

# Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	2
2 Einführung.....	3
2.1 Funktionsweise der Rastertunnelmikroskopie:.....	3
2.2 Versuchsaufbau.....	4
2.2.1 STM-Kopf.....	4
2.3 UHV-System.....	4
2.4 Oberflächen.....	7
2.4.1 Der (111)-Kristalltyp.....	7
2.5 Schaltermoleküle:.....	7
2.5.1 2-Hydroxy-5-[(4-nitrophenyl)diazenyl]benzoesäure.....	7
2.5.2 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol auf Cu(111).....	9
2.6 Statistische Anwendung:.....	10
3 Auswertung.....	11
3.1 Entfernung eines Störsignals durch Überlagerung mit dem inversen Rauschbild:.....	11
3.2 Erscheinungsformen von 2-Hydroxy-5-[(4-nitrophenyl)diazenyl]benzoesäure auf Cu(111).....	15
3.3 Mögliche Anlagerung an HyNdB auf Cu(111).....	19
3.4 Untersuchung von 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol auf Cu(111).....	24
3.5 Vergleich von HyNdB mit AnNA auf Cu(111).....	27
Zusammenfassung:.....	29
3.6 Untersuchung des Adsorptionsmodells von 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol auf Au(111) nach Jörg Henzl.....	29
3.6.1 Untersuchung der Stern-Struktur von AnNA auf Au(111).....	31
3.6.2 Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkung.....	35
3.7 Vergleich der Azobenzolderivate auf unterschiedlichen Oberflächen.....	37
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	37
Literaturverzeichnis.....	40

# 1 Einleitung

Seit es Computer gibt, versuchen Menschen diese zu verbessern. Dies bedeutet das Unterbringen von immer mehr Transistoren auf immer weniger Platz. Gordon E. Moore hat bereits 1965 das Moor'sche Gesetz aufgestellt, nach dem sich die Anzahl der Transistoren pro Fläche alle 18 Monate verdoppeln würde[1]. Bis heute hat es näherungsweise seine Gültigkeit behalten, doch bei zu starker Reduzierung der Transistorengröße, treten quantenmechanische Effekte auf. Um die Leistung von Computer weiterhin zu steigern zu können, müssen irgendwann molekulare Schalter verwendet werden. Diese müssen ebenfalls zwei reversibel schaltbare Zustände aufweisen. Zudem müssen sie an einer Oberfläche befestigt werden können, um eine elektronische Schaltung bauen zu können.

In der molekularen Elektronik werden einzelne organische Moleküle als funktionale Bauelemente untersucht [2]. Dafür vielversprechende Moleküle, die sowohl reversibel zwischen zwei Zuständen durch Schwingungsanregung schaltbar sind und durch Substituenten modifizierbar sind, sind Azobenzolderivate.

Um das grundlegende Verhalten von schaltbaren Molekülen auf Oberflächen untersuchen zu können, werden in dieser Arbeit Azobenzolderivate auf Kupfer und Gold mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht.

# 2 Einführung

## 2.1 Funktionsweise der Rastertunnelmikroskopie:

Das Rastertunnelmikroskop (Englisch: scanning tunneling microscope (STM)) nutzt aus, dass Elektronen zwischen zwei Elektroden tunneln können. Der quantenmechanische Effekt des Tunnelns tritt auf, wenn zwei Elektroden sehr nah ( $<1$  nm) angenähert werden. Die elektronischen Wellenfunktionen überlappen und es entsteht eine messbare Aufenthaltswahrscheinlichkeit in beiden Elektroden mit einem Tunnelstrom  $I_T$  beim Anlegung einer Spannung. Die Elektroden werden hier durch eine Wolframspitze mit möglichst wenigen Atomen an der Spitze und die leitende Proben gebildet.

Die Tunnelwahrscheinlichkeit und damit der Tunnelstrom  $I_T$  der Elektronen mit der Masse  $m$  und der Energie  $E$  hängt exponentiell von dem Abstand  $d$  der Elektroden ab [3].

$$I_T(z) \propto V_T e^{-2\kappa d} \quad \text{mit} \quad \kappa = \sqrt{2m|E|/\hbar^2}$$

Der Tunnelstrom wird dabei von elastisch tunnelnden Elektronen in die unbesetzten Zustände der Anode erzeugt (s. Abb. 1.2), welche Energien zwischen der Fermienergie  $E_F^P$  und  $E_F^P + eV_T$  besitzen.  $eV_T$  entspricht der Energie die ein Elektron durch die angelegte Tunnelspannung  $V_T$  erhält.

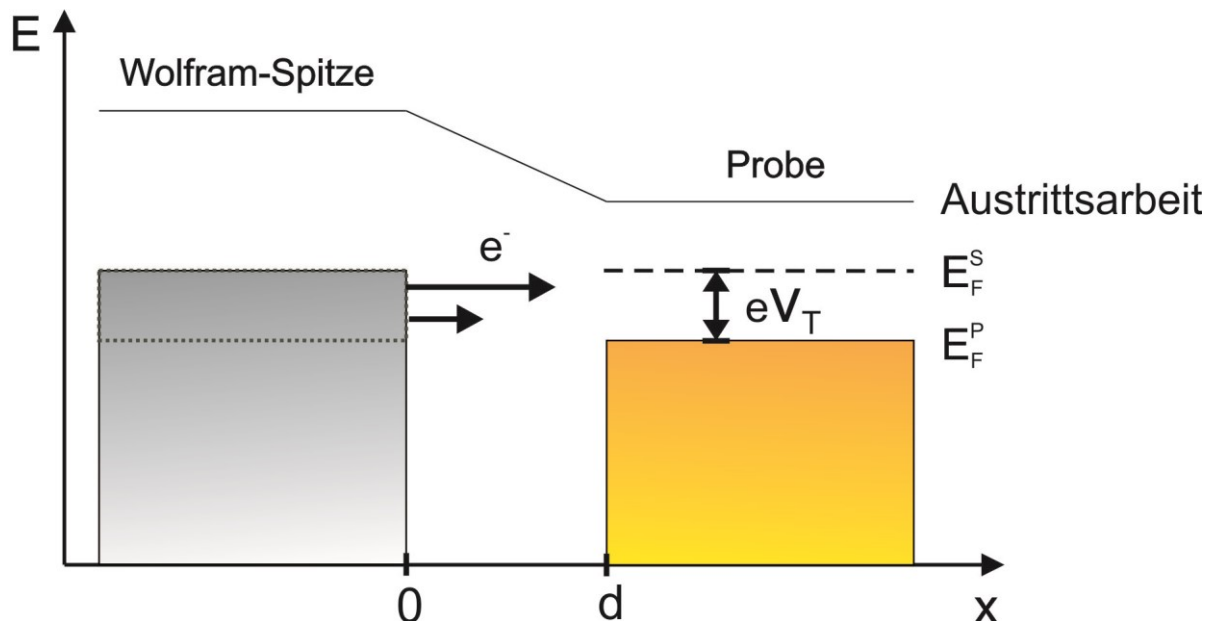


Abbildung 1.1: Schema des Energiediagrammes beim elastischen Tunnelprozess zwischen STM und Probe

Der Tunnelstrom ist von der Austrittsarbeit der Probenoberfläche abhängig und ändert sich beim Rastern der Spitze über die Probe. Durch ändern der elektronische Struktur können atomare Abbildungen von der Oberfläche und Adsorbaten erzeugt werden. Die Bewegung der Spitze über die Oberfläche wird durch Änderungen von Spannungen an piezoelektrischen Keramiken, im Folgenden Piezos genannt, erreicht.

Bei den folgenden Messungen wird die Methode des konstanten Tunnelstroms verwendet. Scheinbare Höhenveränderungen werden dabei durch Rückkopplung des verstärkten Tunnelstromsignals mit den Piezos ausgeglichen. Die gemessenen Ströme setzen sich aus der Topographie und der elektronischen Zustandsdichte der Oberfläche zusammen. Die Adsorption von Molekülen beeinflusst das elektronische Oberflächenprofil, wodurch es möglich wird, sie abzubilden [3]. In den aufgenommenen STM-Bildern werden scheinbare Erhöhungen heller dargestellt.

