

# **Astraphloxin auf verschiedenen Metalloberflächen**

## **Master-Arbeit**

Konrad Boom

Februar 2012

Leibniz Universität Hannover  
Institut für Festkörperphysik  
Abteilung ATMOS







# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Untersuchungsmethoden</b>	<b>3</b>
2.1. STM - Das Rastertunnelmikroskop . . . . .	3
2.1.1. Der Tunneleffekt . . . . .	4
2.1.2. Elektroneninduzierte Manipulation . . . . .	6
2.2. Thermische Desorptionsspektroskopie . . . . .	7
2.3. Verbrennungsanalyse . . . . .	7
<b>3. Versuchsaufbau</b>	<b>9</b>
3.1. UHV-Kammer . . . . .	9
3.1.1. Aarhus-STM . . . . .	9
3.1.2. Tieftemperatur-STM . . . . .	10
3.2. Aufbau des Messkopfes . . . . .	11
3.2.1. Aarhus-STM . . . . .	11
3.2.2. Tieftemperatur-STM . . . . .	12
3.3. Technische Details . . . . .	13
3.4. Probenpräparation . . . . .	15
<b>4. Molekül</b>	<b>17</b>
4.1. Astraphloxin . . . . .	19
4.2. Reinheit der Moleküle . . . . .	22
4.3. Aufbringen der Moleküle . . . . .	24
4.3.1. Depositionsparameter am Aarhus-STM . . . . .	26
4.3.2. Depositionsparameter am Tieftemperatur-STM . . . . .	26
<b>5. Charakterisierung</b>	<b>28</b>
5.1. Astraphloxin auf Cu(111) . . . . .	28
5.2. Astraphloxin auf Ag(100) . . . . .	31
5.2.1. Monolage auf Ag(100) . . . . .	32
5.3. Astraphloxin auf Ag(111) . . . . .	35
5.4. Astraphloxin auf Au(111) . . . . .	40
5.5. Zuordnung von Molekülen . . . . .	45
<b>6. Schaltprozesse</b>	<b>51</b>
6.1. Schalten auf Au(111) . . . . .	51
6.2. Schalten auf Ag(111) . . . . .	54
<b>7. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>58</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>60</b>



# 1. Einleitung

Organische Elektronik als Alternative zu siliziumbasierter Technik kann bestehende Systeme verbessern und neue Bereiche der Anwendungen eröffnen. Ein Beispiel wären organische LEDs (OLEDs), die mit Hilfe von billigen Ausgangsmaterialien und klassischen Druck-Techniken deutlich kostengünstiger herzustellen sind, als herkömmliche LEDs [1]. Außerdem können organische Schaltungen auf flexible Materialien aufgebracht werden, was elektronisches Papier ermöglicht [2], oder sogar transparent sein und somit für Folien und Displays geeignet sein [3]. Dabei werden aber auch für neue Anwendungen, wie für alle Zusammenschlüsse von elektronischen Komponenten, Schalter benötigt. Daher beschäftigt sich diese Arbeit mit den Eigenschaften und dem Verhalten eines organischen Moleküls, Astraphloxin, in Hinblick auf seine Eignung als Schaltermolekül.

In der siliziumbasierten Technik dienen organische Verbindungen wie Polymere bis heute vornehmlich der elektrischen Isolation. Erste Überlegungen zu organischen Molekülen als Bauelemente in elektronischen Schaltungen wurden 1974 von Aviram und Ratner veröffentlicht [4]. Durch weitere Forschung auf dem Gebiet der molekularen Elektronik, zum Beispiel von Heeger, MacDiarmid und Shirakawa, die im Jahr 2000 den Nobelpreis in Chemie für die Entwicklung von leitfähigen Polymeren erhielten, sind heute schon die oben erwähnten Anwendungen dieser noch jungen Technologie möglich.

Für die Definition eines molekularen Schalters gibt es drei wichtige Eigenschaften: Ein Schalter muss mindestens zwei verschiedene, wenigstens metastabile Zustände besitzen. Des Weiteren muss der Schaltvorgang reversibel sein, also das Schalten in beide Richtungen zulassen. Außerdem wird ein externer Trigger benötigt, mit dem der Wechsel zwischen den Zuständen induziert werden kann. Diese drei Kriterien treffen auf verschiedene in der Natur vorkommende organische Moleküle zu, so erfüllt zum Beispiel das Molekül Retinal, das im menschlichen Auge zum Sehen dient, diese Anforderungen [5]. Neben diesen Eigenschaften ist aber auch wichtig für eventuelle spätere Anwendungen, dass die Moleküle einfach und damit günstig herzustellen sind. Ein Beispiel hierfür ist die Gruppe der Cyanine, zu der das hier untersuchte Molekül gehört. Cyanine sind eine Farbstoffgruppe, die im wesentlichen in der Industrie genutzt wird. Astraphloxin dient beispielsweise als Beschichtung in DVD-Mastern. Eine weitere mögliche Anwendung für Cyanine ist zum Beispiel das Molekül SYBR Green I, das zum Nachweis von Doppelsträngiger DNA genutzt wird [6]. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, dass für elektronische Schaltungen im Mikrometerbereich und darunter bislang immer ein Trägermaterial notwendig ist. Das untersuchte Molekül muss für aussagekräftige Ergebnisse also auf die Oberfläche eines Substrats aufgebracht werden. Als Hauptuntersuchungsmethode wurde für dieses System das Rastertunnelmikroskop gewählt, da es zum einen eine sehr erfolgreiche Methode zur Abbildung von kleinen Objekten auf Oberflächen ist, zum anderen aber auch deren elektronische Struktur untersuchen sowie Schaltprozesse durch Elektronen induzieren kann [7]. Für elektronische Schaltkreise sollte ein Substrat natürlich isolierend sein, in dieser Arbeit wird aber als Grundlage zunächst das Verhalten von Astraphloxin auf Metallen untersucht. Die gewonnenen Ergebnisse können dann zum Beispiel für Messungen von Astraphloxin auf Isolatorschichten zwischen Molekül und Metall verwendet werden.

Diese Arbeit geht zunächst auf die Reinheit der verwendeten Molekülprobe ein. Danach wird Astraphloxin auf verschiedene Metalloberflächen (Cu(111), Ag(100), Ag(111) und Au(111)) bei verschiedenen Temperaturen und Bedeckungen aufgebracht und im Rastertunnelmikroskop identifiziert. Zuletzt werden erste Messungen zum Schaltverhalten von Astraphloxin auf Ag(111) und Au(111) sowie eines weiteren Moleküls vorgestellt.

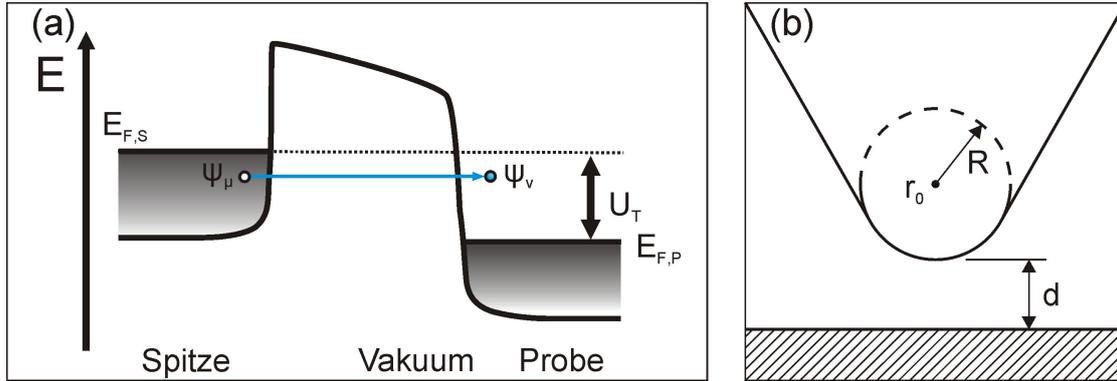
## 2. Untersuchungsmethoden

In der Oberflächenphysik gibt es eine Reihe von Messmethoden, mit denen die Struktur oder die Zusammensetzung einer Probe untersucht werden kann. Dabei wird aber häufig über größere Bereiche gemittelt oder im reziproken Raum gearbeitet. Zu den im Realraum bildgebenden Messverfahren gehört neben beispielsweise der Feldionenmikroskopie [8–10] insbesondere die Rastersondenmikroskopie [11]. Darunter fallen unter anderem das Rastertunnelmikroskop (engl. Atomic Force Microscope, AFM) und das Rastertunnelmikroskop (engl. Scanning Tunneling Microscope, STM) [12, 13]. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf Messungen mit dem STM, das daher in diesem Kapitel vorgestellt wird, aber auch die zusätzlich angewendeten Verfahren sollen kurz erklärt werden.

### 2.1. STM - Das Rastertunnelmikroskop

Das Rastertunnelmikroskop wurde 1981 von Gerd Binnig und Heinrich Rohrer erstmals am IBM in Zürich vorgestellt [13]. Es basiert auf dem nur quantenmechanisch zu erklärenden Tunneleffekt, bei dem ein Elektron mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch eine Potentialbarriere überwinden kann, für welche die Energie des Elektrons nach der klassischen Physik nicht ausreichen dürfte. In der praktischen Anwendung wird dafür eine Spitze auf eine Entfernung in der Größenordnung von etwa 1 nm zur Probe gebracht, dann wird eine Spannung zwischen Probe und Spitze angelegt und der Strom durchtunnelnder Elektronen gemessen. Über Piezokeramiken wird die Spitze dann über die Oberfläche gerastert und mit der Information über den Tunnelstrom ein Bild produziert. Kurze Zeit nach seiner Vorstellung war es schon möglich, mit dem STM durch eine regulierbare Barriere zu Tunneln [14] und die 7x7-Rekonstruktion von Si(111) atomar aufzulösen [15]. Heutige STMs erreichen eine laterale Auflösung von bis zu 10 pm und bis zu 1 pm in vertikaler Richtung. Da mit dem STM ein Strom gemessen werden soll, ist eine Grundvoraussetzung, dass die untersuchten Proben leitfähig sind, es sich also im wesentlichen um Metalle oder Halbleiter handeln sollte. Trotzdem können auch Systeme vermessen werden, bei denen Isolatoren eine Rolle spielen. Beim Tunneln können die Elektronen im Vakuum eine Entfernung von einigen hundert pm überwinden. Damit ist es auch möglich, Isolatorschichten aufzubringen, solange diese eine geringere Dicke als ebendiese Distanz aufweisen, da die Elektronen in gleicher Weise auch durch diese hindurch tunneln können. Ein prominentes Beispiel hierfür sind dünne NaCl-Schichten, bei denen es noch problemlos möglich ist, durch eine Doppellage NaCl zu tunneln [16–18].

Für die Aufnahme von Bildern gibt es beim STM grundsätzlich zwei verschiedene Varianten der Regelung, den „constant height mode“ und den „constant current mode“. Alle für diese Arbeit aufgenommenen Bilder wurden im „constant current mode“ aufgenommen. Wie der Name schon sagt, wird in diesem Modus der Strom während des Messens konstant gehalten. Das heißt an jedem Punkt wird über eine geschlossene Regelschleife die Spitze soweit von der Probe zurückgezogen oder an diese angenähert, dass der Tunnelstrom einem vorher eingestellten Wert entspricht. Das Bild wird dann nicht direkt aus dem Tunnelstrom, sondern aus der Information über die Höhenregelung erstellt. Für reine Metallproben stimmt



**Abbildung 1:** (a) Schematische Darstellung des Tunnelprozesses in einem Energiediagramm. Die Elektronen tunneln bei angelegter Tunnelspannung  $U_T$  aus einem besetzten Zustand der Spitze, hier:  $\psi_\mu$ , in einen unbesetzten Zustand in der Probe, hier:  $\psi_\nu$  (der umgekehrte Fall ist hier nicht gezeigt). (b) Schematische Zeichnung der Spitzengeometrie. Die Form der Spitze wird als lokal kugelförmig angenommen mit Mittelpunkt  $r_0$ , einem Radius  $R$  und einem Abstand  $d$  zur Probe (nach [24]).

dabei die gemessene Höhe ziemlich gut mit der realen Topographie der Probe überein. Für alle anderen Systeme ist aber zu beachten, dass der gemessene Strom auch durch die elektronische Struktur der Probe und eventueller Adsorbate beeinflusst wird. Das gemessene Bild ist also immer eine Überlagerung aus elektronischer und topographischer Struktur, daher spricht man bei der gemessenen Höhe auch zunächst immer von einer „scheinbaren Höhe“ [19, 20].

### 2.1.1. Der Tunneleffekt

Zum besseren Verständnis der grundlegenden Eigenschaften eines STMs soll in diesem Kapitel der schon erwähnte Tunneleffekt theoretisch näher erläutert werden. Der Tunneleffekt wurde bereits 1928 verwendet, um die Prozesse der  $\alpha$ -Strahlung zu erklären [21]. Für die Rastertunnelmikroskopie wurden verschiedene Ansätze entwickelt, von denen der am weitesten verbreitete hier vorgestellt werden soll. Die Grundlagen für das Tunneln vieler Elektronen durch ein dünnes Oxid zwischen zwei Metallschichten wurden von Bardeen gelegt [22]. Sein Ansatz wurde dann von Tersoff und Hamann für das Tunneln im STM weiterentwickelt [23, 24]. Mit Hilfe der Störungstheorie erhält man dabei für den eindimensionalen Übergang von einem Elektron aus einem Zustand der Elektrode auf einer Seite der Barriere (hier: dem Vakuum)  $\psi_\mu$  in den Zustand  $\psi_\nu$  auf der anderen Seite (siehe Abbildung 1a), bei einer schwachen Wechselwirkung der Elektroden, ein Rate  $\omega_{\mu\nu}$  von

$$\omega_{\mu\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (1)$$

mit der Energie  $E_\mu$  bzw.  $E_\nu$  des Zustandes  $\psi_\mu$  bzw.  $\psi_\nu$ . Dabei ist  $M_{\mu\nu}$  das Übergangsmatrixelement, das durch den Überlapp der beiden Wellenfunktionen, integriert über eine

beliebige Fläche zwischen den Elektroden, definiert ist als

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

Den Tunnelstrom erhält man nun, indem man die Übergangsrate (Gleichung 1) multipliziert mit der Elementarladung und der Wahrscheinlichkeit, dass der Ausgangszustand  $\psi_\mu$  besetzt und der Endzustand  $\psi_\nu$  unbesetzt ist. Da die betrachteten Teilchen hier Elektronen, also Fermionen sind, gilt die Fermi-Verteilung

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}} \quad (3)$$

mit der Fermienergie  $E_F$ , der Boltzmann-Konstante  $k_B$  und der Temperatur  $T$ . Für die besetzten Zustände gilt somit  $f(E_\mu)$  und  $[1 - f(E_\nu + eU_T)]$  für die unbesetzten Zustände bei einer angelegten Tunnelspannung von  $U_T$ . Den Gesamtstrom  $I_T$  erhält man durch das Summieren über alle möglichen Anfangs- und Endzustände:

$$I_T = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eU_T)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - (E_\nu + eU_T)) \quad (4)$$

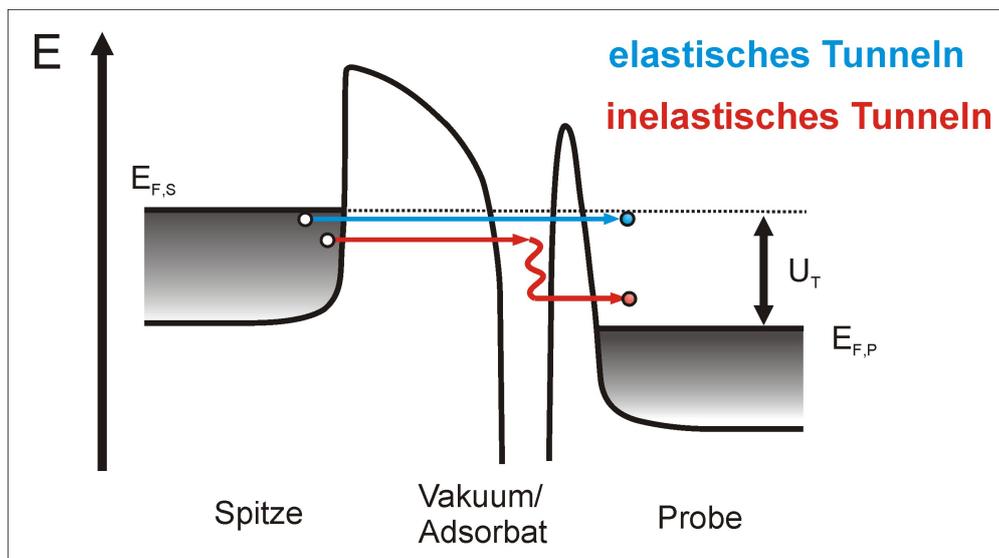
Berücksichtigt man nun, dass die Fermifunktion für niedrige Temperaturen quasi eine Stufenfunktion ist und für kleine Tunnelspannungen nur diejenigen Zustände in der Nähe der Fermikante wichtig sind, so vereinfacht sich Gleichung 4 zu

$$I_T = \frac{2\pi e U_T}{\hbar} \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F) \quad (5)$$

In drei Dimensionen ist die exakte Form der Spitze unbekannt, daher nahmen Tersoff und Hamann eine beliebig geformte Spitze an, die nur am äußersten Punkt kugelförmig mit Mittelpunkt  $r_0$  und Radius  $R$  sei (siehe Abbildung 1b). Für diese Spitze tragen dann nur noch Wellenfunktionen symmetrisch zur Spitze zum Tunnelstrom bei. Unter der Annahme, dass die Austrittsarbeiten von Spitze und Probe gleich und deutlich kleiner als die Tunnelspannung sind sowie der, dass sich die Übergangswahrscheinlichkeiten für Zustände jedes Energieintervalls als mittlere Wahrscheinlichkeit pro Zustand schreiben lassen, kann man Gleichung 5 als Integral schreiben:

$$I_T(r_0, U_T) = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F + eU_T} dE \varrho_S(E - eU_T) T(r_0, E, eU_T) \varrho_P(r_0, E) \quad (6)$$

mit den lokalen Zustandsdichten  $\varrho_S$  der Spitze bzw.  $\varrho_P$  der Probe und dem Transmissionkoeffizienten  $T$ . In dieser Gleichung geht die Tunnelspannung nicht mehr direkt ein, die Theorie ist jedoch nur gültig für kleine Spannungen  $U_T$ , bei denen der Strom proportional zur Spannung ist [25, 26].



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung des Tunnelprozesses wie in Abbildung 1a. Bleibt die Energie der Elektronen konstant, ist es ein elastischer Tunnelprozess (blauer Pfeil); geben die Elektronen beim Tunneln Energie ab, handelt es sich um einen inelastischen Tunnelprozess (roter Pfeil).

### 2.1.2. Elektroneninduzierte Manipulation

Der in Kapitel 2.1.1 theoretisch beschriebene Tunnelvorgang bezieht sich ausschließlich auf elastisch tunnelnde Elektronen. Das bedeutet, dass die Elektronen nach dem Tunneln exakt die gleiche Energie besitzen wie zuvor und diese nach dem Tunneln zum Beispiel an das Substrat abgeben. Bei einem inelastischen Tunnelprozess dagegen können die Elektronen durch elementare Anregung von zum Beispiel Phononen, Magnonen oder Plasmonen Energie verlieren, sodass sie nach dem Tunnelprozess weniger Energie besitzen als vorher (siehe Abbildung 2). Diesen Effekt kann man gezielt nutzen und somit Manipulationen an Adsorbaten durchführen [27]. Tunneln die Elektronen beispielsweise durch ein Molekül auf der Oberfläche, können sie beim inelastischen Tunneln einen Teil ihrer Energie an dieses abgeben. Mit der abgegebenen Energie können innerhalb des Moleküls zum Beispiel Schwingungen oder Diffusionen angeregt werden. Eine weitere Möglichkeit ist, innere Strukturveränderungen zu erzeugen, so dass nach dem inelastischen Tunnelvorgang das Molekül in einer anderen Konfiguration vorliegt. In einem solchen Fall spricht man von einer Isomerisierung des Moleküls. Welcher Vorgang in einem Adsorbat angeregt wird, kann vom genauen Ort der Anregung, der Spannung und der Dauer der Anregung abhängen. Um einen inelastischen Tunnelprozess beobachten zu können, wird zunächst ein Bild der Stelle aufgenommen, an der die Manipulation durchgeführt werden soll. Dann wird eine I-V-Kurve auf der reinen Oberfläche aufgenommen, um sicherzustellen, dass die Spitze sauber ist. Nun wird manuell der genaue Punkt für die induzierten Elektronen festgelegt. Dann wird die Regelschleife zur Höhenregelung der Spitze von der Software deaktiviert

und für eine bestimmte Zeit eine vorher eingestellte Spannung zwischen Spitze und Probe angelegt. Während dieser Zeit wird der Tunnelstrom gemessen. Tritt im Laufe der Messung eine plötzliche Änderung im Tunnelstrom auf, so deutet dies auf eine Veränderung im Molekül hin. Zur Kontrolle wird nach der Manipulation das gleiche Bild wie zuvor aufgenommen um eventuelle räumliche Veränderungen zu sehen und beispielsweise eine reine Verschiebung des Moleküls auszuschließen.

## 2.2. Thermische Desorptionsspektroskopie

Bei der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) werden Informationen aus dem Desorptionsverhalten von Atomen oder Molekülen beim Heizen einer Probe gewonnen. Versuche zur temperaturabhängigen Desorption von Molekülen im Vakuum wurden schon 1948 durchgeführt [28]. Zu dieser Zeit war es aber noch nicht möglich, eine ausreichende Genauigkeit in der Druck- und Temperaturmessung zu erzielen, um hochaufgelöste Spektroskopie betreiben zu können. Erst mit verbesserten Messmethoden gelang es beispielsweise die Desorption einzelner Monolagen zu beobachten [29]. Auch konnten damit erst die Einflüsse verschiedener Heizraten untersucht werden [30]. Theoretische Ansätze zu TDS wurden von Smith und Aranoff sowie Ehrlich entwickelt [31, 32].

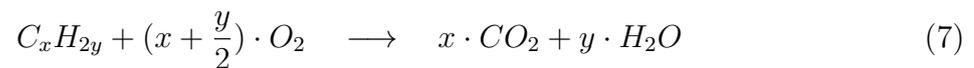
In den hier durchgeführten Versuchen werden in der Präparationskammer des (in Kapitel 3.1.2 beschriebenen) Tieftemperatur-STMs mehrere Monolagen der untersuchten Moleküle auf die bis etwa 17 K maximal eingekühlte Metallprobe aufgebracht (siehe dazu Kapitel 4.3). Dann wird die Probe mit Hilfe des Manipulators direkt vor das Quadrupolmassenspektrometer gefahren und über die Heizkontakte am Manipulator mit einer Heizgeschwindigkeit von etwa 1 K/s geheizt. Über einen Data-Logger wird während dieses Vorgangs die Probentemperatur mitgeschrieben, die Software des Massenspektrometers zeichnet zudem die Partialdrücke für vorher festgelegte Massen auf. Beide Messungen können dann über die Zeit direkt in einen Zusammenhang zwischen Probentemperatur und Partialdruck gebracht werden. Insgesamt erhält man einen Graphen, aus dem abgelesen werden kann, bei welcher Probentemperatur Atome oder Moleküle einer bestimmten Masse von der Oberfläche desorbieren. Damit kann jedoch nicht direkt auf ein bestimmtes Molekül geschlossen werden, da es oft für eine Masse verschiedene mögliche Atomzusammensetzungen geben kann. Dazu kommt, dass größere Moleküle in der Regel am heißen Filament des Massenspektrometers gespalten werden, so dass nur Bruchstücke detektiert werden. Außerdem nimmt die Empfindlichkeit des Massenspektrometers für sehr große Massen ab.

## 2.3. Verbrennungsanalyse

Die heute angewendete Verbrennungsanalyse ist in ihren Grundzügen im Jahre 1830 von Justus Liebig entwickelt worden [33]. Sie dient dazu, die atomaren Verhältnisse organischer Substanzen zu bestimmen, insbesondere die von Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff. Bei Liebig wurde dazu eine nahezu beliebige Menge der zu untersuchenden Probe verbrannt, das entstehende Gas in einem Glaskörper aufgefangen und in einer Flüssigkeit (für Kohlenstoffdioxid zum Beispiel Kaliumchloridlösung) gelöst. Durch wiegen der gesamten

Glasapparatur vor und nach dem Verbrennen, kann die Menge des gelösten Gases sehr genau bestimmt werden. Ähnliche Ansätze dazu gab es auch vor Liebigs Entwicklung, durch fehlende Vorrichtungen das entstehende Gas aufzufangen, entstand jedoch eine hohe Ungenauigkeit. Liebig gelang es erstmals, hierfür eine einfache und exakte Methode vorzustellen [34].

Bei den für diese Arbeit durchgeführten Analysen wurden die organischen Proben ebenfalls zunächst exakt gewogen und dann in einem Sauerstoffplasma verbrannt. Dabei reagieren Verbindungen aus Wasser- und Kohlenstoff nach Formel 7 zu Wasser und Kohlenstoffdioxid.



Enthaltener Stickstoff reagiert mit dem Sauerstoff zu verschiedenen Stickoxiden (Formel 8). Danach werden die Reaktionsprodukte erneut mit einer hochpräzisen Waage gewogen und über das Gewicht der Einzelprodukte das Verhältnis der einzelnen Atomsorten im Ausgangsmaterial bestimmt. Das für diese Versuche verwendete Gerät besitzt dabei eine Genauigkeit von 0,01 %. Nicht möglich war es allerdings, mit dem zur Verfügung stehenden Gerät die Konzentration von Chlor, Metallionen oder anderen Verunreinigungen direkt zu bestimmen.

### 3. Versuchsaufbau

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit sind zwei verschiedene Rastertunnelmikroskope verwendet worden. Eines ist ein Aarhus-STM der Firma *SPECS*, das zweite ein Tieftemperatur-STM der Firma Createc. Um optimale Bedingungen für die Rastertunnelmikroskope zu schaffen, bei denen zum Beispiel die maximale Auflösung erreicht wird, befinden sich beide für diese Arbeit verwendeten Mikroskope im Vakuum. Die dafür benötigten Aufbau-ten sollen hier kurz beschrieben werden. Außerdem werden die Unterschiede der beiden Messeinheiten erklärt und die Proben sowie deren Vorbereitung vor dem Messprozess vor-gestellt.

#### 3.1. UHV-Kammer

Mit dem STM sollen in den später beschriebenen Versuchen sehr kleine Objekte auf Ober-flächen untersucht werden. Diese Objekte haben eine Größe im Bereich von  $\sim 1$  nm (also  $10^{-9}$  m) und sind damit deutlich kleiner als zum Beispiel ein Staubkorn mit einer Größe von ca. 0,1 mm (also  $10^{-4}$  m). In der uns umgebenden (Raum-) Luft sind aber immer Staub, kleine Wassertröpfchen und andere Stoffe enthalten, welche die Messungen stören würden. Außerdem können die Bestandteile auch sauberster Luft zu Reaktionen führen, wie bei-spielweise Sauerstoff. Aus diesen Gründen wurden die hier vorgenommenen Messungen im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt, bei einem Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar (wobei es sehr wohl möglich ist, mit einem STM an Luft zu messen oder sogar mit einem AFM in einer Flüssigkeit [35, 36]). Das Vakuum wird dabei in einer sogenannten Kammer erzeugt, die in verschiedene Bereiche geteilt werden kann, wie im folgenden beschrieben wird.

##### 3.1.1. Aarhus-STM

Das für die ersten vorgestellten Ergebnisse verwendeten STM ist ein sogenanntes Aarhus-STM, da ein erster Prototyp dieses STMs an der Aarhus-Universität in Dänemark entwi-ckelt wurde [37, 38]. Heute wird dieser Typ von der Firma *SPECS* hergestellt und kom-merziell vertrieben.

Das STM selber befindet sich bei diesem Aufbau in einer zentralen Kammer, der sogenann-ten STM-Kammer. In dieser kann das STM durch einen Aluminium-Kühlkörper und ent-sprechende Leitungen nach außen mit Hilfe von flüssigem Stickstoff auf bis zu 92 K herunter gekühlt werden. Während des Messbetriebes wird das Einkühlen allerdings unterbrochen, so dass das STM langsam wieder auftaut. Die STM-Kammer besitzt eine Ionengetter-mit eingebauter Titansublimationspumpe, eine Ionenkanone und eine Heißkathode, mit welcher der Druck gemessen wird. Sie besitzt außerdem einen Transferstab, mit dem die Probe im Vakuum bewegt und auch in bzw. aus dem STM transferiert werden kann. Alle Präparationsschritte sowie das Aufbringen von Molekülen oder anderen Adsorbaten finden in der STM-Kammer statt.

An den Seiten der STM-Kammer, genau gegenüberliegend, befinden sich die Vorkammern. Auf der einen Seite ist die sogenannte Ladekammer. Sie dient vornehmlich dem Schleusen

von Proben zwischen dem Vakuum und der Umgebung, wozu sie ebenfalls einen Transferstab besitzt. Sie kann aber auch zum Pumpen der STM-Kammer eingesetzt werden. Dabei wird die Ladekammer von einer Turbomolekularpumpe in Kombination mit einer Vorpumpe gepumpt; eine Kaltkathode dient der Druckmessung.

Auf der anderen Seite der STM-Kammer befindet sich der Moleküleinlass. Über diesen werden die Stoffe in die STM-Kammer gelassen, die auf die Probe aufgebracht werden sollen. Dabei können verschiedene Komponenten angebracht werden, zum Beispiel eine Knudsenzelle zum Verdampfen von Molekülen, eine Verdampfereinheit aus der Moleküle auf Grund ihres Dampfdruckes entweichen oder ein Elektronenstrahlverdampfer für Metalle oder NaCl. Wie auch die Ladekammer wird der Moleküleinlass mit einer Turbomolekularpumpe in Kombination mit einer Vorpumpe gepumpt und kann bei Bedarf das Pumpen der STM-Kammer unterstützen. Neben einer weiteren Kaltkathode ist im Moleküleinlass ein Massenspektrometer installiert, mit dessen Hilfe die Reinheit von verdampftem Material überprüft werden kann.

