

# **Identifizieren und Schalten eines Cyanin-Derivats auf Ag(111) und Au(111)**

## **Bachelor-Arbeit**

Marcel Müller

Matrikelnummer: 2551510

Juni 2012



# Inhaltsverzeichnis

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Einleitung</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2. Untersuchungsmethoden und Vakuumkammer</b>                        | <b>3</b>  |
| 2.1. Rastertunnelmikroskop . . . . .                                    | 3         |
| 2.2. Elektroneninduzierte Manipulation . . . . .                        | 4         |
| 2.3. Thermische Desorptionsspektroskopie . . . . .                      | 5         |
| 2.4. Verbrennungsanalyse . . . . .                                      | 5         |
| 2.5. Vakuumkammer . . . . .   | 6         |
| <b>3. Das Molekül - Astraphloxin</b>                                    | <b>8</b>  |
| 3.1. Cyanine . . . . .  | 8         |
| 3.2. Astraphloxin . . . . .   | 8         |
| 3.3. Reinheitsanalyse . . . . .   | 12        |
| 3.4. Temperaturverhalten . . . . .                                      | 13        |
| <b>4. Präparation</b>   | <b>14</b> |
| 4.1. Ag(111) . . . . .  | 15        |
| 4.2. Au(111) . . . . .  | 15        |
| 4.3. Reinigen der Oberflächen . . . . .                                 | 16        |
| 4.3.1. Ag(111) . . . . .  | 16        |
| 4.3.2. Au(111) . . . . .  | 16        |
| 4.4. Molekülpräparation . . . . .                                       | 16        |
| <b>5. Charakterisierung</b>   | <b>19</b> |
| 5.1. Astraphloxin auf Ag(111) . . . . .                                 | 19        |
| 5.2. Astraphloxin auf Au(111) . . . . .                                 | 23        |
| 5.3. Identifikation . . . . .   | 25        |
| <b>6. Schaltvorgänge</b>  | <b>30</b> |
| 6.1. Schaltprozesse an Astraphloxin . . . . .                           | 30        |
| 6.2. Schaltprozesse an Molekülen mit längerer Polymethinkette . . . . . | 34        |
| <b>7. Zusammenfassung und Ausblick</b>                                  | <b>36</b> |
| <b>A. Danksagung</b>  | <b>38</b> |
| <b>B. Literatur</b>   | <b>39</b> |
| <b>C. Selbstständigkeitserklärung</b>                                   | <b>41</b> |

# 1. Einleitung

Das Ziel der heutigen Elektronik ist es, schnellere und dadurch leistungsstärkere aber gleichzeitig auch energieeffizientere Elektroniken zu realisieren. Eine Möglichkeit hierfür ist eine weitere Verkleinerung in der Art des top-down-Ansatzes. Durch immer weitere Verkleinerung der Bauteile gerät die Halbleiterelektronik allerdings in Größenordnungen im Nanometerbereich, in denen Quanteneffekte, wie beispielsweise Tunnelströme, eine Rolle spielen und somit eine weitere Verkleinerung behindern. Molekulare Elektronik ist eine mögliche Option diesen Problemen der Halbleiterindustrie zu begegnen. Nach dem bottom-up-Ansatz werden hierbei aktive Elemente des Schaltkreises aus einzelnen Molekülen gebildet, wozu erste Ansätze 1974 von A. Aviram und M. Ratner realisiert wurden[1]. Ein wichtiger Grundpfeiler einer solchen Elektronik ist der Ersatz der heutigen Transistoren, beispielsweise durch sogenannte Schaltermoleküle.

Ein molekularer Schalter muss drei Eigenschaften erfüllen:

- Bistabilität: er muss mindestens zwei (meta-)stabile Zustände besitzen, deren Zustände sich in mindestens einer messbaren Eigenschaft unterscheiden
- Reversibilität: er muss zwischen diesen Zuständen reversibel schaltbar sein
- externer Auslöser (Trigger): der Schaltprozess muss durch einen externen Auslöser anregbar sein

Mögliche Kandidaten für diese Schaltermoleküle sind beispielsweise die bereits intensiv erforschten Azobenzole[2–4], das Retinal mit seinen Derivaten[5, 6], welches für den Sehprozess bei Mensch und Tier von großer Bedeutung ist oder Cyanine mit ihren Derivaten, welche beispielsweise als Beschichtung von DVD-Mastern verwendet werden, als Fluorophore in der biomedizinischen Analytik oder für die digitale Druckplattenbelichtung[7–9].

Um diese Schalteneigenschaften zu untersuchen eignet sich vor allem das Rastertunnelmikroskop, da es sowohl die Strukturen im Nanometerbereich auf Oberflächen abbilden, als auch als externer Trigger Schaltprozesse anregen kann.

In dieser Arbeit wird erstmals Astraphloxin, ein Cyanin-Derivat, auf diese Eigenschaften auf Ag(111) und Au(111) untersucht. Astraphloxin wurde ausgewählt, da es andere Endgruppen als beispielsweise die Azobenzole besitzt und somit an andere Strukturen ankert. Zusätzlich ist zu der Herstellung und Verarbeitung bereits fundiertes Wissen vorhanden, da es sich um großindustriell hergestellte Moleküle handelt. Abschließend ist auch bekannt, dass Cyanine in Lösung schalten[10]. Das langfristige Ziel werden Untersuchungen auf Isolatoren sein, da diese als Substrat die Grundlage jeder Elektronik bilden. Sinnvoll ist es, vorher die Eigenschaften des zu untersuchenden Moleküls auf einer leitenden Oberfläche analysiert zu haben. In Kapitel 2 werden die verwendeten Methoden beschrieben, um in Kapitel 3 näher auf die Eigenschaften des Moleküls einzugehen. In Kapitel 4 folgt dann die Vorstellung der verwendeten Oberflächen mit der Deposition der Moleküle. Kapitel 5 widmet sich der Identifizierung des Astraphloxins auf der Oberfläche, um danach weitere Untersuchungen daran vorzunehmen. Abschließend werden in Kapitel 6 Manipulationen

mit inelastischen Tunnelelektronen an Astraphloxin demonstriert und die unterschiedlichen Schaltzustände untersucht und identifiziert. Alle Ergebnisse dieser Arbeit entstanden im Rahmen der Masterarbeit von K. Boom.

## 2. Untersuchungsmethoden und Vakuumkammer

In diesem Kapitel werden die verwendeten Untersuchungsmethoden und die Ultrahochvakuumkammer vorgestellt. Verwendet wurde das Rastertunnelmikroskop (englisch: Scanning Tunneling Microscope, kurz STM), die elektroneninduzierte Manipulation, die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) und eine Verbrennungsanalyse. Hauptmethode war hierbei das Rastertunnelmikroskop.

### 2.1. Rastertunnelmikroskop

Das STM beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Hierbei wird eine leitfähige Mikroskopspitze, die im Idealfall am untersten Ende monoatomar zuläuft, wenige Nanometer über eine Metallprobe gebracht. Zwischen Spitze und Probe wird eine Spannung angelegt. Obwohl sie sich nicht berühren, also im Sinne der klassischen Physik kein Strom fließen dürfte, tritt aufgrund des Tunneleffekts ein Strom auf. Dieser sogenannte Tunnelstrom hängt dabei vom Abstand, der angelegten Spannung und den elektronischen Eigenschaften von Spitze und Probe ab. Je näher sich die Spitze an der Probe befindet, desto größer wird, bei sonst gleichbleibenden Parametern, der Tunnelstrom. Die Oberfläche wird dann Linie für Linie „abgerastert“. Für diese Arbeit wurde im sogenannten „Constant Current Mode“ gemessen, was übersetzt konstanter Strommodus bedeutet. Hierbei wird über eine Regelschleife die Höhe der Spitze immer so nachgeregelt, dass der Strom konstant bleibt. Durch diese Messmethode ergibt sich beim Abrastern der Oberfläche ein Höhenprofil, das sich aus der Überlagerung von topographischer und elektronischer Struktur ergibt, wobei höhere Bereiche hell dargestellt sind und tiefere dunkel. Je nach Anwendung und System kann eine dieser Strukturen überwiegen.

Experimentell wurde das STM erstmals 1982 von G. Binnig und H. Rohrer vorgestellt[11].

Theoretisch wurde der Tunneleffekt zwischen zwei Metallen das erste Mal von J. Bardeen untersucht[12]. Um diese Theorie auf die Funktionsweise des STM zu übertragen, entwickelten J. Tersoff und D. Hamann eine Theorie, welche aus Abstraktionsgründen und zur Verallgemeinerung eine kugelförmige Spitze mit bekanntem Radius und bekanntem Abstand zur Probe annahm[13, 14]. Mit diesen Annahmen entwickelten sie einen analytischen Ausdruck für den Tunnelstrom:

$$I_T(r_0, U_T) = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F + eU_T} dE \rho_S(E - eU_T) T(r_0, E, eU_T) \rho_P(r_0, E) \quad (1)$$

Mit dem Tunnelstrom  $I_T$ , dem Mittelpunkt der Spitze  $r_0$ , der Tunnelspannung  $U_T$ , der Fermienergie  $E_F$ , der lokalen Zustandsdichte der Spitze  $\rho_S$ , der lokalen Zustandsdichte der Probe  $\rho_P$  und dem Transmissionskoeffizienten  $T$ .

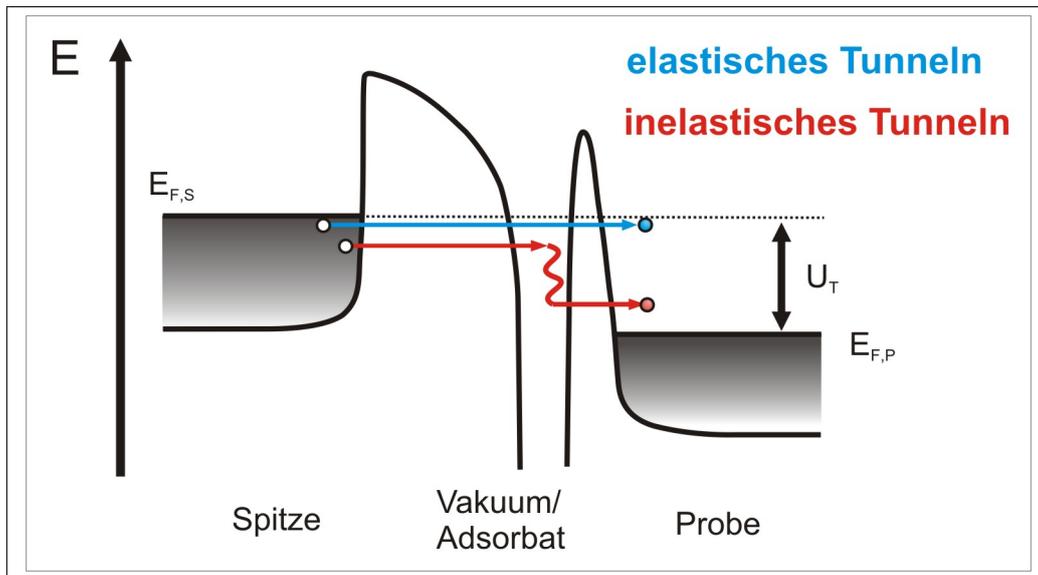


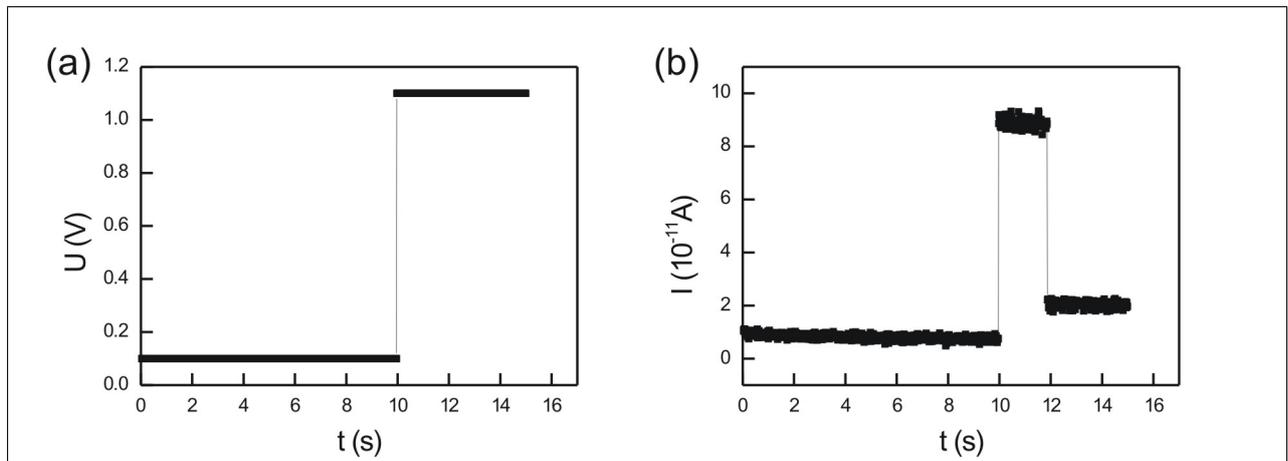
Abbildung 1: Potentialschema der Tunnelprozesse

## 2.2. Elektroneninduzierte Manipulation

Alle in Kapitel 2.1 beschriebenen Effekte beruhen größtenteils auf elastisch tunnelnden Elektronen, das heißt, dass die Elektronen beim Tunnelprozess keine Energie abgeben.

Inelastisch bedeutet entsprechend, dass sie während des Prozesses Energie in Form von Anregungen von Vibrationszuständen oder elektronischen Zuständen an das durchtunnelte Adsorbat oder das Substrat abgeben[15]. Abbildung 1 verdeutlicht diesen Unterschied, wobei  $E_{F,S}$  die Fermienergie der Spitze bezeichnet,  $E_{F,P}$  entsprechend die Fermienergie der Probe und  $U_T$  die angelegte Tunnelspannung. In blau ist der elastische Tunnelprozess dargestellt und in rot der inelastische Prozess. Mit inelastisch tunnelnden Elektronen ist es durch die Energieabgabe möglich, beispielsweise auf der Oberfläche adsorbierte Moleküle zu manipulieren. Die elektroneninduzierte Manipulation geschieht durch den inelastischen Anteil der durch das zu manipulierende Molekül tunnelnden Elektronen. Hierfür wird die Spitze über dem Molekül positioniert, die Regelschleife ausgeschaltet und für eine bestimmte Zeit eine festgelegte Spannung angelegt. Während dieses Vorgangs wird der Strom gemessen. Kommt es hierbei zu Veränderungen im Molekül, ist in der Regel eine sprunghafte Änderung im Stromverlauf zu beobachten, da sich beispielsweise die elektronische Struktur des Moleküls ändert oder es sich unter der Spitze wegdreht und sich somit die Tunnelbarriere verändert. Die Veränderung innerhalb des Moleküls wird durch die Energie der inelastisch tunnelnden Elektronen induziert.

Abbildung 2b zeigt eine typische Stromkurve einer Manipulation. Erkennbar ist ein sprunghafter Anstieg des Stroms nach 10s, sowie ein abrupter Abfall des Stroms nach 11,9s. Zu Beginn fließt ein Tunnelstrom von 10 pA, welcher durch die normale Messspannung erzeugt wird, bis nach 10s die angelegte Spannung abrupt erhöht wird und somit auch der Strom ansteigt. Wenn der Stromverlauf nach 11,9s sprunghaft abfällt, muss sich



**Abbildung 2:** (a) beispielhafter Spannungsverlauf einer elektroneninduzierten Manipulation, (b) zu (a) gehörige Stromkurve

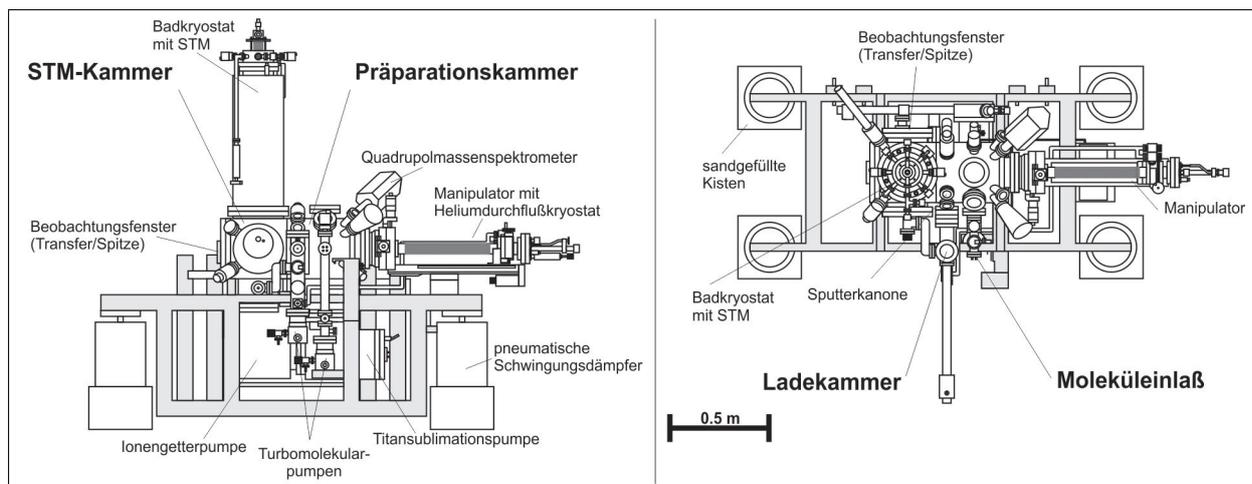
folglich die Leitfähigkeit durch das Molekül oder die Geometrie plötzlich verändert haben. Eine mögliche Ursache ist hier beispielsweise die Isomerisierung[16, 17].

