**, 180 (2005).

[139] J. A. Stroscio, R. J. Celotta, Science **306**, 242 (2004).

[140] D. V. Tsivlin, V. S. Stepanyuk, W. Hergert, J. Kirschner, Phys. Rev. B **68**, 205411 (2003).

[141] V. S. Stepanyuk et al., Phys. Rev. B **68**, 205410(2003).

[142] Private Komunikation mit Eeva Niemi

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Simic-Milosevic Violeta
Geburtsname: Simic
Geburtsdatum: 04.09.1974.
Geburtsort: Paracin (Serbien)
Staatsangehörigkeit: serbisch

Schulausbildung:

1981-1989. Grundschule in Paracin, Serbien
1989-1993. Fachschule für Elektrotechnik
Juni 1993. Erwerb des Abiturs

Studium:

1993-2001. Physikstudium am Fachbereich Physik, Universität in Novi Sad, Serbien (Vojvodina)
März 2000. Physikdiplom in theoretischer Physik, Diplomarbeit mit dem Thema: *Dispersion law of phonons in superlattices*
April 2001. Physikdiplom in experimenteller Physik, Diplomarbeit mit dem Thema: *Electronic spectra of Cu(II) crystal complexes with acetone 1-naphthoylhydrazone*

Professionelle Erfahrung:

Oktober-März 2000: Arbeit in der Labor für theoretische Physik (Festkörperphysik)
Oktober 2000 – April 2001: Arbeit in der Labor für experimentelle Physik (Festkörperphysik)

Promotion:

Seit Oktober 2001. Promotion am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Karl Heinz Rieder

Tätigkeiten:

Seit Oktober 2001: Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Freien Universität Berlin, Fachbereich Physik

Sprachen:

Serbisch, Deutsch, Englisch

Veröffentlichungen

Artikel

1. E. Niemi, J. Nieminen, V. Simic-Milosevic, K. Morgenstern, *STM images and tunnelling channels of substituted benzene molecules*, submitted to Phys. Rev. B

Vorträge

1. *Elektroneninduzierte Isomerisierung: Direkte Visualisierung einer chemischen Reaktion innerhalb eines einzelnen Moleküls*, V. Simic-Milosevic, K. Morgenstern, M. Mehlhorn, K.-H. Rieder, Frühjahrstagung der DPG, Berlin, Deutschland, März 2005.

Danksagung

Ich möchte mich als erstes bei Herrn Prof. Dr. Rieder für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Gruppe durchführen zu können und für die Betreuung der Arbeit bedanken.

Ganz besonders möchte ich Prof. Dr. Karina Morgenstern für die Betretung, anregende Diskussionen und gute Zusammenarbeit danken.

Bei Katharina Franke, Heiko Gawronski und Leo Groß möchte ich mich für das Korrekturlesen bedanken.

Angelika Scheffler, Christian Roth und den übrigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für die freundliche Arbeitsatmosphäre.

Unseren Kooperationspartnern Eeva Niemi und Jouko Nieminen, die an der Universität Tampere, Finnland arbeiten, danke ich für die gute Zusammenarbeit und die Diskussionen.