### **3.1.2. Tieftemperatur-STM**

Das zweite verwendete STM ist ein Tieftemperatur-STM. Bei diesem werden die Proben nicht nur im Vakuum untersucht, sondern auch bei einer Temperatur von 5 K, wodurch die Diffusion von Adsorbaten auf der Oberfläche minimiert werden kann. Um diese niedrige Temperatur zu erreichen, besitzt die Kammer einen sogenannten Badkryostaten. Dieser besteht im Wesentlichen aus zwei konzentrischen Tanks, wobei im äußeren flüssiger Stickstoff mit einer Temperatur von 77 K ist und im inneren flüssiges Helium mit 4,2 K. Dabei hängt der innere Kryostat frei im Vakuum ohne den äußeren Kryostaten zu berühren. Das STM hängt dann direkt unter dem Helium-Kryostat und wird durch zwei Kälteschilde, jeweils eines an jedem Tank, vor von außen einfallender Wärmestrahlung geschützt (siehe dazu [39]).

Der Badkryostat befindet sich direkt über der STM-Kammer, welche den Messkopf enthält. Dadurch wirkt der Kryostat in der STM-Kammer als Kryopumpe. Zusätzlich besitzt die Kammer eine Ionengetterpumpe sowie eine Verbindung zur Ladekammer, über die ebenfalls gepumpt werden kann. Zur Druckmessung dient eine Heißkathode.

Über ein Ventil ist die STM-Kammer mit der Präparationskammer verbunden. Diese wird für vorbereitende Arbeiten an der Probe sowie zur Deposition von Molekülen verwendet. Durch das Ventil zur STM-Kammer kann dabei der Kryostat in der STM-Kammer vor eingelassenen Gasen geschützt werden. In der Präparationskammer befindet sich ein sogenannter Manipulator. Er dient dazu, die Probe im Vakuum zu bewegen (zum Beispiel zwischen einzelnen Präparationsschritten oder zum Transfer in oder aus dem STM), nachdem sie mit Hilfe eines T-Stücks aufgenommen wurde. Möglich sind dabei Bewegungen in alle drei Raumrichtungen sowie Drehungen zwischen  $0^\circ$  und  $360^\circ$ . Der Manipulator besitzt einen Durchflusskryostaten und kann mit flüssigem Stickstoff oder flüssigem Helium eingekühlt werden. Im aufgenommenen Zustand kann die Probe so (im Gegensatz zum Aarhus-STM) aktiv gekühlt werden. Über Kontaktfedern am Manipulator kann der Ofen zum Heizen der Probe betrieben und ein Thermodrahtpaar zur Temperaturkontrolle an der Probe aus-

gelesen werden. Auch die Präparationskammer besitzt eine Ionengetterpumpe und eine Heißkathode. Für die Probenpräparation ist zusätzlich eine Titansublimationspumpe vorhanden. Außerdem gibt es ein Quadrupolmassenspektrometer und eine Ionenkanone.

An der Präparationskammer sind, ähnlich wie beim Aarhus-STM, die beiden Vorkammern Moleküleinlass und Ladekammer angebracht. Die Ladekammer wird dabei im Wesentlichen zum einfachen Ein- und Ausschleusen von Proben oder Ähnlichem in das bzw. aus dem Vakuum benutzt. Sie wird über eine Turbomolekularpumpe mit Vorpumpe gepumpt und besitzt zur Druckkontrolle eine Kaltkathode. Die Proben werden mit Hilfe eines Transferstabs zwischen Ladekammer und Präparationskammer bewegt. Neben der Schleusenfunktion kann die Kammer auch genutzt werden um die Präparations- oder die STM-Kammer zu pumpen. Im Moleküleinlass werden Moleküle verdampft um dann in der Präparationskammer auf die Proben aufgebracht zu werden. Er wird ebenfalls über eine Turbomolekularpumpe mit Vorpumpe gepumpt und der Druck mit einer Kaltkathode gemessen. Außerdem besitzt er dauerhaft ein Massenspektrometer um die Reinheit von verdampften Molekülen zu kontrollieren. Je nach untersuchtem System können dann Verdampfungseinheiten für Moleküle, Knudsen-Zellen oder ein Elektronenstrahlverdampfer für NaCl angebracht werden.

Die gesamte Kammer ist zudem auf pneumatischen Füßen gelagert, um niederfrequente Schwingungen zu dämpfen, die über den Fußboden in die Kammer einkoppeln und die Messung stören könnten.

## **3.2. Aufbau des Messkopfes**

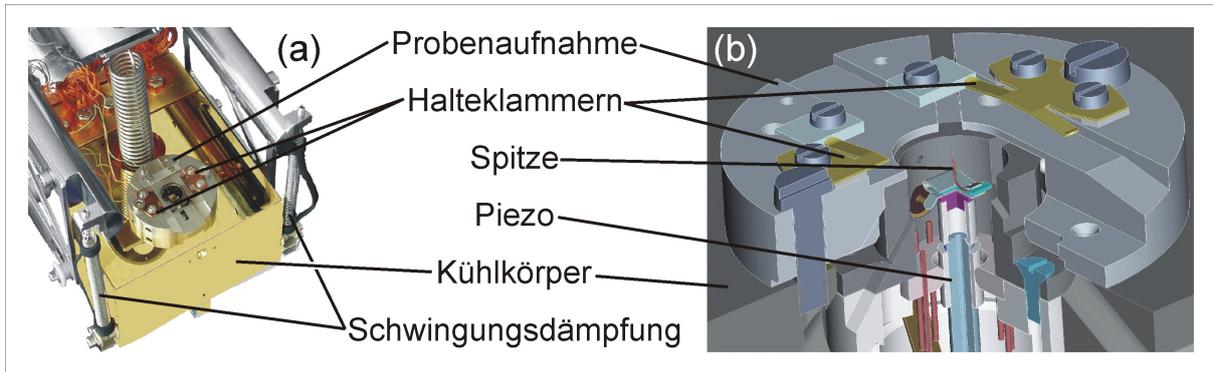
Beim sogenannten Messkopf handelt es sich um das Bauteil, in dem sich das eigentliche STM befindet und in das die Proben hineingeschoben werden. Auch wenn beide hier verwendeten STMs das gleiche physikalische Prinzip ausnutzen, gibt es in der konkreten Umsetzung Unterschiede, die hier kurz herausgestellt werden sollen.

### **3.2.1. Aarhus-STM**

Das Aarhus-STM wird über einen senkrechten Flansch in die Kammer eingesetzt. Das STM hängt, zusammen mit dem Kühlkörper, dabei mit Federn an waagerechten Haltestangen, die der Schwingungsdämpfung dienen.

Ein Bild des STMs ist in Abbildung 3a zu sehen. Das größte Bauteil ist dabei der Aluminium-Kühlkörper, da die Kühlfunktion im Wesentlichen auf der Kältespeicherung dieses Blocks beruht. Auf diesem Kühlkörper ist die Probenaufnahme befestigt, unter der sich zentral die STM-Spitze befindet. Der Probenhalter (siehe Abbildung 5b) wird zum Messen in eine Schiene auf der Probenaufnahme geschoben und von zwei Halteklammern schwingungsfrei fixiert. Dabei zeigt die Probenoberfläche zur Spitze (in diesem Aufbau nach unten).

Abbildung 3b zeigt eine Schnittansicht der Probenaufnahme. Dort ist zu sehen, dass sich in der Mitte eine piezoelektrische Keramik (kurz: Piezo) befindet, an deren Oberseite die STM-Spitze befestigt ist. Während des Messbetriebs kann der Piezo über entsprechende Elektroden in allen drei Raumrichtungen bewegt werden: Parallel zur Probenoberfläche



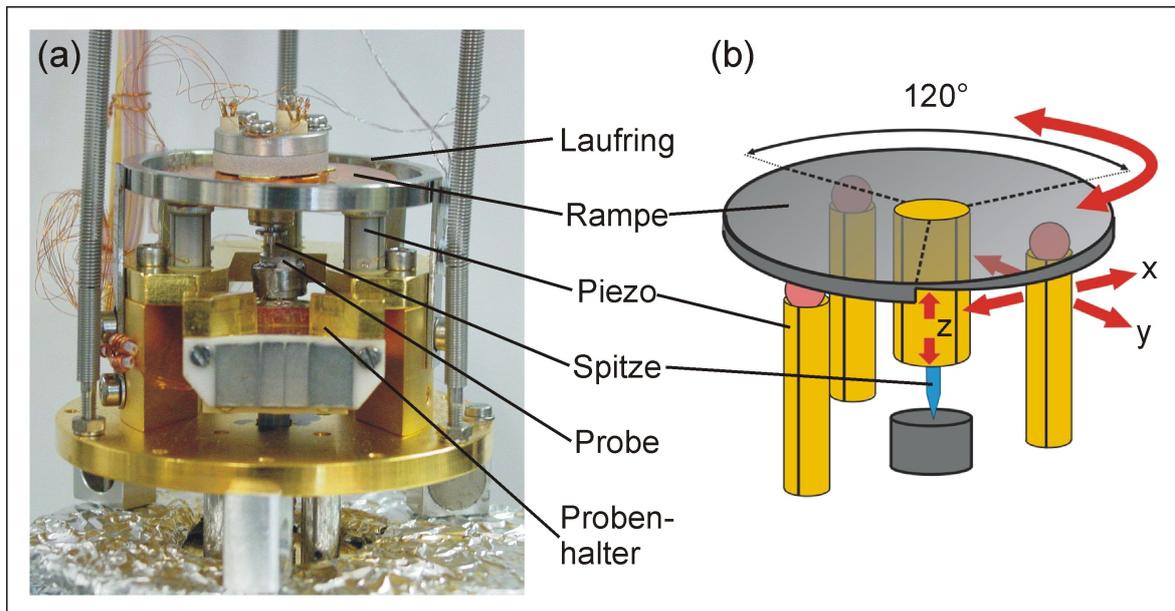
**Abbildung 3:** Messkopf eines Aarhus-STMs. (a) Bild des Messkopfes. (b) Schnittansicht der Probenaufnahme (mit freundlicher Genehmigung von *SPECS*).

wird er seitlich ausgelenkt, senkrecht dazu zieht er sich zusammen oder dehnt sich aus. Zur groben Annäherung an die Probe gibt es zwei Piezoklemmen am Hauptpiezo, eine im oberen, eine im unteren Bereich. Durch die Abfolge: eine Klemme lösen, Piezo ausdehnen, geöffnete Klemme schließen und feste Klemme lösen, Piezo wieder zusammenziehen, geöffnete Klemme schließen und feste Klemme lösen, Piezo ausdehnen,... kann in einer raupenähnlichen Bewegung der Piezo an die Probe heran oder von ihr wegbewegt werden. Der Messkopf ist ausgelegt auf den Temperaturbereich von 90 K bis 400 K. Dabei gibt es die Möglichkeit, den Piezo über eine Diode zu heizen, um ihn auch bei einem eingekühlten und langsam wärmer werdenden STM auf einer konstanten Temperatur zu halten. Damit kann sichergestellt werden, dass sich die Piezokonstanten im Laufe einer Messung nicht ändern.

### 3.2.2. Tieftemperatur-STM

Beim Tieftemperatur-STM hängt der Messkopf, wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, direkt unter dem Helium-Kryostaten. Dort wird ein modifizierter Besocke Typ (oder auch „Beetle-Type“) verwendet, wie er in Abbildung 4 gezeigt ist [40, 41]. Bei diesem gibt es einen Grundkörper, auf dem drei zylinderförmige, piezoelektrische Keramiken, die „Scanpiezos“, aufrecht stehend befestigt sind und eine Rampe tragen. Diese Rampe ist eine Kupferscheibe, die in drei 120°-Segmente geteilt ist, wobei jedes der Segmente eine leichte Schräge in Umfangrichtung aufweist, so dass der Rand einer Sägezahnlinie entspricht. In der Mitte der Rampe ist von unten der Zentralpiezo angebracht und an diesem befindet sich vorne die Tunnelspitze. Jeder der vier Piezos, die alle eine Hohlzylinderform aufweisen, besitzt vier seitliche und eine innere Elektrode. Damit lässt sich jeder Piezo durch Anlegung positiver und negativer Spannungen an entsprechenden Elektroden beliebig in horizontaler (x-y-) Richtung biegen sowie in die Länge strecken und zusammenziehen (z-Richtung). Während des Scan-Vorgangs werden die äußeren Scanpiezos für die Bewegung in x-y-Richtung genutzt, der Zentralpiezo hält dann über die oben erwähnte Regelung die STM-Spitze auf konstantem Abstand zur Probenoberfläche.

Zur groben Annäherung der Spitze an die Probe (von einigen hundert Mikrometern Ab-



**Abbildung 4:** Besocke Typ Messkopf. (a) Foto des im Tieftemperatur-STMs verwendeten Messkopfes. (b) Schematischer Aufbau eines Besocke Typs (aus [42]).

stand, beispielsweise nach einem Proben transfer in das STM, auf wenige Nanometer zum Tunneln) reicht die reine Ausdehnungsfähigkeit der Piezos allerdings nicht aus. Dafür werden die Scan-Piezos im sogenannten „slip-stick“-Modus über die Rampe bewegt. In diesem Modus werden alle drei Scan-Piezos in einer Umfangrichtung so langsam bewegt, dass die aufliegende Rampe folgen kann (entspricht „stick“, auf deutsch „haften“). Danach werden sie gemeinsam ruckartig in die andere Richtung bewegt, so dass die Rampe auf Grund der Trägheit ihrer Masse unbewegt bleibt (entsprechend „slip“, auf deutsch „rutschen“). Durch mehrmaliges Wiederholen dieser zwei Schritte, die durch Anlegen einer Sägezahnlinie in der Anregungsspannung realisiert werden, rotiert die Rampe auf den drei Scanpiezos und auf Grund der Schräge der Rampensegmente senkt oder hebt sie sich. Der maximale Hub beträgt dabei  $500 \mu\text{m}$ .

Zum Rein- und Raustransferieren kann die Auflage der Probe (der sogenannte Stempel) abgesenkt werden, um die Spitze beim Bewegen der Probe nicht zu beschädigen. Der Kontakt zur Probe für Tunnelspannung und Tunnelstrom wird über Kontaktfedern am Stempel gewährleistet für die es entsprechende Kontaktflächen am Probenhalter gibt.

### 3.3. Technische Details

Hier sollen noch einmal die allgemeinen Unterschiede zwischen den beiden vorgestellten STMs und deren Folgen beschrieben werden, da diese sich auch auf die aufgenommenen Bilder oder die direkte Vergleichbarkeit auswirken.

Ein wesentlicher Unterschied ist die Betriebstemperatur und wie diese erreicht wird. Das Aarhus-STM kann zwar durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff auf etwa 90 K gebracht wer-

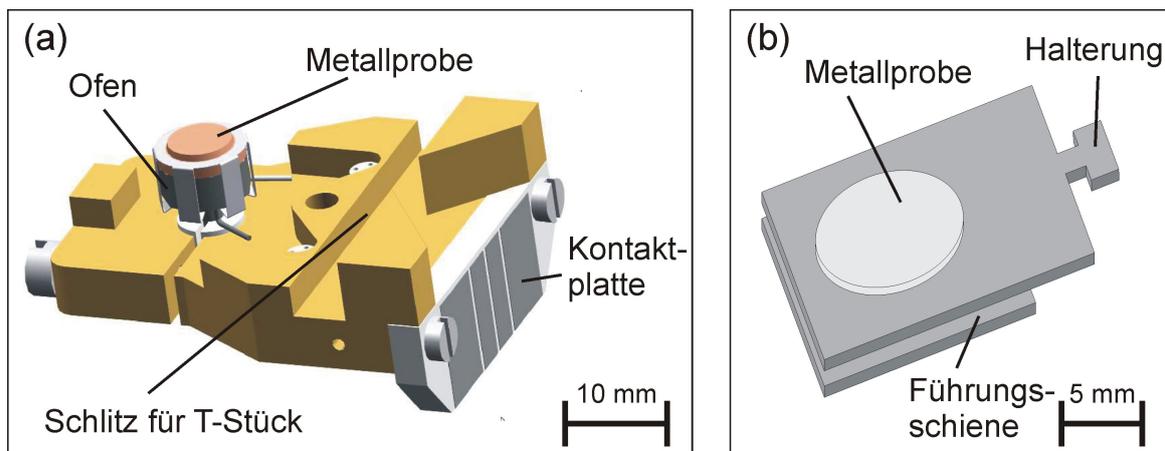
den, während des Messens muss der Einkühlprozess aber gestoppt werden und das STM taut langsam wieder auf. Der Basisdruck an der Probe liegt dabei etwa bei  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar. Am Tieftemperatur STM wird die Kühlung über einen Badkryostaten erreicht, der es ermöglicht über einen Zeitraum von mehreren Wochen eine konstante Temperatur von 5 K an der Probe zu gewährleisten. Außerdem ist der Basisdruck innerhalb der Kühlschilde, also direkt an der Probe, noch einmal deutlich niedriger als in der Kammer, wo er ebenfalls bei etwa  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar liegt. Das bedeutet, dass präparierte Proben im Tieftemperatur-STM sehr lange sauber bleiben und aufgebrauchte Moleküle somit über einen entsprechend langen Zeitraum untersucht werden können. Am Aarhus-STM dagegen ist die Temperatur nicht konstant (daher werden unter den gemessenen Bildern immer die Temperaturen angegeben) und eine Probe muss alle ein bis zwei Tage neu präpariert werden. Daher kommt in Abbildung 27 eine gewisse Zahl an Moleküldepositionen für das Aarhus-STM zusammen, während am Tieftemperatur-STM nur jeweils eine Deposition pro Oberfläche durchgeführt werden musste.

Ein weiterer Unterschied liegt darin, dass die Ausrichtung der STMs etwas unterschiedlich ist. Während das Tieftemperatur-STM auf sehr stabile und störungsfreie Messungen ausgelegt ist, die aber eine längere Zeit benötigen, ist das Aarhus besonders geeignet für Prozesse auf kurzen Zeitskalen, dafür aber weniger störungsarm. Dadurch scheinen Bilder, die mit dem Aarhus-STM aufgenommen werden, teilweise etwas stärker verrauscht als Bilder des Tieftemperatur-STMs.

Auf Grund des Aufbaus des Messkopfes, ergibt sich noch ein weiterer, wesentlicher Unterschied bezüglich der Messmöglichkeiten. Wie im vorangegangenen Kapitel erklärt, kann beim Tieftemperatur-STM mit den drei äußeren Piezos die Rampe bewegt werden und so im Prinzip jeder Punkt auf der Probe mit der Spitze erreicht werden, der Lauftring (siehe Abbildung 4) verhindert dabei, dass sich die Rampe zuweit in eine Richtung bewegt. Beim Aarhus-STM gibt es dagegen nur einen Piezo, der sich zwar in z-Richtung nahezu beliebig bewegen lässt, in x- und y-Richtung aber beschränkt ist. Daher kann am Aarhus-STM immer nur ein begrenzter Teil der Probe untersucht werden. Dieser Scanbereich beträgt jeweils in x- und in y-Richtung 1800 nm.

Außerdem folgt aus dem Design des Messkopfes die Form der Probenhalter. Proben, die in Rastertunnelmikroskopen untersucht werden sollen, müssen in der Regel innerhalb des Vakuums bewegt werden. Da metallische Einkristalle sehr empfindlich auf ausgeübten Druck reagieren, werden sie dazu spannungsfrei auf einem Probenhalter montiert und dieser dann für Bewegungen gegriffen.

Der Probenhalter für das Tieftemperatur-STM besteht aus einem vergoldeten Kupfergrundkörper, an dem eine Kontaktplatte mit mehreren Kontaktflächen befestigt ist, sowie einen Heizöfchen, auf dem die Probe befestigt wird (siehe Abbildung 5a). Im STM kann über die Kontaktplatte die Tunnelspannung angelegt werden. Außerhalb des STMs kann über diese Kontakte der Ofen versorgt und die Temperatur der Probe über ein Thermopdrahtpaar gemessen werden, wenn die Probe vom Manipulator aufgenommen wurde. Zum Aufnehmen der Probe besitzt der Probenhalter eine keilförmige Ausbuchtung mit einem Schlitz, in den das sogenannte T-Stück vom Manipulator geführt und die Probe durch Anziehen dieses T-Stücks am Manipulator fixiert werden kann.



**Abbildung 5:** Schematische Zeichnungen der verwendeten Probenhalter. (a) Probenhalter des Tieftemperatur-STMs, die Thermodrähte zur Messung der Temperatur sind nicht eingezeichnet. (b) Probenhalter des Aarhus-STMs.

Beim Aarhus-STM besteht der Probenhalter im Wesentlichen aus zwei rechteckigen Grundplatten mit einem Loch, wie in Abbildung 5b schematisch gezeigt ist. Die Probe wird so zwischen diese Platten geklemmt, dass die Oberseite etwas über den Halter hinausragt. An den Seiten entsteht durch die doppelten Platten eine Führungsschiene, mit welcher der Probenhalter auf der Probengarage und im STM gehalten wird. Der passende Manipulator besitzt in einem runden Endstück einen Schlitz, in den die Halterung geführt werden kann. Durch eine 90°-Drehung des Manipulators kann die Halterung dann, ähnlich wie bei einem Bajonettverschluss, gesichert und die Probe in der Kammer bewegt werden. Geheizt wird diese Probe von unten über eine Elektronenstrahlheizung, die in der Probengarage installiert ist.

### 3.4. Probenpräparation

In diesem Teilkapitel soll erklärt werden, welche Schritte zur Reinigung der Metalleinkristalle vor dem Aufbringen der Moleküle vorgenommen wurden. Bei metallischen Einkristallen wird in der Regel das sogenannte Ionenstrahlätzen (engl. to sputter) angewendet. Bei diesem Verfahren wird eine Kammer bis zu einem Druck von ca.  $3 \cdot 10^{-5}$  mbar mit einem Edelgas geflutet und die Probe zunächst mit ionisierten Atomen dieses Edelgases beschossen, indem diese mit Hilfe einer Hochspannung in Richtung der Probe beschleunigt werden. Dabei lässt sich an der Probe ein Ionenstrom messen. Durch dieses Vorgehen werden die obersten Lagen der Metallprobe inklusive möglicher Verunreinigungen entfernt, aber auch Edelgasatome implantiert und eine hohe Rauigkeit erzeugt. Nach diesem Schritt wird die Probe erwärmt und für einige Zeit auf einer relativ hohen Temperatur gehalten, die jedoch deutlich unter der Schmelztemperatur liegt. Bei diesem sogenannten Heizen heilt die Oberfläche der Probe wieder aus, so dass sie in ihren thermodynamischen Gleichgewichtszustand zurückkehrt. Außerdem werden in diesem Schritt die implantierten Edelgasatome

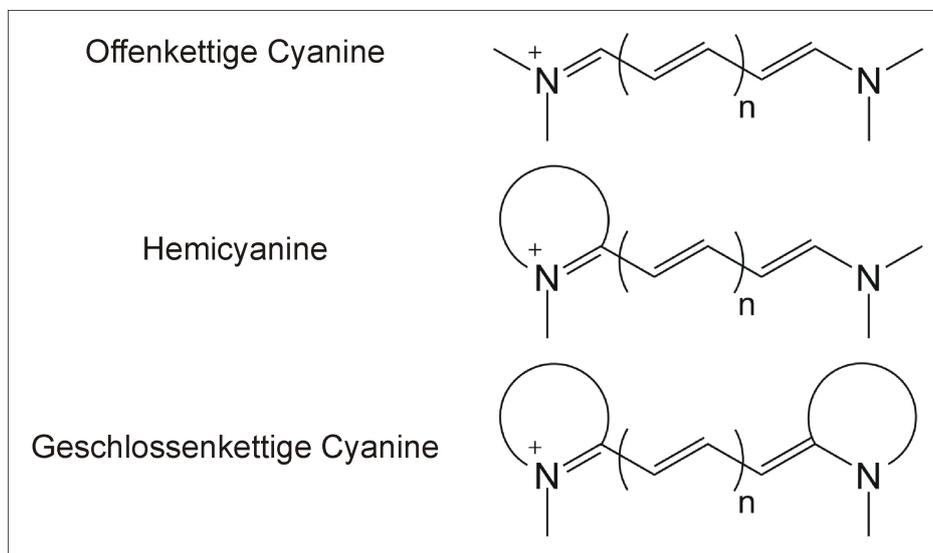
wieder aus dem Kristall entfernt. Die Kombination aus Ionenstrahlätzen und Heizen wird auch Zyklus genannt und in der Regel zwei bis dreimal hintereinander ausgeführt. Für diese Arbeit wurden als Proben Cu(111) und Ag(100) am Aarhus-STM untersucht und Ag(111) und Au(111) am Tieftemperatur-STM. Dabei wurden für die Präparation jeweils unterschiedliche Edelgase und Parameter verwendet, die in der folgenden Tabelle 1 zusammengefasst werden.

	1.Sputtern	1.Heizen	2.Sputtern	2.Heizen	3.Sputtern	3.Heizen
Cu(111) (Argon)	15 min 0,6 kV 7 $\mu$ A	30 min 905 <sup>1</sup> K	15 min 0,6 kV 7 $\mu$ A	10 min 685 <sup>1</sup> K	-	20 min 875 <sup>1</sup> K
Ag(100) (Argon)	45 min 1,3 kV 6 $\mu$ A	30 min 935 <sup>1</sup> K	4 min 1,3 kV 6 $\mu$ A	2 min 935 <sup>1</sup> K	-	-
Ag(111) (Neon)	45 min 1,3 kV 1 $\mu$ A	45 min 915 <sup>1</sup> K	30 min 1,3 kV 1 $\mu$ A	30 min 915 <sup>1</sup> K	15 min 1,3 kV 1 $\mu$ A	15 min 915 <sup>1</sup> K
Au(111) (Neon)	30 min 1,3 kV 1 $\mu$ A	30 min 880 <sup>1</sup> K	30 min 1,3 kV 1 $\mu$ A	15 min 880 <sup>1</sup> K	-	0 min 945 K

**Tabelle 1:** Parameter für Reinigungszyklen der verwendeten Oberflächen. <sup>1</sup> steht für einen Temperaturbereich von jeweils  $\pm 15$  K um die angegebene Temperatur. Die 0 min beim 3.Heizen von Au(111) bedeuten, dass diese Temperatur nur ganz kurz erreicht und die Probe gleich danach wieder abgekühlt wurde.

## 4. Molekül

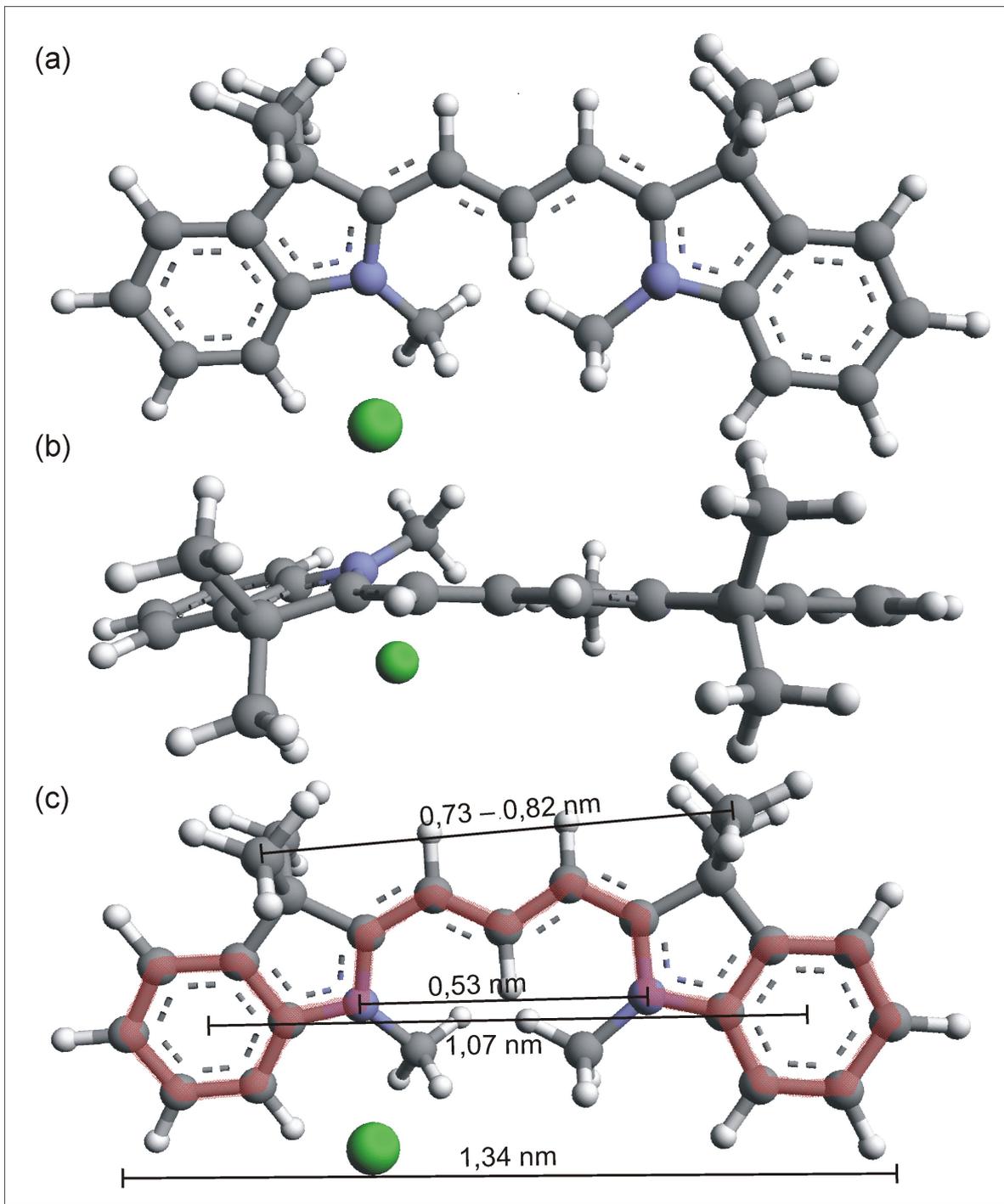
Das in dieser Arbeit untersuchte Molekül gehört, wie in der Einleitung erwähnt, zur Gruppe der Cyanine. Bei diesen handelt es sich um organische Farbstoffe, welche eine Untergruppe der Polymethinfarbstoffe bilden. Der Name dieser Gruppe leitet sich von ihrem strukturellen Grundgerüst ab. Dieses besteht im zentralen Teil der Moleküle aus der Verkettung einer, für Polymethinfarbstoffe im engeren Sinne, ungeraden Anzahl von Methingruppen (diese enthalten ein Kohlenstoffatom mit einer einfach und einer Doppelbindung sowie ein Wasserstoffatom, = CH–), wobei der Wasserstoff auch durch andere Atome substituiert sein kann [43]. An den Enden dieser Kette befinden sich Stickstoffatome mit jeweils einer Akzeptor- und einer Donatorgruppe aus verschiedenen Atomen der IV., V. oder VI. Hauptgruppe zum Beispiel Stickstoff, Sauerstoff oder Phosphor [44–46]. Diese Endgruppen teilen



**Abbildung 6:** Skelettformeln der drei Cyaningruppen offenkettige, Hemi- und geschlossenkettige Cyanine. Die Polymethinkette kann für jeden der drei Typen von unterschiedlicher, ungerader Länge sein (das heißt  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ).

die Cyanine in drei Gruppen: Wenn keine der Endgruppen eine Ringstruktur aufweist, spricht man von offenkettigen Cyaninen, ist eine der beiden Endgruppen eine Ringstruktur, so liegt ein Hemicyanin vor und sind beide Endgruppen Ringstrukturen handelt es sich um ein geschlossenkettiges Cyanin (siehe auch Abbildung 6). Letzteres ist ein Cyanin im engeren Sinne, welches auch auf das Molekül in dieser Arbeit zutrifft [47].