### 2.3. Thermische Desorptionsspektroskopie

TDS ist ein Verfahren aus dem Jahr 1948, bei dem im Vakuum Adsorbate von einer gekühlten Oberfläche durch Zuführen von Wärme desorbiert werden und dabei in einem Massenspektrometer detektiert werden[18, 19]. Die auf die Oberfläche aufgebrachte Menge kann dabei je nach Anwendung variieren, von Submonolagen bis zu Multilagen. Nach der Deposition wird die Probe mit konstanter Heizleistung vor einem Massenspektrometer erwärmt. Im Massenspektrometer werden nun entweder alle oder nur ausgewählte Massen detektiert. Die detektierten Massen können meist dem desorbierten Molekül oder deren Bruchstücken zugeordnet werden. Anschließend wird in einem Graph der Partialdruck der entsprechenden Massen gegen die Temperatur aufgetragen. Anhand einzelner Peaks lässt sich daraus ablesen, wann größere Mengen der entsprechenden Massen desorbieren. Vor der Monolage desorbieren zunächst die Multilagen. Der Peak bei der höchsten Temperatur ist somit der Peak, bei dem sich die Monolage von der Oberfläche löst. Entsprechend erhält man daraus die Desorptionstemperatur bzw. die Bindungsenergie zwischen Adsorbat und Oberfläche.

### 2.4. Verbrennungsanalyse

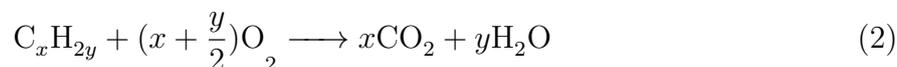
Die Verbrennungsanalyse ist eine erstmals 1831 vorgestellte Analysemethode von Justus Liebig [20]. Seine Grundidee basiert auf dem von ihm entwickelten Fünf-Kugel-Apparat, in dem die Verbrennungsgase eines unbekanntes Stoffes durch konzentrierte Kalilauge geleitet und das entstandene  $\text{CO}_2$  somit aufgefangen wurde. Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts wurde die Apparatur vor und nach der Verbrennung gewogen. Aus der Differenz



**Abbildung 3:** Schema der Ultrahochvakuumkammer

konnte aufgrund der bekannten Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit  $\text{KOH}$  der Kohlenstoffgehalt errechnet werden.

An dem Grundprinzip dieser Methode hat sich bis heute nichts verändert. Mittlerweile können allerdings die Anteile verschiedener Elemente bestimmt werden. Technisch realisiert wird dies durch Verbrennen der zu untersuchenden Substanz in einem Sauerstoffplasma. Während der Verbrennung, der in unserem Fall organischen Probe, laufen folgende Reaktionen ab:



Analog zur Methode von Liebig wird die Ausgangssubstanz gewogen und anschließend alle voneinander getrennten Verbrennungsprodukte. Mit dem verwendeten Gerät ist es möglich, den Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt der Probe zu ermitteln.

## 2.5. Vakuumkammer

Die verwendete Apparatur ist eine Ultrahochvakuumkammer, welche sich aus mehreren Kammern zusammensetzt, dargestellt in Abbildung 3. Die Hauptkammer besteht aus zwei durch ein Ventil voneinander getrennten Teilen, der Präparationskammer und der STM-Kammer. In der STM-Kammer befindet sich der STM-Kopf der Firma Createc an einem Badkryostaten mit einem inneren Tank für flüssiges Helium und einem äußeren Tank für flüssigen Stickstoff, wodurch Temperaturen von bis zu 5,2K im STM erreicht werden können. Um einen Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar zu gewährleisten, wird die STM-Kammer über eine Ionengetterpumpe und über den Kryostaten, welcher als Kryopumpe fungiert, gepumpt. Die Druckmessung erfolgt über ein Ionisationsvakuummeter mit Glühkathode.

Die STM-Kammer besitzt zusätzlich eine Verbindung zur sogenannten Ladekammer.

Die Präparationskammer dient vor allem der Säuberung der Proben und zur Präparation des zu untersuchenden Systems. Hier herrscht ein ebenfalls über ein Ionisationsvakuummeter mit Glühkathode gemessener Basisdruck von  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar. Erreicht wird dieser ebenfalls über eine Iongetterpumpe und zusätzlich eine kühlbare Titansublimationspumpe. Verbindungen bestehen von der Präparationskammer zur Ladekammer und zum Moleküleinlass. Angeschlossen an die Präparationskammer ist ein Manipulator mit Durchflussskryostat, mit welchem die zu vermessenden Proben auf bis zu ca. 27 K vorgekühlt werden können. Der Manipulator besitzt zwei voneinander getrennte Pumpstufen, welche an die Ladekammer angeschlossen sind. Sein Kopfstück ist in alle drei Raumrichtungen frei bewegbar, wie auch um  $360^\circ$  drehbar. Zusätzlich führt noch ein Gaseinlass in die Präparationskammer. Ebenfalls ist eine Ionenkanone mit Feindosierventil und daran angeschlossener Verbindung zu den Gasleitungen an der Kammer angebracht. An die Präparationskammer ist noch ein Massenspektrometer angeschlossen.

Die Ladekammer wird sowohl zum Ein- und Ausschleusen von Proben und Spitzen mithilfe des sogenannten Transferstabs als auch zum Pumpen von Teilen der Kammer, wie beispielsweise den differentiell gepumpten Pumpstufen des Manipulators oder den Gasleitungen, verwendet. Gepumpt wird die Ladekammer über eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Membranpumpe. Der Druck in der Ladekammer wird mithilfe eines Ionisationsvakuummeters mit Kalkathode gemessen.

Der Moleküleinlass wird wie die Ladekammer über eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Vorpumpe gepumpt und der Druck mit einem Ionisationsvakuummeter mit Kalkathode gemessen. Am Moleküleinlass befindet sich das Reagenzglas mit den Molekülen. Dieses ist über zwei Ventile mit dem Moleküleinlass verbunden. Zum einen ein Rechteckventil, das zum Abpumpen der Moleküle mit einem Welschlauch direkt zur Turbomolekularpumpe führt, zum anderen ein Feindosierventil, welches das gezielte Einstellen des Moleküldrucks im Moleküleinlass ermöglicht. Ladekammer und Moleküleinlass haben einen Basisdruck im Bereich von  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar bis  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar. Die gesamte Kammer ist auf pneumatischen Schwingungsdämpfern gelagert, welche sich auf mit Sand gefüllten Holzkisten befinden, um sie gegen Umgebungsschwingungen abzuschirmen.

### 3. Das Molekül - Astraphloxin

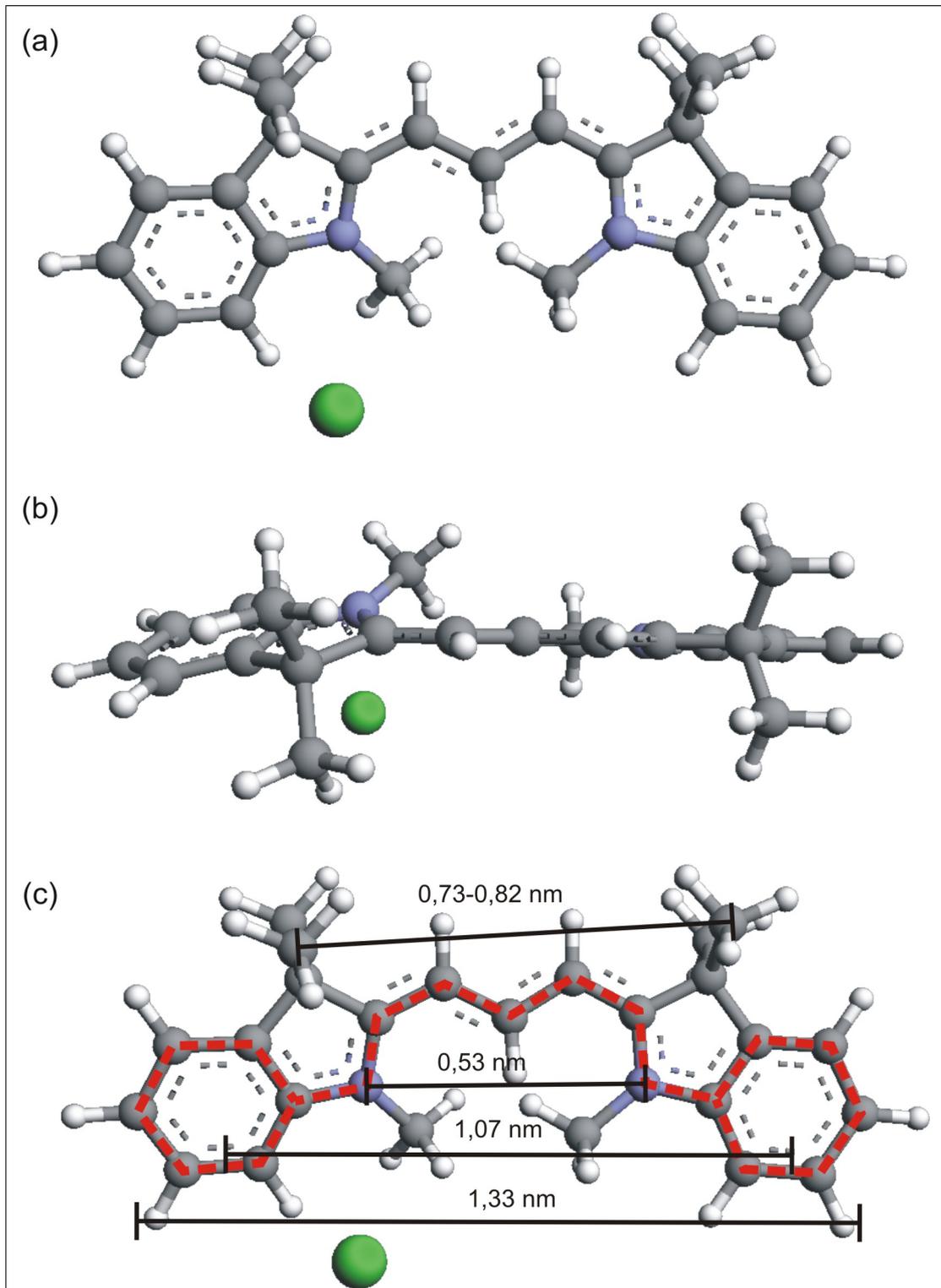
Dieses Kapitel beschreibt das verwendete Molekül mit seinen Eigenschaften. Bei dem in dieser Arbeit untersuchten Molekül handelt es sich um 2-[3-(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-ylidene)-propenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium chlorid, welches auch Astraphloxin genannt wird. Astraphloxin ist ein bei Raumtemperatur und Normalbedingungen pinkfarbiges Farbstoffmolekül mit der Summenformel  $C_{25}H_{29}ClN_2$ , welches zur Gruppe der Polymethinfarbstoffe, speziell zur Klasse der Cyanine gehört.

#### 3.1. Cyanine

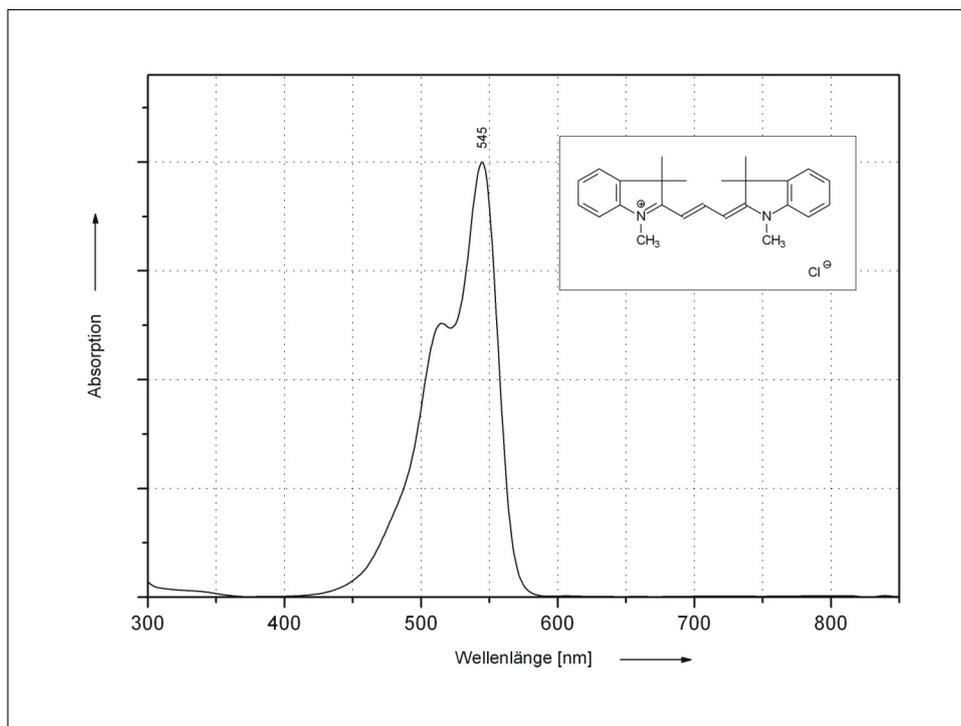
Cyanine sind synthetische Farbstoffmoleküle, die aus zwei Endgruppen mit jeweils einem Stickstoff bestehen und durch eine Polymethinkette, welche aufgrund der Mesomerie der Cyanine ein  $\pi$ -Elektronensystem besitzt, verbunden sind. Durch das delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem in der Polymethinkette wird Licht im sichtbaren Bereich absorbiert, wobei die Wellenlänge von der Länge der Polymethinkette abhängt. Cyanine sind in drei Klassen unterteilt, welche sich durch die jeweiligen Endgruppen unterscheiden. Bei den Endgruppen unterscheidet man zwischen offen und geschlossen. Geschlossen bedeutet, dass der Stickstoff Teil einer geschlossenen Ringstruktur ist und offen entsprechend das Gegenteil. Man nennt nun Cyanine mit zwei offenen Endgruppen Streptocyanine oder auch offenkettige Cyanine, Cyanine mit einer offenen und einer geschlossenen Endgruppe Hemicyanine und entsprechend Cyanine, bei denen beide Endgruppen geschlossen sind, geschlossenkettige Cyanine.

#### 3.2. Astraphloxin

Astraphloxin liegt als Salz mit negativem Chlorion vor. Die „positive Ladung“ befindet sich delokalisiert im  $\pi$ -Elektronensystem und da das Chlorion daran gebunden ist, ist sein Bindungsort nicht eindeutig bestimmbar. Abbildung 4a zeigt eine planare Ansicht des Astraphloxins in der Gasform, bei welcher das Chlor exemplarisch vor das erste Kohlenstoffatom der Polymethinkette gesetzt wurde. Erstellt wurden die Abbildungen mit dem Programm Arguslab[21]. Ersichtlich wird, dass die Endgruppen des Astraphloxin sogenannte Indolgruppen sind. Diese bestehen aus einem Ring aus sechs Kohlenstoffatomen mit einem anliegenden Ring aus einem Stickstoffatom und vier Kohlenstoffatomen, wovon zwei auch Teil des Sechserings sind. Da im Falle des Astraphloxins beide Endgruppen geschlossene Ringe sind, gehört es zur Gruppe der geschlossenkettigen Cyanine. Eine Methylgruppe befindet sich an dem Stickstoffatom der Indolgruppe sowie eine doppelte an dem Kohlenstoff des Fünferings, welcher nicht Teil des  $\pi$ -Elektronensystems ist. Abbildung 4b zeigt das Astraphloxin um  $90^\circ$  gedreht, um die räumliche Anordnung zu verdeutlichen. In Abbildung 4c ist wiederum Astraphloxin in der planaren Ansicht aus Abbildung 4a mit eingezeichneten Abmessungen zu sehen. Die angegebenen Abmessungen wurden aus der Gasform errechnet. Hierbei haben die äußersten Kohlenstoffatome einen Abstand von 1,33 nm zueinander. Die Stickstoffatome haben einen Abstand von 0,53 nm zueinander und



**Abbildung 4:** mit Arguslab berechnete Ansichten des Astraphloxins: (a) planare Front-Ansicht des Astraphloxin, Kohlenstoffatome sind grau dargestellt, Wasserstoffatome weiß, Stickstoffatome blau und Chloratome grün (b) um 90° gedrehte Ansicht des Astraphloxin (Seitenansicht), (c) Kopie von (a) mit eingezeichneten wichtigen Abständen und rot markiertem  $\pi$ -Elektronensystem

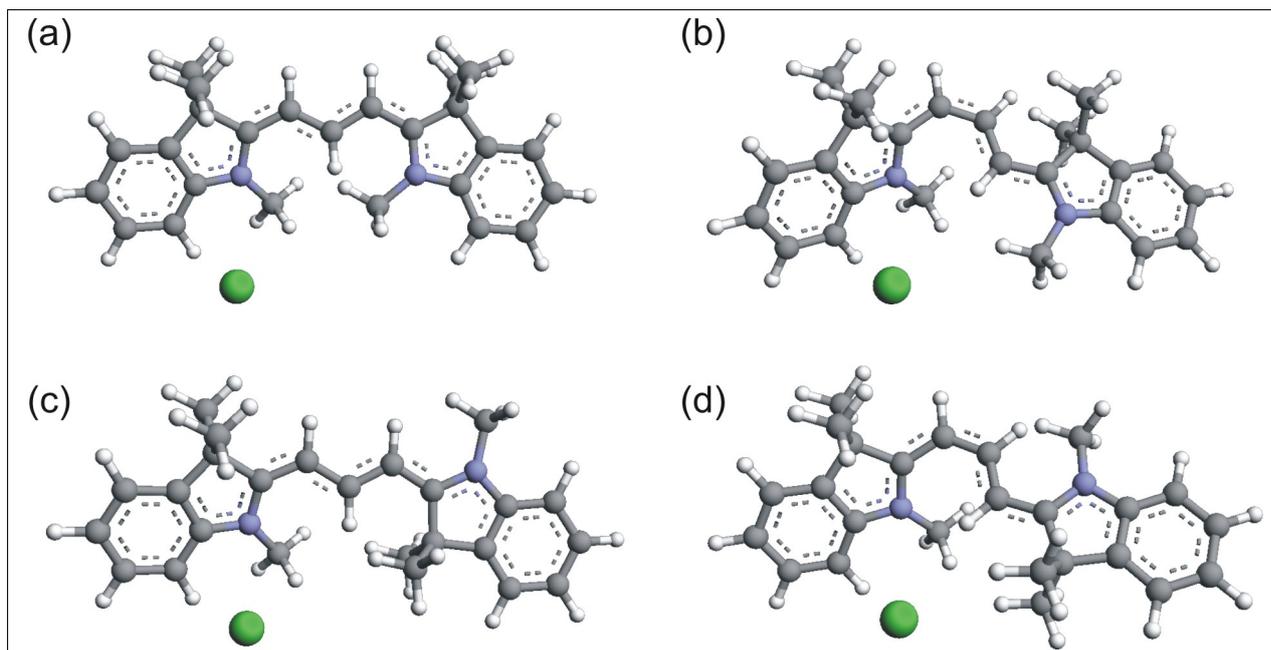


**Abbildung 5:** Absorptionsspektrum des Astraphloxin aufgenommen von FEW Chemicals GmbH

die Sechseringe einen Abstand von 1,07 nm. Die Doppelmethylgruppen einen Abstand von 0,73 nm bis 0,82 nm, da sie sich je nach Berechnung in leicht unterschiedlichen lokalen Minima befinden. Zusätzlich wurde in Abbildung 4c das  $\pi$ -Elektronensystem in rot eingezeichnet und dadurch wird ersichtlich, dass im Falle des Astraphloxin dieses bis in die Endgruppen reicht.