## 2.2 Versuchsaufbau

### 2.2.1 STM-Kopf

Der STM-Kopf liegt innerhalb des inneren Schildes vom Badkryostaten, welcher durch einen Shutter geschlossen werden kann (s. Abb. 1.2). Der Probenhalter kann mit dem Manipulator in die Kammer eingesetzt werden.

Für die Bewegung der Spitze über die Oberfläche sind vier Piezos verantwortlich. Durch Anlegen einer Sägezahnspannung an den drei Rasterpiezos, auf denen eine dreiteilige Rampe liegt, kann die Höhe und die horizontale Position der STM-Spitze eingestellt werden. Zur genaueren Positionierung und Höheneinstellung werden an den Piezos Hochspannungen angelegt, um diese verformen. [4]

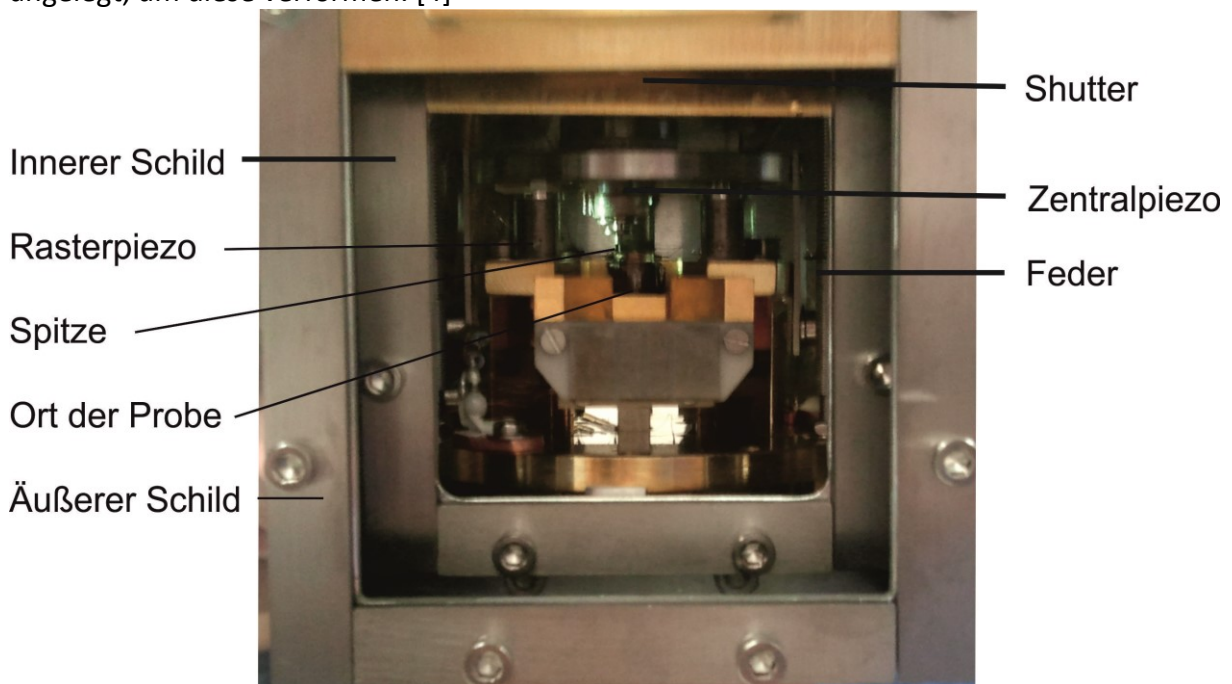


Abbildung 1.2.: Aufbau des STM-Kopfes. Fotografie des STM-Kopfes im Inneren des Badkryostaten.

Die Messung mit dem Rastertunnelmikroskop geschieht im Ultrahoch-Vakuum (UHV) mit Drücken unter  $4 \cdot 10^{-10}$  mbar und unter Kühlung mit flüssigem Helium. Durch das Messen bei ungefähr 5 K wird dieses STM Tieftemperatur-STM genannt.

### 2.3 UHV-System

In dem UHV-System müssen, Proben transportiert, präpariert und vermessen werden können.

Deshalb lässt sich die Versuchsanordnung in vier Kammern einteilen (s. Abb. 1.3). Über Plattenventile werden die Kammern voneinander getrennt. Der Badkryostat mit dem Rastertunnelmikroskop befindet sich in der STM-Kammer. Dieser Badkryostat ist aus einem äußerem Schild, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird und einem inneren Schild, der mit flüssigem Helium gekühlt wird, zusammengesetzt. Über die Präparationskammer kann die Probe mit einem Manipulator in die STM-Kammer geschleust werden. Mit diesem Manipulator kann die Probe sowohl geheizt, als auch mit flüssigem Stickstoff oder Helium gekühlt werden.

An der Präparationskammer befinden sich zwei Nebenkammern. Durch die Ladekammer werden die Proben von außerhalb der Apparatur in das UHV-System eingebracht. Im Moleküleinlass werden Moleküle und Gase für die Präparation vorbereitet.

Zur Druckkontrolle sind an der Präparations- und STM-Kammer Heißkathoden-Messröhren und an der Ladekammer und dem Moleküleinlass Kaltkathoden-Messröhren installiert. Das Gas im UHV-System kann durch Quadrupolmassenspektrometer in der Präparationskammer und im Moleküleinlass analysiert werden.

Das angeschlossene Pumpsystem besitzt ein Vorvakuum-System mit einer Membran- und einer Mini-Turbopumpe. Für Basisdrücke unter  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar werden weiterhin zwei Turbopumpen an den Nebenkammern, zwei Ionengetterpumpen an der Präparations- und STM-Kammer und eine Titansublimationspumpe an der Präparationskammer verwendet. Zusätzlich wirken die Schilde des Kryostaten als Kryopumpe, wodurch der Druck am STM-Kopf um mehrere Zehnerpotenzen verbessert wird.