Die ersten Aufzeichnungen über Cyanine als Farbstoffe sind von Williams aus dem Jahr 1856 [48]. Der Name Cyanin ist auf die starke blaue Farbe dieser ersten Moleküle und das griechische Wort für blau (= *κυανος*) zurückzuführen, wobei nicht alle entdeckten Cyanine blau erscheinen. Erst später wurde als Gemeinsamkeit aller Cyanine die Kohlenstoffkette gefunden und 1922 der davon abgeleitete Name Polymethinfarbstoffe von König eingeführt [49].

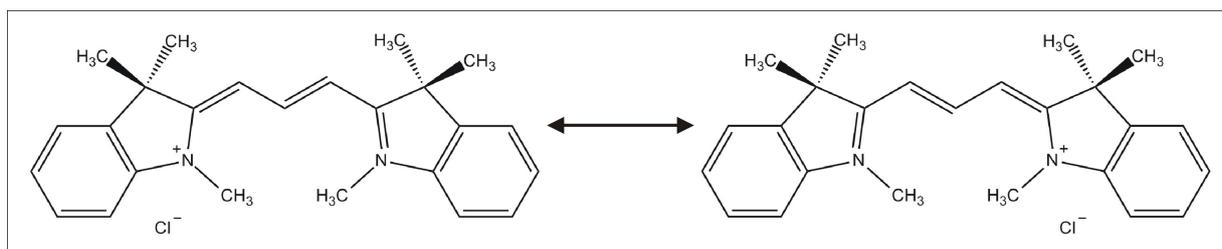


**Abbildung 7:** Kugel-Stab-Modell von Astraphloxin in trans-A-Konfiguration. Schwarze Kugeln stehen für Kohlenstoffatome, weiße für Wasserstoff, blaue für Stickstoff und das grüne für das Chlorion, welches ionisch gebunden ist. (a) Seitenansicht. (b) Draufsicht (c) Kopie von a mit eingezeichneten markanten Abständen innerhalb von Astraphloxin. In rot ist die Ausdehnung des  $\pi$ -Elektronensystems markiert.

## 4.1. Astraphloxin

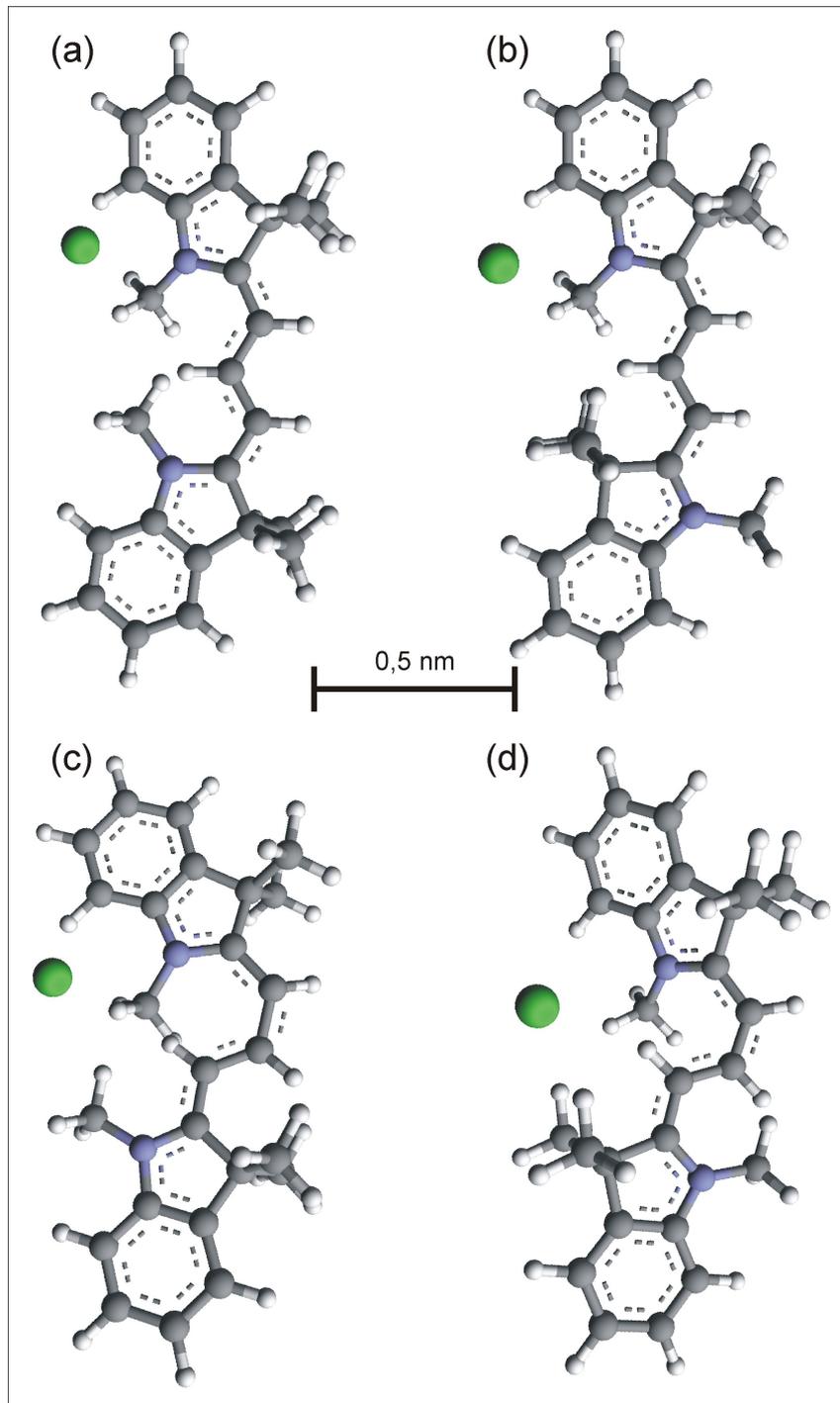
Der korrekte chemische Name des für diese Arbeit untersuchten Moleküls lautet 2-[3-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-ylidene)-propenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliumchlorid. Handlichere und gebräuchlichere Namen sind Astraphloxin, Astraflaksin, Astra Phloxin und andere. In dieser Arbeit soll dabei immer der Name Astraphloxin verwendet werden. Hergestellt wurde das hier untersuchte Astraphloxin bei der Firma FEW Chemicals in Bitterfeld-Wolfen und liegt als Pulver von stark pinker Farbe vor.

Ein Kugel-Stab-Modell von Astraphloxin ist in Abbildung 7a gezeigt. Es besteht aus zwei Indolgruppen, die durch eine Methinkette aus drei Kohlenstoffatomen verbunden sind. Eine Indolgruppe besteht dabei aus sechs ringförmig angeordneten Kohlenstoffatomen, von denen zwei an einem fünfatomigen Ring beteiligt sind, der bis auf ein Stickstoffatom ebenfalls aus Kohlenstoff besteht. Zusätzlich befindet sich eine Methylgruppe an jedem Stickstoffatom, sowie jeweils zwei Methylgruppen an dem Kohlenstoffatom, das nicht mit der Kette oder dem Sechsering verbunden ist. Als ionisches Molekül tritt es immer mit einem negativ geladenen Chlorion auf.



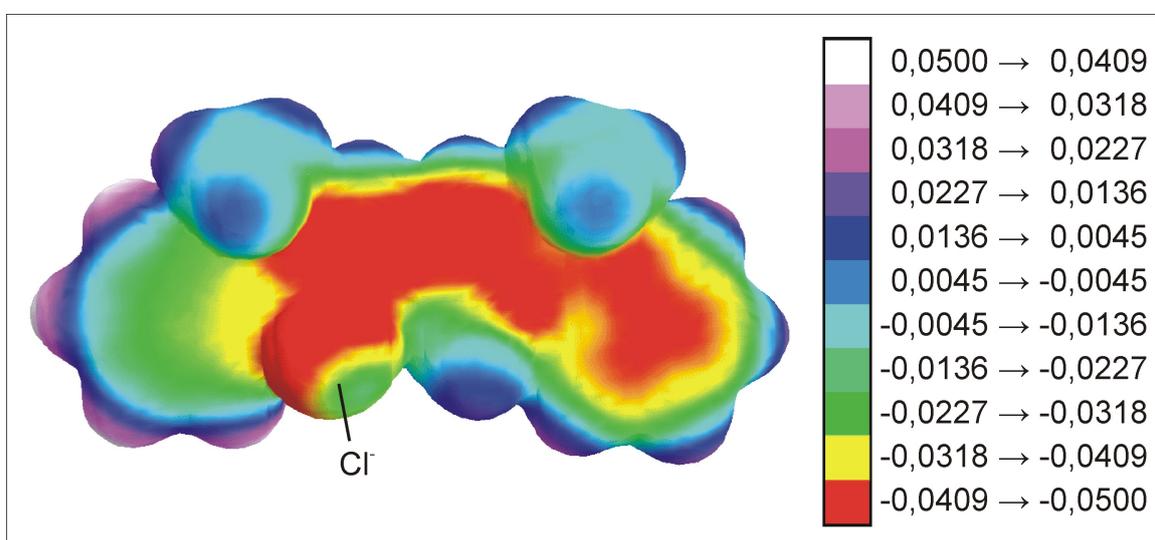
**Abbildung 8:** Skelettformeln der beiden Grenzzustände von Astraphloxin in trans-A-Konfiguration. Die Mesomerie wird durch den Pfeil in der Mitte kenntlich gemacht.

Insgesamt besteht ein Molekül somit aus 29 Wasserstoff-, 25 Kohlenstoff-, 2 Stickstoffatomen sowie einem Chloratom und hat damit eine Gesamtmasse von 392,971 atomaren Masseneinheiten. Abbildung 7b zeigt das Molekül aus 7a in der Draufsicht. Die trans-Konfiguration ist im Wesentlichen planar, nur die Methylgruppen ragen aus der Ebene des Moleküls heraus. Der vertikale Abstand zur Molekülebene liegt dabei etwa bei 0,13 nm. In Abbildung 7c ist eine Kopie von Abbildung 7a mit eingezeichneten Abständen markanter Atome im Molekül. So haben die beiden Stickstoffatome einen Abstand von 0,53 nm, die äußersten beiden Kohlenstoffatome sind 1,34 nm voneinander entfernt und die Mittelpunkte der äußeren Kohlenstoffringe haben einen Abstand von 1,07 nm. Die beiden in Richtung des Betrachters aus der Molekülebene herausragenden Methylgruppen haben für diese Konfiguration einen Abstand zwischen 0,73 nm und 0,82 nm. Dieser Bereich entsteht dadurch, dass es verschiedene, metastabile Zustände gibt, in denen der genaue Abstand der Methylgruppen je nach lokalem Potentialminimum variiert. Alle hier angegebenen Abstände sind mit Hilfe von Arguslab für ein Moleküle in der Gasphase berechnet worden [50].



**Abbildung 9:** Kugel-Stab-Modell der verschiedenen Konfigurationen von Astraphloxin. Schwarze Kugeln stehen für Kohlenstoffatome, weiße für Wasserstoff, blaue für Stickstoff und das grüne jeweils für das Chlorion, welches ionisch gebunden ist. (a) trans-A-Konfiguration. (b) trans-B-Konfiguration. (c) cis-A-Konfiguration. (d) cis-B-Konfiguration

Ohne das Chloratom besitzt der Rest des Moleküls eine einfach positive Ladung, die in Skelettformeln in der Regel an einem der beiden Stickstoffatome vermerkt wird. Dabei handelt es sich jedoch nur um einen sogenannten Grenzzustand. Astraphloxin besitzt eine mesomere Struktur, da die positive Ladung zwischen den beiden Stickstoffatomen delokalisiert ist. Dadurch ist die ionische Bindung zwischen dem Chlorion und dem Molekül nicht eindeutig lokalisierbar und in Abbildung 7 ist das Chlorion einzeln eingezeichnet. Die chemisch korrekte Darstellung für die Mesomerie von Astraphloxin ist in Abbildung 8 gezeigt. Dort sind die beiden Grenzzustände, zwischen denen das Molekül wechseln kann, in Strukturformeln dargestellt und mit dem Mesomeriepfeil verbunden. Das Moleküle besitzt zudem ein  $\pi$ -Elektronensystem, das über die äußeren Kohlenstoffringe, die Stickstoffatome und die Methinkette ausgedehnt ist. In Abbildung 7c ist dieses  $\pi$ -Elektronensystem in rot eingezeichnet.



**Abbildung 10:** Berechnung des elektrostatischen Potentials von Astraphloxin in der Ansicht von Abbildung 7a. Die Werte des elektrostatischen Potentials sind in Hartree angegeben ( $1 \text{ H} = 27,2 \text{ eV}$ ). Zur Orientierung ist das Chlorion beschriftet.

Da es sich bei Astraphloxin um einen molekularen Schalter handelt, existieren verschiedene Konfigurationen. Diese werden hier nach zwei Kriterien eingeteilt. Zum einen wird unterschieden, ob die Polymethinkette gestreckt vorliegt, erkennbar daran, dass die Wasserstoffatome immer abwechselnd auf der einen und anderen Seite der Kette liegen. Bei gestreckter Polymethinkette liegt die trans-Konfiguration vor, bei gekrümmter Kette (es liegen einmal zwei benachbarte Wasserstoffe auf der gleichen Seite der Kette) liegt die cis-Konfiguration vor. Das zweite Kriterium ist die relative Ausrichtung der Indolgruppen. Liegen die Stickstoffatome auf der gleichen Seite der Kette liegt eine A-Konfiguration vor, befinden sich die Stickstoffatome auf verschiedenen Seiten, eine B-Konfiguration. Nach dieser Nomenklatur liegt das Astraphloxin-Molekül in Abbildung 7 in trans-A-Konfiguration vor.

Insgesamt gibt es in der Gasphase mit dieser Einteilung somit vier verschiedene Isomere, die in Abbildung 9 gezeigt sind. Abbildung 9a zeigt noch einmal die trans-A-Konfiguration aus Abbildung 7, Abbildung 9b die trans-B-Konfiguration, bei der im Gegensatz zu Abbildung 9a die untere Indolgruppe an der Polymethinkette um  $180^\circ$  gedreht ist. In Abbildung 9c ist die cis-A-Konfiguration gezeigt und entsprechend in Abbildung 9d die cis-B-Konfiguration mit verdrehter Indolgruppe im Vergleich zu Abbildung 9c. Auf der Oberfläche können die gezeigten Moleküle dann jeweils auf zwei Seiten adsorbieren, so dass sich alle weiteren denkbaren Konfigurationen durch Dreh- und Spiegeloperationen in die gezeigten Konfigurationen überführen lassen. Die Moleküle in Abbildung 9a-c sind im wesentlichen planar, die cis-B-Konfiguration in Abbildung 9d besitzt als einzige eine ausgeprägtere dreidimensionale Form. Durch die Adsorption auf der Oberfläche ist also bei den beiden trans-Konfigurationen und der cis-A-Konfiguration eine eher geringe Verformung zu erwarten, während bei der cis-B-Konfiguration auch eine größere Verformung denkbar ist.

Um einen Hinweis darauf zu bekommen, welche Teile des Moleküls im STM-Bild als Maxima erkennbar sein werden, muss natürlich die topographische Struktur betrachtet werden. So sind insbesondere die aus der aromatischen Ebene des Moleküls ragenden Methylgruppen zu berücksichtigen. Zusätzlich kann aber auch das elektrostatische Potential des Moleküls wichtig sein [51, 52]. Eine Berechnung des elektrostatischen Potentials von Astraphloxin ist in Abbildung 10 gezeigt. Die Berechnung wurde wiederum mit ArgusLab durchgeführt [50]. Man erkennt, dass vor allem das Chlorion, die Stickstoffe, die Methinkette und der vom Chlorion entferntere Kohlenstoffring rot gekennzeichnet sind, dort also die Ladungsdichte erhöht ist. Das könnte darauf hindeuten, dass diese Teile des Moleküls im STM-Bild besonders sichtbar sind.

## 4.2. Reinheit der Moleküle

Vor der Untersuchung von Molekülen mit dem STM ist soweit wie möglich zu klären, ob die zu verwendenden Moleküle auch in ihrer reinsten Form vorliegen, da zu viele verschiedene Verunreinigungen im STM-Bild nicht identifiziert werden können. Der Hersteller FEW Chemicals gibt im Datenblatt zu den Molekülen eine Reinheit von 99,99 % an, bestimmt über eine Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl. high performance liquid chromatography, HPLC) [53–55]. In diesem Teilkapitel sollen zusätzlich die Ergebnisse eines weiteren Verfahrens vorgestellt werden, das an dieser Universität durchgeführt wurde.

Um einen Hinweis darauf zu bekommen, ob die von uns verwendeten Moleküle verunreinigt sind oder sich möglicherweise nach der Produktion oder durch die Vorbereitung zum Aufdampfen im Ultrahochvakuum in leicht abgewandelte Moleküle verändert haben, wurden zwei Verbrennungsanalysen durchgeführt. Dazu sind jeweils kleinen Mengen unserer Probe der in Kapitel 2.3 beschriebenen Prozedur unterzogen worden. Würde man dabei 100 % reine Moleküle verbrennen, entsprächen die zu messenden Werte den Gewichtsanteilen der einzelnen Atomsorten (siehe oben), also 76,41 % Kohlenstoff, 7,13 % Stickstoff, 7,46 % Wasserstoff und 9,02 % Chlor. Beide Analysen wurden direkt hintereinander durchgeführt, um eventuelle Störeinflüsse, wie zum Beispiel Verunreinigungen während des Messprozesses, besser erkennen zu können. Beim ersten Durchgang wurden 2,362 mg Astraphloxin ver-

	Menge (mg)	Kohlenstoff ( $\pm 0,01$ )%	Stickstoff ( $\pm 0,01$ )%	Wasserstoff ( $\pm 0,01$ )%	Chlor	Rest
Errechneter Wert	-	76,41	7,13	7,46	9,02	-
Analyse 1	2,362	64,57	6,16	6,27	-	23,00
Analyse 2	2,305	64,50	6,11	7,38	-	22,01

**Tabelle 2:** Anteile an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff sowie Chlor berechnet für das reine Molekül und die Anteile an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff mit rechnerischem Rest gemessen in der Verbrennungsanalyse. Die angegebenen Fehler beziehen sich nur auf die gemessenen Werte.

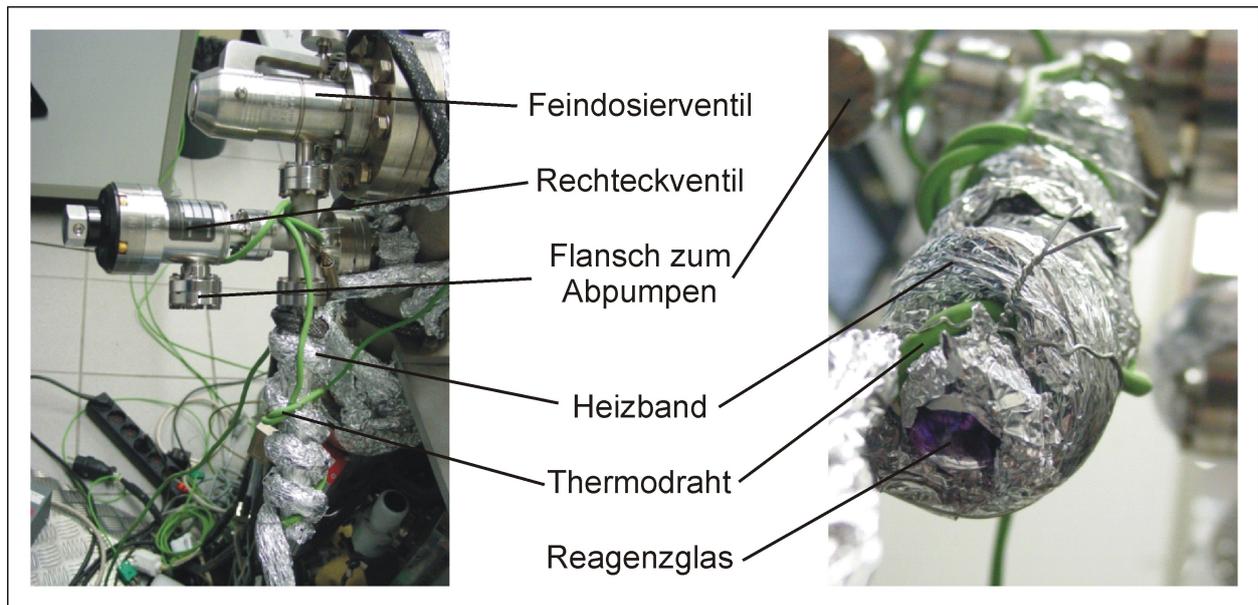
wendet und einen Anteil von  $(64,57 \pm 0,01)$  % für Kohlenstoff,  $(6,16 \pm 0,01)$  % für Stickstoff und  $(6,27 \pm 0,01)$  % für Wasserstoff ermittelt. Der zweite Durchgang ergab unter Verwendung von 2,305 mg jeweils Anteile von  $(2,305 \pm 0,01)$  % für Kohlenstoff,  $(6,11 \pm 0,01)$  % für Stickstoff und  $(7,38 \pm 0,01)$  % für Wasserstoff. Der Anteil an Chlor konnte mit dem verwendeten Gerät wie erwähnt nicht ermittelt werden, der Anteil der nicht registrierten Bestandteile lag bei der ersten Messung bei  $(23,00 \pm 0,01)$  % und in der zweiten Messung bei  $(22,01 \pm 0,01)$  %. Alle Werte sind in Tabelle 2 noch einmal zusammengefasst.

Wie sofort zu sehen ist, stimmen die gemessenen Werte der Verbrennungsanalyse nicht mit denen aus der Rechnung überein. Weder die Anteile der bestimmaren Atomsorten liegen in der Nähe der berechneten, noch ist der rechnerische Rest im Bereich des Chloranteils. Das bedeutet, dass entweder neben den reinen Molekülen noch andere, nicht erfassbare Bestandteile in der Molekülprobe vorhanden gewesen sein müssen, oder dass die Moleküle der Probe sich anders zusammensetzen als erwartet. Um eines der beiden auszuschließen, kann

	Kohlenstoff	Stickstoff	Wasserstoff
Reines Molekül	83,97	7,84	8,20
Analyse 1	83,85	9,26	8,14
Analyse 2	82,70	7,83	9,46

**Tabelle 3:** Relative Anteile an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff für das reine Molekül und gemessen in der Verbrennungsanalyse.

der relative Anteil der Stoffe betrachtet werden, die mit der Verbrennungsanalyse bestimmt werden können, also nur Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff. Dabei entspricht dann die Summe dieser drei Bestandteile 100 %. Bei einem reinen Molekül erhält man in diesem Fall einen Anteil von 83,97 % an Kohlenstoff, 7,84 % Stickstoff und 8,20 % Wasserstoff. Für die erste Messung ergeben sich die entsprechenden Anteile zu 83,85 %, 9,26 % und 8,14 %, bei der zweiten zu 82,70 %, 7,83 % und 9,46 %. Diese Werte stehen zum direkten Vergleich noch einmal in Tabelle 3. Dort sieht man, dass für den ersten Durchgang der Analyse der relative Stickstoff- und Wasserstoffanteil sehr dicht an den errechneten liegen.



**Abbildung 11:** Verdampfereinheit der Moleküle. Links: Einheit, angebracht an die Kammer. Rechts: Ansicht von unten, durch das Reagenzglas ist die charakteristische pinke Farbe der Moleküle zu erkennen.

Für die zweite Analyse trifft dies auf den relativen Kohlenstoff- und den Stickstoffanteil zu. Eine mögliche Erklärung für die Abweichung des Stickstoffwerts bei der ersten Messung wäre zum Beispiel ein leichte Verunreinigung mit Stickoxiden oder eine Anlagerung von Luftstickstoff. Für den zusätzlichen Wasserstoff in Messung zwei könnte zusätzliches Wasser an den Molekülen verantwortlich sein. Beide Messungen zusammen bestätigen aber die angenommene Summenformel von Astraphloxin. Damit handelt es sich bei dem Rest aus Tabelle 2 also neben Chlor noch um zusätzliche, nicht messbare Stoffe. Insgesamt hat die Verbrennungsanalyse gezeigt, dass die Moleküle sich nicht durch zum Beispiel Lagerung verändert haben, aber dass sie leicht zu verunreinigen sind.

### 4.3. Aufbringen der Moleküle

Das Verfahren, mit dem Moleküle auf Metallproben aufgebracht werden können, hängt im Wesentlichen von den Eigenschaften, insbesondere des Schmelzverhaltens, dieser Moleküle ab. Astraphloxin liegt in einem kristallinen Salz vor, der Schmelzpunkt liegt bei  $(553 \pm 5) \text{ K}$ , allerdings gibt es bei  $(480 \pm 5) \text{ K}$  schon einen Phasenübergang. Um ausschließlich unveränderte Moleküle zu untersuchen, ist es daher wichtig, unterhalb der Phasenübergangstemperatur zu bleiben. Auf Grund des ausreichend hohen Dampfdrucks kann Astraphloxin auch bei Temperaturen unter  $470 \text{ K}$  verdampft werden. Dafür wurde ein Teil der Moleküle in einer Verdampfereinheit an den Moleküleinlass angebracht. Diese Verdampfereinheit besteht aus einem UHV-geeigneten Reagenzglas, das an einem metallenen T-Stück befestigt ist, sowie einem Feindosierventil zum Einlassen der Moleküle in die Kam-

mer und einem Rechteckventil zum Abpumpen der Moleküle (siehe Abbildung 11). Um die Moleküle zu erwärmen, wurde ein Heizband um das Reagenzglas gewickelt; zur besseren Wärmeverteilung und zum Lichtschutz ist das Glas zusätzlich mit Aluminiumfolie umwickelt. Ein Thermodrahtpaar unter dem Heizband und ein Temperaturcontroller (regelbar zwischen 273 K und 473 K) dienen der Temperaturregelung.

Um die Moleküle zu säubern, insbesondere um eventuell aus der Luft aufgenommenes Wasser zu entfernen, wurden die Moleküle vor der ersten Verwendung einige Tage bei ca. 433 K gehalten und während dieser Zeit über einen Wellschlauch am Rechteckventil abgepumpt. Vor jeder Deposition wurde mit einem Massenspektrometer untersucht, ob sich die Zusammensetzung der Verdampfungsprodukte verändert hat oder ob Verunreinigungen erkennbar waren. Dazu wurde jeweils das im Moleküleinlass vorhandene Massenspektrometer verwendet. Die Empfindlichkeit des Massenspektrometers nimmt für schwere Moleküle ab, so dass das Molekül mit 392,971 atomaren Masseneinheiten nicht direkt erfasst werden kann. Als Referenzwert für die Sauberkeit des Molekülgases vor dem Aufbringen wurde daher das Verhältnis des Bruchstückes der Masse 50 im Vergleich zu Wasser gewählt. Dieses Verhältnis musste für jede Deposition mindestens so gut sein, wie bei den vorherigen. Abhängig von der Temperatur der Moleküle lässt sich bei geschlossenem Rechteckventil durch Öffnen des Feindosierventils ein bestimmter Druck im Moleküleinlass einstellen. In den hier durchgeführten Depositionen lag dieser Druck zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse immer im Bereich von  $2,5 - 3,0 \cdot 10^{-7}$  mbar. Um diesen Druckbereich zu erreichen, musste der Controller am Aarhus-STM auf 463 K eingestellt werden, am Tieftemperatur waren nur 433 K nötig. Diese Temperatur ist aber in keiner Weise ein repräsentativer Parameter, da die exakte Temperatur an den Molekülen stark von der Wickelung des Heizbandes abhängt. Da die Verdampfeinheit zwischen dem Aarhus-STM und dem Tieftemperatur-STM ab- und wieder angebaut werden musste, lässt sich die Temperaturdifferenz sehr leicht mit dem Umbau erklären.