Abbildung 5 zeigt das Absorptionsspektrum von Astraphloxin, welches zeigt, dass Astraphloxin im Wellenlängenbereich von 470 nm bis 570 nm, absorbiert. Dieser Bereich ist der Bereich, in dem noch mindestens 10 % der maximalen Absorptionsmenge absorbiert werden.

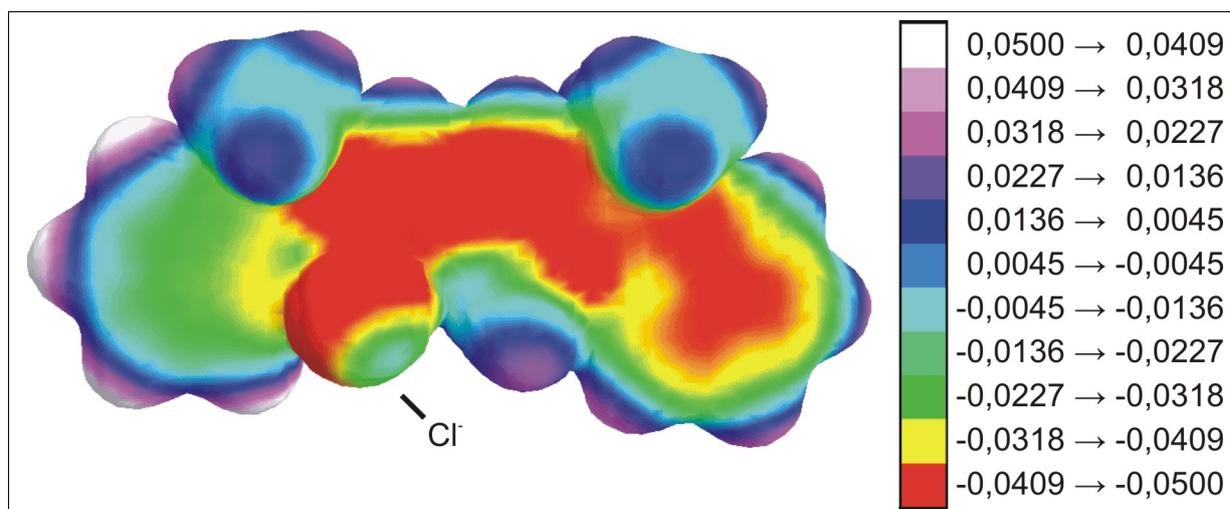
Astraphloxin existiert in zwei Grundformen, der A- und der B-Form. In der A-Form liegen beide Doppelmethylgruppen auf derselben Seite der Polymethinkette und in der B-Form entgegengesetzt. Zusätzlich besitzt jede der Formen zwei stabile Isomere, welche als cis und trans bezeichnet werden. Es sind theoretisch mehr Isomere denkbar, diese sind jedoch nicht stabil und werden beispielsweise durch sterische Hinderungen unterdrückt. Die Isomerisierung findet in der Polymethinkette statt, wobei sich in der trans-Form die Wasserstoffe der Polymethinkette planar betrachtet immer abwechselnd auf verschiedenen Seiten der Polymethinkette befinden. Anschaulich den Weg der Polymethinkette entlang gegangen, knickt diese immer abwechselnd nach links und nach rechts ab, wodurch die Kette langgestreckt wirkt. In der cis-Konfiguration bedeutet dies entsprechend, dass die Wasserstoffe an der Polymethinkette sich an einer Stelle nicht abwechseln, sondern zwei



**Abbildung 6:** mit Arguslab berechnete Formen des Astraphloxins: (a) trans-A-Astraphloxin, (b) cis-B-Astraphloxin, (c) trans-B-Astraphloxin, (d) cis-B-Astraphloxina

aufeinanderfolgende Wasserstoffe auf der selben Seite liegen. In der Veranschaulichung des Weges entlang der Polymethinkette, knicken die Bindungen mindestens zweimal in die selbe Richtung ab und die Kette wirkt dadurch insgesamt geknickt.

Abbildung 6a zeigt entsprechend der Erklärung oben ein trans-A-Astraphloxin und Abbildung 6b das zugehörige cis-A-Astraphloxin. In Abbildung 6c ist die zweite Grundform, das trans-B-Astraphloxin, zu sehen mit dem entsprechenden in Abbildung 6d gezeigten cis-B-Astraphloxin.



**Abbildung 7:** Elektrostatistisches Potential des Astraphloxin berechnet mit Arguslab mit angegebenen Werten des Potential in Hartree wobei  $1 \text{ H} = 27,2 \text{ eV}$

In Abbildung 7 ist das Elektrostatistische Potential des Astraphloxins dargestellt. Erkennbar ist eine in rot dargestellte Ladungshäufung an dem wiederum exemplarisch vor das erste Kohlenstoffatom gesetzte Chlorion, der Polymethinkette den Stickstoffen und dem Kohlenstoffring der Indolgruppe gegenüber dem Chlorion. An diesen Orten herrscht eine erhöhte Ladungskonzentration und daher würde man erwarten, dass diese Bereiche im STM-Bild deutlich sichtbar werden, welches aber in diesem Fall keine Bestätigung findet[22, 23].

### 3.3. Reinheitsanalyse

Das verwendete Astraphloxin wurde vom Hersteller einer Aufreinigung mittels HPLC-Verfahren unterzogen[24, 25].

|                | Menge (mg) | Kohlenstoff ( $\pm 0,01$ )% | Stickstoff ( $\pm 0,01$ )% | Wasserstoff ( $\pm 0,01$ )% | Chlor | Rest  |
|----------------|------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------|-------|
| Errechner 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 1:** Theoretisch erwartete Ergebnisse der Verbrennungsanalyse und Ergebnisse der beiden Messungen mit Fehlerangabe und rechnerischem Rest

Eine zusätzliche Überprüfung der Reinheit lieferte eine Verbrennungsanalyse nach Liebig (siehe Kapitel 2.4), welche um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten zweimal durchgeführt wurde. Die Verbrennungsprodukte des Astraphloxins werden gewogen und mit den theoretischen Erwartungen aus der Summenformel verglichen. Die Ergebnisse der Analyse sind in

Tabelle 1 dargestellt. Es ergab sich ein Missverhältnis gegenüber dem theoretischen Wert. Erwartet wurden aufgrund der Summenformel 76,41 % Kohlenstoff, 7,46 % Wasserstoff, 7,13 % Stickstoff und 9,02 % Chlor. Gemessen wurde in der ersten Messung 64,57 % Kohlenstoff, 6,27 % und 6,16 % Stickstoff. In der zweiten Messung wurden 64,50 % Kohlenstoff, 7,38 % und 6,11 % Stickstoff gemessen. Beide Messungen scheinen nicht zum theoretischen Wert zu passen.

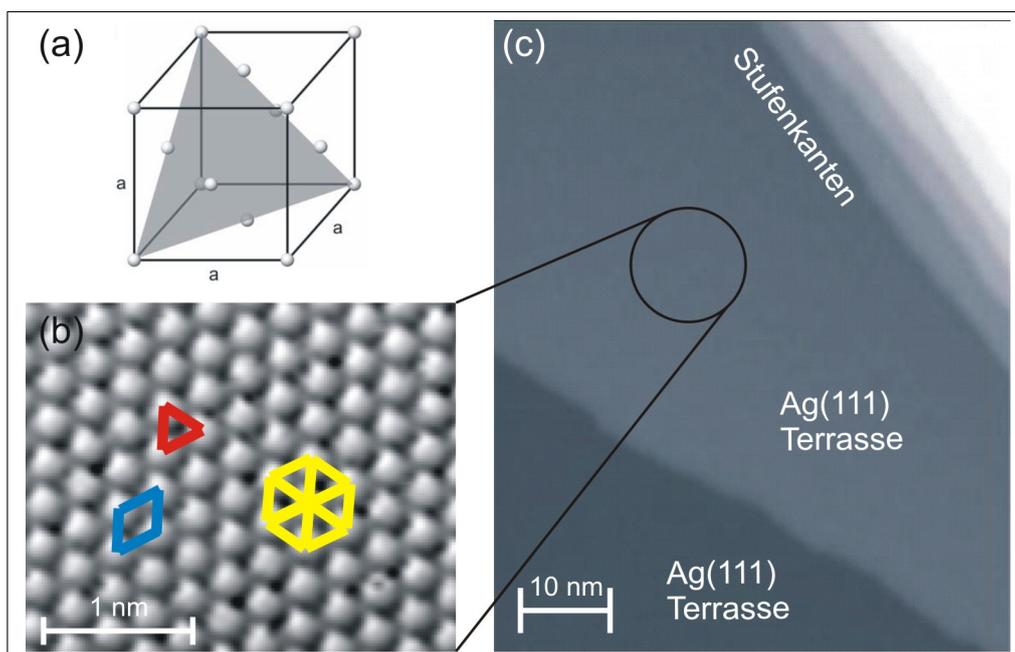
|                | Kohlenstoff | Stickstoff | Wasserstoff |
|----------------|-------------|------------|-------------|
| Reines Molekül | 83,97       | 7,84       | 8,20        |
| Analyse 1      | 83,85       | 9,26       | 8,14        |
| Analyse 2      | 82,70       | 7,83       | 9,46        |

**Tabelle 2:** Relative Anteile der Verbrennungsanalyse

Da Chlor mit dieser Methode nicht gemessen werden kann, ist es sinnvoll, nur die relativen Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff des Moleküls zu betrachten. Nimmt man diese als 100 % an, ergeben sich neue Werte, dargestellt in Tabelle 2. Für die theoretische Rechnung ergeben sich dann 83,97 % Kohlenstoff, 8,2 % und 7,84 % Stickstoff. Für die erste Messung folgt dann 83,85 % Kohlenstoff, 8,14 % und 9,26 % Stickstoff. Die zweite Messung hat dann ein Ergebnis von 82,7 % Kohlenstoff, 9,46 % und 7,83 % Stickstoff. Bei diesen Werten passen die Kohlenstoffwerte relativ gut und bei der einen Messung der Wasserstoffwert, bei der anderen dagegen der Stickstoffwert. Sichtbar wird hieraus, dass die Molekülformel scheinbar mit der Theorie übereinstimmt, es jedoch zu Verunreinigungen kommen kann. Für die erste Messung wäre es möglich, dass zusätzlich Stickstoff durch die Umgebungsluft oder aber Stickoxide an die Probe gelangten. Im Falle der zweiten Messung wäre der zusätzliche Wasserstoff durch Verunreinigung mit Wasser zu erklären.

### 3.4. Temperaturverhalten

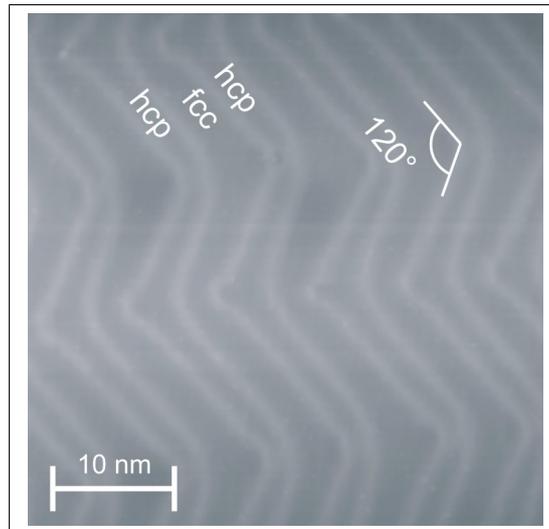
Für die in Kapitel 4 beschriebene Reinigung der Moleküle ist es wichtig, ihren Schmelzpunkt zu kennen, um sie nicht zu zerstören. Eine Schmelzpunktanalyse ergab einen Schmelzpunkt von  $(553 \pm 5)$  K bei Astraphloxin sowie einen Phasenübergang bei  $(480 \pm 5)$  K. Bei der Deposition von Molekülen ist es wichtig, die Depositionstemperatur so hoch wie möglich zu wählen, damit die Moleküle auf der Oberfläche möglichst mobil sind, um in ihre bevorzugten Adsorptionsplätze zu diffundieren, jedoch nicht mobil genug sind, um große Cluster zu bilden. Zusätzlich muss die gewählte Temperatur unterhalb der Desorptionstemperatur liegen. In einem TDS (siehe Kapitel 2.3) wurde die Desorptionstemperatur auf Ag(111) und Au(111) ermittelt. Hierfür wurden sowohl auf Ag(111) als auch auf Au(111) ungefähr zehn Monolagen bei 17 K aufgebracht. Für Ag(111) ergab sich, dass eine Temperatur von 83 K unterhalb der Desorptionstemperatur liegt. Für Au(111) ergab sich eine leicht erhöhte Temperatur und somit lag 113 K unterhalb der Desorptionstemperatur.



**Abbildung 8:** (a) Eine fcc-Einheitszelle mit grau eingezeichneter (111)-Ebene; (b) zeigt die Ag(111)-Oberfläche in atomarer Auflösung aufgenommen von J.Henzl (66 mV, 77 pA) mit eingezeichneter Elementarzelle (blau) und dem charakteristischen gleichseitigen Dreieck (rot) aus welchem sich die hexagonale Struktur (gelb) zusammensetzt; (c) saubere Ag(111)-Oberfläche mit Stufenkanten und Terrassen aufgenommen von H.Gawronski (−57 mV, 330 pA)

## 4. Präparation

Im folgenden Kapitel wird der Reinigungsprozess der verwendeten Oberflächen und die anschließende Deposition des Astraphloxins beschrieben. Die Oberflächen müssen vor der Präparation gereinigt werden, da sich trotz der Lagerung im Vakuum Fremdatome auf den Oberflächen anlagern. Zunächst wird eine Ag(111)-Oberfläche verwendet, da sie eine homogene Nukleation, geringe Oberflächenrauigkeit und eine geringe Reaktivität besitzt (geringer als beispielsweise eine Cu(111)-Oberfläche). Zu hohe Reaktivitäten könnten zur Unterdrückung von Schaltprozessen führen, wie später noch erläutert wird. In dieser Gruppe wurden desweiteren schon gute Erfahrungen im Zusammenhang mit der Untersuchung von organischen Molekülen auf Ag(111) gesammelt. Dennoch wird aufgrund starker Clusterbildung auf Ag(111) schließlich auf eine Oberfläche mit mehr Nukleationszentren gewechselt, um mehr Einzelmoleküle zu erhalten. Hierfür bietet sich die Au(111)-Oberfläche an, da sie heterogene Nukleationszentren besitzt. Die zahlreichen Nukleationszentren entstehen aufgrund der Ellbogen der Fischgräten-Rekonstruktion. Durch diese ist eine geringere Clusterbildung als auf Ag(111) zu erwarten.



**Abbildung 9:** Au(111)-Oberfläche mit charakteristischer Fischgräten-Rekonstruktion aufgenommen von J.Henzl (96 mV, 27 pA)

#### 4.1. Ag(111)

Silber kristallisiert in einer kubisch flächenzentrierten Struktur (engl. face-centered cubic, fcc). Abbildung 8a zeigt eine fcc-Einheitszelle mit eingezeichneter (111)-Ebene. Die (111)-Oberfläche ist der Schnitt durch den Kristall, der alle 3 Koordinatenachsen im gleichen Abstand schneidet. Sie besitzt eine hexagonale Struktur, welche in Abbildung 8b in atomarer Auflösung der Ag(111)-Oberfläche erkennbar ist. Eingezeichnet ist hierbei eine Elementarzelle und ein charakteristisches gleichseitiges Dreieck, aus welchem sich die eingezeichnete hexagonale Struktur zusammensetzt. Abbildung 8c veranschaulicht eine Ag(111)-Oberfläche mit Terrassen und Stufenkanten. Diese bilden sich in der Gleichgewichtsstruktur auf der Oberfläche aus.