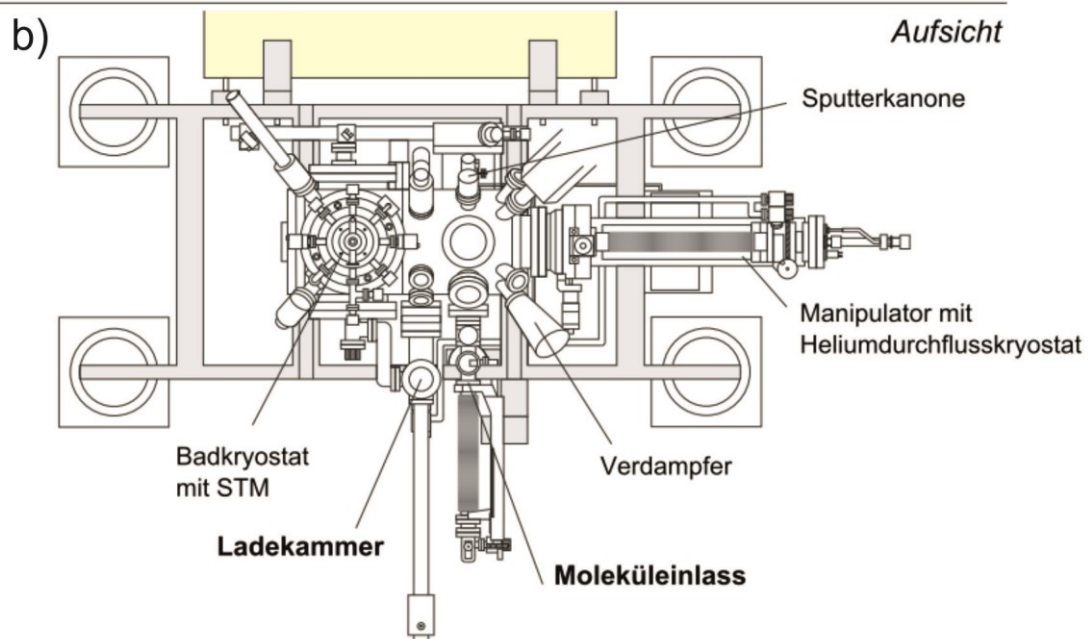
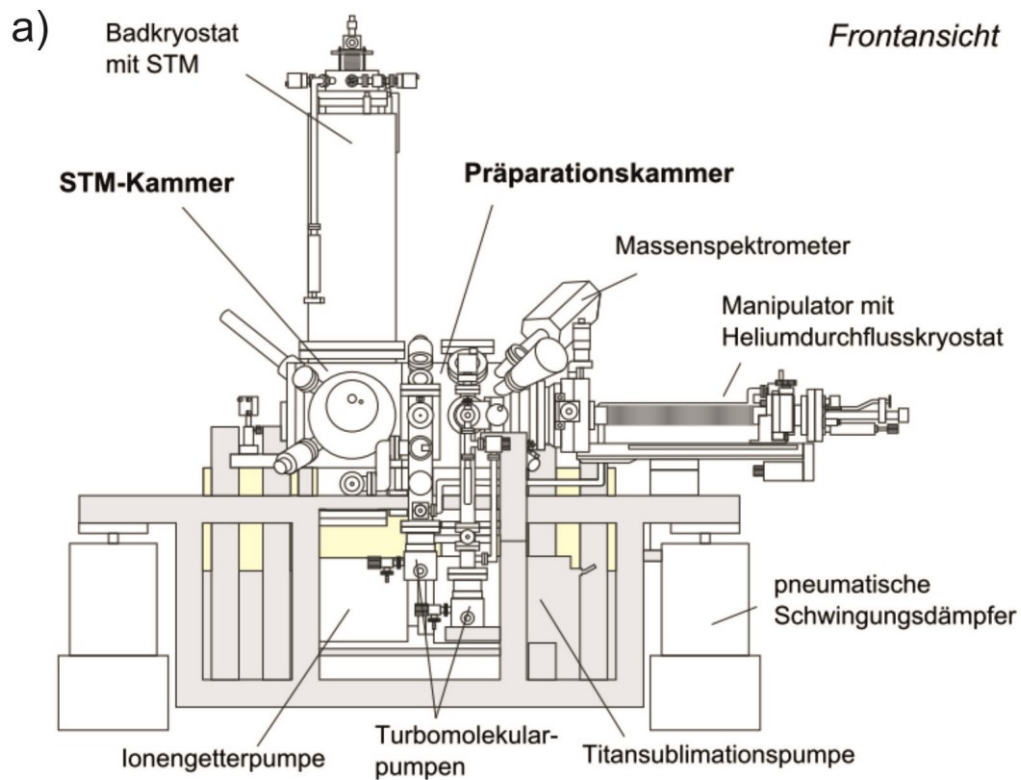


Abbildung 1.3 Schematischer Aufbau der UHV-Anlage. a) Frontansicht. b) Aufsicht [Quelle: Diss. M. Mehlhorn]

Mit der Ionenkanone, dem Moleküleinlass und einem Molekülverdampfer können die zu untersuchenden Oberflächen in der Präparationskammer gereinigt und präpariert werden.

## 2.4 Oberflächen

Im Verlauf dieser Arbeit wird mit Cu(111)- und Au(111)-Oberflächen gearbeitet. In diesem Abschnitt wird auf die Kristallstruktur und relevante Eigenschaften dieser Oberflächen eingegangen.

### 2.4.1 Der (111)-Kristalltyp

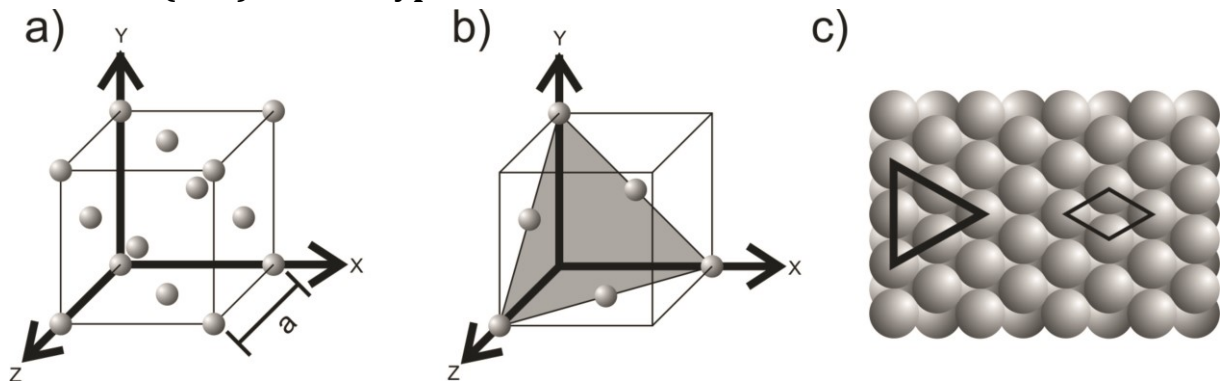


Abbildung 1.4.: Oberflächenstruktur der (111)-Ebene a) Kristallsystem einer fcc-Einheitszelle mit Gitterkonstante  $a$ . b) (111)-Ebene der fcc Einheitszelle c) Kugelmodell der (111)-Oberfläche mit Oberflächengitterkonstante  $a$ . [Quelle: Max Ruschmeier]

In Abbildung 1.4 ist das kubisch flächenzentrierte System (Englisch: Face centred cubic (fcc)) mit der (111)-Ebene gezeigt. Sowohl Kupfer als auch Gold kristallisieren in einem kubisch flächenzentrierten System. Für Kupfer beträgt die Gitterkonstante  $a=0,362$  nm [5] und für Gold  $a=0,408$  nm [6].

Au(111) rekonstruiert in einer charakteristischen  $(22 \cdot \sqrt{3})$  Überstruktur, der Herringbone Struktur. Es entstehen zwei Solitonenwände, innerhalb derer die Goldatome in einer *hcp*-Struktur (engl. hexagonal closest package) vorliegen. Außerhalb liegt weiterhin eine *fcc*-Einheitszelle vor. Wenn zwei dieser Überstrukturen aufeinander treffen, ändern die Solitonenwände ihre Richtung. Es entsteht ein Zick-Zack-Muster mit sogenannten Ellenbogen. [7]

## 2.5 Schaltermoleküle:

Die meisten Azobenzole können zwischen zwei Konfigurationen auf Metalloberflächen schalten. Durch die elektroneninduzierte Manipulation mit dem STM kann Diffusion als Nebeneffekt auftreten [8]

### 2.5.1 2-Hydroxy-5-[(4-nitrophenyl)diazenyl]benzoesäure

Im Verlauf der Arbeit wird 2-Hydroxy-5-[(4-nitrophenyl)diazenyl]benzoesäure (HyNdb) auf Cu(111) als ein Schaltermolekül auf einer Metalloberfläche untersucht. Es besteht aus zwei

unterschiedlich substituierten Phenylringen, sowie der schaltbaren Azogruppe, welche in cis-Stellung und in trans-Stellung vorliegen kann (s. Abb. 1.5 a)).

Die Verteilung der Elektronenzustandsdichte ist in Abbildung 1.5 b) dargestellt. An dem einen Phenylring befindet sich in para-Position zur Azogruppe eine Nitrogruppe, welche durch ihre starke Elektronegativität induktiv Elektronendichte aus dem Ring zieht. Verstärkt wird dies durch ihren negativen mesomeren Effekt (-M-Effekt).

Die gleichen Effekte werden durch die Carboxygruppe in meta-Position an dem anderen Phenylring ausgeübt. Zusätzlich befindet sich in para-Position zu der Azogruppe eine Hydroxygruppe. Diese wirkt ebenso wie die Azogruppe induktiv Elektronendichte ziehend, besitzt jedoch einen +M-Effekt.