Ist ein stabiler Druck im Moleküleinlass eingestellt, wird die zuvor präparierte Probe vor den Moleküleinlass gefahren. Beim Aarhus-STM ist die Probe sowie der aufgesteckte Transferstab dabei vorher im STM auf die minimal erreichbare Temperatur gekühlt worden. Da die Probe für die Depositionszeit aus dem STM genommen werden muss, wird sie im Laufe der Deposition wärmer (siehe Kapitel 3.3). Dieser Effekt wird durch das Miteinkühlen des Transferstabes minimiert, kann aber nicht ganz verhindert werden. In den später genannten Depositionsparametern wird daher immer die STM-Temperatur direkt vor der Entnahme der Probe angegeben. Beim Tieftemperatur-STM kann die Probe aktiv am Manipulator mit flüssigem Helium gekühlt sowie über den Ofen geheizt werden (siehe Kapitel 3.1.2). Darüber kann eine Temperatur eingestellt und während der Deposition konstant gehalten werden. Diese Temperatur sowie die Schwankung während der Deposition wird für die Parameter angegeben werden.

Die Probe wird an beiden STMs für die Deposition vor das Ventil zum Moleküleinlass gefahren, die Oberfläche maximal vom Ventil weggedreht. Dann wird das Ventil geöffnet und die Probe für die angegebene Zeit in Richtung des Moleküleinlass gedreht. Beim Aarhus-STM geschieht das Drehen so schnell, dass der Drehvorgang vernachlässigt werden kann, beim Tieftemperatur-STM wird die Drehzeit mit in die angegeben Depositionszeit einge-

rechet [56]. Nach Ablauf der eingestellten Zeit wird die Probe zunächst wieder um  $180^\circ$  vom Moleküleinlass weggedreht, dieser geschlossen und dann die Probe in das STM transferiert. Für einen zweiten Aufdampfzyklus am Aarhus-STM wird die Probe erneut im STM eingekühlt und der Vorgang wie beschrieben wiederholt.

Für die Depositionen am Tieftemperatur-STM wurde vor den ersten Untersuchungen TDS-Messungen (siehe Kapitel 2.2) durchgeführt, um die ideale Depositionstemperatur der Probe zu bestimmen. Dadurch sollte gesichert werden, dass die Moleküle nicht bei zu niedriger Temperatur in verschiedenen Geometrien adsorbieren, sondern ihre optimale Adsorptionsform und ihren optimalen Adsorptionsplatz einnehmen. Die genauen Parameter der Depositionen auf den verschiedenen Oberflächen sind im folgenden aufgeführt (zur Übersicht aber auch in Kapitel 5 noch einmal angegeben).

#### **4.3.1. Depositionsparameter am Aarhus-STM**

Am Aarhus-STM wurde Astraphloxin auf Cu(111) und Ag(100) aufgebracht. Für Ag(100) lässt sich die Aufdampfrate dabei einfach aus der Monolage auf Ag(100) bestimmen zu  $(8,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$  ML/s. Da für alle Depositionen am Aarhus-STM exakt dieselbe Geometrie verwendet wurde, gilt diese Aufdampfrate auch für Cu(111). Die leichten Schwankungen des Drucks im Moleküleinlass sowie der Änderung des Haftkoeffizienten gehen dabei in den Fehler ein.

Die STM-Temperatur vor Entnahme der Probe für die Depositionen auf Cu(111) beträgt für alle gezeigten Bilder  $(94 \pm 2)$  K und die Aufdampfzeit immer jeweils  $(600 \pm 3)$  s. Für Ag(100) varriert für die gezeigten Bilder die STM-Temperatur zwischen 93 K und 163 K und die Aufdampfzeit zwischen 210 s und 1200 s. Für die gezeigten Bilder von Ag(100) sind in der Bildunterschrift jeweils die genauen Parameter angegeben.

#### **4.3.2. Depositionsparameter am Tieftemperatur-STM**

Die Geometrie des Depositionsaufbaus unterscheidet sich zwischen der Kammer des Aarhus-STMs und der des Tieftemperatur-STMs, daher kann die Aufdampfrate für das Tieftemperatur-STM nicht von der des Aarhus-STMs übernommen werden. In diesem Teil soll daher eine Aufdampfrate jeweils für Ag(111) und Au(111) am Tieftemperatur-STM bestimmt werden.

Nach der Definition für die nicht zum SI-System gehörende Einheit der Dosis 1 L (= 1 Langmuir) gilt, dass bei einem Haftkoeffizienten der Probe von 1 (das heißt, jedes auf die Oberfläche treffende Molekül bleibt dort haften) und einem Umgebungsdruck von  $1,33 \cdot 10^{-6}$  mbar, sich pro Sekunde eine Monolage (ML) Adsorbate auf der Probe bilden [57]. Diese Definition ist gut geeignet für kleine Moleküle, die als gleichmäßiges Gas in die Präparationskammer eingelassen werden, wie zum Beispiel Sauerstoff oder Kohlenstoffmonooxid. Für das hier verwendete Molekül ist sie dagegen nicht direkt anwendbar, da es nicht als kleines Molekül zählt (siehe oben), nicht automatisch angenommen werden kann, dass der Haftkoeffizient 1 sei und die Moleküle auch nicht als gleichmäßiges Gas eingelassen werden. Vielmehr liegen sie zwar im Moleküleinlass gasförmig vor, werden aber als Mo-

lekülstrahl auf die Probe geleitet. Dabei weitet sich der Strahl quadratisch mit dem Abstand auf und seine Intensität nimmt entsprechend ab. Damit hängt die Aufdampftrate essentiell von der Geometrie der verwendeten Aufdampfvorrichtung ab. Außerdem kann aus dem Druckwert der Kaltkathode während des Aufdampfens nur sehr bedingt ein Rückschluss auf die Verhältnisse direkt an der Probe gezogen werden, so dass hier als Referenz nur der Druck vor dem Öffnen des Ventils zwischen Moleküleinlass und Präparationskammer dienen soll. Trotzdem soll der tatsächliche Wert hier einmal mit dem der Langmuir-Definition verglichen werden, um für zukünftige Depositionen einen Richtwert zu haben.

Am Tieftemperatur-STM wurden für diese Arbeit zwei Depositionen von Astraphloxin durchgeführt, jeweils einmal auf Ag(111) und auf Au(111). Bei der Deposition auf Ag(111) wurde im Moleküleinlass ein Druck von  $3,0 \cdot 10^{-7}$  mbar eingestellt und für insgesamt  $(41,5 \pm 0,5)$  s aufgedampft. In diesem Wert ist die Zeit, die für das Drehen der Probe benötigt wurde, schon eingerechnet (nach [56]). Die Proben temperatur während der Deposition betrug dabei  $(83 \pm 1)$  K. Daraus ergab sich eine Bedeckung von  $(0,014 \pm 0,002)$  Moleküle/nm<sup>2</sup>. Mit dem Flächenbedarf eines Moleküls in der Monolage (siehe Kapitel 5.5) von  $(1,25 \pm 0,04)$  nm<sup>2</sup> lässt sich daraus eine Aufampfrate von  $(4,22 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$  ML/s ermitteln. Dieser Wert ist dabei etwa 550 mal kleiner, als nach der Definition eines Langmuirs erwartet. Für die Deposition auf Au(111) betrug der Druck im Moleküleinlass  $2,8 \cdot 10^{-7}$  mbar, die Proben temperatur  $(113 \pm 1)$  K und die Aufdampfzeit  $(38,3 \pm 0,5)$  s. Damit lag die Bedeckung der Probe bei  $(0,022 \pm 0,002)$  Moleküle/nm<sup>2</sup> und die Aufdamprate errechnet sich zu  $(7,18 \pm 0,18) \cdot 10^{-4}$  ML/s. Dieser Wert ist immer noch ca. 300 mal kleiner, als von der Langmuir-Definition vorausgesagt.

Obwohl beide Depositionen am Tieftemperatur-STM durchgeführt wurden, unterscheidet sich die Aufdampftrate fast um den Faktor 2. Das liegt daran, dass die Geometrie nicht identisch war, denn für die Deposition auf Au(111) wurde die Probe etwa 25 mm dichter an den Moleküleinlass gefahren. Daher ist hier der für Au(111) angegebene Faktor ausschlaggebend und kann auch nicht auf andere Depositionsaufbauten oder andere Kammern übertragen werden. Für zukünftige Depositionen von Astraphloxine (oder ähnlichen Molekülen) am Tieftemperatur-STM ist die Aufdampftrate also etwa 300 mal kleiner, als nach der Definition eines Langmuirs zu erwarten wäre.

## 5. Charakterisierung

Bevor ein neues Molekül ausführlich auf seine Eigenschaften geprüft werden kann, muss es zunächst identifiziert werden. Dazu soll Astraphloxin in diesem Kapitel bei verschiedenen Bedeckungen und Temperaturen auf unterschiedliche Metalloberflächen aufgebracht und jeweils auftretende Erscheinungsformen vorgestellt werden. Zunächst wird dabei auf die Ergebnisse auf Cu(111) am Aarhus-STM eingegangen. Da dort aber eine Vielzahl von Bruchstücken auftritt, wird die weniger reaktive Ag(100)-Oberfläche, ebenfalls am Aarhus-STM, verwendet. Auf beiden Oberflächen ist das Molekül jedoch noch sehr mobil, so dass im Anschluss Untersuchungen auf einer Ag(111) am Tieftemperatur-STM gezeigt werden. Um die dortige Clusterbildung zu minimieren, wird am Ende die Deposition von Astraphloxin auf der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche analysiert, bei der im wesentlichen Einzelmoleküle zu sehen sind. Abschließend werden die Ergebnisse der Oberflächen ausgewertet, das Molekül dann eindeutig einer Erscheinungsform zugeordnet und für einige Beispiele die Orientierung des Moleküls innerhalb der vorgestellten Strukturen gezeigt.

	Aufdampfrate (ML/s)	Depositionszeit (s)	Probentemperatur (K)
Cu(111)	$8,3 \cdot 10^{-4}$	600	94
Ag(100)	$8,3 \cdot 10^{-4}$	210 - 1200	93 - 163
Ag(111)	$4,2 \cdot 10^{-4}$	42	83
Au(111)	$7,2 \cdot 10^{-4}$	38	113

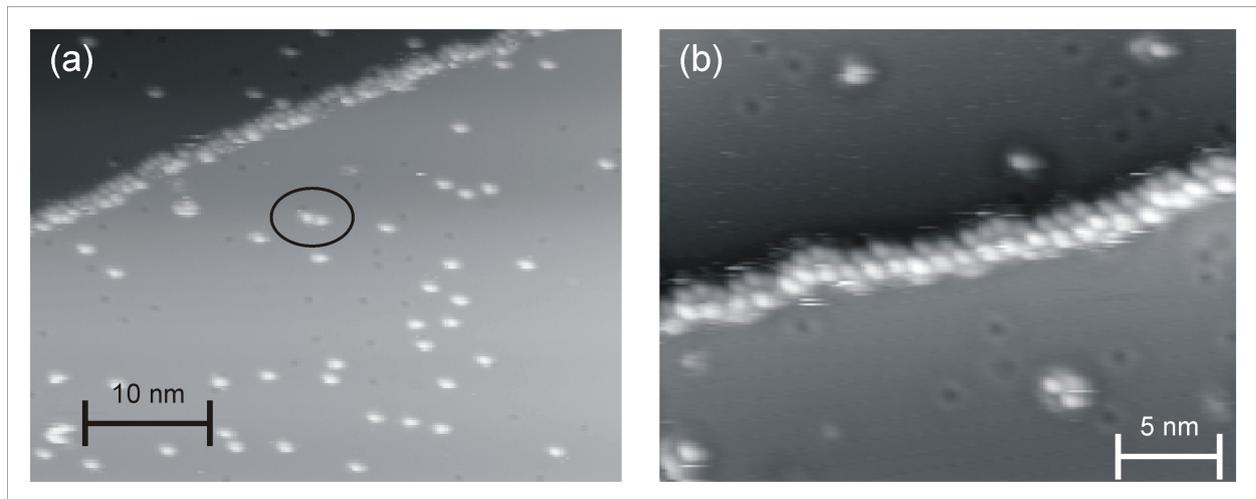
**Tabelle 4:** Depositionsparameter der gezeigten Bilder auf den untersuchten Oberflächen.

Zur Übersicht sind in Tabelle 4 die Depositionsparameter für die verschiedenen Oberflächen aus Kapitel 4.3 zusammengefasst. Dabei ist die Bedeckung, die sich rechnerisch mit der Aufdampfrate auf Cu(111) und Ag(100) ergibt, als obere Grenze zu verstehen. Das liegt daran, dass bei den Temperaturen, mit denen am Aarhus-STM gemessen wird, ein Teil der Moleküle mobil bleibt und nicht abgebildet wird, daher ist die tatsächliche Bedeckung höher als die sichtbare (ein ähnliches Beispiel findet sich in [58]). Erst bei einer geschlossenen Lage werden alle Moleküle abgebildet und die Bedeckung entspricht der berechneten.

### 5.1. Astraphloxin auf Cu(111)

Um die Moleküle auf eine sehr inerte Oberfläche aufzubringen, wurde Cu(111) gewählt. Durch die hohe Packungsdichte der (111)-Flächen von kubisch raumzentrierten Gittern, besitzt diese zudem eine geringe Oberflächenrauigkeit. Das Aarhus-STM ermöglicht dabei eine hohe Rastergeschwindigkeit, so dass sich gut ein erster Eindruck von unbekanntem Molekülen gewinnen lässt, da Adsorbate auch bei einer gewissen Mobilität gemessen werden können. Die wesentliche Frage ist dabei zunächst, ob es möglich ist, Astraphloxin intakt auf Cu(111) aufzubringen und abzubilden.

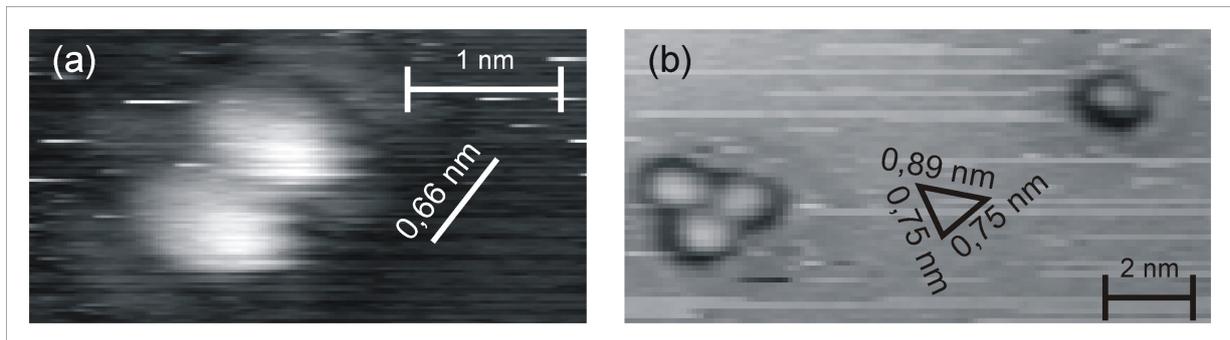
Die Deposition der Moleküle für die in diesem und dem folgenden Kapitel gezeigten Aufnahmen wurden auf die in Kapitel 4.3 beschriebene Weise durchgeführt, die verwendeten



**Abbildung 12:** Übersichtsbilder von Astraphloxin auf Cu(111). (a) Adsorbate auf einer großen Terrasse mit dekorierten Stufenkanten. Es gibt Erhebungen und Vertiefungen auf beiden Terrassen, auf Grund des gewählten Kontrasts sind die Vertiefungen auf der unteren Terrasse aber nicht zu sehen. Im schwarzen Kreis ist ein zusammenhängendes Paar von Erhebungen markiert ( $-2,1\text{ V}$ ,  $150\text{ pA}$ ,  $112\text{ K}$ ). (b) Vergrößerung einer Stufenkante mit adsorbierten Molekülen ( $-1,4\text{ V}$ ,  $250\text{ pA}$ ,  $123\text{ K}$ ).

Parameter für die verschiedenen Oberflächen sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Abbildung 12a zeigt ein Übersichtsbild der Oberfläche nach einer solchen Deposition mit einer Stufenkante. Man erkennt, dass sich Adsorbate sowohl auf den Terrassen befinden, als auch an den Stufenkanten angelagert haben. Dabei erscheinen die Adsorbate sowohl heller als die Oberfläche, also als Erhebungen, als auch dunkler als die Oberfläche, also Vertiefungen. Auf der unteren Terrasse sind auf Grund des gewählten Kontrasts nur die Erhebungen sichtbar. Vor der Deposition waren diese Adsorbate nicht vorhanden, daher muss es sich um Depositionsprodukte handeln. Beide Typen von Adsorbaten bestehen im Wesentlichen aus rund bis oval wirkenden Einzelerhebungen bzw. -vertiefungen. Die Erhebungen haben dabei eine scheinbare Höhe zwischen  $210\text{ pm}$  und  $250\text{ pm}$ , die Vertiefungen liegen zwischen  $-30\text{ pm}$  und  $-50\text{ pm}$  jeweils abhängig von der Spannung. Mit einem Kreis markiert ist aber auch ein Zusammenschluss von zwei Erhebungen. In der Vergrößerung einer Stufenkante in Abbildung 12b ist deutlich zu sehen, dass diese mit einer Doppelreihe von Adsorbaten dekoriert ist. Durch das STM-typische Übersteigern von Höhen an Stufenkanten, lassen sich diese Erhebungen aber nicht eindeutig in Höhe und Ausdehnung vermessen. Auffällig ist bei beiden Bildern die ähnlich hohe Anzahl an Vertiefungen wie Erhebungen, im Gegensatz zu den Vertiefungen bilden die Erhebungen allerdings teilweise kleine Cluster aus zwei oder drei Erhebungen.

Um im Verlauf der Arbeit einzelne Astraphloxinmoleküle identifizieren zu können, muss zunächst eine gewisse Anzahl einer häufig auftretenden Erscheinungsform beobachtet werden. Solche Cluster sind in Abbildung 13 einmal im Detail gezeigt. Abbildung 13a zeigt



**Abbildung 13:** Detailbilder der häufigsten Erscheinungsformen von Erhebungen auf Cu(111). Jeweils nach rechts verschoben sind die Abstände der einzelnen Erhebungen eingezeichnet. (a) Eine Doppelerhebung auf der Oberfläche. Die Streifen in der Umgebung sind auf eine leichte Instabilität der Spitze zurückzuführen ( $-1,3\text{ V}$ ,  $150\text{ pA}$ ,  $112\text{ K}$ ). (b) Ein einzelnes Maximum als Grundstruktur und eine Dreieransammlung davon. Die schwarzen Umrahmungen im Bild sind ebenfalls ein Spitzeneffekt ( $-0,9\text{ mV}$ ,  $170\text{ pA}$ ,  $114\text{ K}$ ).

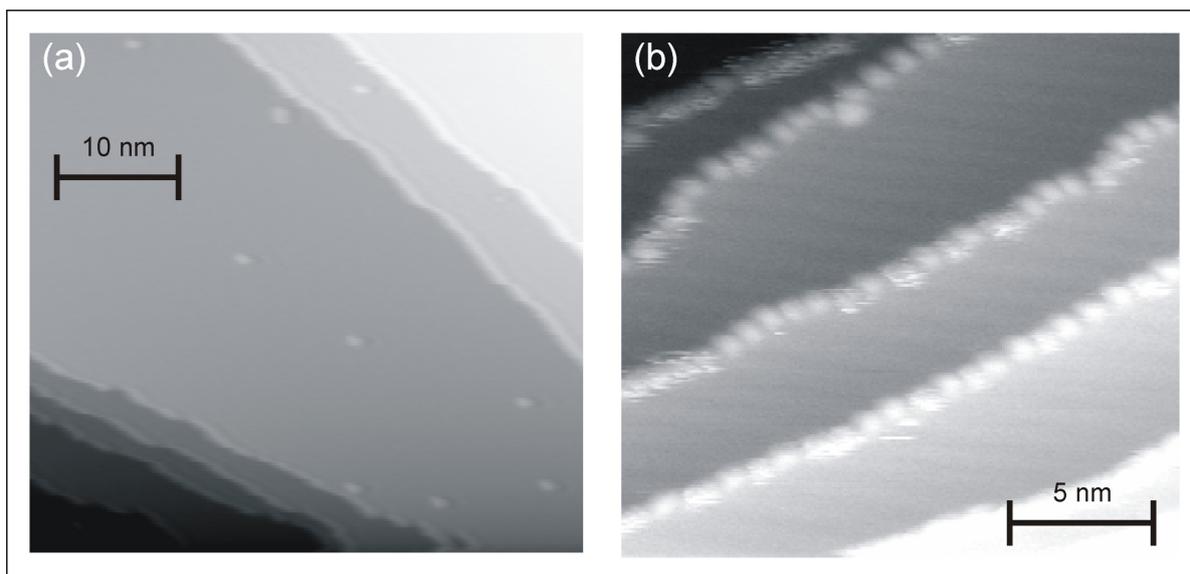
einen Verbund aus zwei Erhebungen, wobei der Abstand der beiden Maxima ( $0,66 \pm 0,03$ ) nm beträgt. Der Abstand wurde dabei hier und für alle folgenden Angaben bestimmt, indem mit der Software Origin in einem Linescan über die Erhebungen die Position der Maxima mit Hilfe von angepassten Gauß-Funktionen ermittelt und voneinander abgezogen wurde.

In Abbildung 13b ist neben einem schon zuvor gezeigten Einzelmaximum auch noch ein Dreierzusammenschluss abgebildet. Die Abstände der einzelnen Maxima betragen bei diesem, oben beginnend und im Uhrzeigersinn, ( $0,89 \pm 0,03$ ) nm, ( $0,75 \pm 0,03$ ) nm und ( $0,75 \pm 0,03$ ) nm. Damit liegen alle Abstandswerte sowohl der Doppelerhebung als auch der Dreiererhebung in der Größenordnung der Abstände innerhalb eines Moleküls (siehe Kapitel 4.1, Abbildung 7 und Abbildung 9). Dies deutet darauf hin, dass es sich bei den Gruppen von Erhebungen um Moleküle handelt. Dabei lässt sich aber noch nicht klären, ob in Abbildung 13 jeweils ein einzelnes Molekül, mehr als ein Molekül, ein relativ großes Bruchstück oder Moleküle mit zusätzlichem Additiven handelt. Sehr unwahrscheinlich ist, dass es sich um deutlich mehr Moleküle als Erhebungen handelt, oder um sehr kleine Bruchstücke, da in beiden Fällen die abgebildeten Größen nur schwer zu erklären wären. Obwohl die gezeigten Formen erkennbar wiederholt auftreten, ist auf der Kupferoberfläche der Anteil anderer als einzelner Erhebungen sehr gering. Dies könnte zum Beispiel darauf zurückzuführen sein, dass viele Moleküle dissoziieren, oder undissoziierte Moleküle bevorzugt an die Stufenkanten diffundieren. Damit könnten auch die Vertiefungen als Bruchstücke identifiziert werden, auch wenn an diesem Punkt nicht auszuschließen ist, dass es sich um Verunreinigungen der Moleküle im Reagenzglas handelt. Um dies zu verifizieren, sollten die Moleküle auf eine Oberfläche aufgebracht werden, auf der erwartet wird, dass weniger Moleküle dissoziieren.

## 5.2. Astraphloxin auf Ag(100)

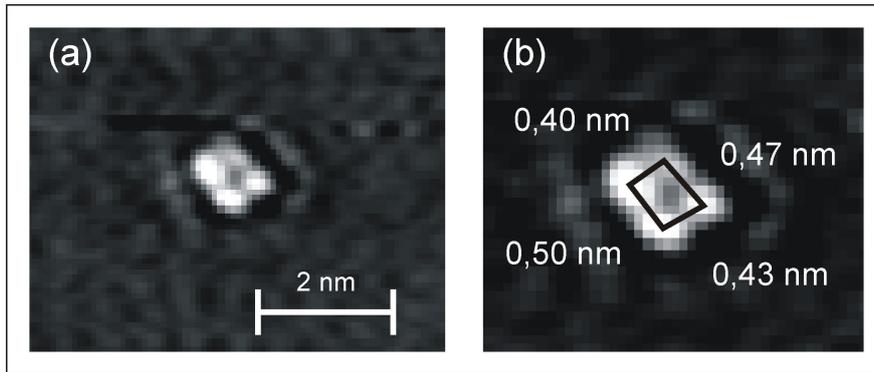
Eine Möglichkeit, die Oberflächenreaktivität noch weiter abzusenken, ist Astraphloxin auf Silber zu untersuchen, da dieses typischerweise eine geringere Oberflächenreaktivität aufweist als Kupfer [59]. Ziel ist dabei, die Zahl der Bruchstücke auf der Oberfläche zu reduzieren. Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde dabei der Aufbau von den Versuchen mit Cu(111) übernommen, die Moleküle wurden hier jedoch auf eine Ag(100)-Oberfläche aufgebracht.

Auf Ag(100) wurden verschiedene Bedeckungen bei verschiedenen Temperaturen aufgebracht. Die Depositionsparameter Aufdampfzeit und STM-Temperatur sind dabei zu jedem Bild angegeben. Zunächst werden geringe Bedeckungen, von wenigen Prozent einer Monolage, untersucht. Wie auch auf Cu(111) sammelt sich ein großer Teil der Adsorbate auf Ag(100) an den Stufenkanten und nur wenige befinden sich auf den freien Terrassen. Im Gegensatz zu Cu(111) werden aber alle Adsorbate als Erhebungen dargestellt, Vertiefungen kommen nicht mehr vor.



**Abbildung 14:** Übersichtsbilder von Astraphloxin auf Ag(100). (a) Adsorbate auf einer großen Terrasse mit dekorierten Stufenkanten (Deposition: 210 s, 116 K. Messung:  $-1,8$  V, 800 pA, 116 K). (b) Zoom auf Stufenkanten mit deutlich erkennbaren einzelnen Erhebungen. Die Streifen im Bild sind auf eine Schwingung des STMs während der Messung zurückzuführen (Deposition: 240 s, 163 K. Messung:  $-2,1$  V, 240 pA, 163 K).

Abbildung 14a zeigt ein beispielhaftes Übersichtsbild von  $46 \text{ nm} \times 43 \text{ nm}$ . Auf Grund der fast dreimal kürzeren Aufdampfzeit ist die Dichte einzelner Adsorbate auf den Terrassen deutlich kleiner, als in Abbildung 12a. Man kann aber an den Stufenkanten ebenfalls eine gleichmäßige Ansammlung von Erhebungen erkennen. In Abbildung 14b ist ein etwas vergrößerter Ausschnitt gezeigt, in dem mehrere Stufenkanten zu sehen sind. Im Gegensatz zu Cu(111) bilden die Moleküle hier keine Doppelreihen an den Stufenkanten (vergleiche



**Abbildung 15:** (a) Detailbild einer häufig beobachteten Struktur auf Ag(100) bestehend aus vier zusammenliegenden Erhebungen (Deposition: 240 s + 240 s, 115 K. Messung: -2,5 V, 180 pA, 120 K). (b) Vergrößerung der Struktur mit eingezeichneten Abständen.

Abbildung 12b). Auf Ag(100) lagern sich die Moleküle zunächst an der absteigenden Seite der Stufenkante an. Dies kann zum einen an der veränderten Oberfläche liegen, aber auch an der geringeren Bedeckung.

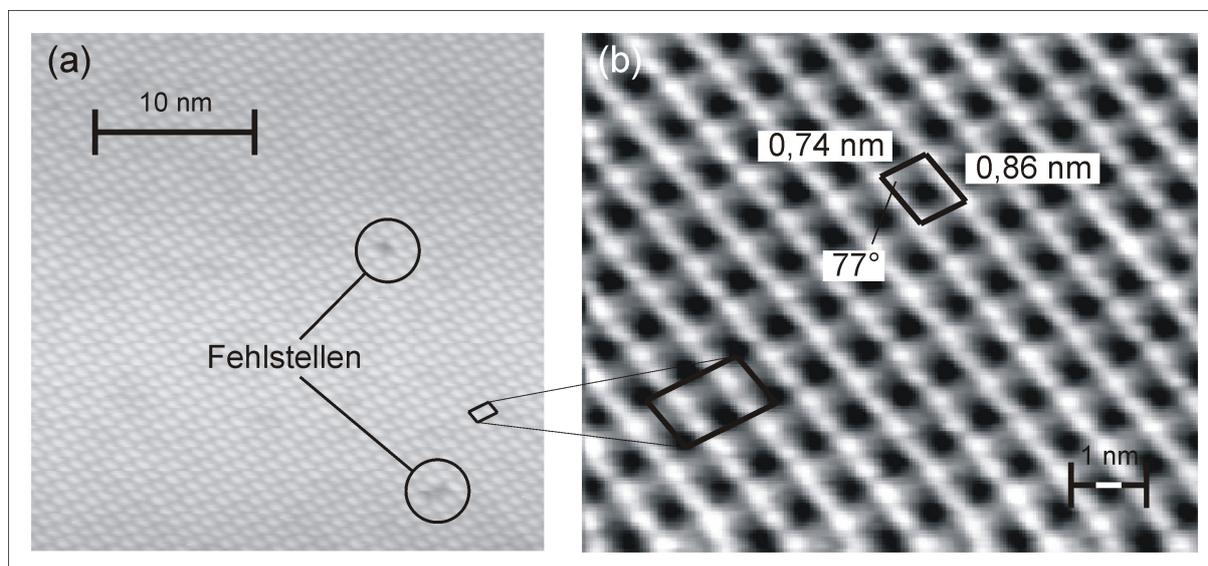
Um bei längeren Aufampfzeiten ein zu starkes Erwärmen der Probe während der Deposition zu vermeiden, kann die Deposition in zwei Schritten durchgeführt werden (zur Erklärung siehe Kapitel 4.3). Bei einer insgesamt längeren Aufampfzeit als zum Beispiel für Abbildung 14, ergab sich eine höhere Dichte an Adsorbaten auf den Terrassen. Dabei handelte es sich im wesentlichen um Einzelerhebungen, aber auch kleine Cluster kamen vor. In Abbildung 15a ist eine bei höheren Bedeckungen auf Ag(100) häufig auftretende Erscheinungsform exemplarisch zu sehen. Sie besteht aus vier einzelnen Erhebungen, die jeweils Abstände zu den benachbarten Erhebungen von  $(0,40 \pm 0,03)$  nm bis  $(0,50 \pm 0,03)$  nm haben. Damit liegen die Dimensionen dieser Vierer-Erhebung von der Größenordnung genauso im Bereich der Ausdehnung des Moleküls wie die von Abbildung 13. Zusammen mit der Tatsache, dass sich an den Stufenkanten ähnliche Erhebungen angesammelt haben wie auf Cu(111) und dass es außer diesem Vierer keine häufig vorkommenden Strukturen gibt, legt dies den Schluss nahe, dass es sich in Abbildung 15 um eine Form des Moleküls bzw. ein oder mehrere Bruchstücke oder Vielfaches desselben handelt.