#### 4.2. Au(111)

Gold kristallisiert ebenso wie Silber in einer fcc-Struktur. Es besitzt entsprechend in der Au(111)-Oberfläche eine hexagonale Struktur. Abbildung 9 zeigt eine solche Au(111)-Oberfläche. Hinzu kommt, dass die Au(111)-Oberfläche eine Rekonstruktion besitzt, die sogenannte Fischgräten-Rekonstruktion. In dieser wechseln sich fcc und hcp Stapelfolgen ab, wodurch es zu Rekonstruktionslinien an den Domänengrenzen kommt. Diese verlaufen in einem Zickzackmuster mit einer Richtungsänderung von  $120^\circ$ , zu sehen in Abbildung 9. Die Stellen der Richtungsänderungen nennen sich auch Ellbogen und sind bevorzugte Nukleationszentren[26, 27].

### 4.3. Reinigen der Oberflächen

Der Reinigungsprozess zum Herstellen einer glatten, sauberen Oberfläche besteht aus zwei Verfahren, die abwechselnd in mehreren Zyklen vorgenommen werden. Zum einen wird die Oberfläche ionenstrahlgeätzt, zum anderen geheizt. Beim Ionenstrahlätzen (engl. to sputter) werden Edelgasatome, in diesem Fall Neon, bis zu einem Druck von  $3,5 \cdot 10^{-5}$  mbar in die Präparationskammer eingelassen, in der Ionenkanone ionisiert und dort durch ein elektrisches Feld von 1,3 kV auf die Oberfläche beschleunigt. Hierbei entsteht ein Ionenstrom von ca. 1  $\mu$ A, der über die auf Masse gelegte Probe abfließt. Durch ihre hohe Energie von 1,3 keV, aber geringe Reaktivität schlagen die Ionen beim Auftreffen Atome aus der Oberfläche ohne dort zu reagieren und tragen somit die obersten Schichten dieser ab. Einige Ionen implantieren sich zusätzlich durch ihre hohe Energie in die Oberfläche, wodurch in Kombination mit dem Abtragen der obersten Schichten eine raue Oberfläche entsteht. Anschließend wird die Probe auf eine möglichst hohe Temperatur, die jedoch noch unter der Schmelztemperatur des Kristalls liegt, geheizt, um sie auszuheilen. Dabei begeben sich die Oberflächenatome durch die zugeführte Energie in ihr thermodynamisches Gleichgewicht und die Ionen lösen sich von der Oberfläche. Dieser Zyklus aus Sputtern und Heizen kann mehrfach wiederholt werden, wobei die Dauer der Einzelschritte variiert werden kann.

#### 4.3.1. Ag(111)

Im ersten Zyklus wurde Ag(111) für 45 Minuten gesputtert und anschließend durch 45-minütiges Heizen bei 875 K bis 925 K, dem Bereich der für die späteren Zyklen auch verwendet wurde, geglättet. Danach erfolgte ein Zyklus bestehend aus 30 Minuten Sputtern und 30 Minuten Heizen. Abschließend erfolgte ein letzter Zyklus mit 15 Minuten Sputtern und 15 Minuten Heizen.

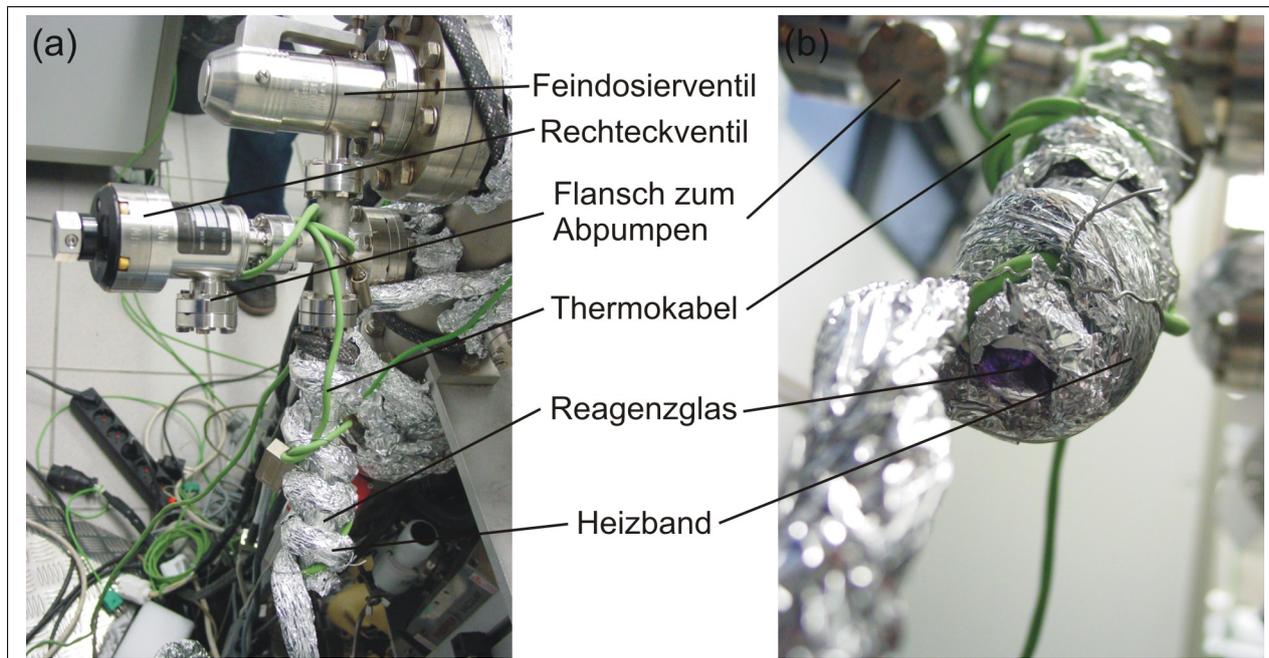
#### 4.3.2. Au(111)

Au(111) wurde im ersten Zyklus für 30 Minuten gesputtert und für 30 Minuten mit einer Temperatur von 875 K bis 895 K geheizt. Anschließend folgte noch ein zweiter Zyklus, bestehend aus 30 Minuten Sputtern und 15 Minuten Heizen bei derselben Temperatur. Zum Abschluss wurde die Probe noch einmal kurz auf 945 K geheizt und danach direkt wieder abgekühlt.

### 4.4. Molekülpräparation

Im Folgenden wird die Installation der Moleküle an die Kammer und ihre spätere Deposition auf der Oberfläche beschrieben.

In Abbildung 10 ist das Reagenzglas zu sehen, in welches die Moleküle in Pulverform gefüllt wurden. Dieses ist am Moleküleinlass der Kammer angebracht. Um sie vor Licht zu schützen wurde das Reagenzglas mit Aluminiumfolie eingewickelt. Zum Reinigen wurde das Reagenzglas und somit auch die Moleküle mit einem Heizband umwickelt und für einige Tage auf 433 K geheizt und währenddessen über den Flansch am in Abbildung



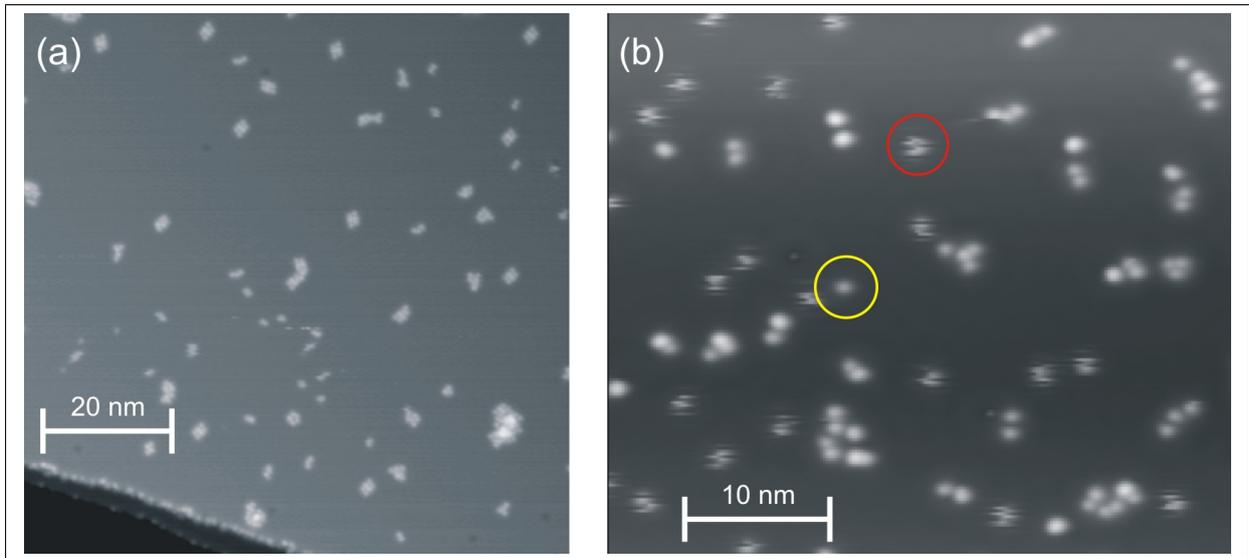
**Abbildung 10:** (a) Moleküleinlass mit angebrachtem Reagenzglas mit Molekülen, (b) Nahaufnahme des Reagenzglases mit Molekülen

10 markierten Rechteckventil abgepumpt. Währenddessen wurde mit einem Massenspektrometer der Peak der Masse 50, welcher ein organisches Bruchstück der Moleküle darstellt, mit dem Peak der Masse 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) verglichen. Der 50er Massenpeak bot sich an, da das gesamte Molekül im Massenspektrum aufgrund der zu höheren Massen abnehmenden Empfindlichkeit nicht sichtbar war. Diese Prozedur wurde solange durchgeführt, bis sich ein stabiler Zustand zwischen den Massen 18 und 50 eingestellt hatte. Das Heizen der Moleküle auf 433 K, also das Zuführen thermischer Energie, führt diese in die Gasphase, bedingt durch ihren Dampfdruck[28]. So bildet sich im Moleküleinlass ein Druck von bis zu  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar aus. Zur Deposition der Moleküle wird die Probe auf einer Temperatur gehalten, die mit Hilfe eines TDS ermittelt wurde. Vor dem Öffnen des Ventils zwischen Moleküleinlass und Präparationskammer wird die vorgekühlte Probe vor das Ventil gefahren und von diesem weggedreht. Beim Öffnen des Ventils bildet sich ein Molekülstrahl in die Präparationskammer aus. Nach dem Öffnen des Ventils wird die Oberfläche in den Strahl gedreht und verbleibt dort, wodurch Moleküle auf dieser adsorbieren. Nach einer gewünschten Zeit wird die Probe aus dem Strahl herausgedreht, bevor das Ventil geschlossen wird. Die Zeit ergibt sich aus der gewünschten Bedeckungsmenge.

Für Ag(111) geschah diese Deposition mit einer Aufdampfrate von  $(3,38 \pm 0,02) \cdot 10^{-4} \frac{\text{Moleküle}}{\text{nm}^2 \text{s}}$  für  $(41,5 \pm 0,5)$  s bei einer Proben temperatur von  $(83 \pm 1)$  K.

Bei der Deposition auf Au(111) wurde die Probe mit einer Aufdampfrate von  $(5,75 \pm 0,02) \cdot 10^{-4} \frac{\text{Moleküle}}{\text{nm}^2 \text{s}}$  für  $(38,3 \pm 0,5)$  s bei einer Proben temperatur von  $(113 \pm 1)$  K bedampft.

Berücksichtigt wurde bei der Ermittlung der Zeiten, dass sich beim Herein- und Herausdrehen der Probe in bzw. aus dem Strahl die Aufdampftrate ändert.



**Abbildung 11:** (a) Übersichtsbild auf Ag(111) mit Clustern verschiedener Größe (285 mV, 20 pA); (b) Übersichtsbild auf Ag(111) mit Clustern, Einzelerhebungen (gelb) und schlecht auflösbaren Einzelerhebungen (rot) (199 mV, 11 pA)

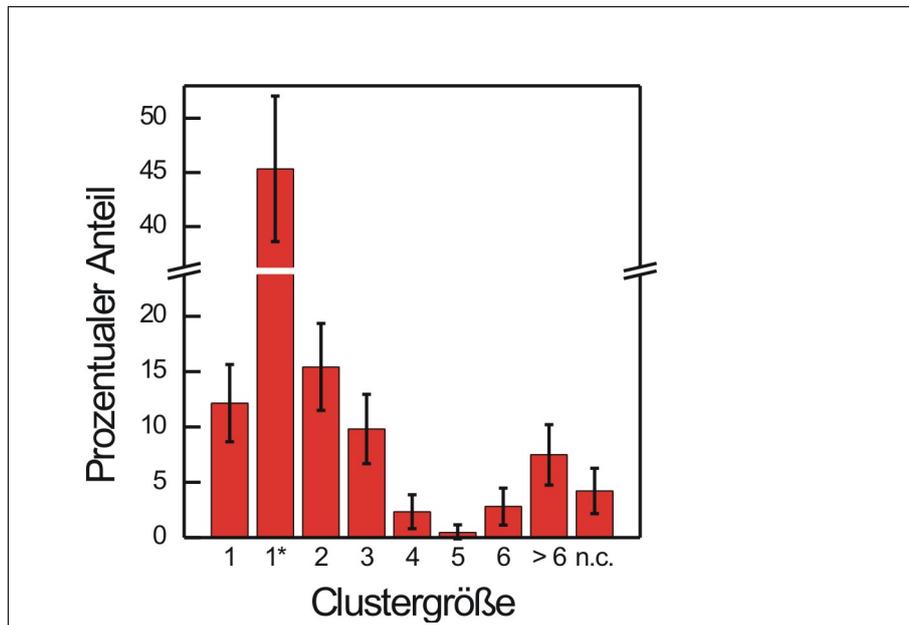
## 5. Charakterisierung

Um Moleküle auf ihre Eignung als Schaltermolekül zu untersuchen, müssen sie als erstes auf der Oberfläche, auf die sie aufgebracht wurden, identifiziert werden. Da Astraphloxin bislang noch nicht im STM untersucht wurde, besteht die erste Aufgabe entsprechend aus der Identifikation. Hierfür werden zuerst auf Ag(111) und Au(111) die unterschiedlichen Cluster gezählt und vermessen, um anschließend aufgrund der Eigenschaften die verschiedenen Cluster zu identifizieren. Hierbei stellt sich heraus, dass es zwei Arten von Doppelerhebungen gibt, wobei die Doppelerhebungen mit kürzerem Abstand als Astraphloxin identifiziert werden.

### 5.1. Astraphloxin auf Ag(111)

Die erste betrachtete Oberfläche ist die Ag(111)-Oberfläche. Auf Silber lag eine Bedeckung von  $(0,014 \pm 0,002) \frac{\text{Moleküle}}{\text{nm}^2}$  vor. Abbildung 11a zeigt, dass sich auf Ag(111) Erhebungen angelagert haben, erkennbar als helle Punkte im STM-Bild. Diese bilden Cluster unterschiedlicher Größe. Zu sehen sind Cluster aus zwei, drei und mehr Erhebungen. Es gibt zusätzlich Einzelerhebungen, gezeigt in Abbildung 11b. Diese teilen sich in zwei Kategorien auf: Normale Einzelerhebungen, gelb markiert, im Folgenden Typ I genannt und Einzelerhebungen, die schlecht abbildbar sind, rot markiert, im Folgenden Typ II genannt.