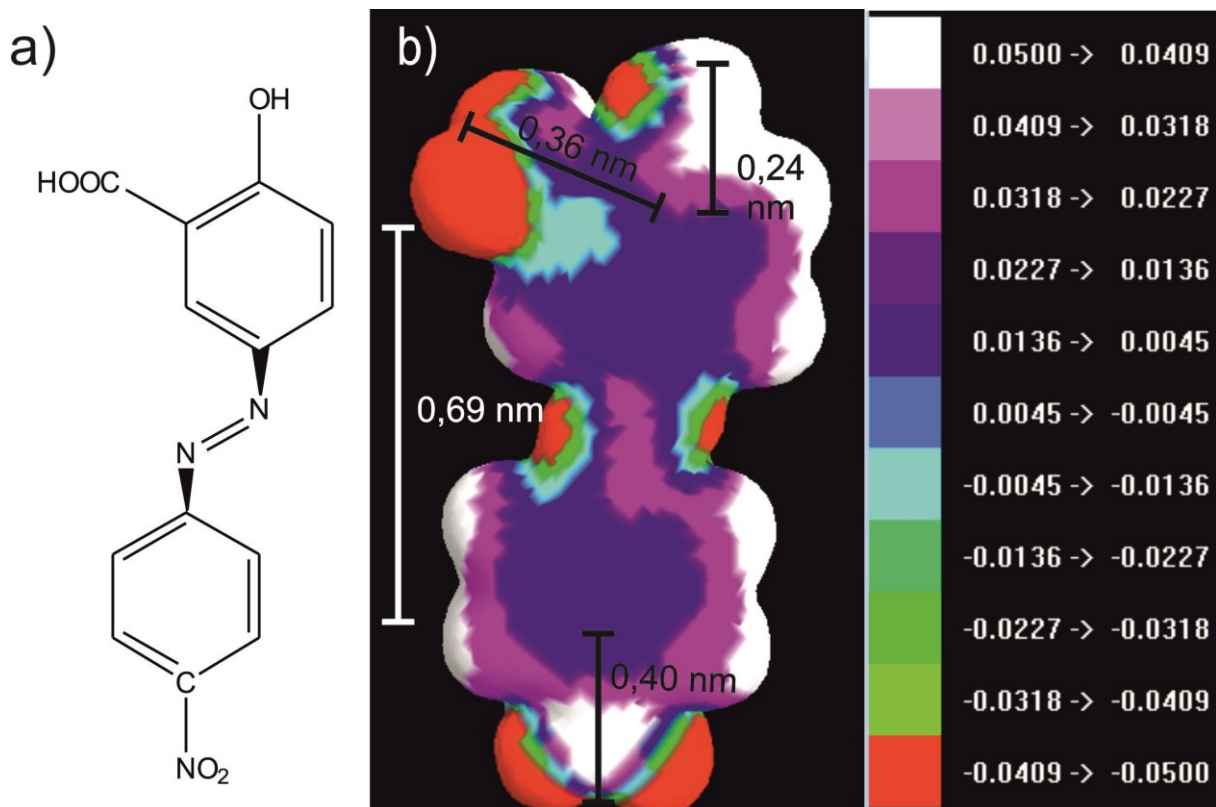


Abbildung 1.5: 2-Hydroxy-5-[(4-nitrophenyl)diazenyl]benzoesäure in der Gasphase. Das Azobenzolmolekül ist mit einer Hydroxygruppe und einer Nitrogruppe in para-Position substituiert. In ortho-Position zu der Hydroxygruppe befindet sich eine Carboxygruppe. a) Strukturmodell der trans-Konfiguration. b) Elektronenzustandsdichte der trans-Konfiguration in  $e/B^3$  mit  $1B=0,03$  nm. Mit ArgusLab 4.0.1 berechnet.

In Abbildung 1.5 b) ist zu erkennen, dass die am stärksten negativ geladenen Gruppen die kleinsten Zustandsdichten aufweisen. Das delokalisierte  $\pi$ -System wird in der Gasphase mit einer erhöhten Elektronenzustandsdichte dargestellt ( $0,01-0,04$ )  $e/B^3$ . Die Berechnung ist auf ein Molekül in der Gasphase bezogen, deshalb kann sich das Bild das mit einem Rastertunnel-Mikroskop aufgenommen wird, stark von diesem Modell unterscheiden. Durch



die Wechselwirkung der Oberfläche mit funktionellen Gruppen oder dem  $\pi$ -System, kann sich die Elektronenzustandsdichte verschieben.

### 2.5.2 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol auf Cu(111)

AnNA besitzt zwei funktionelle Gruppen in Para-Position zu der Azogruppe (Abb. 3.8 a)). An der einen Para-Position sitzt wie beim HyNdB eine Nitrogruppe, die Elektronendichte aus dem Ring zieht. An der anderen Para-Position ist eine Anilinogruppe positioniert. Sie kann Elektronendichte an das  $\pi$ -System abgeben. In der Gasphase liegt die Aminogruppe  $sp^3$ -hybridisiert vor. Dadurch ist die Überlappung der Orbitale weniger stark ausgeprägt, die angrenzenden Phenylringe liegen nicht in einer Ebene und das  $\pi$ -System wird unterbrochen.

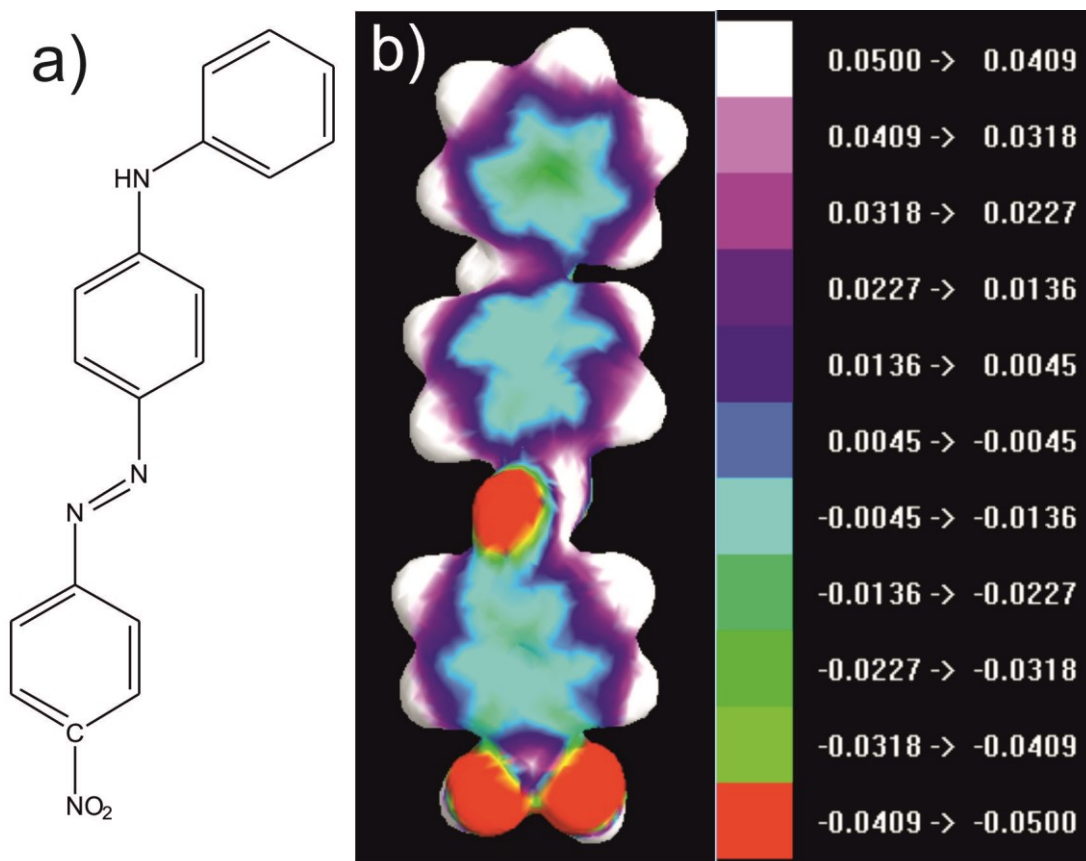


Abbildung 1.6.: 4-(N-Phenylamino)-4'-nitroazobenzol (AnNA) in der Gasphase. Das Azobenzolmolekül besitzt in para Position eine Nitrogruppen und eine Anilinogruppe. a) Strukturmodell der trans-Konfiguration. b) Elektronenzustandsdichte der trans-Konfiguration. Mit ArgusLab 4.0.1 berechnet.