Insgesamt konnten auf Ag(100) die als Vertiefung abgebildeten Bruchstücke von Astraphloxin vermieden werden. Auch gibt es weitere Hinweise auf die Erscheinungsform des Moleküls, auf Grund der bisherigen Informationen kann diese aber noch immer nicht eindeutig bestimmt werden.

### 5.2.1. Monolage auf Ag(100)

Um weitere Aussagen über das Erscheinungsbild von Astraphloxin auf Metalloberflächen zu machen und die Mobilität der Moleküle zu verringern, wurde nun (wiederum in zwei Zyklen) eine geschlossene Lage Moleküle aufgebracht. In dieser soll eine eventuelle Re-

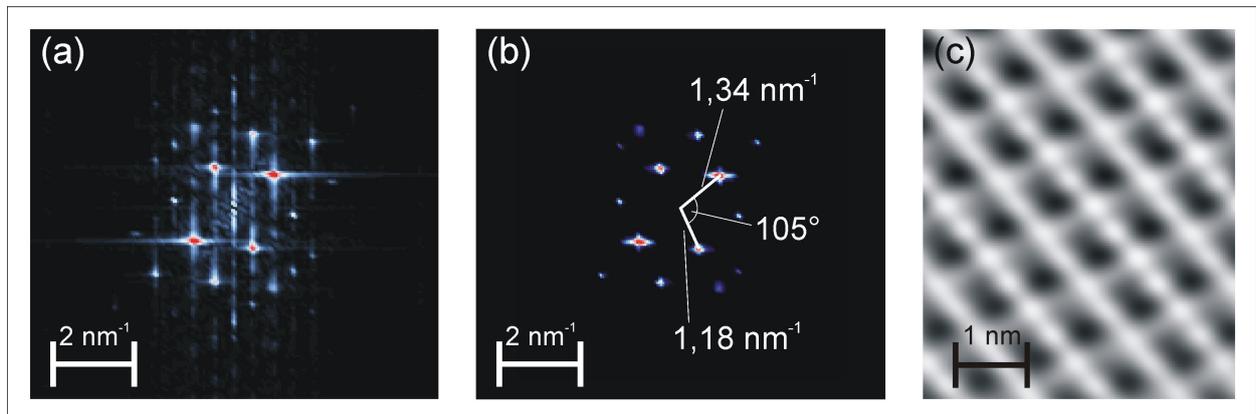
regelmäßigkeit, Fehlstellen oder Randeffekte weiteren Aufschluss über die Moleküle geben.



**Abbildung 16:** (a) Größere Fläche der Ag(100)-Oberfläche, bedeckt mit einer geschlossenen Lage Astraphloxin. In den markierten Kreisen sind eine einzelne bzw. eine doppelte Fehlstelle in der Lage zu sehen (Deposition: 600 s + 600 s, 93 K. Messung:  $-3,0$  V, 340 pA, 133 K). (b) Vergrößerter Ausschnitt der Monolage mit funktionalisierter Spitze. Es ist eine Struktur innerhalb der Basis der in a gezeigten Lage zu erkennen. Die Maße der Einheitszelle des Gitters sind eingezeichnet (Deposition: 600 s + 600 s, 93 K. Messung:  $-2,87$  V, 300 pA, 118 K).

Das Resultat ist in Abbildung 16a gezeigt, in der man ein Übersichtsbild der geschlossenen Lage sieht. Es bildet sich ein regelmäßiges Gitter aus, dessen Basis aus einer länglichen Erhebung besteht. Auffällig ist, dass im Gitter einmal ein und einmal zwei Gitterpunkte fehlen (markiert durch schwarze Kreise). Diese Fehlstellen zeigen, dass mit einiger Wahrscheinlichkeit eine längliche Erhebung einem Molekül entspricht. In Abbildung 16b ist eine Nahaufnahme zu sehen, wobei im Gegensatz zum Übersichtsbild eine funktionalisierte Spitze verwendet wurde und sich statt der länglichen Einzelerhebungen als Basis nun eine innere Struktur zeigt. Zum Vergleich ist ein Ausschnitt in Abbildung 16a markiert und ein entsprechender Teil der Vergrößerung in Abbildung 16b damit verbunden. Die längliche Erhebung teilt sich in der Vergrößerung in zwei einzelne Erhebungen unterschiedlicher Höhe, was unter der eben getroffenen Annahme bedeutet, dass ein Molekül mindestens zwei Bereiche besitzt, die mit dem STM auflösbar sind.

Legt man eine Höhenprofil entlang der beiden Hauptrichtungen des Gitters in Abbildung 16b, so erhält man für eine Richtung einen Abstand der Hauptgitterpunkte von  $(0,74 \pm 0,02)$  nm und für die andere Richtung von  $(0,86 \pm 0,02)$  nm. Beide Werte liegen genau im Bereich der Abstände innerhalb eines Moleküls (siehe Kapitel 4.1). Der Winkel zwischen den beiden Richtungen der Einheitszelle beträgt dabei  $(77 \pm 2)^\circ$ . Um diese Werte zu untermauern, kann die Fouriertransformation zu Hilfe genommen wer-



**Abbildung 17:** (a) Fourier-Transformation von Abbildung 16b. (b) Extraktion der wesentlichen Maxima aus a mit Bemaßung der Hauptgittermaxima. (c) Rücktransformation aus den Maxima von b. (Mit [60])

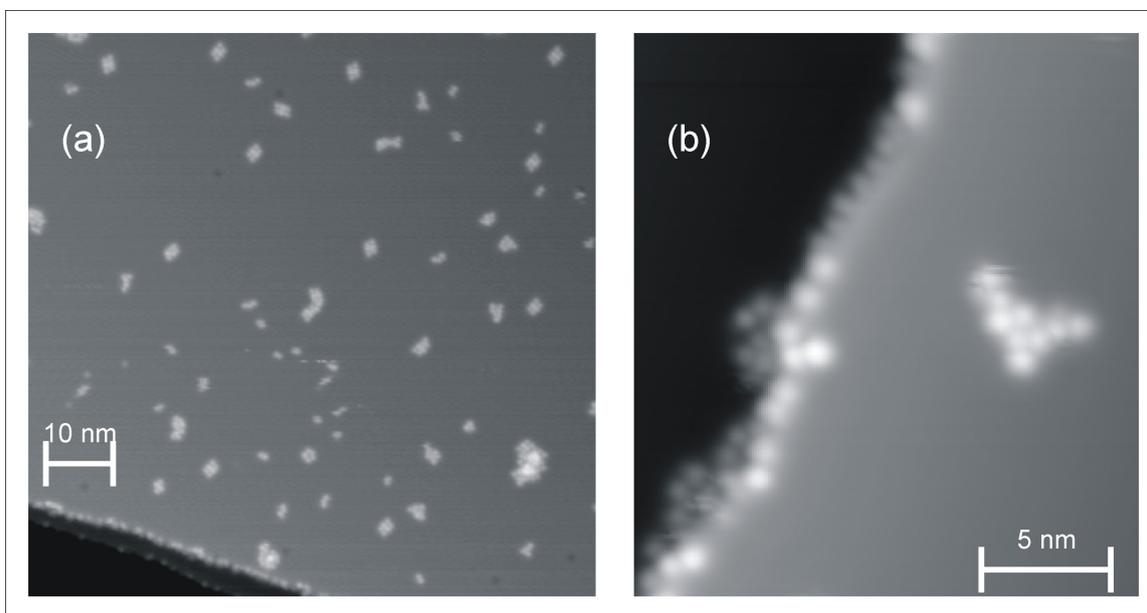
den. Abbildung 17a zeigt diese Transformation von Abbildung 16b. Eindeutig sind vier Hauptmaxima sowie einige Maxima höherer Ordnung zu erkennen. Zusätzlich gibt es einen diffusen Hintergrund, der auf das Rauschen und andere Störungen während des Messens zurückzuführen ist. In Abbildung 17b ist bis auf die Hauptmaxima sowie die wichtigsten Nebenmaxima alles aus Abbildung 17a ausgeschnitten. Außerdem sind die beiden Hauptmaxima vermessen worden. In einer Richtung ergab sich im Fourierraum eine Periodizität von  $(1,34 \pm 0,4) \text{ nm}^{-1}$  und damit einen Realraumwert von  $(0,75 \pm 0,02) \text{ nm}$ , in der anderen Richtung von  $(1,18 \pm 0,4) \text{ nm}^{-1}$  im Fourruerraum und damit von  $(0,85 \pm 0,02) \text{ nm}$  im Realraum. Der eingezeichnete Winkel beträgt  $(105 \pm 2)^\circ$  und damit der nach Konversion angegebene  $(75 \pm 2)^\circ$ . Beide Periodizitätswerte sowie der Winkel stimmen mit den Werten aus den Linescans überein. In Abbildung 17c ist abschließend noch die Rücktransformation der Maxima von Abbildung 17b gezeigt, die belegt, dass in Abbildung 17b die richtigen zeziproken Gitterpunkte betrachtet wurden.

In Anbetracht des Abstandes der Gitterpunkt scheint es eher unwahrscheinlich, dass ein Molekül aus einer einzelnen Erhebung besteht, da der Gitterpunktabstand nur etwa dem Abstand zwischen zwei Methylgruppen entpricht (siehe Abbildung 9 bzw. 7). Aus dieser Tatsache ließe sich allerdings schlussfolgern, dass ein Molekül im Gitter aus zwei Erhebungen besteht, die jeweils von den Methylgruppen verursacht werden könnten.\*

\*Zusätzlich zu den Abmessungen der Gitterstruktur und den gezeigten Fehlstellen ist es für eine eindeutige Zuordnung der Gitterpunkte zu einem Moleküle hilfreich, die Ränder der Lage zu betrachten (sofern diese im Scanbereich liegen) und dort eventuelle Unregelmäßigkeiten des Gitters näher zu untersuchen. Bei der vorliegenden Deposition war dies jedoch nicht möglich, da sich die Lage über den gesamten Scanbereich erstreckte.

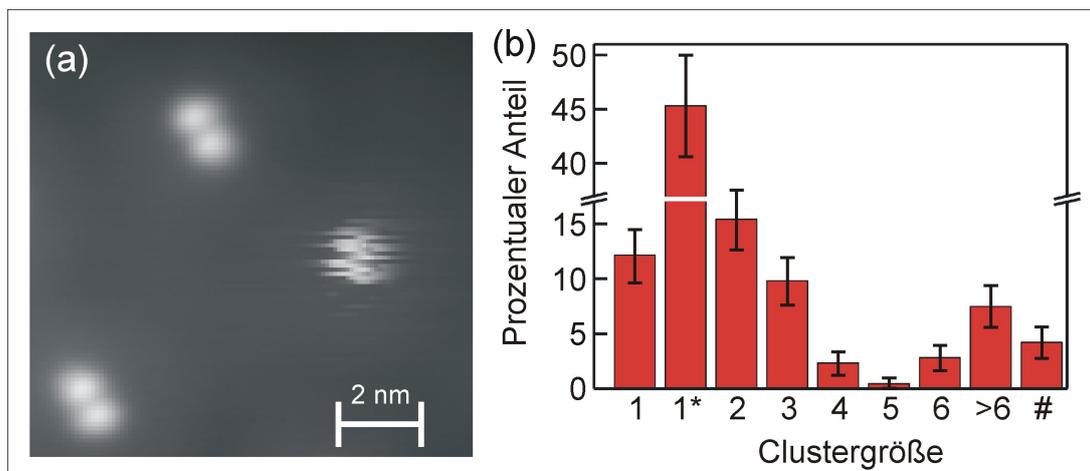
### 5.3. Astraphloxin auf Ag(111)

Eine weitere Möglichkeit, die Mobilität der Moleküle zu reduzieren, ist zu noch tieferen Temperaturen zu gehen. Das Aarhus-STM kann konstruktionsbedingt jedoch nicht auf tiefere Temperaturen als 92 K gebracht werden, daher wurden die Aufnahmen dieses und des folgenden Teilkapitels an einem Tieftemperatur-STM durchgeführt (siehe Kapitel 3). Da die Deposition auf Ag(100) erfolgreich vermessen werden konnte und um diese Ergebnisse mit den vorherigen vergleichen zu können, sollte das gleiche Substrat verwendet werden. Allerdings war leider kein Silberkristall mit (100)-Oberfläche für das Tieftemperatur-STM verfügbar, so dass wieder die (111)-Oberfläche verwendet wurde. Alle im Folgenden gezeigten Abbildungen sind Bilder einer Deposition mit den Parametern aus Tabelle 4.



**Abbildung 18:** Übersichtsbilder von Astraphloxin auf Ag(111). (a) Adsorbate auf einer großen Terrasse mit dekorierten Stufenkanten (285 mV, 20 pA). (b) Vergrößerung einer Stufenkante mit adsorbierten Molekülen und einem Cluster auf der Terrasse (405 mV, 16 pA).

Abbildung 18 zeigt Ansichten der Adsorbate auf der Oberfläche bei einer Bedeckung von  $(1,75 \pm 0,09) \%$  einer Monolage. In Abbildung 18a sieht man eine große Terrasse mit Clustern verschiedener Größe. Außerdem ist unten im Bild wieder eine Stufenkante mit angelegerten Molekülen gezeigt. In Abbildung 18b ist eine weitere Stufenkante in Vergrößerung zu sehen, bei der deutlich die einzelnen Erhebungen der Adsorbate zu erkennen sind, die aber keine eindeutige Einzel- oder Doppelreihe ausbilden. Dies deutet darauf hin, dass die Mobilität der Moleküle entlang der Stufenkante bei 83 K deutlich eingeschränkt ist. Außerdem ist in Abbildung 18b ein Cluster auf der Terrasse gezeigt. Besonders Abbildung 18a zeigt deutlich, dass bei tieferen Temperaturen trotz geringerer Aufdampftrate erheblich mehr Adsorbate auf den Terrassen abgebildet werden. Zudem ist auch auf Ag(111) auffällig,

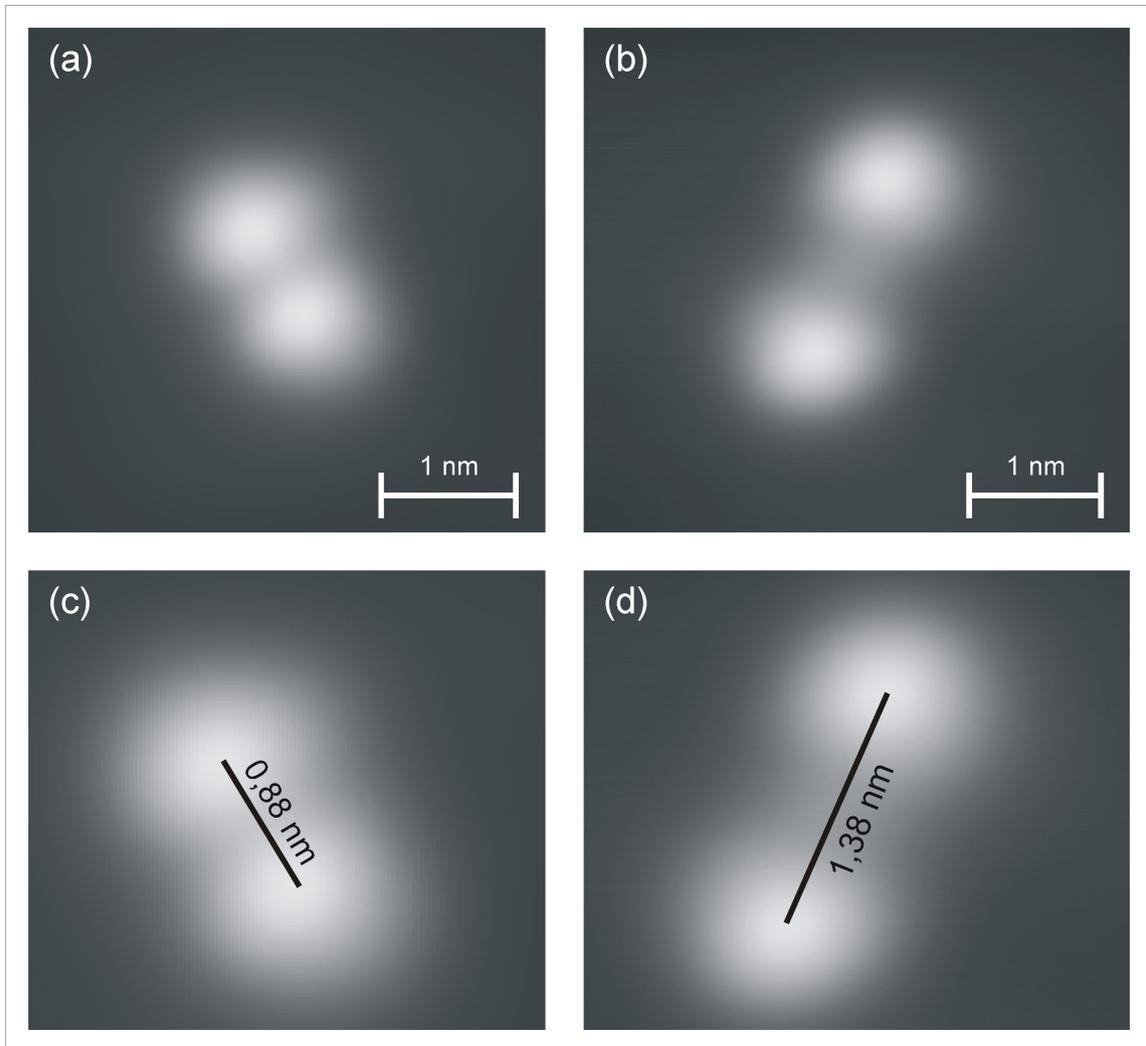


**Abbildung 19:** (a) Adsorbate auf Ag(111). Neben den beiden Zweiern ist auch ein Einer vom Typ II gezeigt, bei dem das Merkmal der schlechte Abbildbarkeit deutlich zu sehen ist (99 mV, 10 pA). (b) Zählstatistik der Clustergrößen auf Ag(111). 1\* steht für die Einer vom Typ II, # für nicht zählbare Cluster.

dass im Gegensatz zur Cu(111)-Oberfläche kaum noch Vertiefungen vorhanden sind. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass sich die als Erhebung erscheinenden Adsorbate bevorzugt auf oder an den Vertiefungen ansammeln. Mit Hilfe von lateraler Manipulation der Erhebungen konnte dies aber widerlegt werden (siehe dazu zum Beispiel [61]). Unter Bezugnahme auf die oben beschriebene These wird damit bestätigt, dass auf Silber weniger Moleküle dissoziieren, sowohl auf der (100)- als auch auf der (111)-Oberfläche.

Zusätzlich zu den gezeigten großen Clustern existiert auf Ag(111) eine weitere Abbildungsform. Dabei handelt es sich um eine einzelne Erhebung, die weder mit einer stabilen noch mit einer funktionalisierten Spitze abgebildet werden kann. Dies deutet darauf hin, dass zumindest ein Teil dieses Adsorbats senkrecht zu Oberfläche ausgerichtet ist und durch direkten Kontakt mit der Spitze bewegt werden kann. Dadurch lässt sich diese Adsorbat nicht exakt vermessen, die laterale Größe stimmt aber in etwa mit denen gut abbildbarer Einzelerhebungen überein. Ein Beispiel ist in Abbildung 19a gezeigt. Dort ist noch einmal ein Teil der bedeckten Silberoberfläche gezeigt. Zu sehen sind zwei typische Zweier sowie eine weitere, nicht deutlich abgebildete Erhebung, bei der es sich um einen der beschriebenen Einer vom Typ II handelt.

Auf Grund der erheblich gestiegenen Zahl von Adsorbaten auf den Terrassen war es auf Ag(111) möglich, die Anteile der verschiedenen Clustergrößen an der Gesamtzahl zu ermitteln, wobei zur Vereinfachung der Bezeichnung im Folgenden auch Einer, Zweier, Dreier,... für eine Ansammlung von ein, zwei, drei,.. Erhebungen verwendet wird. Die Einer werden zusätzlich aufgeteilt in Typ I und Typ II. Hierbei sind einzelne Erhebungen, die gut abbildbar sind, vom Typ I und schlecht abbildbare vom Typ II. Bei den Vieren handelt es sich in diesem Kapitel nicht nur um Strukturen wie diejenigen auf Ag(100) in Abbildung 15, sondern um verschiedene Anordnungen der vier Einzelerhebungen.

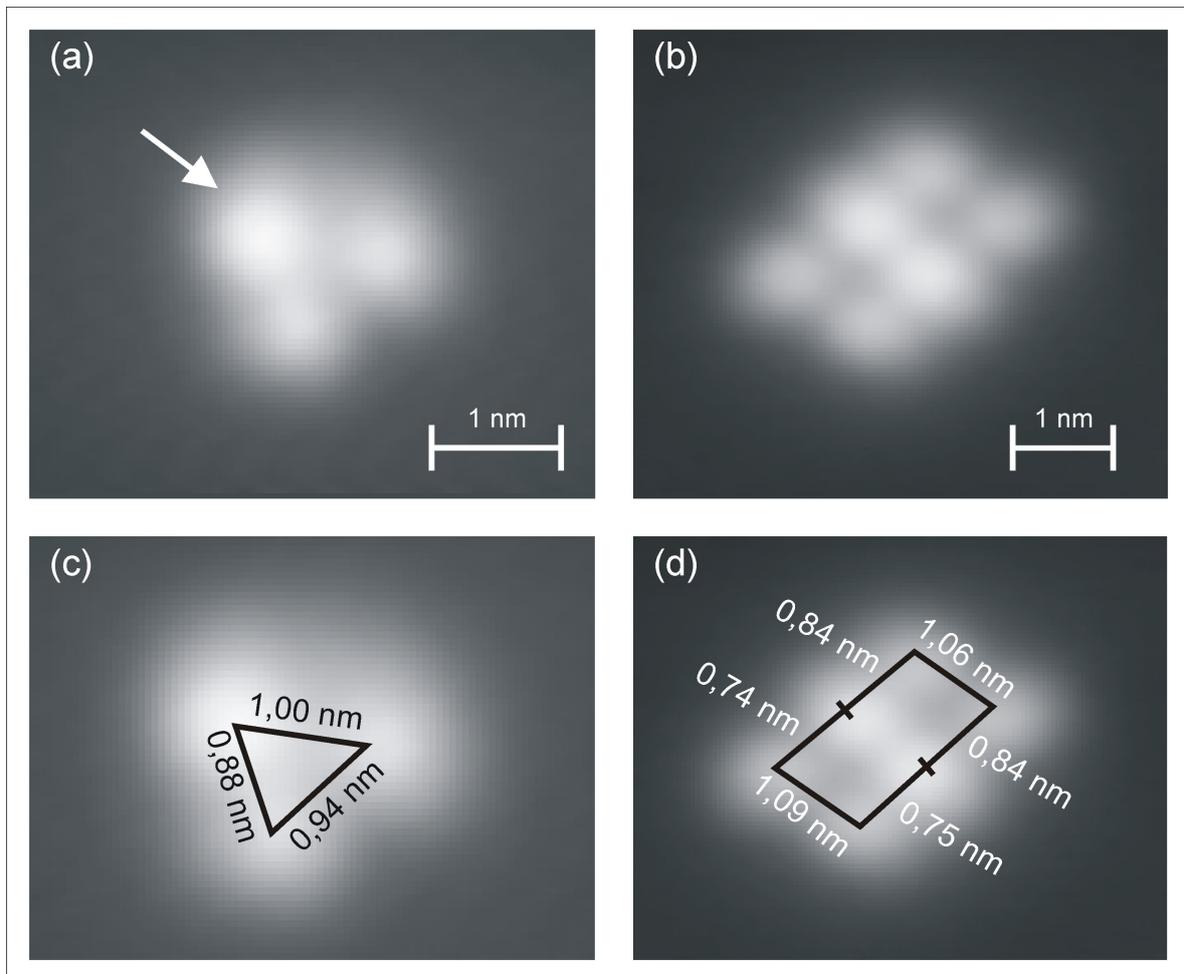


**Abbildung 20:** (a) Abbildung einer Zweiererhebung mit kleinem Abstand der Maxima auf Ag(111) (100 mV, 10 pA). (b) Bild eines Zweiers mit längerem Abstand auf Ag(111), bei dem deutlich zu erkennen ist, dass zwischen beiden eine Verbindung besteht (100 mV, 10 pA). (c) Vergrößerung von a mit eingezeichnetem Abstand der Maxima von 0,88 nm. (d) Vergrößerung von b mit eingetragenen Abstand der Maxima von 1,38 nm.

Abbildung 19b zeigt den prozentualen Anteil der Clustergrößen von eins bis sechs an der Gesamtzahl der Cluster. 57,3 % aller Cluster sind einzelne Maxima, wobei  $(12,1 \pm 2,4)$  % auf die Einer vom Typ I entfallen und  $(45,3 \pm 4,7)$  % auf den Typ II. Doppelerhebungen haben einen Anteil von  $(15,4 \pm 2,7)$  %, Dreieransammlungen einen Anteil von  $(9,8 \pm 2,2)$  % und die Vierer sowie Fünfer einen verschwindend geringen Anteil von  $(2,3 \pm 1,1)$  % beziehungsweise  $(0,5 \pm 0,5)$  %. Die Cluster aus sechs Erhebungen haben wiederum einen höheren Anteil von  $(2,8 \pm 1,2)$  %.  $(7,5 \pm 1,9)$  % der Cluster bestehen aus mehr als sechs Maxima und  $(4,2 \pm 1,4)$  % der Cluster waren nicht eindeutig auszählbar, weil beispielsweise die Auflösung nicht ausreichte, um einzelne Maxima zu unterscheiden, oder die Einzelerhebungen auch vertikal aufeinander lagen und so die genaue Anzahl nicht bestimmt werden konnte.

Zusätzlich zur reinen Darstellung der Adsorbate im STM soll hier auch eine geometrische Analyse häufiger Strukturen erfolgen. Bei den doppelten Erhebungen auf Ag(111) war erkennbar, dass es verschiedenen Typen von Zweiern gibt, die sich in ihrer Länge unterscheiden. In Abbildung 20a ist ein Repräsentant für einen Zweier mit kürzerem Abstand der Maxima gezeigt, in Abbildung 20b einer für einen längeren Abstand. Die beiden Maxima in Abbildung 20a haben im gezeigten Fall einen Abstand von  $(0,88 \pm 0,03)$  nm, in Abbildung 20b besteht eine Distanz von  $(1,38 \pm 0,03)$  nm. Untersucht man alle vorhandenen Zweier (auf Ag(111) wurden 39 Zweier gefunden) auf ihre Länge, ergeben sich Werte zwischen 0,67 nm und 1,54 nm. Trotz der geringen absoluten Zahl, lassen sich hier zwei Gruppen, jeweils mit kürzerem und längerem Abstand, identifizieren. Nimmt man auch für Ag(111) den Grenzwert von 1,25 nm an, der auf Au(111) ersichtlich wird (siehe Kapitel 5.4), entfallen 89,7 % auf die kürzeren Zweier und entsprechend 10,3 % auf die längeren.