Abbildung 12 zeigt die Häufigkeit der verschiedenen Strukturen. Daraus wird ersichtlich, dass die Einzelerhebungen die dominierende Struktur sind. Hierbei bilden die Ein-

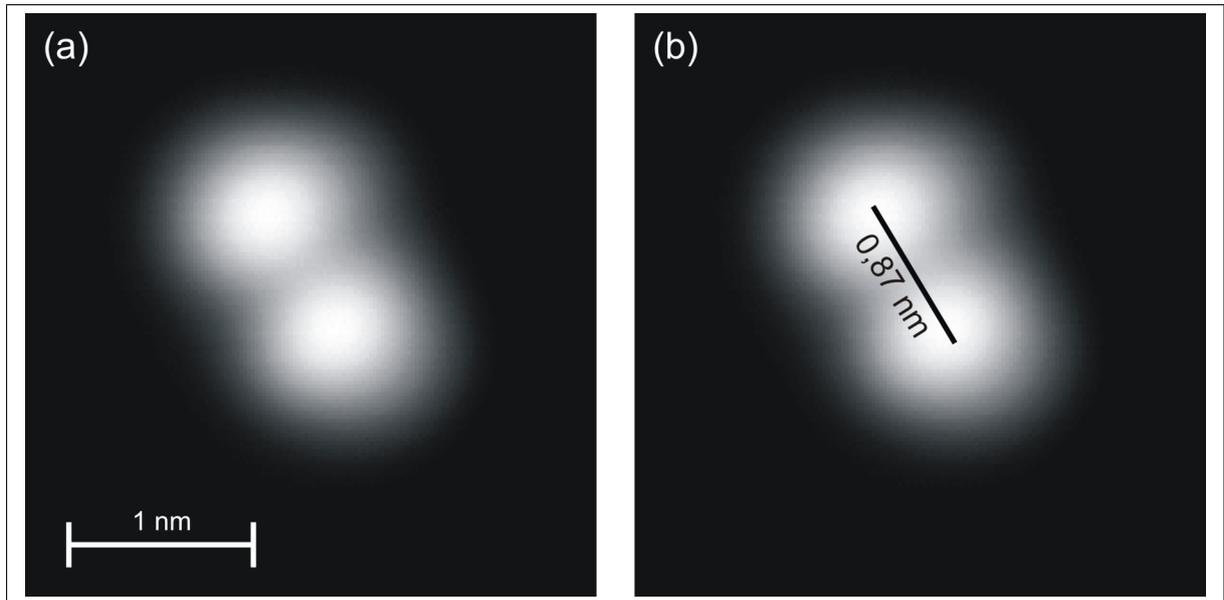


**Abbildung 12:** Verteilung der Clustergrößen auf Ag(111), „1\*“ steht für Einzelerhebungen vom Typ II, „n.z.“ für nicht zählbar

zelerhebungen vom Typ II (gekennzeichnet als 1\*) mit  $(45,3 \pm 6,7) \%$  die größte Gruppe. Einzelerhebungen vom Typ I haben im Vergleich dazu mit  $(12,1 \pm 3,5) \%$  eine geringere Häufigkeit. Die nächste Gruppe sind die Doppelerhebungen mit  $(15,4 \pm 3,9) \%$ , wobei bei diesen verschiedene Abstände der Erhebungen zueinander auftreten. Über die Verteilung der Abstände kann auf Ag(111) aufgrund der zu geringen Anzahl keine qualitative Aussage getroffen werden. Allerdings ist auf Au(111), wie in Kapitel 5.2 gezeigt, zu erkennen, dass sich die Abstände in zwei Gruppen ordnen lassen, in kurze, mit einem Abstand kleiner als 1,25 nm und lange, mit einem Abstand größer als 1,25 nm. Eine weitere Gruppe sind die Cluster aus drei Erhebungen mit  $(9,8 \pm 3,1) \%$ . Mit einem Anteil von  $(2,3 \pm 1,5) \%$  kommen noch Cluster aus vier Erhebungen vor. Cluster aus fünf Erhebungen wurden im Rahmen des Fehlers nicht gezählt und Cluster aus sechs Erhebungen ergeben einen Anteil von  $(2,8 \pm 1,7) \%$ . Ein Anteil von  $(7,5 \pm 2,7) \%$  wird durch größere Cluster gebildet. Die fehlenden  $(4,2 \pm 2,1) \%$  stellen Cluster, die nicht ausgezählt werden konnten. Dies lag daran, dass sie nicht richtig abgebildet wurden und daher Strukturen nicht unterscheidbar waren. Gründe sind, dass es innerhalb der Cluster zur Bildung einer zweiten Lage kam, welche eine Unterscheidung nicht möglich machten sowie, dass Cluster am Rand des Bildes lagen und somit auch nicht fehlerfrei ausgezählt werden konnten. Ausgezählt wurden für diese Statistik 214 Cluster.

Um weitere Erkenntnisse über die Erscheinung der prominenten Spezies zu gewinnen, werden Detailbilder betrachtet. Durch Annähern des Höhenprofils mithilfe von Gaußkurven wird der Abstand der Erhebungen ermittelt.

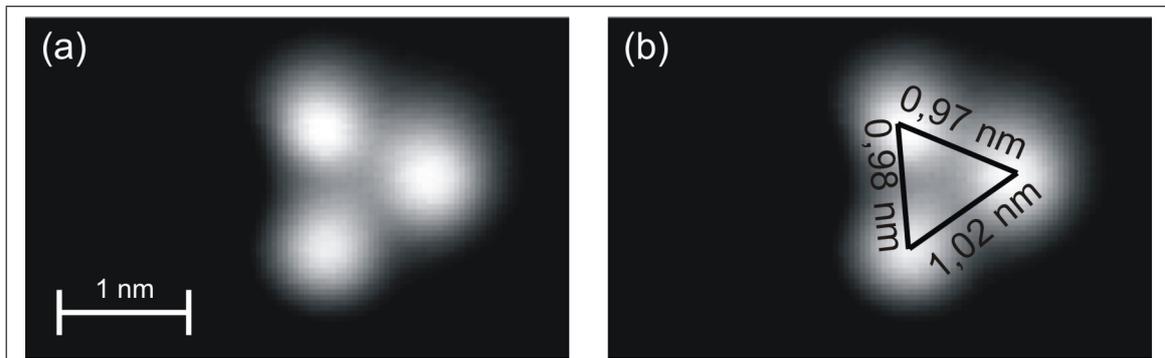
Abbildung 13 zeigt eine exemplarische Nahaufnahme einer Doppelerhebung mit kurzem



**Abbildung 13:** (a) Detailbild einer Doppelerhebung mit kurzem Abstand auf Ag(111) (100 mV, 10 pA), (b) Kopie von (a) mit eingezeichnetem Abstand der Erhebungen von  $(0,87 \pm 0,03)$  nm

Abstand. Eingezeichnet ist der Abstand der Erhebungen von 0,87 nm.

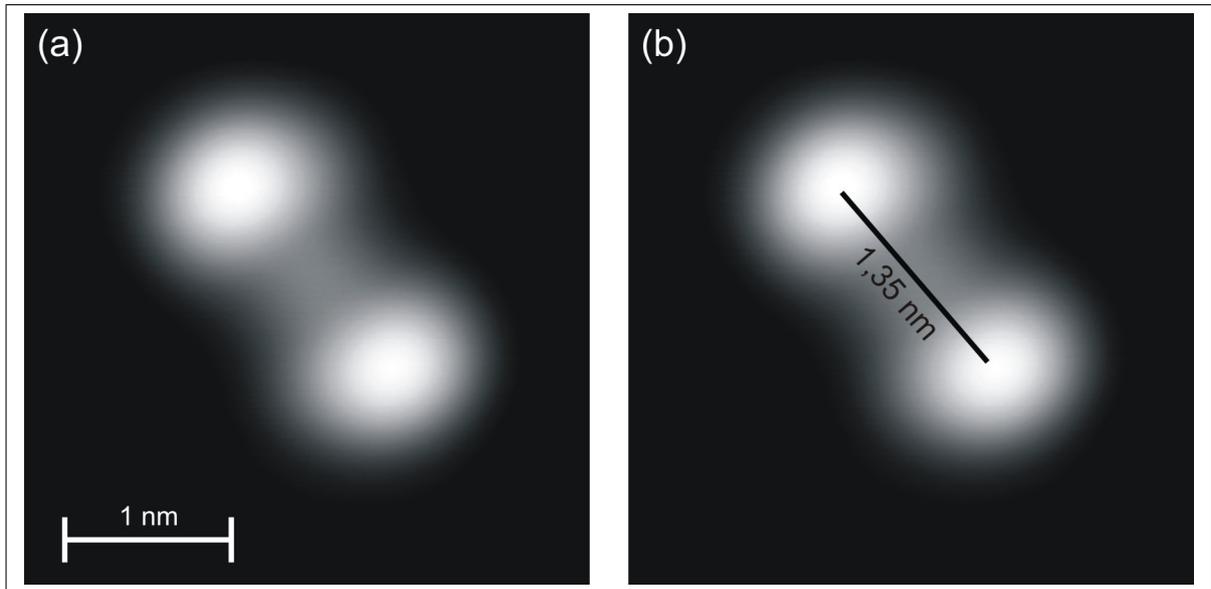
Abbildung 14 wiederum zeigt ein Detailbild einer Doppelerhebung mit langem Abstand, markiert ist in Abbildung 14b der Abstand der Erhebungen von 1,35 nm.



**Abbildung 15:** (a) Detailbild eines Clusters aus drei Erhebungen auf Ag(111) (100 mV, 10 pA), (b) Kopie von (a) mit eingezeichneten Abständen der Erhebungen von  $(0,97 \pm 0,02)$  nm,  $(0,98 \pm 0,02)$  nm und  $(1,02 \pm 0,02)$  nm

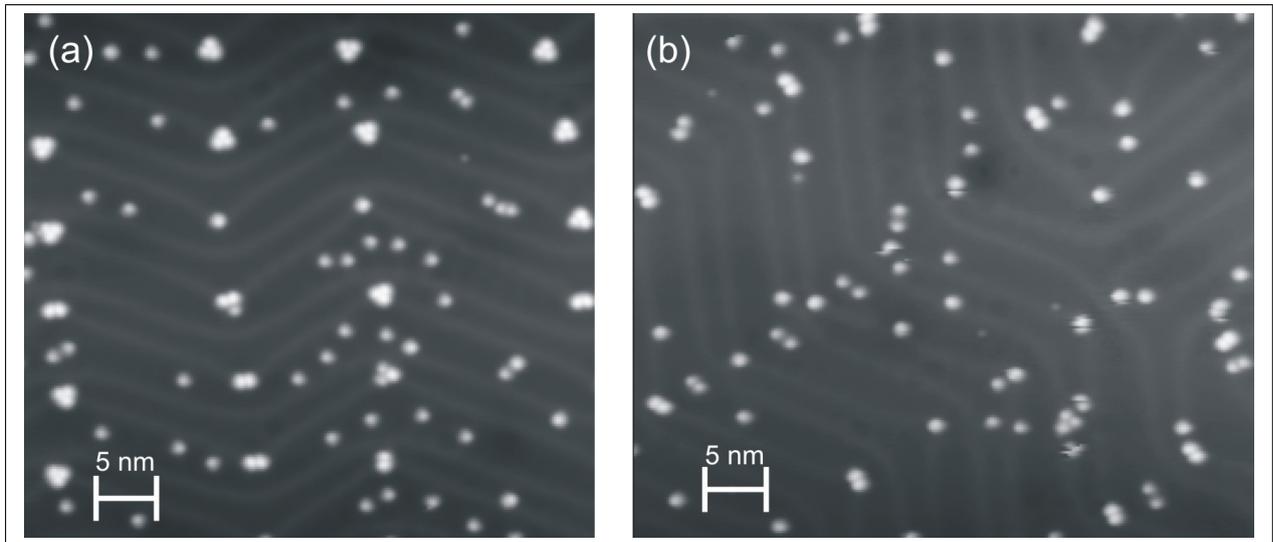
Als letzte prominente Spezies ist in Abbildung 15 ein Cluster aus drei Erhebungen abgebildet. Erkennbar ist eine dreieck-artige Anordnung mit eingezeichneten Abständen von 0,97 nm, 0,98 nm und 1,02 nm.

Zusammengefasst sind auf Ag(111) drei prominente Spezies von kleinen Clustern erkenn-



**Abbildung 14:** (a) Detailbild einer Doppelerhebung mit langem Abstand auf Ag(111) (100 mV, 10 pA), (b) Kopie von (a) mit eingezeichnetem Abstand der Erhebungen von  $(1,35 \pm 0,02)$  nm

bar, jedoch auch eine starke Bildung von größeren Clustern von sechs und mehr Erhebungen.



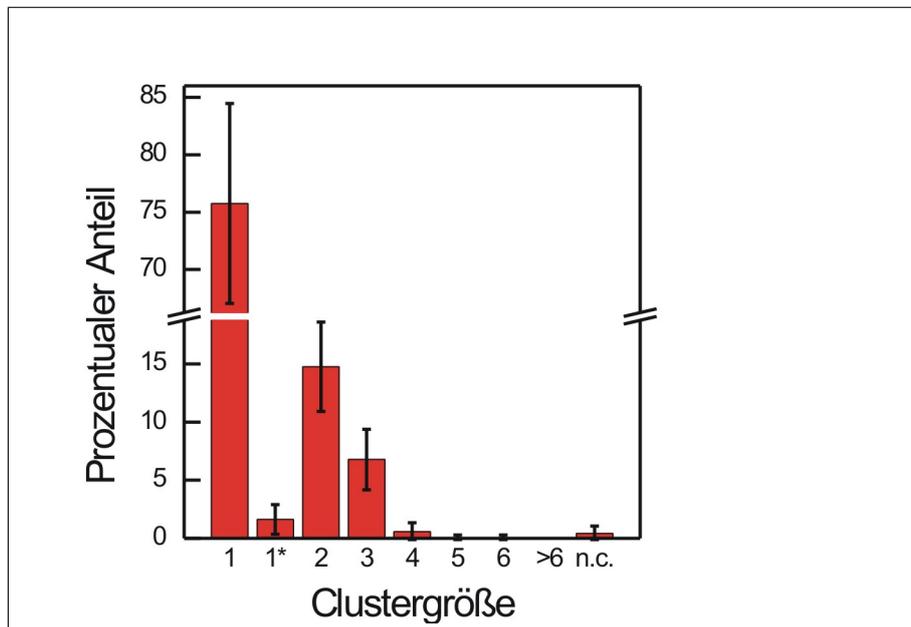
**Abbildung 16:** (a) Übersichtsbild von Astraphloxin auf Au(111) in dem die drei prominenten Spezies an Clustern erkennbar sind, (110 mV, 13 pA). (b) Übersichtsbild auf Au(111) mit zusätzlich schlecht abbildbaren Einzelerhebungen (110 mV, 5,3 pA)

## 5.2. Astraphloxin auf Au(111)

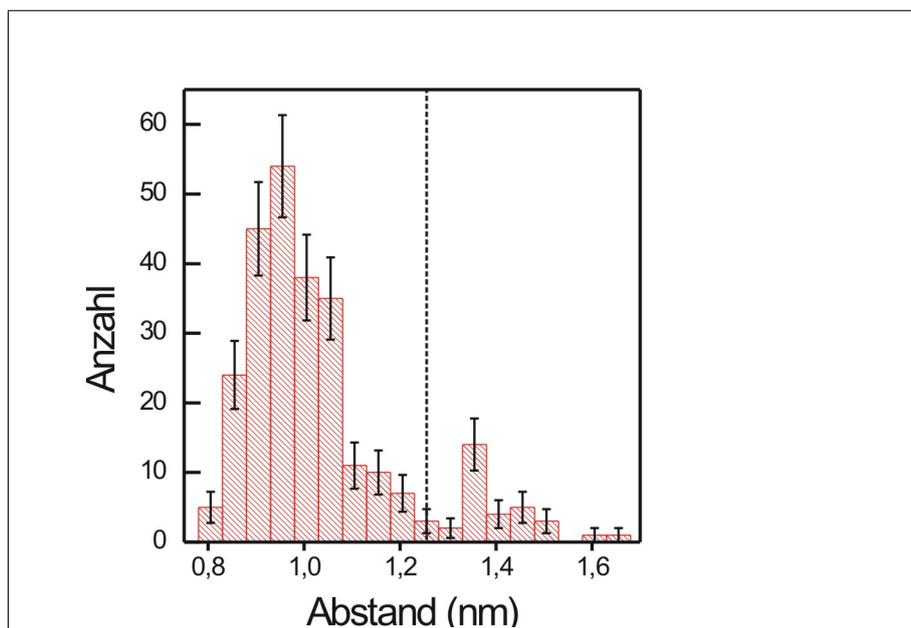
Aufgrund der vermehrten Bildung großer bis nicht auszählbarer Clustern auf Ag(111) wurde Astraphloxin auf Au(111) aufgebracht, denn dieses verfügt durch seine Fischgrätenrekonstruktion über mehr Nukleationszentren als Ag(111) und erschwert dadurch die Bildung großer Cluster.

Auf Au(111) lag eine Bedeckung von  $(0,022 \pm 0,002) \frac{\text{Moleküle}}{\text{nm}^2}$  vor. Abbildung 16a zeigt die Au(111)-Oberfläche mit aufgebrachten Molekülen. Es bildeten sich verschiedene Strukturen aus. Man sieht Einzelerhebungen vom Typ I, wie auf Ag(111), Doppelerhebungen und Dreieck-ähnliche Cluster aus 3 Erhebungen. Ebenfalls zu sehen ist, dass sich die Moleküle bevorzugt in den Ellbogen der Au(111) Rekonstruktion anlagern. In Abbildung 16b sieht man im Vergleich zu 16a noch Einzelerhebungen, die sich schlecht abbilden lassen, vom Typ II, analog zur Ag(111)-Oberfläche.

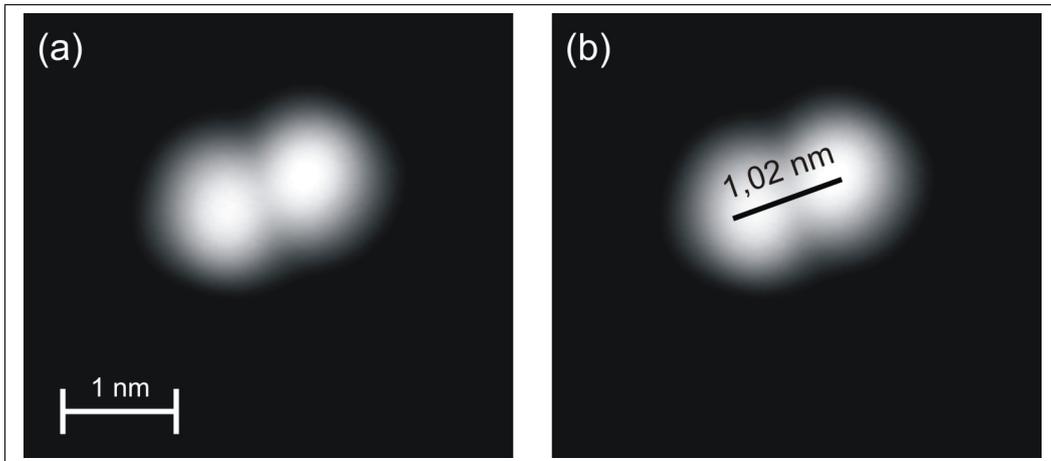
In Grafik 17 ist die Verteilung der verschiedenen Cluster dargestellt. Vorherrschend waren die Einzelerhebungen vom Typ I mit  $(75,8 \pm 8,7) \%$ . Einzelerhebungen vom Typ II waren mit  $(1,6 \pm 1,3) \%$  lediglich eine Minorität. Die nächst größere Gruppe sind die Doppelerhebungen mit  $(14,8 \pm 3,8) \%$ , wobei diese wie auf Ag(111) verschiedene Abstände aufweisen, wie in der folgenden Diskussion dargestellt. Eine weitere prominente Gruppe sind die Cluster aus drei Erhebungen mit einer Häufigkeit von  $(6,8 \pm 2,6) \%$ . Größere Cluster traten im Rahmen des Fehlers nicht auf, was zeigt, dass im Vergleich zu Ag(111) weniger Clusterbildung stattgefunden hat. Nicht auszählbare Cluster, wie auf Ag(111) beobachtet traten im Rahmen des Fehlers ebenfalls nicht auf. Für diese Statistik wurden 1918 Cluster ausgezählt.