## 2.6 Statistische Anwendung:

STM-Bilder werden durch die Elektronenzustandssumme des abgebildeten Objekts geprägt. Dies wird bei der Bestimmung von Abständen durch die Addition mehrerer Gauss-Kurven simuliert. Die einzelnen Kurven sind durch die Oberflächenhöhe  $y_0$ , den Ort des Maximums  $x_c$ , der Breite  $w$  mit  $w = FWHM \cdot \sqrt{\ln(4)}$  und der Halbwertsbreite  $FWHM$ , sowie der Fläche  $A$  definiert.

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}}$$

# 3 Auswertung

## 3.1 Entfernung eines Störsignals durch Überlagerung mit dem inversen Rauschbild:

Die mit der in Kapitel 2 beschriebenen Versuchsanordnung aufgenommenen STM-Bilder sind mit einem 50 Hz Störsignal überlagert. Es koppelt in den Tunnelstrom ein und wird durch ein periodisch auftretendes Muster abgebildet. In Abbildung 3.1 a) ist ein hoch aufgelöstes STM-Bild mit einer farblichen Höhenskala gezeigt. Es ist zu erkennen, dass über die gesamte Oberfläche ein periodisches Streifenmuster verläuft und dadurch die Strukturen verzerrt wirken. Die Oberfläche selber wird nicht durch die gleiche Farbe dargestellt und liegt nicht in einer Ebene.

Das Störsignal kann nicht durch die bereits beschriebenen Methoden entfernt werden. Um die Bilder trotzdem gut darstellen und auswerten zu können, wird das charakteristische Rauschprofil ermittelt und von dem zu analysierenden Bild abgezogen. Durch Überlagerung einer Welle mit ihrer Inversen wird sie nach dem Prinzip der destruktiven Interferenz ausgelöscht.

Die Bearbeitung erfolgt mit dem Programm WSxM 5.0 Develop 7.0 [9]. Aus dem Originalbild (s. Abb. 3.1 a) wird ein kleiner Bereich ausgewählt, der das zu analysierende Molekül einschließt. Anschließend wird ein ebenso großer Bereich einer unbedeckten Oberfläche in der Nähe des betrachteten Moleküls ausgewählt. Hier ist darauf zu achten, dass die Störfrequenz in der gleichen Phase vorliegt, wie in dem Ausschnitt mit dem Molekül (s. Abb. 3.1 c).

Der Ausschnitt der reinen Oberfläche wird invertiert (s. Abb. 3.1 b). Durch Addition der Intensität dieser beiden Bildausschnitte, dem Molekülausschnitt und der inversen reinen Oberfläche, wird ein neues Bild mit dem gleichen Format erhalten. In Abbildung 3.1 d) ist die Überlagerung der beiden STM-Bilder mit einem verminderten Rauschen gezeigt. Die Wellen des Störsignals sind nur noch an den Rändern des Moleküls und an wenigen Stellen der Oberfläche sichtbar.

Um untersuchen zu können, ob die Überlagerung Einfluss auf die Gestalt des Moleküls hat, werden von einem analogen Ort im Molekül Höhenprofile von vor und nach der Bearbeitung verglichen. Der Streckenverlauf ist in den Abbildungen durch eine schwarze Linie im Originalbild (s. Abb. 3.1 c)) und durch eine dunkelblaue Linie im bearbeiteten Bild (s. Abb. 3.1 d)) zu erkennen. In Abbildung 3.1 e) ist der Verlauf der scheinbaren Höhe  $h$  in Abhängigkeit vom Abstand  $x$  gezeigt. Die Orte der Maxima sind höchstens um 10 pm verschoben. Der

Fehler der Versuchsanordnung für den gleichen STM-Typ ist mit 20 pm höher [10]. Die absolute und relative Höhe der Maxima zueinander weichen dagegen deutlich vom Originalbild ab. Die Höhe verändert sich dabei in Abhängigkeit von dem Ort unterschiedlich. Die Höhendifferenz zwischen dem Originalbild und dem überlagerten Bild sinkt dabei von 12 pm am Anfang auf 0 pm am Ende des Höhenprofils.

Der Grund für dieses Phänomen liegt in dem Verlauf der Oberfläche. An dem Höhenprofilbild des Originalausschnittes fällt auf, dass der Beginn und das Ende des Verlaufs nicht auf einer Höhe liegen. Ebenso kann man an dem Farbverlauf des gesamten STM-Bildes (s. Abb. 3.1 a)) von oben nach unten erkennen, dass die Oberfläche nicht in einer Ebene liegt und wahrscheinlich durch den Nachlauf der Piezos gekrümmt abgebildet wird. Ist die Krümmung so stark wie in diesem Fall und führt zu einem signifikanten Höhenunterschied von 12 pm, kann auch ein Planar-Abzug der Oberfläche dieses Problem nicht beheben. Da die Krümmung auch invertiert auf dem Bild der invertierten reinen Oberfläche (s. Abb. 3.1 b)) vorliegt, subtrahieren sich die Höhenunterschiede. Liegt das invertierte Rauschbild in der nahen Umgebung des zu untersuchenden Moleküls, wie in Abbildung 3.1 a) die schwarzen Umrandungen, kann in Näherung angenommen werden, dass die Krümmung der Oberfläche konstant ist. In dem Fall wird durch die Überlagerung der Bilder die Krümmung, wie bei interferierenden Wellen, ausgelöscht. Dieses Phänomen ist in dem Verlauf der Höhenprofile zu erkennen. Nach der Bearbeitung liegen der Anfang und das Ende, also der Zustand der Oberfläche, auf ungefähr der gleichen Höhe (s. Abb. 3.1 e)). Die Maxima des Moleküls nehmen somit um den Betrag der Krümmung der Oberfläche an dem Ort der Maxima ab.