Neben den Einern und Zweiern gibt es auch größere Cluster, bis hin zu solchen, die größer sind als sechs. Abbildung 21 zeigt noch zwei weitere nach Abbildung 19b relevante Cluster, in Abbildung 21a einen Dreier und in Abbildung 21b einen Sechser. Abbildung 21c ist eine Kopie von Abbildung 21a mit eingezeichneten Abständen zwischen den Maxima, die oberen beiden haben einen Abstand von  $(1,00 \pm 0,03)$  nm, die beiden linken  $(0,88 \pm 0,03)$  nm und das Paar rechts  $(0,94 \pm 0,03)$  nm. Mit dem Pfeil ist die im Bild am höchsten erscheinende Erhebung markiert. Abbildung 21d ist das entsprechende Bild zu Abbildung 21b. Die einzelnen Maxima des Sechсers haben in der Längsrichtung Abstände von  $(0,74 \pm 0,03)$  nm,  $(0,84 \pm 0,03)$  nm,  $(0,75 \pm 0,03)$  nm und  $(0,84 \pm 0,03)$  nm sowie in der Querrichtung von  $(1,06 \pm 0,03)$  nm und  $(1,09 \pm 0,03)$  nm. Damit ist auch die Größe des Dreiers im Bereich der Molekülmaße und ein möglicher Kandidat für diese. Da aber an diesem Punkt davon auszugehen ist, dass zumindest ein Teil der Moleküle den Aufdampfprozess unbeschadet übersteht und die Abstände innerhalb eines Moleküls aus Kapitel 4.1 eher zu denen kleineren Clustern passen, ist es sehr unwahrscheinlich, dass es sich bei großen Clustern noch um Einzelmoleküle handelt. Der Sechser ist, auch wenn die einzelnen Abstände in der Größenordnung aller bisher gezeigten liegen, ebenfalls zu groß für ein einzelnes Molekül, was man leicht an seinen äußeren Abmessungen sehen kann. Er lässt sich aber gut mit der Einheitszelle der Monolage auf Ag(100) vergleichen. Der Winkel zwischen den beiden Richtungen beträgt  $(67 \pm 5)^\circ$ . Dieser Wert hat einen größeren Fehler, als der Wert aus der Monolage, da hier nur sehr kurze Strecken ausgemessen werden können. Innerhalb des Feh-



**Abbildung 21:** Größere Cluster auf Ag(111). (a) Abbildung eines typischen Dreieckers. Eine der Erhebungen, markiert mit einem Pfeil, ist höher als die beiden anderen (100 mV, 10 pA). (b) Bild eines häufig auftretenden Sechseckers. Auffällig ist, dass die beiden mittleren Erhebungen höher erscheinen als die äußeren vier (199 mV, 5,9 pA). (c) Abbildung a mit eingetragenen Abständen der einzelnen Erhebungen. (d) Abbildung b mit eingezeichneten Distanzen.

lers ist dieser Wert jedoch in Übereinstimmung mit den oben ermittelten. Zusammen mit den Werten der Abstände scheint das Sechser-Cluster der Beginn einer Monolage ähnlich der in Kapitel 5.2.1 zu sein. Damit allein lässt sich aber auch nicht bestimmen, ob in dem Sechser (und damit auch der Monolage) ein Molekül aus einzelnen Erhebungen zusammengesetzt ist, aus zwei oder drei. Denkbar wäre noch, dass ein Molekül einem Vierer, wie auf Ag(100) gezeigt, entspricht, im Falle von Ag(111) sind die Abstände der Einzelerhebungen dabei aber zu groß.

Auf Ag(111) konnten bei tieferen Temperaturen trotz geringerer Aufdampftrate deutlich mehr Adsorbate auf den Terrassen gefunden werden, als auf Cu(111) und Ag(100). Durch die große Varianz bei der Größe der gefundenen Cluster lässt sich aus den bisher gewonnenen Daten aber trotzdem noch nicht eindeutig extrahieren, wie ein einzelnes Astraphloxinmolekül auf einer Metalloberfläche aussieht. Idealerweise müsste eine Oberfläche verwendet werden, bei der sich einzelne Moleküle an definierten Stellen sammeln.

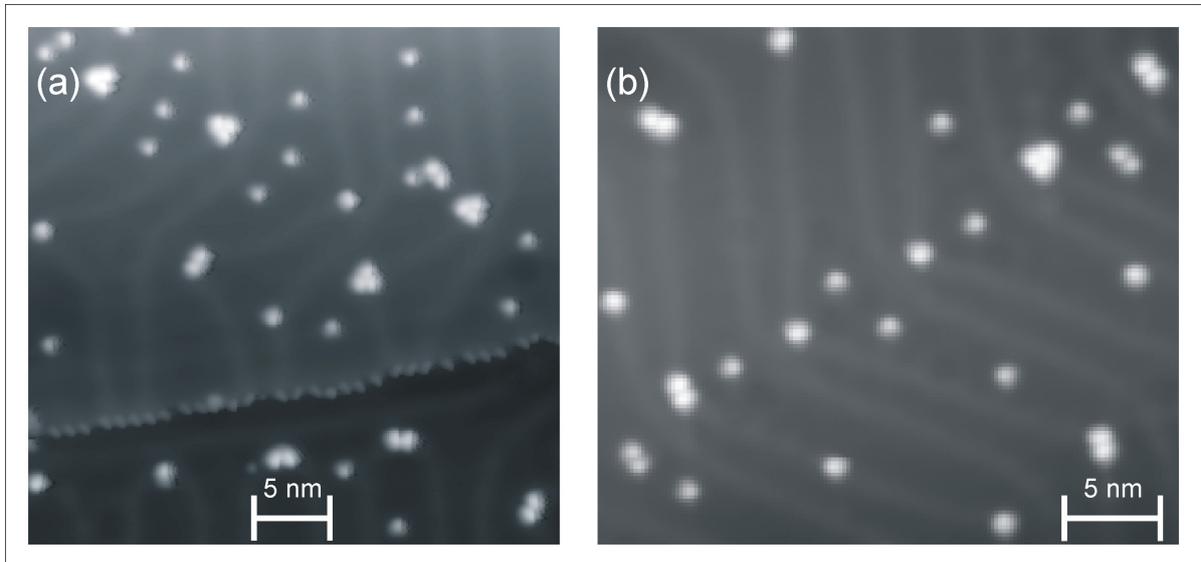
#### 5.4. Astraphloxin auf Au(111)

Um mit größerer Wahrscheinlichkeit einzelne Moleküle isolieren zu können, wurde Astraphloxin auf die Au(111)-Oberfläche aufgebracht. Diese weist die sogenannte Fischgrätenrekonstruktion auf und in den Ellbogen dieser Rekonstruktionslinien lagern sich Adsorbate bevorzugt an [62,63]. Dabei wurde, wie auch für die Ag(111)-Oberfläche, das Tieftemperatur-STM verwendet, um bei sehr tiefen Temperaturen messen zu können. Zusätzlich ist die Oberflächenreaktivität von Au(111) für adsorbierte Moleküle typischerweise geringer, als die von Ag(111), so dass noch einmal eine Reduktion der möglicherweise oben aufgetretenen Dissoziation zu erwarten ist [59]. Genau wie bei Ag(111) sind auch bei Au(111) alle gezeigten Bilder von einer Deposition mit den Parametern aus Tabelle 4. Für eine genaue Beschreibung der Deposition siehe Kapitel 4.3.

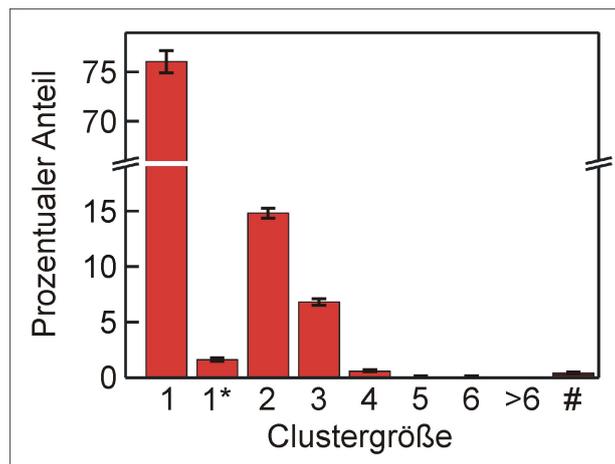
Die Bedeckung nach der Deposition auf Au(111) betrug  $(0,022 \pm 0,002)$  Moleküle/nm<sup>2</sup>. In Abbildung 22 sind zwei exemplarische Bilder der Oberfläche mit adsorbierten Molekülen gezeigt. In Abbildung 22a sieht man eine Stufenkante, an der sich gleichmäßig Moleküle angelagert haben. Außerdem sind auf den Terrassen die Rekombinationslinien zu sehen, die senkrecht auf die Stufenkante treffen. Sowohl in den Ellbogen als auch zwischen den Linien befinden sich Adsorbate aus ein, zwei oder drei Erhebungen. In Abbildung 22b ist eine Terrasse ohne Stufenkante zu sehen. Auch hier sind in jedem Ellbogen sowie dazwischen Erhebungen zu finden, die maximale Anzahl beträgt dabei ebenfalls immer drei.

Entsprechend der Statistik über die Clustergröße auf Ag(111) in Abbildung 19, ist in Abbildung 23 die Verteilung über die Clustergröße auf Au(111) dargestellt. Die Einer vom Typ I nehmen hier den deutlich größten Anteil von  $(76,1 \pm 2,0)$  % ein, während die Einer vom Typ II zwar vorkommen, mit  $(1,6 \pm 0,3)$  % aber deutlich seltener sind, als auf Ag(111). Zweier haben einen Anteil von  $(14,8 \pm 0,9)$  % an der Gesamtzahl der Cluster und Dreier einen Anteil von  $(6,8 \pm 0,6)$  %. Vierer  $((0,6 \pm 0,2)$  %) tauchen nur vereinzelt auf, Fünfer, Sechser und größere Cluster gibt es nicht mehr. Dabei waren  $(0,4 \pm 0,1)$  % aller Cluster aus den oben beschriebenen Gründen nicht identifizierbar.

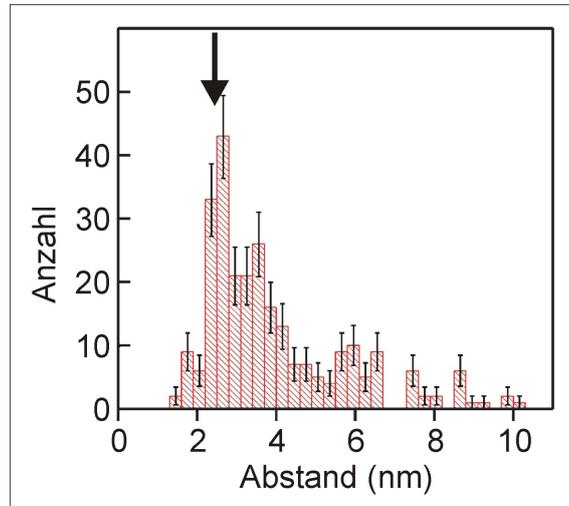
Wie auch auf Ag(111) bestand der größte Teil der Adsorbate aus Einern. Untersucht man



**Abbildung 22:** Astraphloxin auf Au(111). (a) Bild mit Stufenkante. Um die Adsorbate und die Rekonstruktionslinien auf beiden Terrassen zu zeigen, wurde ein zyklischer Kontrast verwendet. Die Moleküle lagern sich gleichmäßig an der Stufenkante an, aber auch zwischen den Rekonstruktionslinien und in den Ellbogen auf den Terrassen befinden sich Adsorbate ( $-97$  mV,  $8,5$  pA). (b) Terrasse von Au(111) mit Rekonstruktionslinien. In nahezu jedem Ellbogen liegt ein Adsorbat aus einer, zwei oder drei Erhebungen. Auch zwischen den Linien kommt kein größeres Cluster vor ( $110$  mV,  $38$  pA).



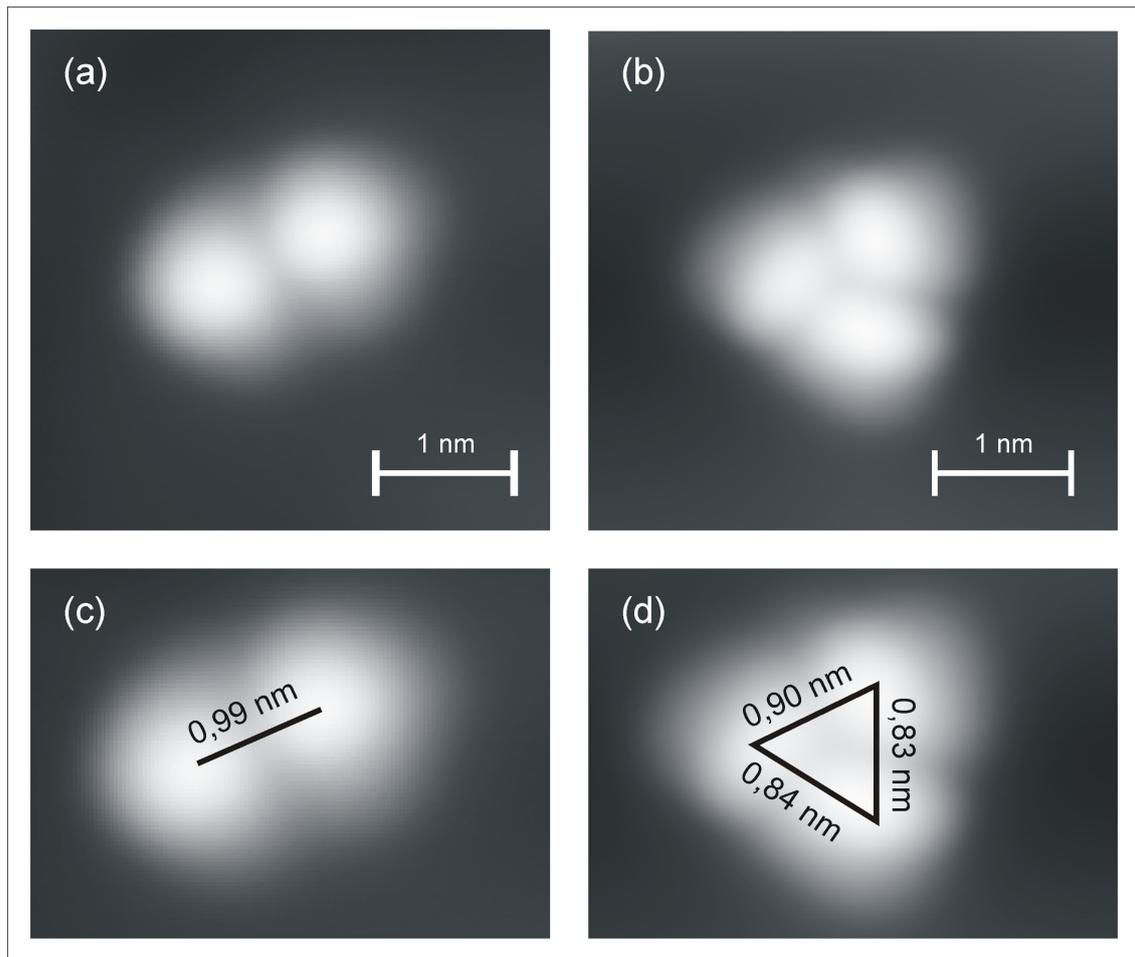
**Abbildung 23:** Zählstatistik der Clustergrößen auf Au(111). 1\* steht für die Einer vom Typ II, # für nicht zählbare Cluster.



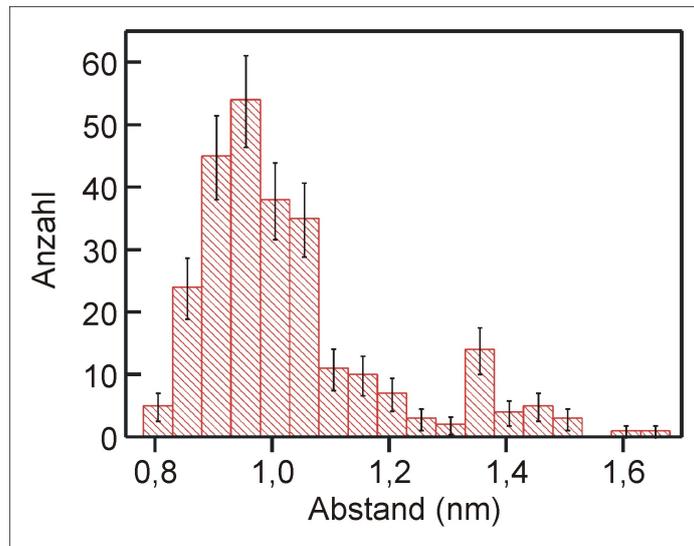
**Abbildung 24:** Histogramm über die eindimensionalen Abstände der Einer vom Typ I auf Au(111). Mit einem Pfeil markiert ist die starke Abweichung von einer rein zufälligen Verteilung bei kleinen Abständen.

die Abstände zwischen den Einern von Typ I, kann aus der Verteilung der Abstandswerte etwas darüber ausgesagt werden, ob die Verteilung zufällig ist oder eine Korrelation besteht. In Abbildung 24 ist die Verteilung der Abstände von Einzelmaxima auf Au(111) als Histogramm angegeben. Dabei wurde für jeden Einer die kürzeste Entfernung zu einem anderen Einer bestimmt, ohne dabei eine Rekombinationslinie zu kreuzen. Dabei wird deutlich, dass bei kleinen Abständen die ermittelte Verteilung stark von einer rein zufälligen abweicht (markiert mit einem Pfeil) [64]. Die Einer vom Typ I sind also zumindest teilweise korreliert und damit sehr wahrscheinlich Dissoziationsprodukte.

Betrachtet man die Verteilung der Clustergrößen in Abbildung 23, fällt besonders auf, dass im Gegensatz zu Ag(111) praktisch keine Cluster vorkommen, die größer sind als drei. In Abbildung 25 sind zum Vergleich noch einmal ein Zweier (Abbildung 25a) und ein Dreier (Abbildung 25b) auf der Au(111)-Oberfläche gezeigt. Beide liegen in einem Ellbogen. Da der Kontrast so gewählt ist, dass man die Moleküle klar erkennen kann, sind die Rekombinationslinien praktisch unsichtbar. Der Abstand der beiden Maxima des gezeigten Zweiers beträgt  $(0,99 \pm 0,03)$  nm, für den Dreier sind die Abstände für das nach oben zeigende Paar  $(0,90 \pm 0,03)$  nm, für das Paar unten rechts  $(0,83 \pm 0,03)$  nm und  $(0,84 \pm 0,03)$  nm für das unten links. Genau wie die bisher in diesem Kapitel gezeigten Zweier- und Dreiercluster liegen damit auch diese im Bereich der Größe eines Moleküls. Insbesondere bei den Zweiern gibt es aber auf Au(111) genau wie auf Ag(111) eine breite Streuung der Werte. Betrachtet man alle Zweier auf Au(111) und misst den Abstand der beiden Maxima aus, so erhält man die Verteilung in Abbildung 26. Man sieht, dass die Abstände um zwei Werte variieren, einmal um etwa 0,95 nm und einmal oberhalb von 1,35 nm, wobei die große Mehrheit der Zweier einen Abstand im kleineren Bereich haben. Als Grenze zwischen beiden Bereichen ergibt sich etwa der Wert 1,25 nm. Mit diesem entfallen auf Au(111) 87,8 %



**Abbildung 25:** (a) Zweier auf Au(111) ( $-200$  mV,  $24$  pA). (b) Dreier auf Au(111) ( $-48$  mV,  $31$  pA). (c) Vergrößerung von a mit dem eingezeichneten Abstand der beiden Maxima von  $0,99$  nm. (d) Vergrößerung von b mit den eingezeichneten paarweisen Abständen von (oben beginnend und im Uhrzeigersinn)  $0,90$  nm,  $0,83$  nm und  $0,84$  nm.



**Abbildung 26:** Histogramm über die jeweiligen Abstände der beiden Maxima aller Zweier auf Au(111).

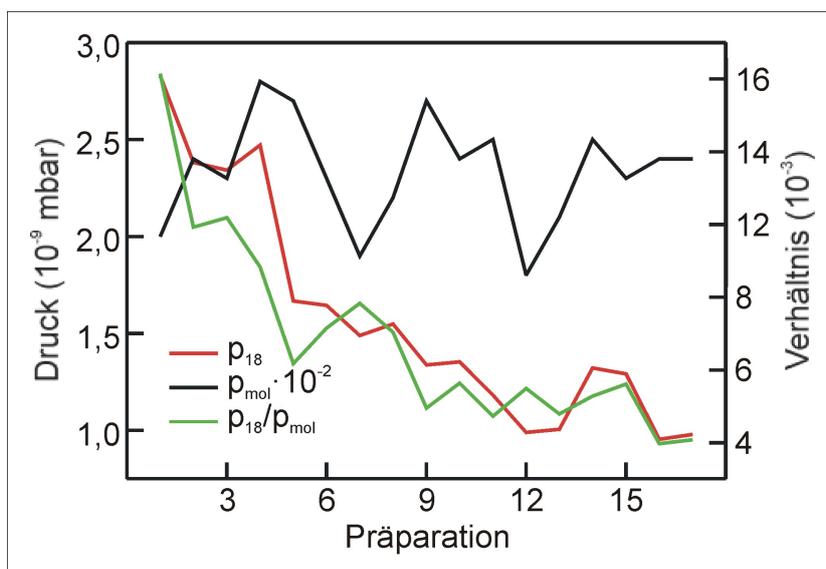
auf die kürzeren Zweier und 12,2 % auf die längeren, was einen ähnliches Verhältnis wie auf Ag(111) ergibt (mit 89,7 % bzw. 10,3 %).

Auf Au(111) konnte die Anzahl großer Cluster deutlich reduziert werden. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass durch die Ellbogen als Punktdefekte eine heterogene Nukleation mit deutlich höherer Nukleationsdichte möglich ist, als bei der homogenen Nukleation auf der defektfreien Ag(111)-Oberfläche. Daher handelt es sich bei den Adsorbaten auf Au(111), also Einern, Zweiern, und Dreiern, offenbar um die Grundbausteine, die beim Aufbringen von Astraphloxin entstehen.

## 5.5. Zuordnung von Molekülen

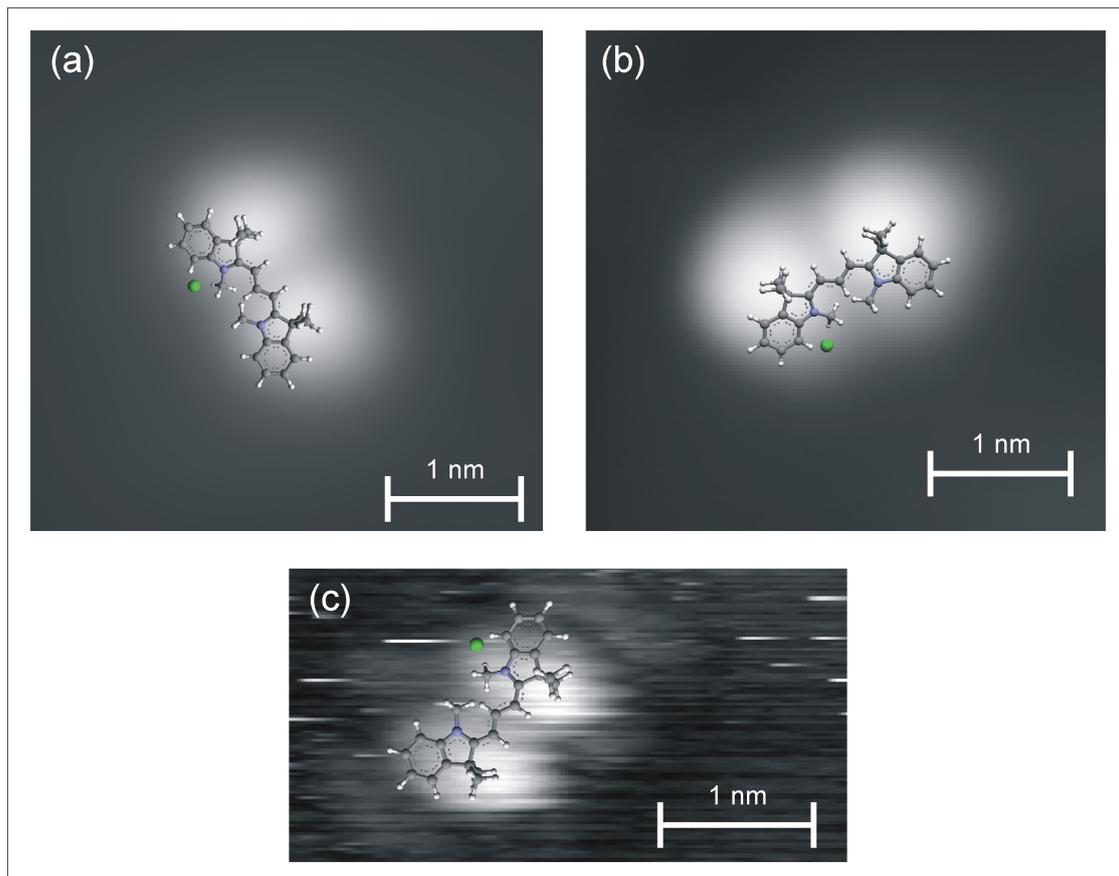
Nachdem nun alle Erscheinungsformen auf den unterschiedlichen Oberflächen vorgestellt wurden, lässt sich daraus ableiten, welche Variante dem aufgebrachten Molekül entspricht. Betrachtet man das Molekül in Abbildung 7, so fällt auf, dass die zwei äußeren Gruppen abgesehen vom Chloratom spiegelsymmetrisch sind. Da dieses aber an die positive Ladung des Moleküls gebunden und diese wiederum delokalisiert ist, kann über dessen genaue Position keine Angabe gemacht werden. In jeder Hälfte des Moleküls befindet sich in jedem Fall eine Methylgruppe, die senkrecht zur aromatischen Ebene des Moleküls steht. Wie auch bei anderen Molekülen sollten diese auf Grund ihrer Geometrie im STM gut sichtbar sein [65]. Das Molekül müsste somit aus mindestens zwei Maxima bestehen. Daraus ergibt sich, dass die Einer vom Typ I auf der Oberfläche entweder Bruchstücke von Molekülen oder Verunreinigungen sind. Verunreinigungen können aber ausgeschlossen werden, wenn man die Ergebnisse der Verbrennungsanalyse berücksichtigt (siehe Kapitel 2.3). Eine derart großer Anteil, wie ihn die Einer einnehmen, wäre dort stärker zu sehen gewesen. Ausschließen lässt sich außerdem, dass das Molekül die Form der erhöhten Ladungsdichte aus Abbildung 10 besitzt, da keine derart geformte Struktur gefunden wurde. Damit überwiegt für Astraphloxin im STM der topographische Anteil gegenüber der elektronischen Struktur. Für die Dissoziation gibt es verschiedene Möglichkeiten, welche Dissoziationsprodukte entstehen könnten. Eine davon ist, dass sich das Chloratom absplattet. Dies ist jedoch unwahrscheinlich, da zum einen das Chlor ionisch an die positive Ladung des Moleküls gebunden ist. Ionische Bindungen sind typischerweise sehr stark, daher ist nicht zu erwarten, dass sie bei der Deposition brechen. So wurden beispielsweise bei NaCl auch keine einzelnen Ionen gefunden [66]. Zum anderen haben frühere Messungen ergeben, dass abgesplattene Chloratome eine Höhe von etwa 25 pm aufweisen [67]. Die hier vorliegenden Einer vom Typ I sind mit einer Höhe von  $(236,9 \pm 9,7)$  pm jedoch deutlich höher. Die Geometrie des Moleküls und der Größenvergleich der Einer sowohl vom Typ I als auch vom Typ II mit anderen Erscheinungsformen auf der Oberfläche deutet vielmehr darauf hin, dass Astraphloxin an einer Stelle der Polymethinkette bricht und somit zwei sehr ähnliche Bruchstücke entstehen.

Nachdem Einer als Dissoziationsprodukt identifiziert wurden, wird nun diskutiert, ob die Dreier einem Moleküle entsprechen. In diesem Fall könnten beispielsweise die beiden Methylgruppen sowie das Chlorion im STM-Bild als Erhebungen abgebildet werden. Gegen die These, dass Moleküle als Dreier abgebildet werden, spricht jedoch, dass im Laufe der Depositionen auf Ag(100) und Cu(111) am Aarhus STM die Anzahl der Dreier auf der Oberfläche deutlich abnahm. Parallel dazu nahm auch der Anteil an Wasser im Moleküleinlass während der Deposition ab. Diesen Verlauf zeigt Abbildung 27. Dort ist der Partialdruck der Masse 18 (das entspricht der Masse von H<sub>2</sub>O) im Moleküleinlass vor im Verlauf mehrerer Depositionen, gemessen jeweils direkt davor, dargestellt. Zum Vergleich ist parallel dazu der Gesamtdruck im Moleküleinlass sowie der relative Anteil des Partialdrucks der Masse 18 am Gesamtdruck angegeben. Sowohl der absolute als auch der relative Wert des Wassers sinkt mit der Zahl der Depositionen, während der Gesamtdruck unabhängig von der Deposition schwankt. Zu erklären ist diese Abnahme damit, dass in den Molekülen enthaltenes

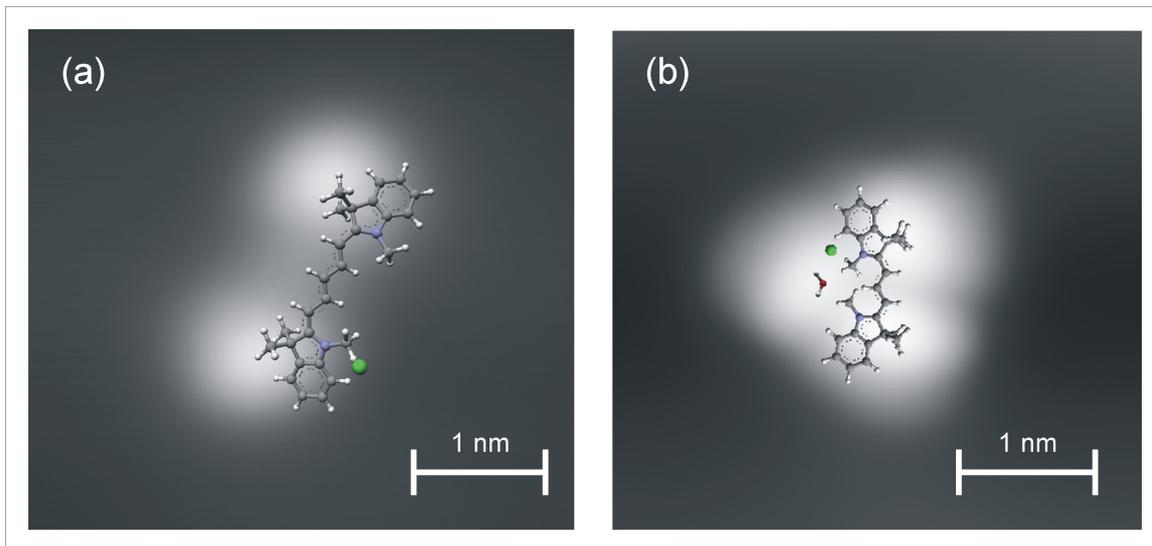


**Abbildung 27:** Verhalten des Wassers im Laufe mehrerer aufeinanderfolgender Depositionsvorgänge. Rot: Partialdruck der Masse 18 im Moleküleinlass, die der des Wassers entspricht. Schwarz: Gesamtdruck im Moleküleinlass, zur besseren Lesbarkeit des Graphen um zwei Zehnerpotenzen reduziert. Grün: Verhältnis des Partialdrucks von Wasser zum Gesamtdruck im Moleküleinlass. Der Wasseranteil geht sowohl relativ als auch absolut stetig zurück.