**Abbildung 17:** Verteilung der Clustergrößen auf Au(111), „1\*“ steht für Einzelerhebungen vom Typ II, „n.z.“ für nicht zählbar



**Abbildung 18:** Verteilung der Abstände der Erhebungen innerhalb der Doppelerhebungen



**Abbildung 19:** (a) Detailbild einer Doppelerhebung mit kurzem Abstand auf Au(111) (700 mV, 5,3 pA), (b) Kopie von (a) mit eingezeichnetem Abstand der Erhebungen von  $(1,02 \pm 0,03)$  nm

Im Zuge der Molekülidentifizierung wurden wiederum die Abstände der Doppelerhebungen vermessen. In Grafik 18 ist die Verteilung der verschiedenen Längen der Doppelerhebungen dargestellt. Erkennbar sind zwei Gruppen mit einer Grenze bei ungefähr 1,25 nm, weshalb im Folgenden Doppelerhebungen mit einer Länge kleiner als 1,25 nm als Doppelerhebungen mit kurzem Abstand und Doppelerhebungen mit einem Abstand größer als 1,25 nm als Doppelerhebungen mit langem Abstand bezeichnet werden.

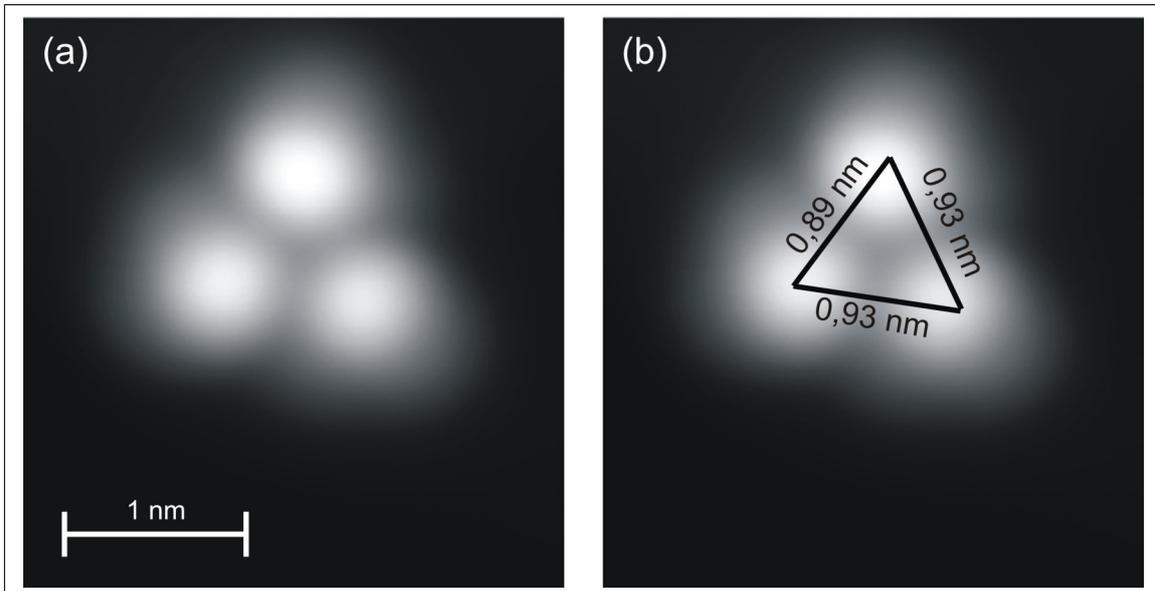
Analog zu Ag(111) werden Detailbilder der prominenten Spezies betrachtet, um Ähnlichkeiten oder Unterschiede zu Ag(111) auszumachen.

In Abbildung 19 ist exemplarisch eine Doppelerhebung mit kurzem Abstand zu sehen. Der Abstand dieser Erhebungen beträgt 1,02 nm.

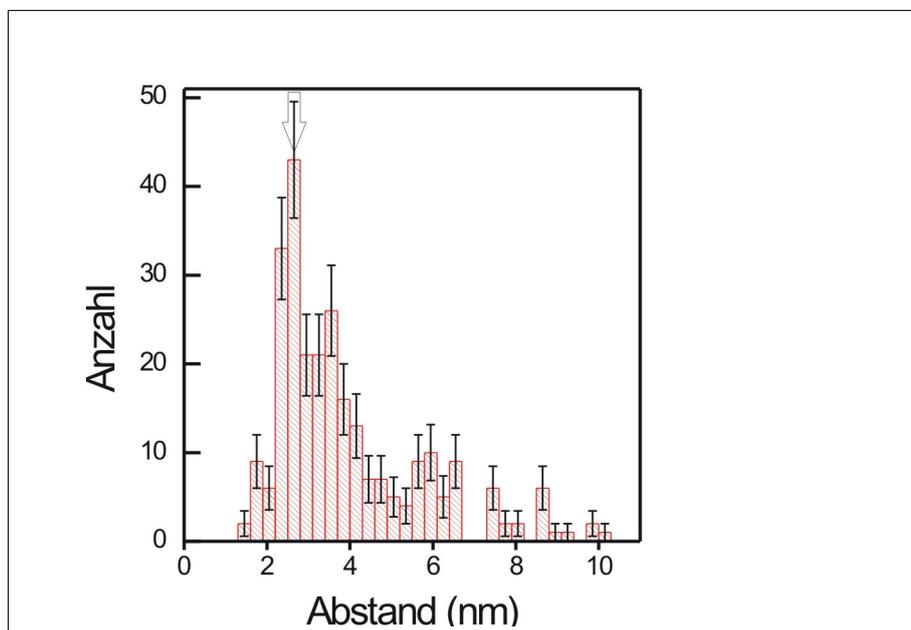
In Abbildung 20 ist ein exemplarischer Cluster aus drei Erhebungen dargestellt. Dieser weist die eingezeichneten Abstände von zweimal 0,93 nm, und einmal 0,89 nm auf.

### 5.3. Identifikation

In diesem Abschnitt wird aus den Beobachtungen der beiden Oberflächen die Identifikation des Astraphloxins als Doppelerhebung mit kurzem Abstand geliefert. Zunächst werden die Einzelerhebungen vom Typ I betrachtet. Die Abstände der Einzelerhebungen wurden zueinander vermessen. Dies geschah innerhalb einer Domäne, also nicht über mehrere hinweg und auch nicht über einen Knick der Domänengrenze hinaus, da diese als zusätzliche Faktoren die Interpretation der Ergebnisse zu komplex machen würden.

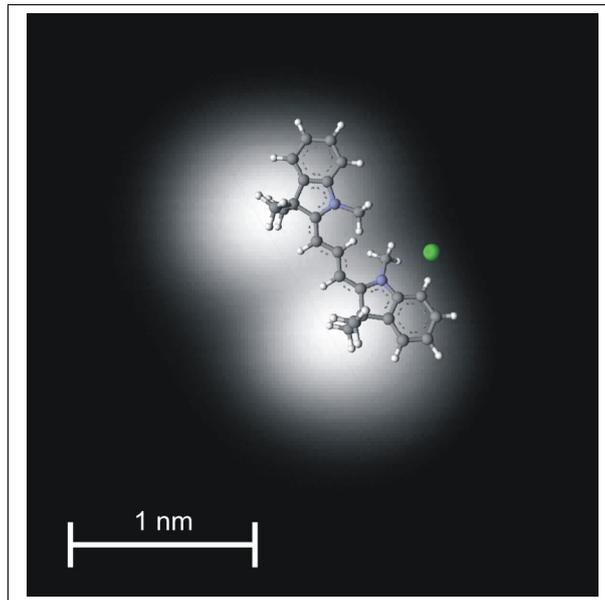


**Abbildung 20:** (a) Detailbild eines Clusters aus drei Erhebungen auf Au(111) ( $-56$  mV,  $9,2$  pA), (b) Kopie von (a) mit eingezeichneten Abständen der Erhebungen von zweimal ( $0,93 \pm 0,02$ ) nm und einmal ( $0,89 \pm 0,02$ ) nm



**Abbildung 21:** Abstandsverteilung der Einzelerhebungen zueinander, jeweils innerhalb einer Domäne

Das Ergebnis ist in Abbildung 21 zu sehen. Aus dieser wird ersichtlich, dass neben einer Zufallsverteilung ein deutliches Maximum zu sehen ist, welches in der Abbildung



**Abbildung 22:** Übereinanderlegung des Detailbildes einer Doppelerhebung mit kurzem Abstand mit einem Kugel-Stab-Modell des Astraphloxins

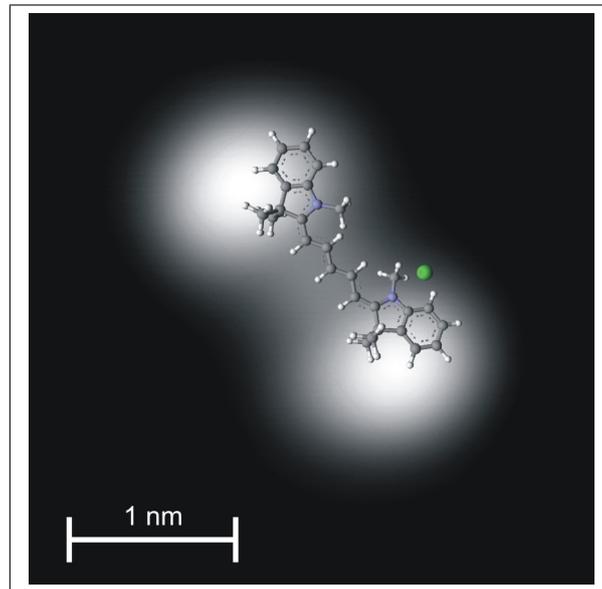
mit einem Pfeil markiert ist. Dies deutet sehr stark darauf hin, dass die Einzelerhebungen Bruchstücke dissoziierter Moleküle sind. Dass die gemessene Verteilung trotzdem keinen exklusiveren Abstand vorweist, kann an der Möglichkeit der Diffusion der Moleküle zwischen Deposition und dem Herunterkühlen der Probe liegen, oder daran, dass einige Moleküle möglicherweise schon vor oder während der Deposition gebrochen sind oder nachträglich eines der Bruchstücke ins Vakuum diffundiert ist.

Es folgt die Betrachtung der Doppelerhebungen mit kurzem Abstand. Im Vergleich zu den Abmessungen des Kugel-Stab-Modells in Abbildung 4c ist erkennbar, dass die Abstände der Erhebungen ähnlich zum Abstand der nach außen stehenden Methylgruppen sind und dadurch die Erhebungen durch diese verursacht sein könnten. Diese Interpretation wäre konsistent zum STM-Bild, da die Methylgruppen wahrscheinlich senkrecht von der Oberfläche abstehen. In diesem Fall würde die topographische Struktur die elektronische in der Abbildung überwiegen.

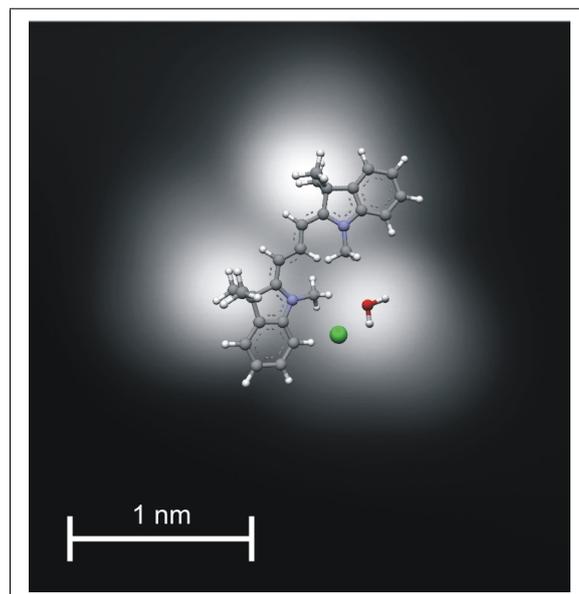
Wenn man das mit dem Programm Arguslab erstellte Kugel-Stab-Modell des Moleküls mit der STM-Aufnahme wie in Grafik 22 übereinanderlegt, zeigt sich die gute Übereinstimmung.

Betrachtet man nun die Doppelerhebungen mit langem Abstand, passen die Abstände dieser Doppelerhebungen nicht zu den Abständen des Moleküls, bzw. sind teilweise länger als das gesamte Molekül. Eine mögliche Erklärung wäre, dass einige Moleküle sich bei der Produktion falsch zusammengesetzt haben, beispielsweise eine längere Polymethinkette besitzen. Ersichtlich wird dies aus Abbildung 23, in der ein Modell, diesmal eines Moleküls mit längerer Polymethinkette, mit dem STM-Bild übereinander gelegt wurde.

Die Cluster aus drei Erhebungen erscheinen als Molekül unwahrscheinlich, da die Ab-



**Abbildung 23:** Übereinanderlegung des Detailbildes einer Doppelerhebung mit langem Abstand mit einem Kugel-Stab-Modell des Moleküls mit längerer Polymerkette



**Abbildung 24:** Übereinanderlegung des Detailbildes eines Clusters mit drei Erhebungen mit einem Kugel-Stab-Modell des Astraphloxins und exemplarisch einem Wassermolekül

messungen des Molekülmodells nicht sinnvoll zu den Abmessungen des STM-Bildes passen. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass es sich um Astraphloxin mit angelagertem Wasser handelt. Dieses wird durch ein Übereinanderlegen des STM-Bildes mit einem Kugel-Stab-Modell des Astraphloxins und einem zusätzlichem Wassermolekül in Abbildung 24 verdeutlicht. Das Wassermolekül steht exemplarisch für ein Wassercluster. Diese Interpretation wäre analog zu den Ergebnissen von Konrad Boom [29] an Di-hydroxy-Azobenzol auf Ag(111), in welchen an Azobenzolen angelagertes Wasser als Erhebung im STM-Bild erschien. Ein zusätzlicher Beleg dafür, dass es sich hierbei wahrscheinlich um Astraphloxin mit angelagertem Wasser handelt, sind weitere Messungen von Konrad Boom an Astraphloxin auf Cu(111) und Ag(100), in welchen Cluster dieser Art nach längerem Heizen der Moleküle zurückgingen, parallel zum Wasserpeak im Massenspektrum[30].

Größere Cluster sind ebenfalls als Molekül unwahrscheinlich, da sie in ihren Abmaßen größer als das Astraphloxin sind. Entsprechend handelt es sich wahrscheinlich um Zusammensetzungen aus den vorher beschriebenen Spezies. Besondere Ausnahme bilden hierbei die Cluster aus sechs Erhebungen, welche nach den Untersuchungen von Konrad Boom auf Ag(100) vermutlich den Beginn einer Monolage darstellen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Astraphloxin in intakter Form als Doppelerhebung mit einem Abstand von 0,75 nm bis 1,25 nm auf der Oberfläche abgebildet wird. Die Größe des Bereichs ist darauf zurückzuführen, dass verschiedene Isomere vorliegen, die sich im Abstand der Doppelmethylgruppen leicht unterscheiden. Ein weiterer Faktor der Längenstreuung ist, dass die Methylgruppen sich in verschiedenen lokalen Minima der Bindungsenergie zur Oberfläche befinden. Die Bruchstücke des dissoziierten Moleküls werden als Einzelerhebung abgebildet und Astraphloxin mit Wasseranlagerungen als Cluster aus drei Erhebungen. Größere Cluster sind Zusammensetzungen aus mehreren Molekülen oder Bruchstücken und Cluster aus sechs Erhebungen könnten als der Beginn einer Monolage interpretiert werden. Insgesamt blieben somit bei der Deposition auf Ag(111)  $(69,0 \pm 5,5) \%$  Prozent der Moleküle intakt und auf Au(111)  $(37,0 \pm 1,8) \%$ .

## 6. Schaltvorgänge

Auf der Suche nach Schaltermolekülen werden Moleküle benötigt, die sich zwischen mindestens zwei meta-stabilen Isomeren schalten lassen. Ziel des Kapitels ist es zu zeigen, dass Schaltprozesse zwischen verschiedenen meta-stabilen Konfigurationen des Astraphloxins möglich sind. Es wird jeweils auf Au(111) und Ag(111) eine Isomerisierung zwischen zwei meta-stabilen Zuständen gezeigt und eine Isomerisierung eines Moleküls mit wahrscheinlich längerer Polymethinkette auf Ag(111).