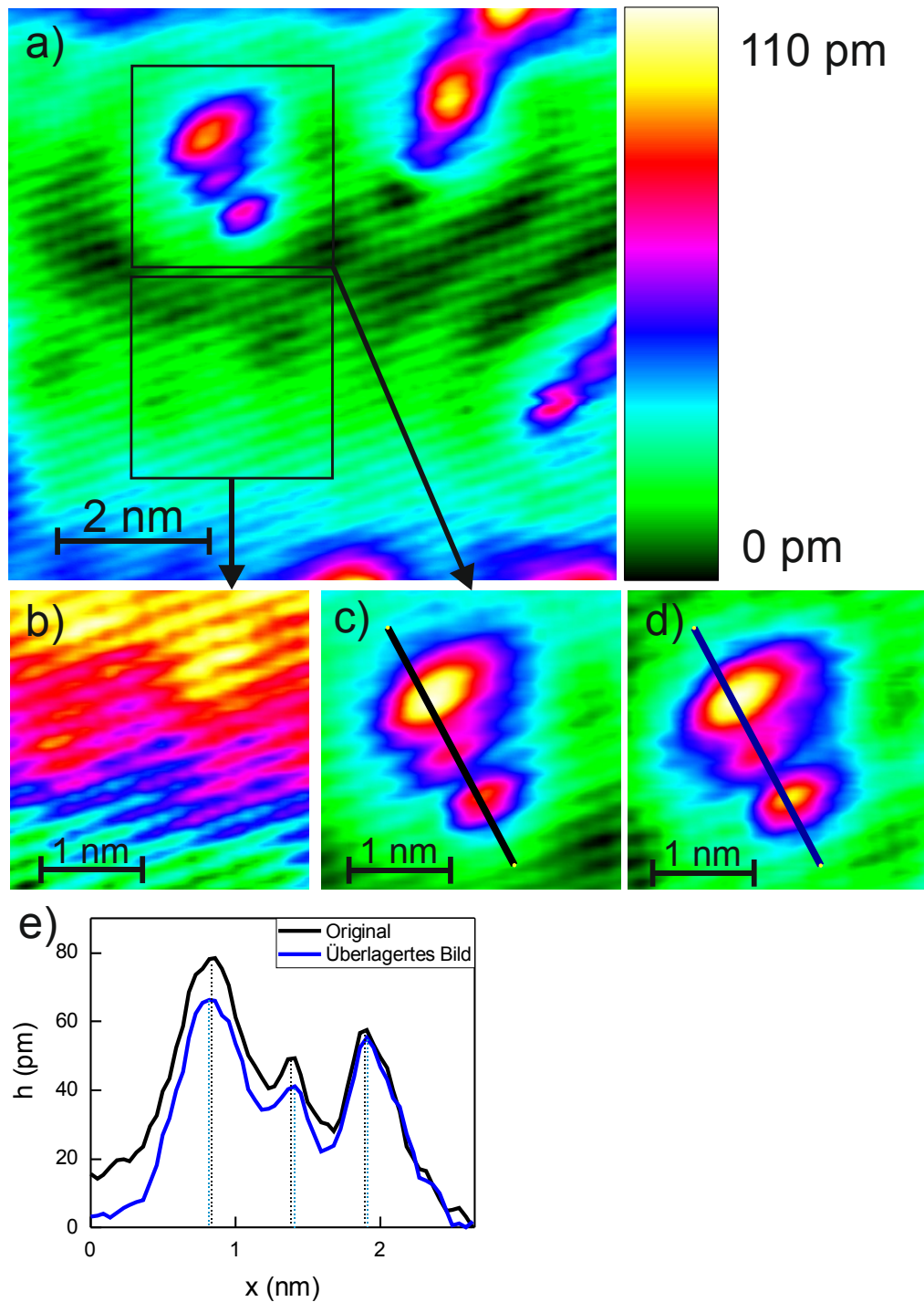


Abbildung 3.1.: Prinzip der Entfernung eines Störsignals anhand von HyNdB auf Cu(111).

a) STM-Bild in Falschfarben, Tiefpassfilter und Planar-Abzug angewendet. Störsignal mit 50 Hz wurde nicht entfernt. Tunnelparameter:  $I=51$  pA,  $U=106$  mV,  $(7,9 \times 7,4)$  nm. b) Invertierter Ausschnitt der Oberfläche mit dem Rauschen in der gleichen Phase wie in c).  $(3,0 \times 3,0)$  nm. c) Bildausschnitt mit Molekül, der genauso groß ist wie b). Die Aufnahme des Höhenprofils ist in schwarz dargestellt  $(3,0 \times 3,0)$  nm. d) Überlagerung der Bilder b) und c). Die Aufnahme des Höhenprofils ist in blau dargestellt  $(3,0 \times 3,0)$  nm. e) Profil der scheinbaren Höhe des Moleküls. Schwarze Kurve entspricht dem Verlauf im Originalbild c), blaue Kurve dem Verlauf im überlagerten Bild d).

Bei der Anwendung des Filters muss darauf geachtet werden, dass durch FremdadSORBATE oder Störungen der Oberfläche in den zu übereinanderlegenden Bildern auch Störungen in dem überlagerten Bild erzeugt werden. Werden diese nicht erkannt, könnten Strukturen in dem neuen Bild auftreten, die fälschlicherweise für ein physikalisches Phänomen gehalten werden können.

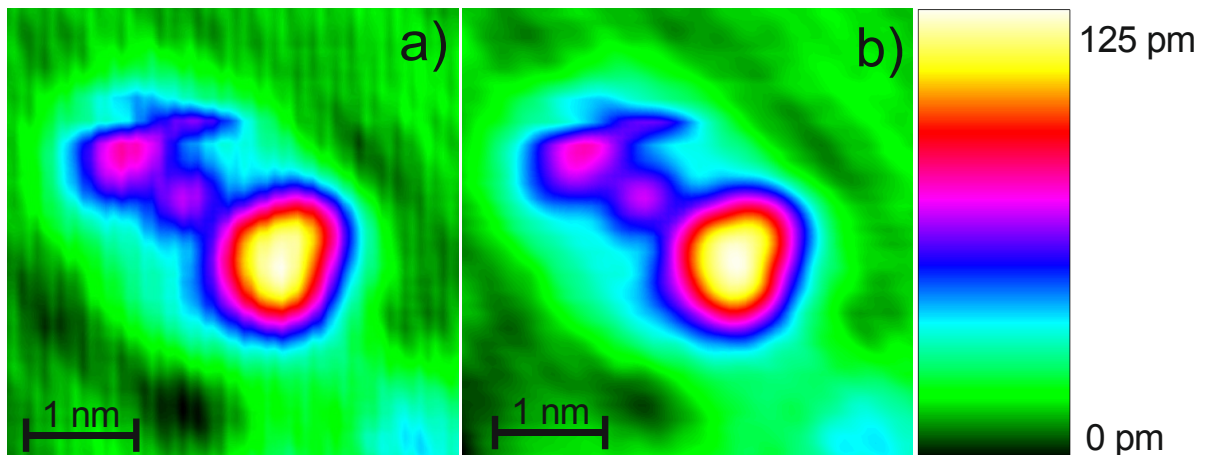


Abbildung 3.2.: AnNA auf Cu(111). a) STM-Originalbild. b) STM-Bild nach der Rauschentfernung. Tunnelparameter:  $I=56$  pA,  $U=106$  mV, (4,0 x 4,0) nm.

In Abbildung 3.2 ist das Ergebnis der verwendeten Methode zu erkennen. In dem Originalbild (s. Abb. 3.2 a) ist ein deutliches Rauschen in dem gesamten Bild zu sehen. Die Auswirkungen des Störsignals sind vor allem an den verschwommenen Rändern des abgebildeten Moleküls gut zu erkennen. In Abbildung 3.2 b) sind die Ränder dagegen wesentlich schärfer und das periodische Muster des Störsignals aus Abbildung 3.2 a) ist verschwunden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass diese Methode zur Entfernung von Störsignalen auf Oberflächen mit einem sehr geringen Bedeckungsgrad geeignet ist. Außerdem sollte das STM-Bild keine Stufenkanten oder sonstige Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche, wie zum Beispiel die Rekonstruktionslinien einer Au(111)-Oberfläche aufweisen. Es sollten sich keine frei beweglichen Moleküle oder Fragmente auf der Oberfläche befinden, da diese das Finden einer freien Oberfläche in der Nähe des zu untersuchenden Areals erschweren. Zusätzlich kann durch die richtige Anwendung dieser Methode die scheinbare Krümmung der Oberfläche auf ein Minimum reduziert werden. Im Folgenden werden Bilder, bei denen diese Methode angewendet wurde mit FOLF für Frequenz-optimierter-lokaler-Filter in der Bildunterschrift gekennzeichnet.

### 3.2 Erscheinungsformen von 2-Hydroxy-5-[(4-nitrophenyl)diazenyl]benzoesäure auf Cu(111)

Die Probenoberfläche weist große Verunreinigungen auf, wenn sie der Atmosphäre ausgesetzt war. Zur Reinigung wurde die Probe mit Neon-Ionen ionengeätzt. Dabei wurde eine Beschleunigungsspannung von 1,3 keV bei einem Druck von ungefähr  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar Neongas für ca. 30 min eingesetzt. Dadurch werden die oberste Schichten entfernt und es entsteht eine saubere, doch unregelmäßige Oberfläche. Anschließend wurde durch Erhitzen auf ca. 905 K die Oberfläche ausgeheilt. Dieser Zyklus aus Ionenätzen und Erhitzen wurde mehrfach wiederholt.

Bei der Präparation von Kupfer mit HyndB wurde eine Verdampfer Temperatur von 160 K eingesetzt. Es wurden zwei Präparationen auf Cu(111) angefertigt, um zu testen ob sich das Erscheinungsbild der Moleküle in der ersten Präparation bei einem geringeren Bedeckungsgrad ändert. Die Präparationsdaten sind in Tabelle 1 dargestellt. Für den Bedeckungsgrad der Oberfläche abhängige Parameter sind der Druck und die Bedampfungszeit. Für eine geringere Bedeckung wurde bei der zweiten Präparation ein geringerer Druck von  $7,0 \cdot 10^{-8}$  mbar und eine drei Sekunden kürzere Bedampfungszeit von 12 s verwendet. Die Temperatur der Probe lag bei der ersten Präparation mit flüssig-Stickstoff-Kühlung (aus Ermangelung an flüssigem Helium) bei einer Temperatur von 78 K. Bei der zweiten Präparation konnte flüssig-Helium-Kühlung eine Temperatur von 39 K erreicht werden.