Restwasser durch das häufige Heizen der Moleküle auf über 373 K immer weiter entfernt wurde. Außerdem ist es denkbar, dass die delokalisierte positive Ladung im Molekül nicht vollständig vom negativen Chlorion abgeschirmt wird und somit polare Wassermoleküle anzieht. Der deutlich höhere Anteil an Dreiern auf Ag(111) und Au(111) lässt sich mit hierbei damit erklären, dass vor den Messungen am Tieftemperatur-STM neue Moleküle in das Reagenzglas der Verdampfereinheit gefüllt wurden, und somit der Wasseranteil in diesen Molekülen etwa dem zu Beginn der Messungen am Aarhus-STM entspricht. Daraus folgt, dass es sich bei den Dreiern höchstwahrscheinlich um Moleküle mit angelagertem Wasser handelt. In dieser Kombination wird das Wasser dann als zusätzliche Erhebung abgebildet. Einen ähnlichen Effekt zeigte auch Di-hydroxy-Azobenzol auf Ag(111) [68]. Gegen die Möglichkeit, dass ein einzelnes Astraphloxinmolekül mit mehr als drei Erhebungen abgebildet wird, spricht, dass sich diese Geometrie nicht im Molekül wiederfinden lässt. Außerdem stimmen die Abmessungen des Gesamtclusters nicht mit denen eines einzelnen Moleküls überein. Diese müssen also aus mehreren Molekülen zusammengesetzt sein, was dadurch gestützt wird, dass die Abstände zwischen einzelnen Erhebungen innerhalb größerer Cluster denen des Moleküls und dem Großteil der Zweier entspricht. Nach den genannten Ausschlusskriterien muss ein Molekül also aus dem oben theoretisch erwarteten Minimalfall von zwei Erhebungen bestehen. In Abbildung 28 sind für einige der oben gezeigten Bilder die entsprechenden Orientierungen von Astraphloxin eingezeichnet. Die unterschiedlichen Längen der Zweier lassen sich teilweise damit erklären, dass Astra-

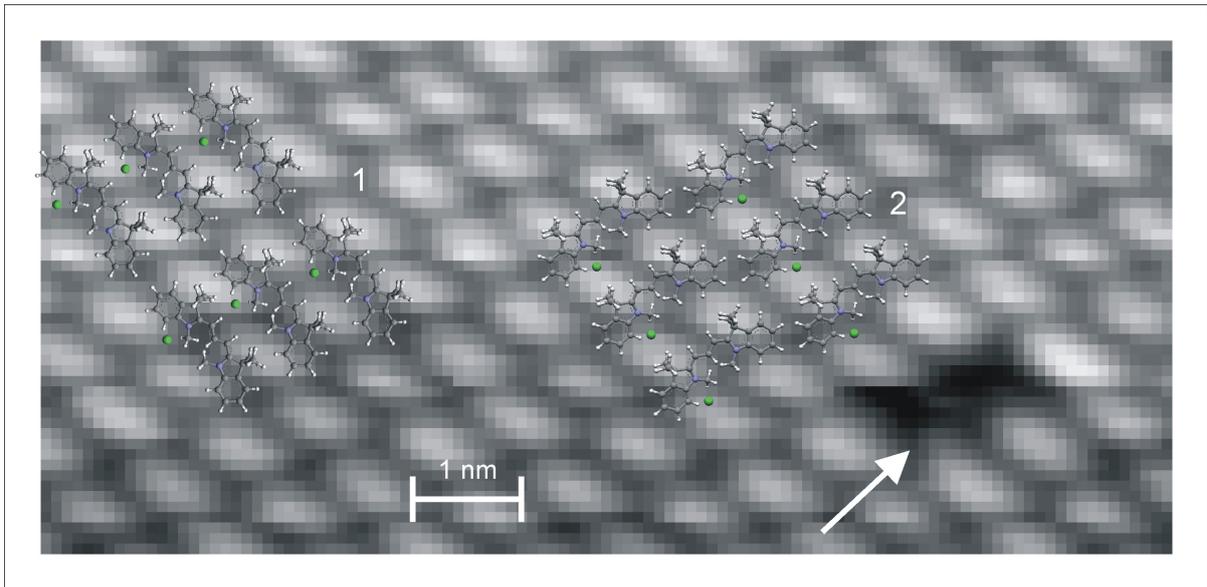


**Abbildung 28:** Mögliche Orientierung von Astraphloxin im STM-Bild. Die Moleküle sind jeweils in der Größe angepasst. Die Lage des Chlorions ist willkürlich festgelegt. (a) Aus Abbildung 20a, auf Ag(111). (b) Aus Abbildung 25a, auf Au(111). (c) Aus Abbildung 13a, auf Cu(111).



**Abbildung 29:** (a) Vorschlag für ein Molekül mit leicht veränderter Struktur auf Abbildung 20b. Dies kann aus den vorhandenen Daten jedoch nicht belegt werden. (b) Orientierung von Astraphloxin in einem Dreier aus Abbildung 25b. Das Wassermolekül ist als Repräsentant für ein Wassercluster eingezeichnet.

phloxin in der Gasphase nicht planar ist und daher auf der Oberfläche eine gewisse Verformung erfahren könnte. Zudem ist in Kapitel 4.1 gezeigt, dass die beiden Methylgruppen je nach lokalem Potentialminimum verschiedene Abstände aufweisen. Der Häufungspunkt in Abbildung 26 bei etwa 0,95 nm deckt sich dabei sehr gut mit den errechneten Werten. Bei den deutlich längeren Zweiern von über 1,3 nm Abstand zwischen den Maxima kann es sich dagegen nicht mehr um ein Astraphloxinmolekül handeln, da der Abstand der äußersten Kohlenstoffatome überschritten wird und die Kohlenstoffringe mit den hier vorhandenen Seitengruppen im STM nicht erkennbar sind. Eine Alternative könnte sein, dass es sich hierbei um produktionsbedingt veränderte Moleküle handelt. So könnte sich eine längere Polyenkette gebildet haben, wodurch der Abstand der Methylgruppen ebenfalls vergrößert werden würde. Diese können als Nebenprodukt bei der Synthese von Astraphloxin auftreten [69]. Ein Beispiel für ein derart verändertes Molekül ist in Abbildung 29a gezeigt. Eindeutig klären lässt sich an dieser Stelle jedoch nicht, um welche Moleküle es sich bei den längeren Zweiern handelt. Mit dem oben angegebenen Grenzwert wären somit auf Ag(111) 10,3 % und auf Au(111) 12,2 % der Zweier keine Astraphloxinmoleküle. Nimmt man an, dass es sich bei den Dreiern und den dissoziierten Molekülen zu 100 % um Astraphloxinmoleküle handelt, so sinkt der Anteil anderer Moleküle an der Gesamtzahl auf 1,50 % für Ag(111) und 1,39 % für Au(111), was eine Erklärung wäre, warum diese andere Spezies bei der Reinheitsmessung von FEW Chemicals nicht gemessen wurde. Abbildung 29b zeigt noch einmal ein Molekül in einem Dreier zusammen mit Wasser. Das einzelne Wassermolekül steht in dieser Darstellung stellvertretend für ein Wassercluster unbekannter Größe, da die Anzahl der Wassermoleküle hier nicht auflösbar war.



**Abbildung 30:** Mögliche Orientierungen (1 und 2) von Astraphloxin innerhalb der Monolage auf Ag(100) in einem Ausschnitt von Abbildung 16a. Die Orientierung 2 scheint wahrscheinlicher, da in dieser Variante in der Fehlstelle (weißer Pfeil) genau ein Molekül fehlt.

In der Monolage auf Ag(100) muss ein Molekül ebenfalls aus zwei Erhebungen bestehen, was mit den Abständen innerhalb des Gitters in Einklang steht. Dabei sind zwei verschiedene Orientierungen der Moleküle denkbar, die in Abbildung 30 gezeigt sind (markiert mit 1 und 2). Der Unterschied in den Gitterkonstanten der beiden Richtungen ist dabei jedoch nicht groß genug, als dass eine Orientierung eindeutig ausgeschlossen werden kann. Einen Hinweis gibt die in Abbildung 30 ebenfalls gezeigte Fehlstelle (markiert mit einem weißen Pfeil). Es ist erheblich wahrscheinlicher, dass ein ganzes Moleküle fehlt, als dass zwei Bruchstücke direkt nebeneinander fehlen. Somit scheint Orientierung 2 an dieser Stelle die vorliegende Ausrichtung der Moleküle zu zeigen.

Bei der in Abbildung 15 gezeigten Figur scheint es sich damit um ein einzelnes Molekül zu handeln, das mit einer ähnlich funktionalisierten Spitze aufgenommen wurde, wie Abbildung 16b. Es entspricht somit der Einheitszelle der Monolage. Die Abstände der Maxima in dieser Einzelstruktur liegen dabei unter den Gitterkonstanten innerhalb der Monolage, da in der Monolage die Abstände zum benachbarten Molekül angegeben wurden. Damit hat ein Molekül in der Monolage einen Flächenbedarf von  $(1,25 \pm 0,04) \text{ nm}^2$ , das entspricht einer Bedeckung von  $(0,80 \pm 0,2) \text{ Moleküle/nm}^2$ .

Insgesamt folgt also, dass Astraphloxin auf allen vier gezeigten Oberflächen als eine Kombination aus zwei Erhebungen mit einem Abstand von etwa  $0,95 \text{ nm}$  abgebildet wird. Die Maxima werden hauptsächlich von den Methylgruppen verursacht, welche senkrecht zur Oberfläche stehen. Bei der Deposition dissoziiert Astraphloxin aber noch sehr häufig. Bei den Einern vom Typ I handelt es sich um Bruchstücke des Moleküls. Die Einer vom Typ II

lassen sich dagegen auf Grund ihrer schlechten Abbildbarkeit nicht identifizieren. Bei dem geringen Prozentsatz an Zweiern mit langem Abstand handelt es sich höchstwahrscheinlich um ein anderes Molekül. Durch eine leichte Wasserverunreinigung der Moleküle im Reagenzglas bilden einige Moleküle zusammen mit einem oder mehreren Wassermolekülen einen Dreier.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Astraphloxin auf allen Oberflächen zu einem großen Teil dissoziiert. Dieser Effekt ist auf Cu(111) am größten. Die intakten Moleküle lassen sich am besten bei tiefen Temperaturen auf Ag(111) und Au(111) abbilden. Auf Ag(111) bilden die Moleküle dabei kleine Cluster. Berücksichtigt man alle Clustergrößen, so dass Einer „halbe“, dissoziierte Moleküle sind, es sich bei den Dreiern um ein intaktes Molekül mit Wasser handelt und in größeren Clustern jeweils zwei Erhebungen (abgerundet) ein Molekül ergeben, so erhält man den (maximalen) Anteil an nicht dissoziierten Molekülen. Auf Ag(111) sind nach dieser Rechnung  $(42,5 \pm 5,5) \%$  der Moleküle dissoziiert und  $(57,5 \pm 6,4) \%$  intakt geblieben sind, auf Au(111) sind damit  $(62,8 \pm 2,6) \%$  der Molekül dissoziiert und  $(37,2 \pm 1,8) \%$  nicht dissoziiert. Somit eignen sich diese Oberflächen besonders, um Manipulationen an einzelnen Astraphloxinmolekülen durchzuführen.

## 6. Schaltprozesse

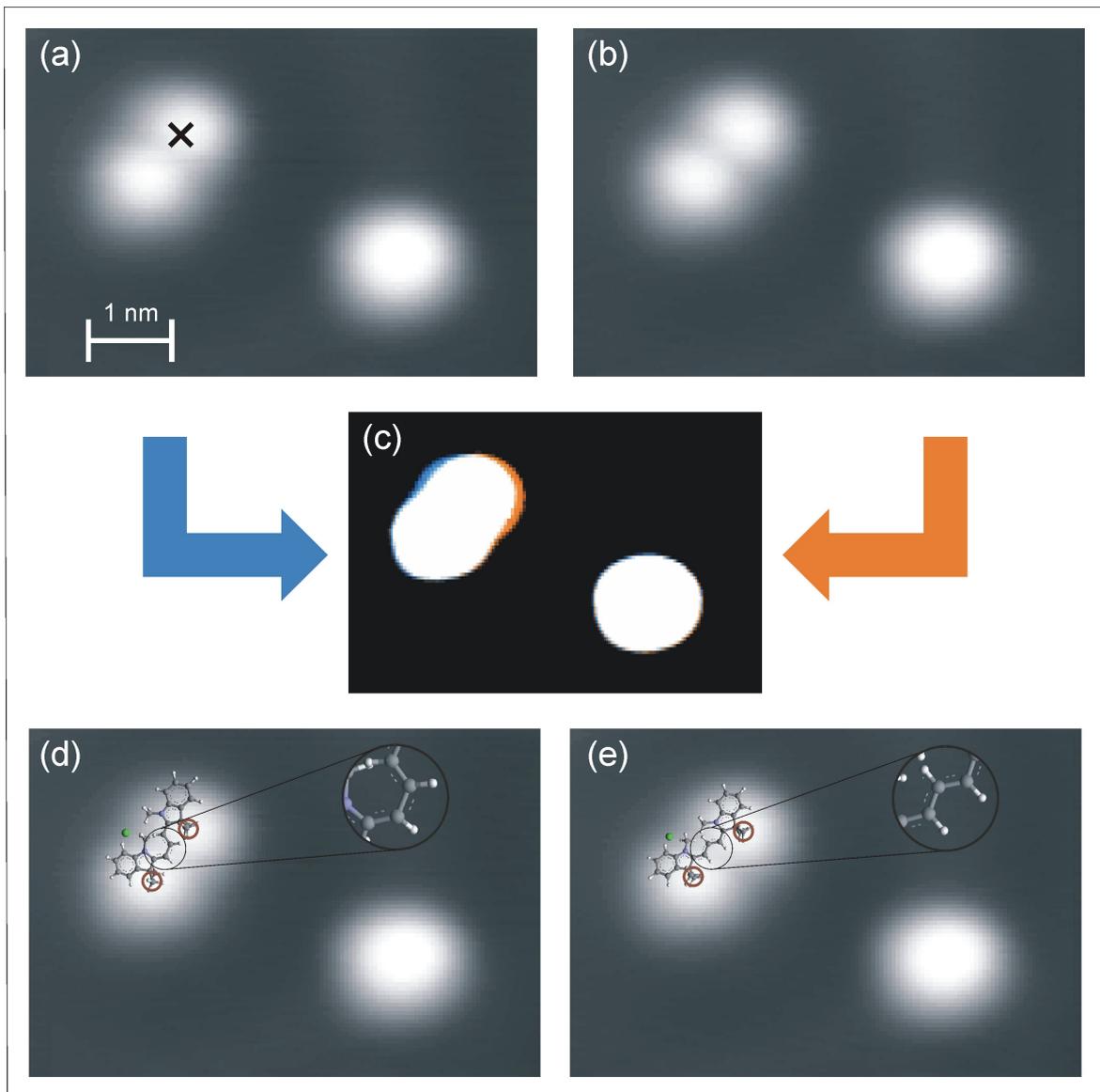
Im vorangegangenen Kapitel dieser Arbeit wurde das Molekül Astraphloxin erfolgreich auf den verwendeten Metalloberflächen identifiziert. In diesem Kapitel soll nun gezeigt werden, dass sich Astraphloxin auf Oberflächen auch schalten lässt. Da sich in Kapitel 5 die Oberflächen Au(111) und Ag(111) als besonders geeignet erwiesen haben, wird hier auf diese beiden eingegangen. Auf Au(111) zeigt sich, dass das Molekül bei Spannungen im Bereich von 2 V stabil zu schalten ist, wobei die im STM sichtbare, geometrische Änderung des Moleküls sehr klein bleibt. Auf Ag(111) schaltet das Molekül schon bei 1 V und zeigt eine deutliche stärkere räumliche Veränderung. Zusätzlich wird auf Ag(111) eine Isomerisierung von einem längeren Zweier (wie er zum Beispiel in Abbildung 20b gezeigt ist) angesprochen, da bei diesem eine sehr starke geometrische Änderung zu beobachten ist.

### 6.1. Schalten auf Au(111)

Auf Au(111) wurden die Manipulationen auf die Fragestellungen hin untersucht, ob sich Astraphloxin auf Au(111) mit Elektronen schalten lässt, welche Spannungen und Ströme dafür nötig sind und ob die Veränderungen im STM-Bild erkennbar sind. Durchgeführt wurden die Messungen dabei nach dem in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Verfahren.

Bei den Manipulationen an Astraphloxinmolekülen auf Au(111) konnte eine Reihe von Schaltprozessen bei verschiedenen Molekülen beobachtet werden, die alle ein sehr ähnliches Verhalten zeigten. In Abbildung 31 ist ein exemplarisches Beispiel eines solchen Schaltvorgangs gezeigt. Abbildung 31a zeigt ein Astraphloxinmolekül (also einen Zweier) direkt vor einer Manipulation zusammen mit einem Bruchstück (einem Einer vom Typ I). Das schwarze Kreuz gibt dabei den genauen Ort der Spitze während der Manipulation an. An dieser Stelle wurde mit einer eingestellten Spannung von 1,6 V und einem gemessenen Strom von  $(65 \pm 3)$  pA für  $(5,6 \pm 0,1)$  s manipuliert. Das Bild direkt nach der Manipulation ist in Abbildung 31b gegeben. Das Molekül hat sich leicht verändert, während das Bruchstück unverändert geblieben ist.

Da die Änderung des Moleküls sehr gering ist, wird sie in Abbildung 31c deutlich gemacht. Für diese wurde in Abbildungen 31a und 31b der Kontrast um den jeweils gleichen Wert überhöht, so dass kaum noch Graustufen zwischen schwarz und weiß vorhanden waren. Dann wurde Abbildung 31a blau eingefärbt, Abbildung 31b orange (also der Komplementärfarbe zu blau) und diese beiden additiv übereinandergelegt. Im Ergebnis erscheinen alle Stellen, an denen Abbildung 31a und Abbildung 31b gleich sind in schwarz/weiß und alle Stellen, an denen sich etwas verändert hat, in blau oder orange. Zu erkennen ist ein blauer Streifen am oberen linken Rand des Moleküls und ein oranger Streifen am oberen rechten Rand. Der untere Teil des Moleküls und das Bruchstück sind dagegen bis auf einen dünnen Streifen komplett weiß. Daraus lässt sich schließen, dass der obere Teil des Moleküls vor der Manipulation (entspricht dem blauen Anteil) nach links geneigt war und nach der Manipulation weiter nach rechts geneigt ist (entspricht dem orangenen Anteil). Der untere Teil des Moleküls hat sich dabei nicht bewegt, da die Überlagerung nur weiß zeigt. Als Referenz, dass das Molekül nicht diffundiert ist oder sich gedreht hat, dient in diesem Fall das



**Abbildung 31:** Schaltvorgang von Astraphloxin auf Au(111) mit einem Bruchstück als Referenz. (a) Bild vor der Manipulation. Das schwarze Kreuz markiert die Position der Spitze während der Manipulation mit 1,6 V und 65 pA für 5,6 s (200 mV, 5,3 pA). (b) Bild nach der Manipulation (100 mV, 5,3 pA) (c) Additive Überlagerung von Abbildungen 31a (blau eingefärbt) und 31b (orange eingefärbt) jeweils mit überhöhtem Kontrast. (d) Kopie von Abbildung 31a mit eingefügtem Modell von Astraphloxin in cis-A-Konfiguration mit gekrümmter Polymethinkette. (e) Kopie von Abbildung 31b mit Modell von Astraphloxin in trans-A-Konfiguration mit gestreckter Polymethinkette. Die für die Erhebungen verantwortlichen Methylgruppen sind in (d) und (e) mit braunen Kreisen markiert, die Polymethinkette ist jeweils vergrößert dargestellt.

Bruchstück, das in Abbildung 31c ebenfalls nur in weiß erscheint. Der leicht orange-blaue Rand des unteren Molekülteils und des Bruchstücks entsteht durch leichte Abweichungen der Abbildungen 31a und 31b. Diese können durch die Spitze verursacht sein oder leichte Unterschiede im Kontrast deutlich machen und zeigen die Unsicherheit dieser Methode. Die blauen und orangen Bereiche am oberen Molekülteil liegen aber deutlich über dieser Unsicherheit, so dass es sich bei dem hier gezeigten Vorgang um eine erfolgreiche Manipulation handelt.

Um zu erklären, welche Änderung in der Konfiguration des Moleküls die beobachtete geometrische Veränderung im STM-Bild verursacht haben könnte, sind in Abbildung 31d und Abbildung 31e Modelle des Moleküls in die gezeigten Bilder eingefügt. Abbildung 31d ist dabei eine Kopie von Abbildung 31a, Astraphloxin liegt in cis-A-Konfiguration mit gekrümmter Polymethinkette vor. Die Methylgruppen, die aus der aromatischen Molekülebene herausragen und für die Erhebungen im STM-Bild verantwortlich sind, sind dabei mit braunen Kreisen hervorgehoben. Die Polymethinkette ist zudem vergrößert dargestellt, um sie besser mit Abbildung 31e vergleichen zu können. Entsprechend ist Abbildung 31e eine Kopie von Abbildung 31b. Auch hier ist ein Modell des Moleküls gezeigt. Da Abbildung 31c gezeigt hat, dass der untere Teil des Moleküls unverändert geblieben ist, stimmt auch dieser Teil des Modells in Abbildung 31d und Abbildung 31e überein. Die Isomerisierung hat in diesem Fall dazu geführt, dass das Molekül in trans-A-Konfiguration, also mit gestreckter Polymethinkette vorliegt. Dies lässt sich geometrisch damit belegen, dass in der neuen Konfiguration des Moleküls die rechts abgebildete Methylgruppe (markiert mit dem braunen Kreis) an der neuen Stelle des Maximums liegt. Auch in diesem Bild ist die Polymethinkette zur Verdeutlichung vergrößert dargestellt.

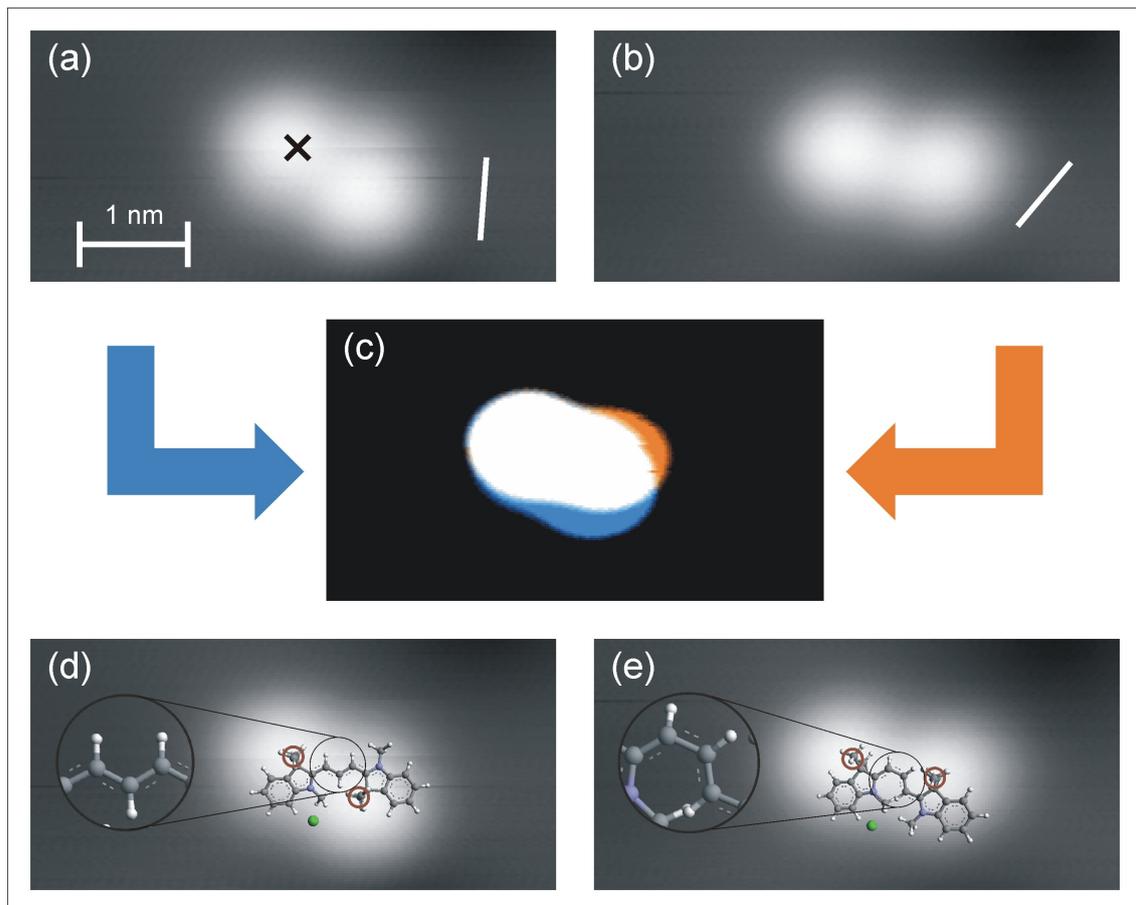
Insgesamt ließen sich 20 nahezu identische Schaltvorgänge an 9 verschiedenen Molekülen auf Au(111) beobachten. Dabei wurden Spannungen von 1,5 V bis 3,0 V verwendet und Ströme zwischen 25 pA und 4,5 nA gemessen. Die Manipulationszeiten variierten zwischen 0,5 s und 16,0 s. Das bedeutet, dass dies ein sehr definierter Vorgang ist und zum Beispiel der Wechsel der Methylgruppen zwischen verschiedenen Potentialminima ausgeschlossen werden kann, auch wenn die Änderung im STM-Bild eher klein erscheint.

Nicht zweifelsfrei klären lässt sich allerdings die Richtung der Isomerisierung. Aus der Symmetrie des Moleküls folgt, dass bei einer möglichen Isomerisierungsrichtung auch immer die Gegenrichtung geometrisch möglich ist, wenn das Molekül gespiegelt wird. Dies entspräche einem Molekül, das auf der anderen Seite der aromatischen Ebene des Moleküls liegend adsorbiert ist.

In diesem Teilkapitel konnte also gezeigt werden, dass es möglich ist, Astraphloxin auf Au(111) mit elektroneninduzierter Manipulation zu schalten, was eine zusätzliche Bestätigung für die Identifizierung in Kapitel 5.5 ist. Die beobachteten Schaltprozesse sind dabei reproduzierbar und benötigen Spannungen ab 1,5 V mit Strömen ab 25 pA. Außerdem konnte eine Möglichkeit gezeigt werden, mit welcher geometrischen Änderung innerhalb des Moleküls die beobachteten STM-Bilder erklärt werden können.

## 6.2. Schalten auf Ag(111)

In Kapitel 5 wurde auch Ag(111) als geeignete Oberfläche zum Untersuchen von Schaltprozessen eingeschätzt, daher soll in diesem Abschnitt untersucht werden, ob das Schaltverhalten von Astraphloxin auf Ag(111) ähnlich zu dem auf Au(111) ist. Außerdem wird kurz auf das Schaltverhalten der längeren Moleküle (siehe Kapitel 5.5) eingegangen.



**Abbildung 32:** Schaltvorgang von Astraphloxin auf Ag(111). (a) Bild vor der Manipulation. Das schwarze Kreuz zeigt die Position der Spitze während der Manipulation mit 1,0 V und 0,1 nA für 0,7 s (100 mV, 11 pA). (b) Bild nach der Manipulation (100 mV, 11 pA). (c) Additive Überlagerung von Abbildungen 32a (blau eingefärbt) und 32b (orange eingefärbt) jeweils mit überhöhtem Kontrast. (d) Kopie von Abbildung 32a mit eingefügtem Modell von Astraphloxin in trans-B-Konfiguration. (e) Kopie von Abbildung 32b mit Modell von Astraphloxin in cis-A-Konfiguration. Die für die Erhebungen verantwortlichen Methylgruppen sind in (d) und (e) mit braunen Kreisen markiert, die Polymethinkette ist jeweils vergrößert dargestellt.