### 6.1. Schaltprozesse an Astraphloxin

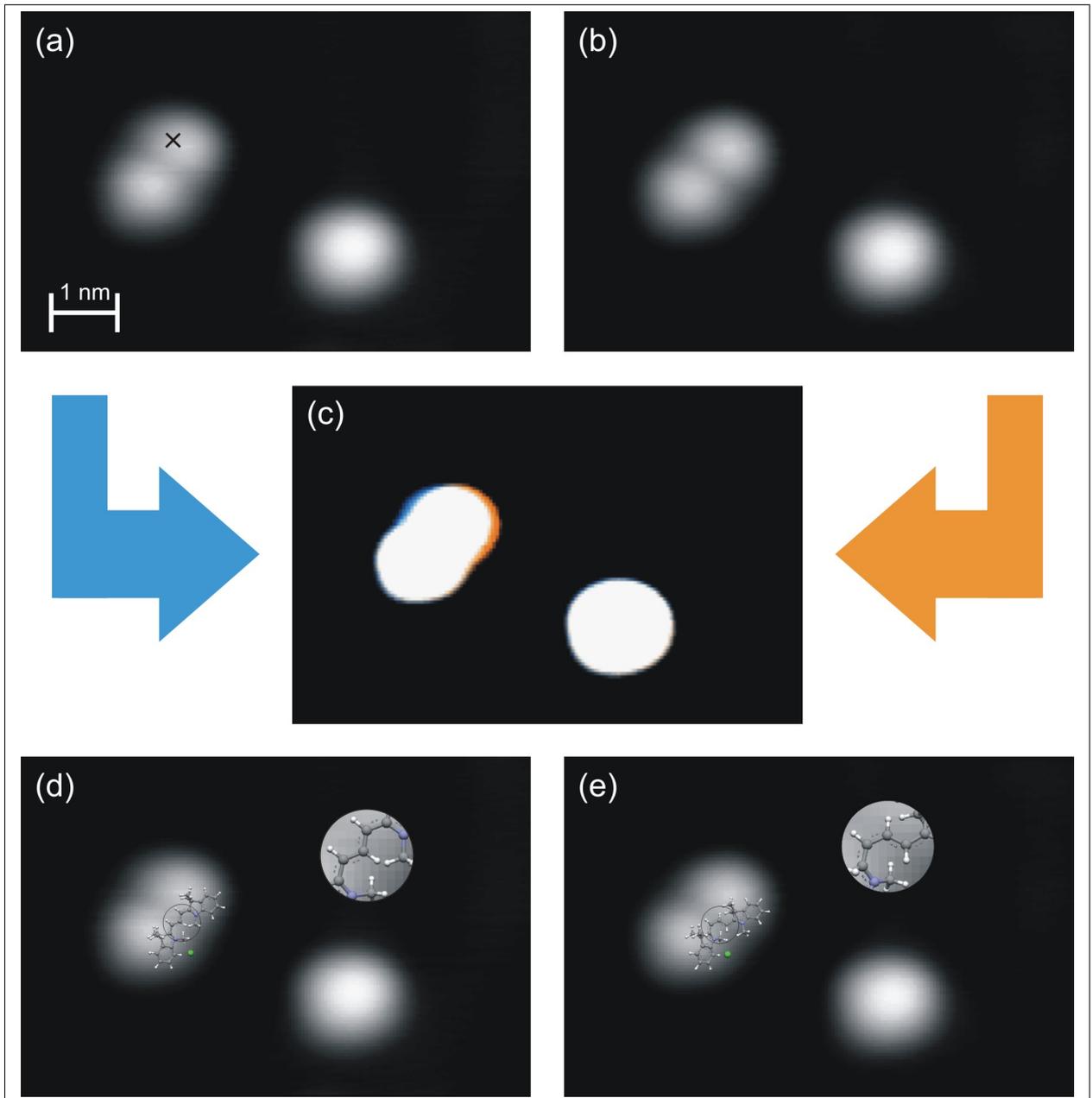
In den hier gezeigten Beispielen wurde elektroneninduzierte Manipulation, wie in Kapitel 2.2 beschrieben und entsprechend der Identifikation in Kapitel 5.3 an Astraphloxinmolekülen durchgeführt. Ziel war es, Schaltprozesse zwischen der trans- und der cis-Konfiguration zu induzieren.

In Abbildung 25a ist ein Molekül auf Au(111) vor der Manipulation abgebildet. Das Kreuz markiert, an welcher Stelle diese durchgeführt wurde. Hierbei wurde eine Spannung von 1,6 V angelegt und dadurch ein Strom von 65 pA durch das Molekül geleitet. Bis zum Schaltprozess vergingen 5,7 s, was einer Elektronenausbeute von  $4,32 \cdot 10^{-10} \frac{1}{\text{Elektronen}}$  entspricht. Abbildung 25b zeigt das Molekül nach der Manipulation mit leichter Veränderung. Um diese Veränderung zu verdeutlichen, wurden in Abbildung 25c die Abbildungen 25a und 25b in komplementären Farben und mit verstärktem Kontrast übereinandergelegt. Hierbei ist in blau das Molekül vor dem Prozess dargestellt und in orange nach dem Prozess. In der Addition ergeben diese beiden Farben wieder weiß, wodurch die Teile des Moleküls, welche sich nicht verändert haben, weiterhin weiß dargestellt sind.

Erkennbar ist ein farbiger Rand rings um das Molekül, welcher den Fehler der Methode zeigt. Deutlich größer als der Fehler ist an der linken oberen Seite eine blaue Ausbuchtung wie auch eine orangefarbene an der rechten oberen Seite zu sehen, wodurch sich ein Abknicken des Moleküls durch die Manipulation nach rechts zeigt, da der untere Teil identisch bleibt.

Analog zu den Abbildungen in Kapitel 5.3 wurde in Abbildung 25d ein Modell eines trans-A-Astraphloxins auf eine Kopie von Abbildung 25a gelegt, als mögliche Interpretation der Ausgangskonfiguration. In Abbildung 25e wurde als Interpretation ein Modell eines cis-A-Astraphloxins auf eine Kopie von Abbildung 25b gelegt. Zusätzlich wurde zur Verdeutlichung des Schaltprozesses in beiden Abbildungen eine Vergrößerung der Polymethinkette gezeigt, in welcher die Isomerisierung stattfindet.

Erkennbar wird dadurch der schon in Kapitel 3.2 beschriebene Unterschied zwischen einer trans- und einer cis-Konfiguration. Im Falle einer trans-Konfiguration befinden sich die Wasserstoffe der Polymethinkette zweidimensional betrachtet immer abwechselnd auf verschiedenen Seiten der Polymethinkette oder aber man geht den Weg der Polymethinkette entlang, dann knickt sie immer abwechselnd nach links und nach rechts ab, wodurch sie langgestreckt wirkt. Für eine cis-Konfiguration bedeutet dies entsprechend, dass die Wasserstoffe an einer Stelle sich nicht abwechseln, sondern zwei aufeinanderfolgende auf



**Abbildung 25:** Schaltprozess von Astraphloxin auf Au(111):(a) STM-Bild vor der Manipulation mit eingezeichnetem Manipulationsort (202 mV, 5,3 pA); (b) Molekül nach der Manipulation mit 1,6 V für  $(5,7 \pm 0,1)$  s bei einem Strom von  $(65 \pm 3)$  pA (100 mV, 5,3 pA); (c) eine Übereinanderlegung der komplementär eingefärbten Bilder (a) in blau und (b) in orange mit verstärktem Kontrast; (d) Kopie von (a) mit darübergerlegtem Modell eines trans-A-Astraphloxins; (e) Kopie von (b) mit darübergerlegtem Modell eines cis-A-Astraphloxins

der selben Seite sind. Betrachtet man hier wieder den Weg der Polymethinkette, bedeutet dies, dass die Bindungen mindestens zweimal in die selbe Richtung abknicken und die Kette dadurch insgesamt geknickt wirkt. Dennoch muss bei der Interpretation der Schaltprozesse beachtet werden, dass, da man nur zwei Punkte betrachtet, die Prozesse auch mit in der Mitte gespiegeltem Molekül und dann in umgekehrter Reihenfolge verstanden werden können.

In der Summe wurden auf Au(111) zwanzig ähnliche Schaltprozesse an neun verschiedenen Molekülen beobachtet bei Manipulationsspannungen von 1,5 V bis 3 V für 0,5 s bis 16 s, wobei Ströme von 25 pA bis 4500 pA flossen. Dies entspricht einer Elektronenausbeute im Bereich von  $5 \cdot 10^{-12} \frac{1}{\text{Elektronen}}$  bis  $2 \cdot 10^{-9} \frac{1}{\text{Elektronen}}$ .

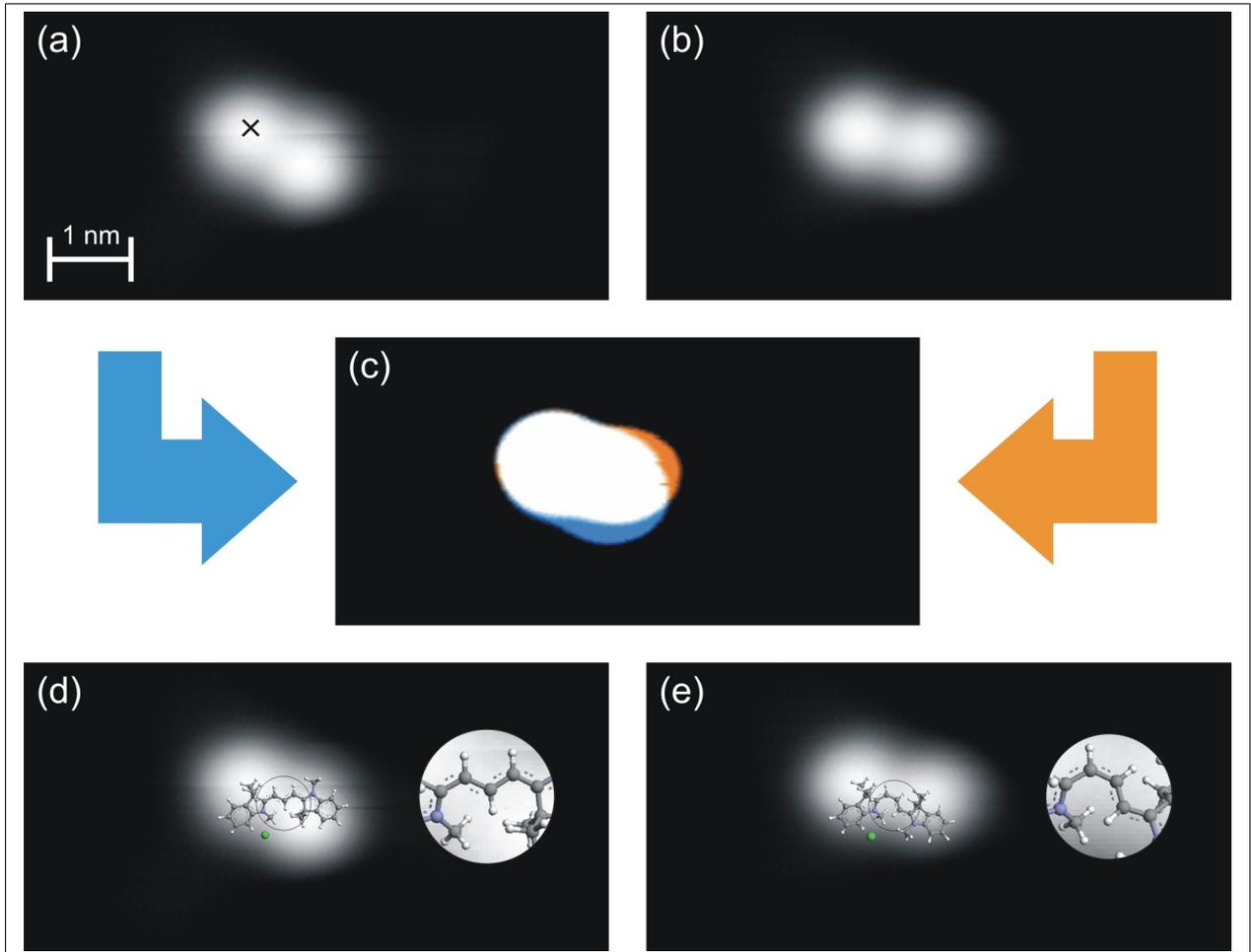
Nachfolgend wurde eine ähnliche Manipulation an Astraphloxinmolekülen auf Ag(111) durchgeführt. In Abbildung 26a ist ein Molekül auf Ag(111) vor der Manipulation zu sehen, wiederum markiert ein Kreuz den Manipulationsort. Es wurde mit einer Spannung von 1 V manipuliert, wobei ein Strom von 110 pA entstand. Bis zum Schaltprozess vergingen 0,6 s, was einer Elektronenausbeute von  $2,24 \cdot 10^{-9} \frac{1}{\text{Elektronen}}$  entspricht. In Abbildung 26b ist dasselbe Molekül nach der Manipulation leicht verändert abgebildet. In Abbildung 26c sind die Abbildungen 26a und 26b wiederum komplementär eingefärbt und mit verstärktem Kontrast übereinandergelegt. Der Zustand vor der Manipulation ist blau eingefärbt und der Zustand nach der Manipulation orange.

Erkennbar ist rings um das Molekül ein teils blauer, teils orangefarbener Rand, welcher wieder den Fehler der Methode darstellt. An der rechten Seite sind vom Fehler deutlich verschiedene farbige Flächen erkennbar, eine blaue an der unteren Seite und eine orangefarbene an der oberen Seite. Der linke Teil des Moleküls ist unverändert, wodurch sichtbar wird, dass das Molekül während der Manipulation nach oben geknickt ist. Bedeutend größer ist der Unterschied dieser beiden Zustände verglichen mit denen auf Au(111).

Einen möglichen Erklärungsansatz hierfür liefern die Abbildungen 26d und 26e. In Abbildung 26d ist eine Kopie der Abbildung 26a zu sehen mit einem darübergelegtem Modell eines trans-B-Astraphloxins. Abbildung 26e zeigt entsprechend eine Kopie der Abbildung 26b mit darübergelegtem Modell eines cis-A-Astraphloxins. Analog zum vorher gezeigten Prozess wurden die Polymethinketten der Modelle noch einmal vergrößert dargestellt, um die Isomerisierung zu veranschaulichen.

Als zusätzlicher Effekt, um die deutlichere Veränderung des Astraphloxins gegenüber der Isomerisierung auf Au(111) zu erklären, kommt neben der trans-cis-Isomerisierung noch eine Veränderung der Molekülgrundform hinzu. Während der Manipulation hat sich das Astraphloxin wahrscheinlich von der A-Konfiguration in die B-Konfiguration verändert, was bedeutet, dass sich eine Endgruppe um  $180^\circ$  gedreht hat und dadurch die Doppel- und die Einzelmethylgruppe ihre Position getauscht haben. Hierdurch ergibt sich in Kombination mit der trans-cis-Isomerisierung ein deutlicheres Abknicken der hochstehenden Doppelmethylgruppen relativ zueinander.

Insgesamt wurden an vier Molekülen sechs Schaltprozesse induziert und somit gezeigt, dass ähnliche Prozesse wie auf Au(111) induziert werden können, jedoch schon bei Spannungen von 1 V für 0,1 s bis 0,6 s wobei Ströme von 50 pA bis 120 pA flossen, was einer Elektronenausbeute im Bereich von  $2,42 \cdot 10^{-9} \frac{1}{\text{Elektronen}}$  bis  $2,13 \cdot 10^{-8} \frac{1}{\text{Elektronen}}$  entspricht.



**Abbildung 26:** Schaltprozess von Astraphloxin auf Ag(111):(a) STM-Bild vor der Manipulation mit eingezeichnetem Manipulationsort (100 mV, 11 pA); (b) Molekül nach der Manipulation mit 1 V für  $(0,6 \pm 0,1)$  s bei einem Strom von  $(110 \pm 10)$  pA(100 mV, 11 pA); (c) eine Überlagerung der komplementär eingefärbten Bilder (a) in blau und (b) in orange mit verstärktem Kontrast; (d) Kopie von (a) mit darübergerlegtem Modell eines trans-B-Astraphloxins; (e) Kopie von (b) mit draufgelegtem Modell eines cis-A-Astraphloxins

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass Astraphloxin zwischen verschiedenen meta-stabilen Konfigurationen durch Isomerisierung auf beiden Oberflächen schaltbar ist. Im Vergleich der beiden Oberflächen tritt zutage, dass die Unterschiede zwischen den Isomeren auf Ag(111) deutlicher sind als auf Au(111) und auf Ag(111) geringere Spannungen bzw. Ströme für kürzere Zeiten ausreichen, um ähnliche Prozesse zu induzieren. Dies lässt den Rückschluss zu, dass Astraphloxin auf Ag(111) schwächer gebunden ist als auf Au(111). Dieses Ergebnis passt zu den Ergebnissen der TDS-Untersuchungen des Astraphloxins auf beiden Oberflächen, denn dort desorbierte Astraphloxin auf Au(111) erst bei höherer Temperatur als auf Ag(111). Eine Erklärung hierfür wäre beispielsweise die vermutlich stärkere Bindung des Moleküls aufgrund seiner Abmaße in der Fischgräten-Rekonstruktion auf Au(111) im Gegensatz zur unrekonstruierten Ag(111)-Oberfläche.