Tabelle 1: Präparationsdaten von HyNdB auf Cu(111)

Präparation 1	Präparation 2
<input type="checkbox"/> Druck: $1,0 \cdot 10^{-7}$ mbar	<input type="checkbox"/> Druck: $7,0 \cdot 10^{-8}$ mbar
<input type="checkbox"/> Probentemperatur: 78 K	<input type="checkbox"/> Probentemperatur: 39 K
<input type="checkbox"/> Bedampfungszeit: 15 s	<input type="checkbox"/> Bedampfungszeit: 12 s

Übersichtsbilder der Präparationen sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Da die Oberfläche nicht atomar aufgelöst ist, werden die Parameter der STM-Software, im Folgenden Piezokonstanten genannt, anhand von oberflächenabhängigen Fermiwellenlängen und

Stufenkanten geeicht. Die Piezokonstanten werden modifiziert, bis die beobachteten Fermiwellen und Stufenkanten denen aus vorherigen Messungen auf einer Cu(111)-Oberfläche gleichen. Die Piezokonstanten der vorherigen Messung werden anhand von atomarer Auflösung geeicht.

Für beide Präparationen treten auf der Kupferoberfläche zwei erkennbare Erscheinungsformen von HyNdB auf. Diese sind in Abbildung 3.4 durch farbige Rechtecke umrandet. Die erste Form wird im Folgenden Typ A genannt und weist drei Erhebungen auf einer Geraden auf. Die zweite Form, Typ B, weist anstatt der dritten Erhebung eine Vertiefung auf.

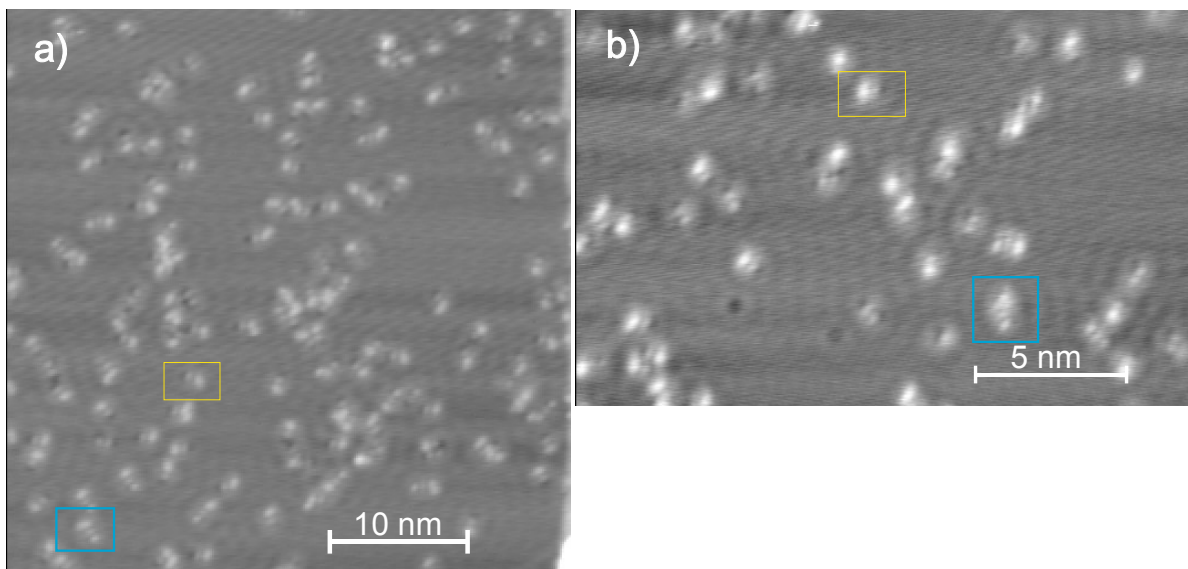


Abbildung 3.4: STM-Übersichtsbilder nach der Präparation mit HyNdB auf Cu(111). Lokal gebundene Moleküle in zwei Erscheinungsformen, bestehend aus drei elliptischen Teilen: Gelb umrandet Typ A: hell-hell-dunkel, türkis umrandet Typ B: hell-hell-hell a) Präparationsdaten:  $1,0 \cdot 10^{-7}$  mbar, 78 K, 15 s. Tunnelparameter:  $I=51$  pA,  $U=106$  mV, (41 x 41) nm b) Präparationsdaten:  $7,0 \cdot 10^{-8}$  mbar, 39 K, 12 s. Tunnelparameter:  $I=12$  pA,  $U=97$  mV, (41 x 41) nm.

Die Oberfläche ist nicht ebenmäßig abgebildet und es sind unregelmäßige Erhöhungen und Vertiefungen zu erkennen. Es können jedoch keine Planarabzüge auf die Bilder angewendet werden, da durch den Nachlauf der Piezos eine zu stark gekrümmte Oberfläche abgebildet wird.



Die erste Präparation ist mit 0,08 Molekülen/nm<sup>2</sup> durch einen höheren Bedeckungsgrad als die zweite Präparation mit 0,03 Molekülen/nm<sup>2</sup> gekennzeichnet. Die Tendenz der Verteilung der Erscheinungsform von HyNdB auf die beiden Typen geht aus Tabelle 2 hervor. Der Typ A mit einer Vertiefung tritt im Verhältnis von 8,7 nach der ersten Präparation und im Verhältnis von 2,7 nach der zweiten Präparation zum Typ B vermehrt auf. Als unbestimmt gelten Moleküle, die keiner Art eindeutig zugeordnet werden können, weil die Auflösung zu nicht ausreicht oder weil sie sich mit anderen Molekülen/Defekten überschneiden. Da der Anteil dieser unbestimmten Moleküle, mit 36 % bei der ersten Präparation und mit 55 % bei der zweiten Präparation sehr hoch ist, dürfen nur Tendenzen der Verhältnisse betrachtet werden. Der Typ A scheint unter diesen Bedingungen stärker favorisiert zu sein.

Tabelle 2: Anzahl der Moleküle eines bestimmten Typs für beide Präparationen

	Typ A	Typ B	unbestimmt	gesamt
Präparation 1	78	9	50	137
Präparation 2	19	6	30	55

In Abbildung 3.5 werden die beiden Erscheinungsformen Typ A und Typ B genauer untersucht. Beide Formen weisen eine große elliptische Erhebung mit einer scheinbaren Höhe von ungefähr 70 pm in Bezug zur Oberfläche auf (s. Abb. 3.5 a) und b)), welche im Folgenden als 1. Erhebung bezeichnet wird. Die mittlere Ellipse ist kleiner, mit einer scheinbaren Höhe von ungefähr 40 pm für beide Typen. Auch die Erscheinungsformen der beiden beschriebenen Erhebungen ähneln sich stark in ihren elliptischen Formen. Der letzte Molekülteil von HyNdB auf Cu(111) variiert zwischen Typ A und Typ B. Bei Typ A liegt eine scheinbare Vertiefung von ungefähr 10 pm zur Oberfläche vor. Typ B dagegen weist eine mittelgroße scheinbare Erhebung von ungefähr 50 pm auf. Die Erscheinungsform dieses letzten Strukturabschnitts ähnelt sich zwischen den Typen nicht und ist durch eine unterschiedliche Umrandung gekennzeichnet.