Ein zu den Schaltprozessen auf Au(111) ähnlicher Vorgang auf Ag(111) ist in Abbildung 32 gezeigt. Abbildung 32a zeigt wieder das STM-Bild vor der Manipulation, das schwarze

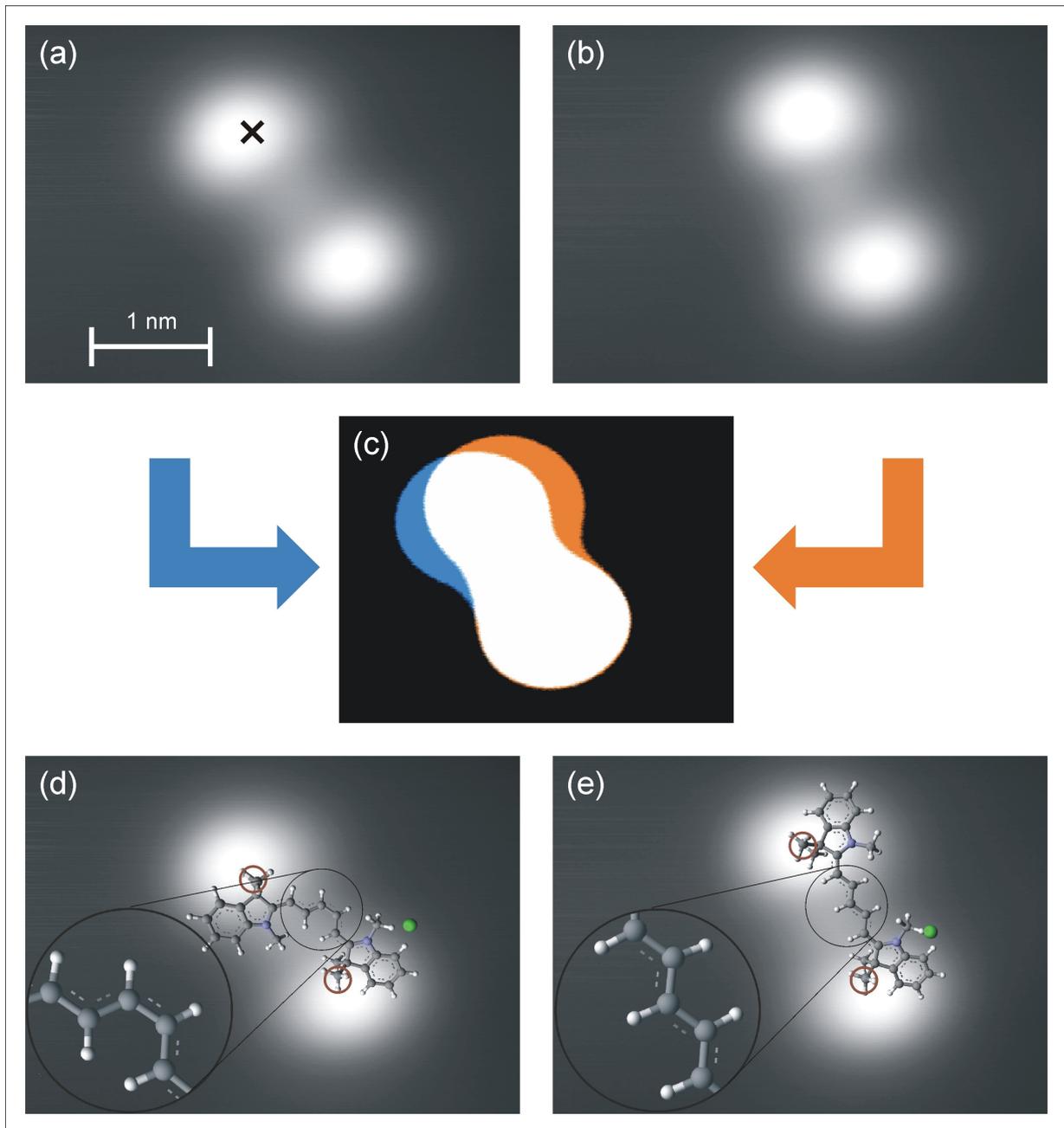
Kreuz gibt den Ort der Spitze während der Manipulation an. Die Manipulation wurde mit einer Spannung von 1,0 V und einem Strom von  $(0,1 \pm 0,02)$  nA für  $(0,7 \pm 0,1)$  s durchgeführt. Das Bild nach der Manipulation ist in Abbildung 32b gezeigt. Nur der rechte Teil des Moleküls hat sich verändert. Neben einer Änderung des Ortes hat sich hier auch die Ausrichtung der rechten Molekülhälfte geändert. Dies wird durch die weißen Linien in Abbildung 32a und Abbildung 32b verdeutlicht, die jeweils eine Parallele zur langen Halbachse einer Ellipse darstellen, die von der rechten Hälfte des Moleküls gebildet wird. Abbildung 32c zeigt wiederum die Überlagerung aus der blau eingefärbten Abbildung 32a und der orange eingefärbten Abbildung 32b mit überhöhtem Kontrast. Deutlich ist zu sehen, dass der rechte Molekülteil vor der Manipulation (blau) weiter in Richtung des unteren Bildrandes gezeigt hat, als nach der Manipulation (orange).

Auch für diesen Schaltvorgang gibt es eine strukturelle Entsprechung im Molekül, die in Abbildung 32d und Abbildung 32e gezeigt ist. Abbildung 32d zeigt in einer Kopie von Abbildung 32a ein Modell des Moleküls in trans-B-Konfiguration, bei dem diejenigen Methylgruppen braun markiert sind, die im STM abgebildet werden. In der Vergrößerung ist die Polymethinkette gezeigt, die für das trans-Molekül gestreckt vorliegt. Da der linke Teil des Moleküls im STM-Bild unverändert bleibt, muss dieser Teil auch im Modell gleich bleiben. Das Modell des Moleküls nach der Manipulation zeigt Abbildung 32e in einer Kopie von Abbildung 32b. Um die Bewegung des Moleküls auf der Oberfläche im Modell zu erklären, muss hier zusätzlich zur cis-trans-Isomerisierung eine Drehung der Endgruppe, also ein Wechsel von A nach B angenommen werden. Dafür spricht die Änderung der Ausrichtung der rechten Ellipse des Moleküls, angedeutet durch die weißen Linien in Abbildung 32a und Abbildung 32b. Nach dem Schaltvorgang liegt das Molekül in Abbildung 32e also in cis-A-Konfiguration vor.

Im Vergleich mit dem Schaltvorgang auf Au(111) (in Abbildung 31) fällt auf, dass die räumliche Veränderung des Moleküls auf Ag(111) deutlich stärker auftritt. Dies lässt sich auf die zusätzliche A-B-Isomerisierung zurückführen. Außerdem war die Manipulation mit einer um 0,6 V niedrigeren Spannung möglich und auch nach einer 85 % kürzeren Zeit. Trotzdem handelt es sich bei beiden bisher beschriebenen Schaltvorgängen um ähnliche Prozesse.

In Kapitel 5.5 wurde neben dem Molekül Astraphloxin auch ein weiteres Adsorbat beschrieben. Dabei wurde vermutet, dass es sich um ein astraphloxinähnliches Molekül handelt, bei dem die Polymethinkette aus fünf statt drei Kohlenstoffatomen besteht. Unter dieser Annahme sollte es auch möglich sein, dieses Molekül ähnlich wie Astraphloxin zu schalten. Im folgenden Abschnitt soll diese Frage kurz näher untersucht werden.

Ein Schaltprozess eines längeren Moleküls ist in Abbildung 33 dargestellt. Abbildung 33a zeigt einen langen Zweier vor der Manipulation mit 0,5 V und  $(42 \pm 2)$  pA für  $(4,4 \pm 0,1)$  s. Dabei gibt das schwarze Kreuz die Position der Spitze an. In Abbildung 33b ist dann das STM-Bild nach der Manipulation gezeigt, in dem deutlich zu sehen ist, dass der obere Teil des Moleküls weiter nach rechts ausgerichtet ist. Diese Bewegung ist in Abbildung 33c noch einmal verdeutlicht, in der Abbildung 33a in blau und Abbildung 33b in orange mit überhöhtem Kontrast additiv überlagert sind. Der blaue Bereich links am Molekül zeigt, wo der obere Teil vor der Manipulation lag, der orange zeigt die Position nach der Manipu-



**Abbildung 33:** Schaltvorgang von längerem Molekül auf Ag(111). (a) Bild vor der Manipulation. Das schwarze Kreuz zeigt die Position der Spitze während der Manipulation mit 0,5 V und 42 pA für 4,4 s (100 mV, 10 pA). (b) Bild nach der Manipulation (100 mV, 10 pA). (c) Additive Überlagerung von Abbildungen 32a (blau eingefärbt) und 32b (orange eingefärbt) jeweils mit überhöhtem Kontrast. (d) Kopie von Abbildung 32a mit eingefügtem Modell mit gekrümmter Polymethinkette. (e) Kopie von Abbildung 32b mit eingefügtem Modell mit gestreckter Polymethinkette. Die für die Erhebungen verantwortlichen Methylgruppen sind in (d) und (e) mit braunen Kreisen markiert, die Polymethinkette ist jeweils vergrößert dargestellt.

lation. Vergleicht man diese Änderung mit der von Astraphloxin auf Au(111) oder Ag(111), so ist sie erheblich größer. Dies ist plausibel, wenn man die Annahme voraussetzt, dass es sich hier um Moleküle handelt, die eine Polymethinkette aus fünf Kohlenstoffatomen besitzt, aber sonst identisch zu Astraphloxin ist (wie es in Abbildung 29a gezeigt ist). Nimmt man dann an, dass die cis-trans-Isomerisierung ähnlich verläuft wie bei Astraphloxin, also an einem Kohlenstoffatom der Polymethinkette, dann ist durch die längere Kette die Bewegung der Endgruppe größer. Dieses Beispiel ist in den Abbildungen 33d und 33e gezeigt. In Abbildung 33e ist ein Modell eines eben beschriebenen Moleküls über eine Kopie von Abbildung 33a gelegt. Auch in diesem Fall würden die Erhebungen von den aus der Molekülebene herausragenden Methylgruppen (braun markiert) erzeugt. Das Molekül läge dann in einer cis-Konfiguration vor (wobei durch die längere Polymethinkette vermutlich mehr cis-Zustände auftreten als bei Astraphloxin und die Nomenklatur entsprechend angepasst werden müsste). Nach der Manipulation läge das Molekül dann in der trans-A-Konfiguration vor, wobei sich der untere Teil nicht bewegt haben sollte. Das Modell dazu ist in Abbildung 33e über eine Kopie von Abbildung 33b gelegt. Für beide Modelle ist die Polymethinkette jeweils in einer Vergrößerung gezeigt.

Auf Ag(111) wurden mindestens 37 ähnliche Manipulationen an langen Molekülen durchgeführt. Dabei wurden Spannungen zwischen 0,7 V und 1,2 V verwendet. Die verwendeten Schaltspannungen für dieses Molekül können also im Vergleich zu denen von Astraphloxin auf Au(111) noch einmal mindestens um den Faktor 2 kleiner sein, der Strom und die Zeit sind aber mit den oben gezeigten Schaltprozessen vergleichbar. Natürlich kann dieser Schaltprozess nicht endgültig ausgewertet werden, da das untersuchte Molekül nicht zweifelsfrei identifiziert werden konnte und alle gezogenen Schlüsse wären rein spekulativ. Trotzdem deutet die Ähnlichkeit aller betrachteten Manipulationen an Molekülen mit langem Erhebungsabstand darauf hin, dass es sich immer um dieselbe Spezies handelt. Außerdem ergeben die hier getroffenen Annahmen ein sehr schlüssiges Bild des Schaltprozesses und untermauern damit die Annahme aus Kapitel 5.5, dass es sich bei den Zweiern mit längerem Abstand tatsächlich um das beschriebene Molekül handelt.

Insgesamt konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass es sowohl auf Au(111) als auch auf Ag(111) möglich ist, Astraphloxin mit Hilfe von Elektronen zum Schalten zwischen trans- und cis-Konfiguration anzuregen. Dabei gibt es zumindest auf Ag(111) zusätzlich eine A-B-Isomerisierung. Die benötigten Anregungsspannungen liegen für die Schaltprozesse von Astraphloxin im Voltbereich und die Schaltzeiten in der Größenordnung einzelner Sekunden. Auch die längeren Moleküle lassen sich reproduzierbar schalten, weitere Aussagen hierüber sind aber an dieser Stelle hypothetisch.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden erste Erkenntnisse über das Schaltermolekül Astraphloxin gesammelt, die an dieser Stelle noch einmal zusammengefasst werden sollen. Zunächst wurden die Moleküle mit Hilfe der Verbrennungsanalyse auf ihre Reinheit untersucht. Dabei konnte die Summenformel des Moleküls bestätigt werden, es wurde aber auch gezeigt, dass eine leichte, nicht organische Verunreinigung vorliegen muss. Um diese Verunreinigung zu identifizieren und letztlich zu beseitigen, könnte eine Kernresonanzspektroskopie (engl. nuclear magnetic resonance, NMR) oder eine Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) durchgeführt werden, welche genauere Auskünfte über die Zusammensetzung liefern könnte [70,71]. Dabei sollten die gesäuberten Moleküle aus dem Reagenzglas verwendet werden, um Effekte der Lagerung auszuschließen.

Im STM konnte das Molekül erfolgreich als eine Struktur aus zwei Erhebungen von etwa 0,95 nm Abstand identifiziert werden. Insbesondere auf Cu(111) dissoziiert dabei jedoch der größte Teil der Moleküle. Auf Ag(111) und Au(111) konnte dagegen ein Anteil an nicht dissoziierten Molekülen von  $(57,5 \pm 6,4) \%$  beziehungsweise  $(37,2 \pm 1,8) \%$  gefunden werden. Abbilden lässt sich Astraphloxin am besten bei tiefen Temperaturen von 5 K auf Ag(111) und Au(111). Dabei lässt sich jedoch nicht eindeutig klären, in welcher Konfiguration das Molekül vorliegt und ob beispielweise das Chlorion eine Rolle beim Abbilden spielt. In dieser Frage könnten Verfahren wie das Messen mit einem AFM [72], eine Röntgenstrukturanalyse [73] oder Röntgenphotoelektronenspektroskopie [74] zusätzliche Informationen liefern.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass Astraphloxin auf Metalloberflächen durch Elektronen zu Isomerisierungen anzuregen ist. Auf Au(111) war die beobachtete geometrische Änderung dabei kleiner, als auf Ag(111). Auf beiden Oberflächen zeigt Astraphloxin dennoch ein ähnliches Schaltverhalten. Auf Au(111) sind Isomerisierungen ab 1,5 V zu beobachten, auf Ag(111) schon ab 1,0 V. Hier wären weitere Messungen zur Bestimmung exakter Schwellwerte nötig. Außerdem ließe sich so klären, ob und gegebenenfalls wann Astraphloxin durch häufiges Schalten Alterungsprozesse zeigt. Außerdem sollte als weitere Möglichkeit der Isomerisierung auch Licht in betracht gezogen werden, da es sich um Farbstoffmoleküle handelt und sie somit im sichtbaren Bereich Licht absorbieren. Damit könnte eine Eignung in Lasergesteuerter Elektronik überprüft werden. Weiterhin sollte geklärt werden, ob das Schaltverhalten auf Metalloberflächen auch auf Isolatoren beobachtet werden kann. Dazu könnten die Moleküle beispielsweise auf NaCl aufgebracht und damit in einem Modellsystem für einen elektrischen Schalter auf isolierendem Substrat untersucht werden.

Neben Astraphloxin ist ein weiterer Typ Molekül gefunden worden. Dieser wurde als ähnlich zu Astraphloxin identifiziert, nur mit einer aus fünf Kohlenstoffatomen bestehenden Polymethinkette. Auch diese Moleküle ließen sich auf Ag(111) schalten. Dabei war eine Spannung von 0,7 V ausreichend um Isomerisierungen zu induzieren. Die geometrische Änderung dieses Moleküls war im Vergleich zu Astraphloxin deutlicher. So könnte ein alternatives Vorgehen auch darin bestehen, diese Moleküle zu synthetisieren und aufzu-

bringen. Dadurch könnte zum einen die Identifikation in dieser Arbeit bestätigt werden. Zum anderen könnten sich die Geometrie dieses Moleküls im Hinblick auf die Eigenschaften eines molekularen Schalters als geeigneter erweisen als Astraphloxin.

Abschließend lässt sich sagen, dass sich Astraphloxin auf Oberflächen schalten lässt und dabei die in der Einleitung geforderten Kriterien erfüllt. Somit scheint es ein für weitere Untersuchungen geeignetes Schaltermolekül zu sein. Dass die im STM beobachtbare geometrische Änderung teilweise klein ist, kann dabei für mögliche Anwendungen sogar von Vorteil sein.

**A.**

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mir meine Zeit am Institut so angenehm gemacht haben, dass ich (fast) immer gerne ins Labor gegangen bin.

Als erstes geht mein Dank an Prof. Dr. Karina Morgenstern, die mich und diese Arbeit betreut hat. Ich konnte zu Fragen aller Art bei ihr Hilfe und Inspiration finden.

Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Herbert Pfnür dafür, dass er wie auch schon für meine Bachelor-Arbeit das Amt des Zweitgutachters übernommen hat.

Außerdem möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppen Morgenstern und Pfnür bedanken. Ich habe ausnahmslos alle als nett und hilfsbereit erlebt und damit so manches Problem vereinfachen können.

Besonders hervorheben möchte ich dabei Friederike Matthaei, meine Betreuerin. Es war mir jeden Tag eine Freude, mit ihr zusammenzuarbeiten. Des Weiteren danke ich Marcel Müller, der mit Messungen und Auswertungen in seiner von mir betreuten Bachelor-Arbeit, zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat.

Außerdem danke ich Herrn Dr. Dräger vom Institut für organische Chemie sowie Christine Bartetzko für die Durchführung der Verbrennungsanalyse und viele weitere Hilfestellungen und Anregungen.

Bei der Firma FEW Chemicals bedanke ich mich für die Bereitstellung der hier untersuchten Moleküle und dabei speziell Herrn Dr. Heinz Muströph und Herrn Dr. Steffen Ernst für die sehr freundlichen und informativen Telefonate.

Mein größter Dank geht aber an meine Frau, die mich während der gesamten Zeit durch alle Höhen und Tiefen begleitet hat.

## B.

### Literatur

- [1] C.W.Tang, S.A.VanSlyke *Organic electroluminescent diodes* Appl. Phys. Lett **51** (1987), 913
- [2] J.A.Rogers, Z.Bao, K.Baldwin, A.Dodabalapur, B.Crone, V.R.Raju, V.Kuck, H.Katz, K.Amundson, J.Ewing, P.Drzaic *Paper-like electronic displays: Large-area rubberstamped plastic sheets of electronics and microencapsulated electrophoretic inks* Proc. Natl. Acad. Sci. USA **98** (2001), 4835
- [3] H.Kobayashi, S.Kanbe, S.Seki, H.Kigchi, M.Kimura, I.Yudasaka, S.Miyashita, T.Shimoda, C.R.Towns, J.H.Burroughes, R.H.Friend *A novel RGB multicolor light-emitting polymer display* Synth. Met. **111-112** (2000), 125
- [4] A.Aviram, M.A.Ratner *Molecular Rectifiers* Chem. Phys. Lett. **29** (1974), 277
- [5] S.Hauptmann *Organische Chemie* 2. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1988)
- [6] H.Zipper, H.Brunner, J.Bernhagen, F.Vitzthum *Investigations on DNA intercalation and surface binding by SYBR Green I, its structure determination and methodological implications* Nucleic Acids Res. **32** (2004), e103
- [7] H.J.W.Zandvliet, A.van Houselt *Scanning Tunneling Spectroscopy* Annu. Rev. Anal. Chem. **2** (2009), 37
- [8] E.W.Müller *Das Feldionenmikroskop* Z. Physik **131** (1951), 136
- [9] E.W.Müller, T.T.Tsong *Field Ion Microscopy Principles and Applications* American Elsevier Publishing Company Inc. (1969)
- [10] J.A.Panitz *Field-ion microscopy - A review of basic principles and selected applications* J. Phys. E: Sci. Instrum. **15** (1982), 1281
- [11] D.W.Pohl *SXM - Rastermikroskopien für x-beliebige Oberflächeneigenschaften* Phys. Bl. **47** (1991), 517
- [12] H.Rohrer *Scannig tunneling microscopy: a surface science tool and beyond* Surf. Sci. **299/300** (1994), 956
- [13] G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber, E.Weibel *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy* Phys. Rev. Lett. **49** (1982), 57
- [14] G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber, E.Weibel *Tunneling through a controllable vacuum gap* Appl. Phys. Lett. **40** (1982), 178

- [15] G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber, E.Weibel *7x7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space* Phys. Rev. Lett. **50** (1982), 120
- [16] K.Glöckler, M.Sokolowski, A.Soukopp, E.Umbach *Initial growth of insulating overlayers of NaCl on Ge(100) observed by scanning tunneling microscopy with atomic resolution* Phys. Rev. B **54** (1996), 7705
- [17] R.Bennowitz, A.S.Foster, L.N.Kantorovich, M.Bannerlin, Ch.Loppacher, S.Schär, M.Guggisberg, E.Meyer, A.L.Schluger *Atomically resolved edges and kinks of NaCl islands on Cu(111): Experiment and theory* Phys. Rev. B **62** (2000), 2074
- [18] X.Sun, M.P.Felicissimo, P.Rudolf, F.Silly *NaCl multilayer islands grown on Au(111)-(22x√3) probed by scanning tunneling microscopy* Nanotechnology **19** (2008), 495307
- [19] J.Nieminen, S.Lathi, S.Paavilainen, K.Morgenstern *Contrast changes in STM images and relations between different tunneling models* Phys. Rev. B **66** (2002), 165421
- [20] K.Morgenstern, J.Nieminen *Imaging water on Ag(111): Field induced reorientation and contrast inversion* J. Chem. Phys. **120** (2004), 10786
- [21] G.Gamow *Zur Quantentheorie des Atomkerns* Z. Phys. **51** (1928), 204
- [22] J.Bardeen *Tunneling from a many particle point of view* Phys. Rev. Lett. **6** (1961), 57
- [23] J.Tersoff, D.R.Hamann *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope* Phys. Rev. Lett. **50** (1983), 1998
- [24] J.Tersoff, D.R.Hamann *Theory of the scanning tunneling Microscope* Phys. Rev. B **31** (1985), 805
- [25] C.J.Chen *Introduction to Scanning Tunneling Microscope* Second Edition, Oxford Science Publications (2008)
- [26] R.Wiesendanger *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy* Cambridge University Press (1994)
- [27] W.Ho *Single-molecule chemistry* J. Chem. Phys. **117** (2002), 11033
- [28] L.R.Apker *Surface Phenomena Useful in Vacuum Technique* Ind. Eng. Chem. **40** (1948), 846
- [29] J.A.Becker, C.D.Hartmann *Field Emission Microscope and Flash Filament Techniques for the Study of Structure and Adsorption on Metal Surfaces* J. Phys. Chem. **57** (1953), 153
- [30] P.A.Redhead *Thermal Desorption of Gases* Vacuum **12** (1962), 203

- [31] A.W.Smith, S.Aranoff *Thermodesorption of Gases from Solids* J. Phys. Chem. **62** (1958), 684
- [32] G.Ehrlich *Kinetic and Experimental Basis of Flash Desorption* J. Appl. Phys. **32** (1961), 4
- [33] J.Liebig *Ueber einen neuen Apparat zur Analyse organischer Körper, und über die Zusammensetzung einiger organischer Substanzen* Ann. Phys. **97** (1831), 1
- [34] A.J.Rocke *Nationalizing SCIENCE: Adolphe Wurtz and the battle for French Chemistry* The MIT Press (2001)
- [35] C.Zaum, K.Morgenstern *Development of a fast SPM controller* DPG Frühjahrstagung Regensburg (2007), Session O17, Poster Nr. O.17.38
- [36] Y.Roiter, S.Minko *AFM Single Molecule Experiments at the Solid-Liquid Interface: In Situ Conformation of Adsorbed Flexible Polyelectrolyte Chains* J. Am. Chem. Soc. **127** (2005), 15688
- [37] E.Lægsgaard, L.Österlund, P.Thostrup, P.B.Rasmussen, I.Stensgaard, F.Besenbacher *A high-pressure scanning tunneling microscope* Rev. Sci. Instrum. **72** (2001), 3537
- [38] L.Petersen, M.Schnurak, B.Schaefer, T.R.Linderoth, P.B.Rasmussen, P.T.Sprunger, E.Lægsgaard, I.Stensgaard, F.Besenbacher *A fast-scanning, low- and variable-temperature scanning tunneling microscope* Rev. Sci. Instrum **72** (2001), 1438
- [39] G.Meyer *A simple low-temperature ultrahigh-vacuum scanning tunneling microscope capable of atomic manipulation* Rev. Sci. Instrum. **67** (1996), 2960
- [40] K.Besocke *An easily operable scanning tunneling microscope* Surf. Sci. **181** (1987), 145
- [41] J.Frohn, J.F.Wolf, K.Besocke, M.Teske *Coarse tip distance adjustment and positioner for a scanning tunneling microscope* Rev. Sci. Instrum. **60** (1989), 1200
- [42] M.Mehlhorn *Dynamik von CO und D<sub>2</sub>O auf Cu(111): Laserinduzierte und thermisch induzierte Prozesse* Dissertation, Freie Universität Berlin (2005)
- [43] S.Dähne *Systematik und Begriffserweiterung der Polymethinfarbstoffe* Z. Chem. **5** (1965), 441
- [44] N.Tyutyulkov, J.Fabian, A.Mehlhorn, F.Dietz, A.Tadger *Polymethine Dyes - Structure and Properties* St. Kliment Ohridski University Press, Sofia, (1991)
- [45] D.M.Sturmer *Synthesis and Properties of Cyanine and Related Compounds* The Chemistry of Heterocyclic Compounds **30** (1977), 441

- [46] F.M.Hamer *The Cyanine Dyes and Related Compounds* The Chemistry of Heterocyclic Compounds **18** (1964), 148
- [47] R.Raue, O.Riester *Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie: Methinfarbstoffe* 4. Aufl., Band 16, Verlag Chemie, Weinheim (1991), 635
- [48] C.H.G.Williams *Researches on Chinoline and its Homologues* Trans. Roy. Soc. Edinburgh **21** (1856), 377
- [49] W.König *Über die Konstitution der Pinacyanole, ein Beitrag zur Chemie der Chinocyanine* Ber. dtsh. Chem. Ges. **55** (1922), 3306
- [50] M.Thompson *ArgusLab* Version 4.0.1, Planaria Software LCC, Seattle (2004)
- [51] H.Gawronski, J.Henzl, V.Simic-Milosevic, K.Morgenstern *Using a chemical concept for reactivity for the interpretation of STM images of physisorbed molecules* Appl. Surf. Sci. **253** (2007), 9047
- [52] H.Gawronski, K.Morgenstern *Erratum to „Using a chemical concept for reactivity for the interpretation of STM images of physisorbed molecules“* Appl. Surf. Sci. **255** (2009), 7109
- [53] L.R.Snyder, J.J.Kirkland, J.W.Dolan *Introduction to Modern Liquid Chromatography* 3. Aufl., Wiley Verlag, Hoboken NJ (2010)
- [54] L.Berry, B.L.Karger *Pumps and Injectors for Modern Liquid Chromatography* Anal. Chem. **45** (1973), 819A
- [55] R.P.W.Scott *Liquid chromatography detectors* Elsevier Verlag, Amsterdam (1977)
- [56] unveröffentlicht, siehe: A.Sabellek *Rastertunnelmikroskopische und -spektroskopische Untersuchungen von D<sub>2</sub>O und NaCl auf Ag(111)* Bachelorarbeit, Leibniz Universität Hannover (2009)
- [57] E.R.Cohen, et.al. *Quantities, units and symbols in physical chemistry* Third New Edition, Cambridge: Royal Society of Chemistry (2007)
- [58] M.Böhringer, K.Morgenstern, W.-D.Schneider, R.Berndt *Reversed surface corrugation in STM images on Au(111) by field-induced lateral motion of adsorbed molecules* Surf. Sci. **457** (2000), 37
- [59] B.Hammer, Y.Morikawa, J.K.Nørskov *CO Chemisorption at Metal Surfaces and Overlayers* Phys. Rev. Lett. **76** (1996), 2141
- [60] I.Horcas, R.Fernandez, J.M.Gomez-Rodriguez, J.Colchero, J.Gomez-Herrero, A.M.Baro *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology* Rev. Sci. Instrum. **78** (2007), 013705

- [61] F.Moresco, G.Meyer, K.-H.Rieder, H.Tang, A.Gourdon *Low temperature manipulation of big molecules in constant height mode* Appl. Phys. Lett. **78** (2001), 306
- [62] J.V.Barth, H.Brune, G.Ertl *Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects* Phys. Rev. B **42** (1990), 9307
- [63] S.Narasimhan, D.Vanderbilt *Elastic Stress Domains and the Herringbone Reconstruction on Au(111)* Phys. Rev. Lett. **69** (1992), 1564
- [64] M.-F.Hsieh, D.-S.Lin, H.Gawronski, K.Morgenstern *Hard repulsive barrier in hot adatom motion during dissociative adsorption of oxygen on Ag(100)* J. Chem. Phys. **131** (2009), 174709-1
- [65] C.L.Claypool, F.Faglioni, A.J.Matzger, W.A.Goddard III, N.S.Lewis *Effects of Molecular Geometry on the STM Image Contrast of Methyl- and Bromo-Substituted Alkanes and Alkanols on Graphite* J. Phys. Chem. B **103** (1999), 9690
- [66] J.Repp *Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an Adsorbaten auf Metall- und Isolatoroberflächen* Dissertation, Freie Universität Berlin (2002)
- [67] V.Simic-Milosevic *private communication*
- [68] unveröffentlicht, siehe: K.Boom *Azobenzole auf Silber und dünnen NaCl-Schichten* Bachelor-Arbeit, Leibniz Universität Hannover (2009)
- [69] Telefonat mit Dr. Steffen Erst von FEW Chemicals (am 14.02.2012)
- [70] A.Maus, C.Hertlein, K.Saalwächter *A Robust Proton NMR Method to Investigate Hard/Soft Ratios, Crystallinity, and Component Mobility in Polymers* Macromol. Chem. Phys. **207** (2006), 1150
- [71] R.S.Houk, V.A.Fassel, G.D.Flesch, H.J.Svec *Inductively Coupled Argon Plasma as an Ion Source for Mass Spectrometric Determination of Trace Elements* Anal. Chem. **52** (1980), 2283
- [72] G.Kichin, C.Weiss, C.Wagner, F.S.Tautz, R.Temirow *Single Molecule and Single Atom Sensors for Atomic Resolution Imaging of Chemically Complex Surfaces* J. Am. Chem. Soc. **133** (2011), 16847
- [73] J.C.Kendrew, G.Bodo, H.M.Dintzis, R.G.Parrish, H.Wyckhoff *A Three-dimensional Model of the Myoglobin Molecule obtained by X-ray analysis* Nature **181** (1958), 662
- [74] D.A.Shirley *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold* Phys. Rev. B **5** (1972), 4709

**C.**

## **Selbstständigkeitserklärung**

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

Hannover, Februar 2012