## 6.2. Schaltprozesse an Molekülen mit längerer Polymethinkette

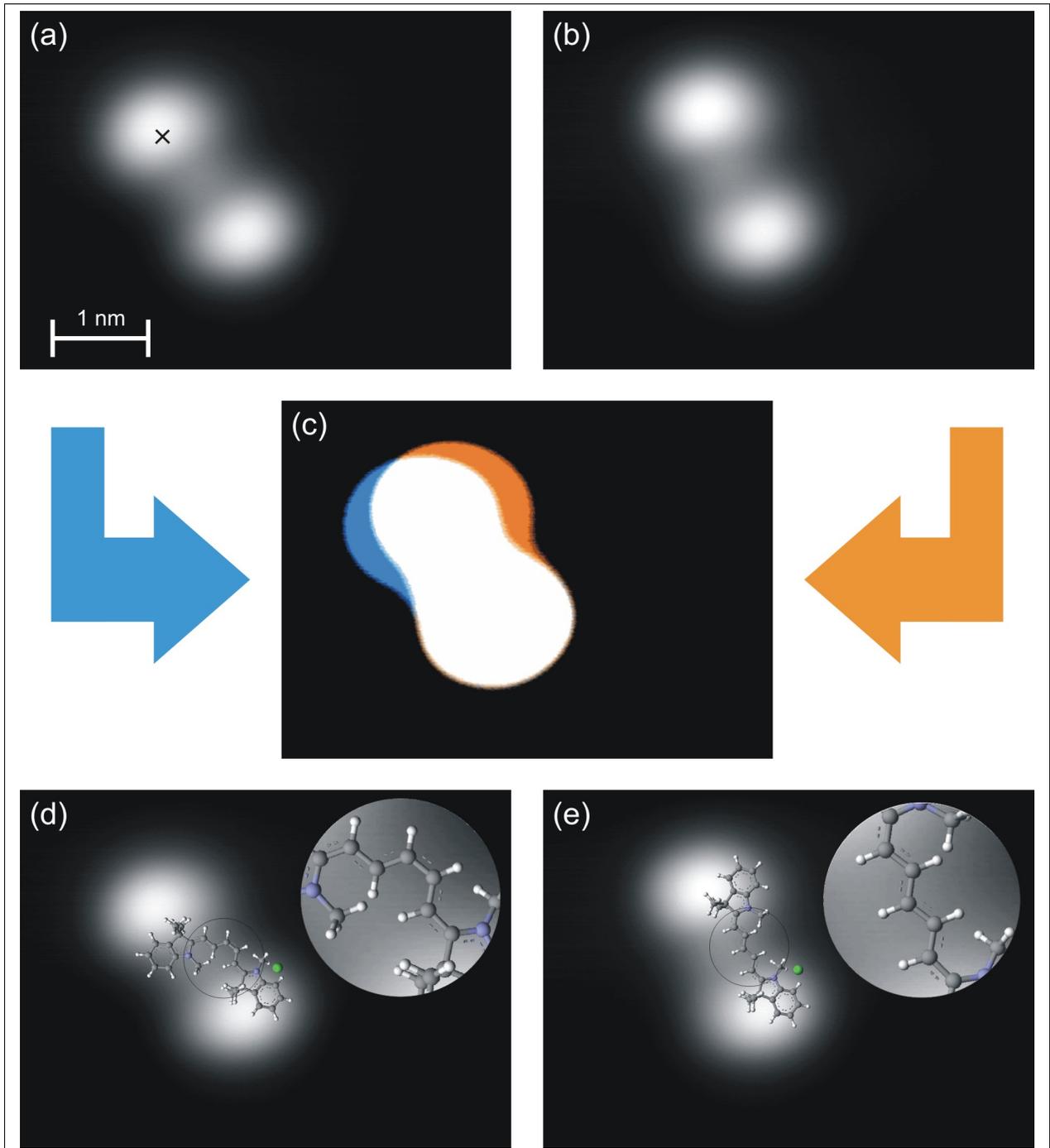
Es wurden ebenfalls Manipulationen an den beobachteten Molekülen mit wahrscheinlich längerer Polymethinkette als Astraphloxin auf Ag(111) durchgeführt. Diese Manipulationen zeigten auch hypothetisch erfolgreiche Schaltprozesse.

Analog zu der Anordnung aus Kapitel 6.1 zeigt Abbildung 27a eine Aufnahme eines Moleküls mit wahrscheinlich längerer Polymethinkette auf Ag(111) mit einem Kreuz als Manipulationsort. Abbildung 27b zeigt dann das Molekül nach einer Manipulation mit 0,5 V, bei welcher ein Strom von 42 pA floss. Bis zum Schaltprozess vergingen 4,4 s, was einer Elektronenausbeute von  $8,66 \cdot 10^{-10} \frac{1}{\text{Elektronen}}$  entspricht. Abbildung 27c zeigt entsprechend wieder eine Übereinanderlegung der beiden Bilder, komplementär eingefärbt und mit verstärktem Kontrast. Ebenso wie im vorherigen Kapitel ist die Abbildung vor der Manipulation blau eingefärbt und die Abbildung hinterher in orange.

Sichtbar ist wieder der farbige Rand um das Molekül, der den Fehler darstellt und der unveränderte untere Teil des Moleküls. Hieraus ergibt sich entsprechend, dass das Molekül nach rechts abgeknickt ist. Anschließend wurde wieder in den Abbildungen 27d und 27e jeweils eine Kopie der Abbildungen 27a und 27b mit einem möglichen Modell übereinandergelegt. Für Abbildung 27d ist es eine Kopie der Abbildung 27a mit einem Modell eines cis-B-Moleküls. Abbildung 27e ist dann entsprechend eine Kopie der Abbildung 27b mit einem trans-A-Molekül.

Ersichtlich wird hieraus, dass auch bei den Molekülen mit wahrscheinlich längerer Polymethinkette eine cis-trans-Isomerisierung möglich scheint, allerdings aufgrund des deutlichen Abknickens diese wieder in Kombination mit gleichzeitigen Wechsel von der A- in die B-Konfiguration interpretiert werden kann.

Insgesamt wurden 37 Schaltprozesse an diesen Molekülen induziert bei Spannungen von 0,7 V bis 1,2 V für 0,1 s bis 2 s, wodurch Ströme von 40 pA bis 145 pA flossen. Die Elektronenausbeute ist entsprechend im Bereich von  $8,89 \cdot 10^{-10} \frac{1}{\text{Elektronen}}$  bis  $2,39 \cdot 10^{-8} \frac{1}{\text{Elektronen}}$ . Diese Werte sind ähnlich zu den Werten für Astraphloxin auf Ag(111). Dadurch, dass der Effekt der Isomerisierung deutlich sichtbarer ist als beim Astraphloxin, scheint das Molekül ein möglicher Kandidat für zukünftige Untersuchungen zu sein.



**Abbildung 27:** Schaltprozess eines Moleküls mit wahrscheinlicher längerer Polymethinkette auf Ag(111):(a) STM-Bild vor der Manipulation mit eingezeichnetem Manipulationsort (100 mV, 10 pA); (b) Molekül nach der Manipulation mit 0,5 V für  $(4,4 \pm 0,1)$  s bei einem Strom von  $(42 \pm 2)$  pA (100 mV, 10 pA); (c) eine Überlagerung der komplementär eingefärbten Bilder (a) in blau und (b) in orange mit verstärktem Kontrast; (d) Kopie von (a) mit darübergelegtem Modell eines cis-B-Moleküls; (e) Kopie von (b) mit darübergelegtem Modell eines trans-A-Moleküls

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde Astraphloxin, ein Cyanin-Derivat auf Ag(111) und Au(111) identifiziert und geschaltet. Zunächst wurde es in Kapitel 3.3 einer Reinheitsanalyse unterzogen. Hierbei trat zutage, dass eine leichte Verunreinigung mit Wasser vorliegt. In Kapitel 5 konnten verschiedene Strukturen ausgemacht und identifiziert werden. Das Augenmerk lag hierbei darauf, Astraphloxin zu finden, bzw. die anderen Strukturen zu erklären. Identifiziert wurde Astraphloxin als Doppelerhebung mit einem Abstand der Erhebungen von bis zu 1,25 nm und Cluster aus drei Erhebungen als Astraphloxin mit angelagertem Wasser. Insgesamt blieben bei der Deposition auf Ag(111), bei einer Adsorptionstemperatur von 83 K,  $(69,0 \pm 5,5)$  % Prozent der Moleküle intakt und auf Au(111), bei einer Adsorptionstemperatur 113 K von  $(37,0 \pm 1,8)$  %. Im darauffolgenden Kapitel sind Schaltprozesse an ausgewählten in Kapitel 5 identifizierten Strukturen gezeigt. Hierbei war es mehrfach möglich, Astraphloxin zwischen verschiedenen Konfigurationen zu schalten mit Spannungen von 1 V auf Ag(111) und Spannungen von 1,5 V bis 3 V auf Au(111). Zusätzlich wurde noch ein anderes Molekül gefunden, Doppelerhebungen mit einem Abstand der Erhebungen, der größer als 1,25 nm ist, welches vermutlich eine längere Polymethinkette besitzt und deutlichere Schaltergebnisse als Astraphloxin zeigte bei Spannungen von 0,7 V bis 1,2 V auf Ag(111).

Um die Ergebnisse zu verifizieren, wäre ein erster Schritt, die Moleküle vom Herstellungsprozess an von Wasser zu isolieren. Dies ist möglicherweise schwer zu realisieren, da es sich um industrielle Großproduktion handelt.

Für die Untersuchungen wäre weiterhin interessant, das selbe System mithilfe eines AFM's zu untersuchen. Hierdurch würde man weitere Informationen über Kontur und Adsorption auf der Oberfläche gewinnen, um die Ergebnisse der STM-Untersuchungen zu stützen. Weiterhin könnte man aus der Kombination der Bilder von STM und AFM genauere Informationen erhalten, welche Isomere vorliegen, beziehungsweise welcher Isomerisierungsprozess abläuft.

Zusätzliche Erkenntnisse über die elektronische Struktur würden Spektroskopieuntersuchungen liefern. Wie schon erwähnt, wäre ein wichtiger Schritt die Untersuchung des Astraphloxins auf einem Isolator, beispielsweise NaCl. Hierdurch würde das Astraphloxin elektronisch von dem Substrat entkoppeln. Um später Elektroniken zu realisieren, muss diese Konfiguration erforscht und kontrollierbar sein, da als Substrat einer Elektronik immer ein Isolator dient.

Von großem Interesse wäre noch der Versuch die Isomerisierung durch Licht zu induzieren um einen weiteren Trigger für den Schaltprozess zu haben, der weitere Anwendungsmöglichkeiten eröffnet. Probleme in der Umsetzung würde hierbei aber noch das gezielte Ansteuern eines einzelnen Moleküls mit Licht bereiten.

Vielversprechende Ergebnisse lieferte ebenso das zusätzlich aufgetretene Molekül. Somit wäre eine Option, ein Molekül mit längerer Polymethinkette auf den Oberflächen aufzubringen und zu manipulieren. Dies wäre einfach umzusetzen, da in der Klasse der Cyanine verschiedenste Derivate im großindustriellen Einsatz sind. Falls sterische Hinderungen durch beispielsweise die Endgruppen auftreten, bietet sich die Möglichkeit entsprechend

ein Derivat mit anderen Endgruppen zu verwenden.

## A. Danksagung

Diese Stelle dient dem Dank, all der Leute, die mir diese Arbeit ermöglicht haben und mich in dieser Zeit unterstützt haben.

An erster Stelle geht der Dank an Prof. Dr. Karina Morgenstern, die mir diese Arbeit in ihrer Arbeitsgruppe ermöglicht hat und sie betreut hat. Sowohl Fragen wurden jederzeit beantwortet, als auch Inspiration in verschiedenen Diskussionen geliefert.

Ebenfalls geht der Dank an alle Mitglieder der Arbeitsgruppen Morgenstern und Pfnür. Es war jederzeit ein angenehmes und hilfreiches Arbeitsklima, wodurch manches Problem gelöst werden konnte.

Besonders hervorzuheben sind hierbei Friederike Matthaei und Konrad Boom, welche meine Betreuer waren und die Zusammenarbeit mit ihnen stets eine Freude war.

Dank geht auch an Dr. Dräger vom Institut für organische Chemie sowie Christine Bartetzko für die Durchführung der Verbrennungsanalyse und weitere Anregungen.

Für die Bereitstellung der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle danke ich der Firma FEW Chemicals und dabei speziell Herrn Dr. Heinz Mustroph und Herrn Dr. Steffen Ernst für die sehr freundlichen und informativen Telefonate und E-Mails.

Danken möchte ich auch Katharina Manthey für das Korrekturlesen der Arbeit.

Der abschließende und größte Dank geht aber an meine Familie für den Rückhalt und die Unterstützung während der gesamten Zeit der Arbeit.

## B.

### Literatur

- [1] A. Aviram und M. A. Ratner. „Molecular rectifiers“. In: *Chemical Physics Letters* 29.2 (Nov. 1974), S. 277–283.
- [2] M. Irie. „Photochromism: Memories and Switches“. In: *Chemical Reviews* 100.5 (Mai 2000), S. 6–1890.
- [3] B. L. Feringa, W. F. Jager und B. de Lange. „Organic materials for reversible optical data storage“. In: *Tetrahedron* 49.37 (Jan. 1993), S. 8267–8310.
- [4] M. Wolf und F. Oppen. „Elementary processes in molecular switches at surfaces“. In: *Applied Physics A* 93.2 (2008), S. 241–364.
- [5] W. Gärtner. „The Light Shall Show the Way-Or: The Conformational Changes of the Retinal Chromophore in Rhodopsin upon Light Activation“. In: *Angew Chem Int Ed Engl* 40.16 (2001), S. 2977–2981.
- [6] P. Kukura u. a. „Structural observation of the primary isomerization in vision with femtosecond-stimulated Raman.“ In: *Science* 310.5750 (2005), S. 1006–1009.
- [7] H. Mustroph, M. Stollenwerk und V. Bressau. „Aktuelle Entwicklungen in der optischen Datenspeicherung mit organischen Farbstoffen“. In: *Angewandte Chemie* 118.13 (März 2006), S. 2068–2087.
- [8] H. Mustroph. „persönliche E-Mail“. In: (2012).
- [9] K. Roth. „Die Chemie der schillernden Scheiben: CD, DVD & Co.“ In: *Chemie in Unserer Zeit* 41.4 (2007), S. 334–345.
- [10] J.-L. Alvarez u. a. „Resolving the Turnover of Temperature Dependence of the Reaction Rate in Barrierless Isomerization“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 102.39 (1998), S. 7651–7658.
- [11] G. Binnig u. a. „Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy“. In: *Physical Review Letters* 49.1 (Juli 1982), S. 57–61.
- [12] J. Bardeen. „Tunnelling from a Many-Particle Point of View“. In: *Physical Review Letters* 6.2 (Jan. 1961), S. 57–59.
- [13] J. Tersoff und D. R. Hamann. „Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope“. In: *Physical Review Letters* 50.25 (Juni 1983), S. 1998–2001.
- [14] J. Tersoff und D. R. Hamann. „Theory of the scanning tunneling microscope“. In: *Physical Review B* 31.2 (Jan. 1985), S. 805–813.
- [15] W. Ho. „Single-molecule chemistry“. In: *The Journal of Chemical Physics* 117.24 (2002), S. 11033.

- [16] J. Henzl und K. Morgenstern. „An electron induced two-dimensional switch made of azobenzene derivatives anchored in supramolecular assemblies.“ In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 12.23 (2010), S. 6035–6044.
- [17] A. Safiei, J. Henzl und K. Morgenstern. „Isomerization of an azobenzene derivative on a thin insulating layer by inelastically tunneling electrons.“ In: *Physical Review Letters* 104.21 (2010), S. 216102.
- [18] L. R. Apker. „Surface Phenemona Useful in Vacuum Technique“. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 40.5 (Mai 1948), S. 846–847.
- [19] P. Redhead. „Thermal desorption of gases“. In: *Vacuum* 12.4 (Juli 1962), S. 203–211.
- [20] J. Liebig. „Ueber einen neuen Apparat zur Analyse organischer Körper, und über die Zusammensetzung einiger organischen Substanzen“. In: *Annalen der Physik und Chemie* 97.1 (1831), S. 1–43.
- [21] M. Thompson. *ArgusLab*. Seattle, 2004.
- [22] H. Gawronski u. a. „Using a chemical concept for reactivity for the interpretation of STM images of physisorbed molecules“. In: *Applied Surface Science* 253.23 (Sep. 2007), S. 9047–9053.
- [23] H. Gawronski und K. Morgenstern. „Erratum to “Using a chemical concept for reactivity for the interpretation of STM images of physisorbed molecules” [Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 9047–9053]“. In: *Applied Surface Science* 255.15 (Mai 2009), S. 7109.
- [24] J. G. Dorsey. „Introduction to Modern Liquid Chromatography, 3rd ed Introduction to Modern Liquid Chromatography, 3rd ed . By Lloyd R. Snyder (LC Resources, Inc., Orinda, CA), Joseph J. Kirkland (Advanced Materials Technology, Wilmington, DE), and John W. Dolan (LC Reso“. In: *Journal of the American Chemical Society* 132.26 (Juli 2010), S. 9220–9220.
- [25] H. Engelhardt. *Practice on high performance liquid chromatography. Applications, equipment, and quantitative analysis*. Springer-Verlag, New York, NY, 1986, S. 473.
- [26] S. Narasimhan und D. Vanderbilt. „Elastic stress domains and the herringbone reconstruction on Au(111)“. In: *Physical Review Letters* 69.10 (Sep. 1992), S. 1564–1567.
- [27] J. Barth u. a. „Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects“. In: *Physical Review B* 42.15 (Nov. 1990), S. 9307–9318.
- [28] A. Smith. „Thermodesorption of Gases from Solids“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 62.6 (1958), S. 684–686.
- [29] K. Boom. „Azobenzole auf Silber und dünnen NaCl-Schichten“. Bachelorarbeit. Leibniz Universität Hannover, 2009.
- [30] K. Boom. „Astraphloxin auf verschiedenen Metalloberflächen“. Masterarbeit. Leibniz Universität Hannover, 2012.

## **C. Selbstständigkeitserklärung**

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

Hannover, Juni 2012