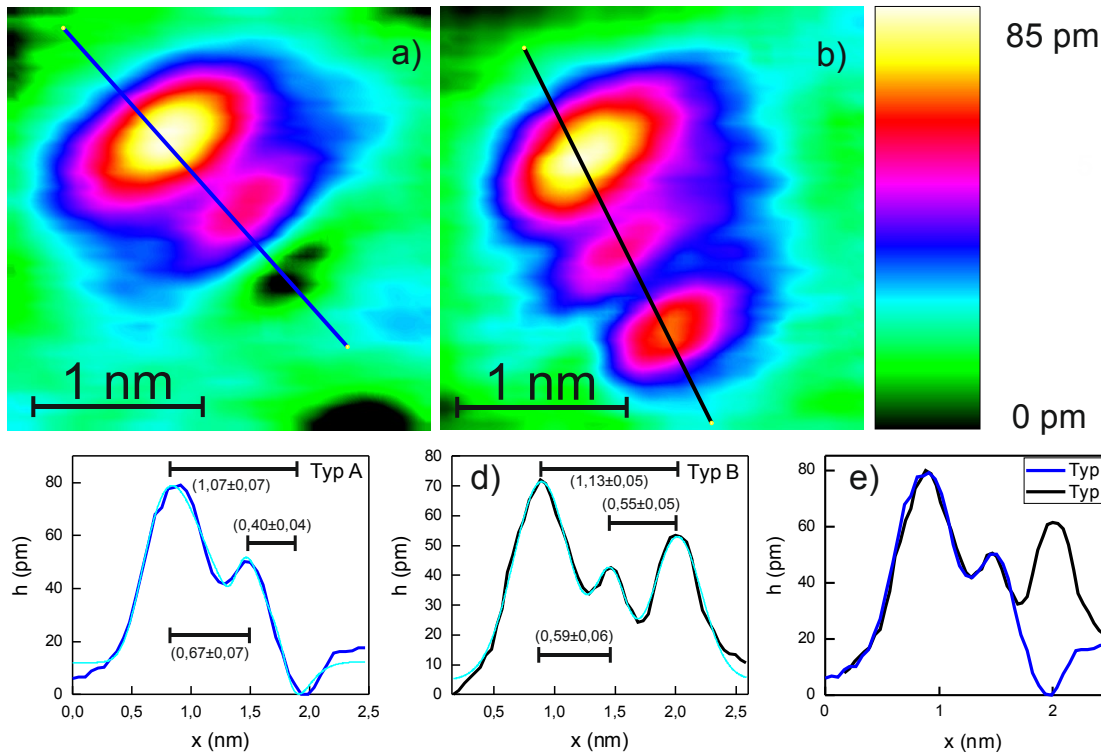


Abbildung 3.5.: Hoch aufgelöste STM-Bilder der beiden Erscheinungsformen von HyNdB auf Cu(111). a) Typ A mit zwei Erhebungen und einer Vertiefung. b) Typ B mit drei Erhebungen. c) Höhenprofil der blauen Linie in a) mit berechneter kommutativer Gauss-Kurve des Typs A in türkis. FOLF angewendet. d) Höhenprofil der schwarzen Linie in b) mit berechneter kommutativer Gauss-Kurve des Typs B in türkis. FOLF angewendet. e) Vergleich der Höhenprofile des Typs A und B. Tunnelparameter:  $I=51$  pA,  $U=106$  mV,  $(2,5 \times 2,5)$  nm

Mit Hilfe von Höhenprofilbildern können die Abstände der Erhebungen bestimmt werden. Für den Typ A (s. Abb. 3.5 c)) wird ein Gesamtabstand von  $(1,07 \pm 0,07)$  nm und für den Typ B (s. Abb. 3.5 d)) ein Gesamtabstand von  $(1,13 \pm 0,05)$  nm erhalten. Der Abstand von der 1. Erhebung bis zur Mittleren beträgt für Typ A  $(0,67 \pm 0,07)$  nm und für Typ B  $(0,59 \pm 0,6)$  nm. Der intramolekulare Abstand von der mittleren zur letzten Teilstruktur beträgt für Typ A  $(0,40 \pm 0,04)$  nm und für den Typ B  $(0,55 \pm 0,05)$  nm

In der Gasphase weisen die Mittelpunkte der erhöhten Elektronenzustandsdichte über den beiden Phenylringen einen Abstand von 0,69 nm auf. Diese Punkte liegen nicht in den Mittelpunkten der Phenylringe sondern werden durch die elektronenziehenden Substituenten um 0,07 nm weiter auseinandergezogen (s. Abb. 1.3 b)). Dieser Abstand entspricht damit innerhalb der Fehlergrenzen dem Abstand zwischen der 1. und der mittleren Erhebung des Typs A mit 0,67 nm. Der Typ B liegt in diesem Bereich nicht innerhalb der Fehlergrenzen. Dies deutet darauf hin, dass die elektronische Zustandsdichte zum Beispiel durch Wechselwirkungen mit der Oberfläche verändert vorliegt

Bei dem idealisiertem Molekül in der Gasphase treten an beiden Phenylringen Vertiefungen in der Elektronenzustandsdichte auf. Der Abstand der Mittelpunkte der erhöhten

Zustandsdichte der jeweiligen Phenylringe zu den Substituenten beträgt beim Nitrosubstituenten 0,40 nm, bei dem Carboxysubstituenten 0,36 nm und bei dem Hydroxysubstituenten 0,24 nm. Da der Carboxysubstituent nicht in einer Geraden liegt, entspricht die Vertiefung bei Typ A mit 0,40 nm zur mittleren Erhebung am ehesten dem identischen Abstand zur Nitrogruppe in der Gasphase. Die Berechnung erfolgte mit ArgusLab 4.0.1.

In Abbildung 3.5 e) werden die beiden Höhenprofilbilder direkt miteinander verglichen. Es ist zu erkennen, dass sich der Verlauf des Moleküls von der 1. Erhebung bis zur mittleren Erhebung nahezu deckungsgleich übereinanderlegen lässt. Da auch der entsprechende Abstand innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt, kann angenommen werden, dass der gleiche Strukturabschnitt vorliegt. Der Unterschied zwischen Typ A und B des letzten Strukturabschnitts beträgt eine scheinbare Höhendifferenz von ungefähr 60 pm.

Da nur drei verwertbare Moleküle von jeder der beiden Formen vorliegen, ist das Abschätzen eines realistischen Fehlers schwierig. Die Standardabweichung dieser Stichprobe, gibt teilweise einen Fehler wieder, der im Bereich des Fehlers des STMs liegt ( $\sim 10$  pm). In Kapitel [DO/Au(111)] wird jedoch teilweise von einer Analyse aus über 100 Werten ausgegangen und es entsteht ein Fehler von 70 pm. Der Fehler von 10 pm würde eine Genauigkeit suggerieren, die nicht als wahr angenommen werden kann. Eine andere Möglichkeit der Fehlerbestimmung ist es, von den angepassten Kurven nach Gauss die Halbwertsbreite zu bestimmen und die Hälfte davon bei den jeweils betrachteten Peaks zu addieren. Da jedoch das Erscheinungsbild von einigen Erhebungen sehr viel größer und breiter ist, als von anderen, entstehen durch diese Methode teilweise sehr hohe Abweichungen (>90%) bei großen Erhebungen. Wird jedoch nur die Breite zu dem Ort der Gauss-Kurve als Fehler angenommen, bei dem es als sicher gelten kann, dass die Gauss-Kurve stetig abfällt und somit kein Maximum mehr vorliegt, ist eine realistische Fehlerabschätzung möglich. Bei HyNdB und AnNA auf Cu(111) wird der Abstand des Peakmaximums zu dem Ort der Gauss-Kurve angenommen, bei dem eine prozentuale Höhe von 90% der gesamten Peakhöhe vorliegt. Der gesamte Fehler setzt sich durch Addition der einzelnen Peakfehler zusammen, die nach dieser Vorgehensweise berechnet werden.

### **3.3 Mögliche Anlagerung an HyNdB auf Cu(111)**

Während der Messung mit dem Rastertunnelmikroskop wurden Spannungspulse für wenige Millisekunden auf einzelne Moleküle gesetzt und die Veränderung der Struktur beobachtet (s. Abb. 6). Durch die elektroneninduzierte Manipulation können Adsorbate über die Oberfläche diffundieren, sich neuordnen oder zwischen energetischen Zuständen, zum Beispiel beim Schalten, wechseln. Bei dieser Schwingungsanregung wird die maximale Energie der inelastisch tunnelnden Elektronen durch die eingesetzte Tunnelspannung vorgegeben. Wird der Tunnelstrom dabei aufgezeichnet, entstehen charakteristische Verläufe des Stromprofils. [13]

In dieser Messung wurde nur die Oberfläche vor der Manipulation aufgenommen.

In der Mitte der Bilder befinden sich zwei Moleküle, auf denen Spannungsspitzen von 0,5 V und 0,7 V erzeugt werden. In Abbildung 3.6 sind diese Stellen durch weiße Kreuze markiert.

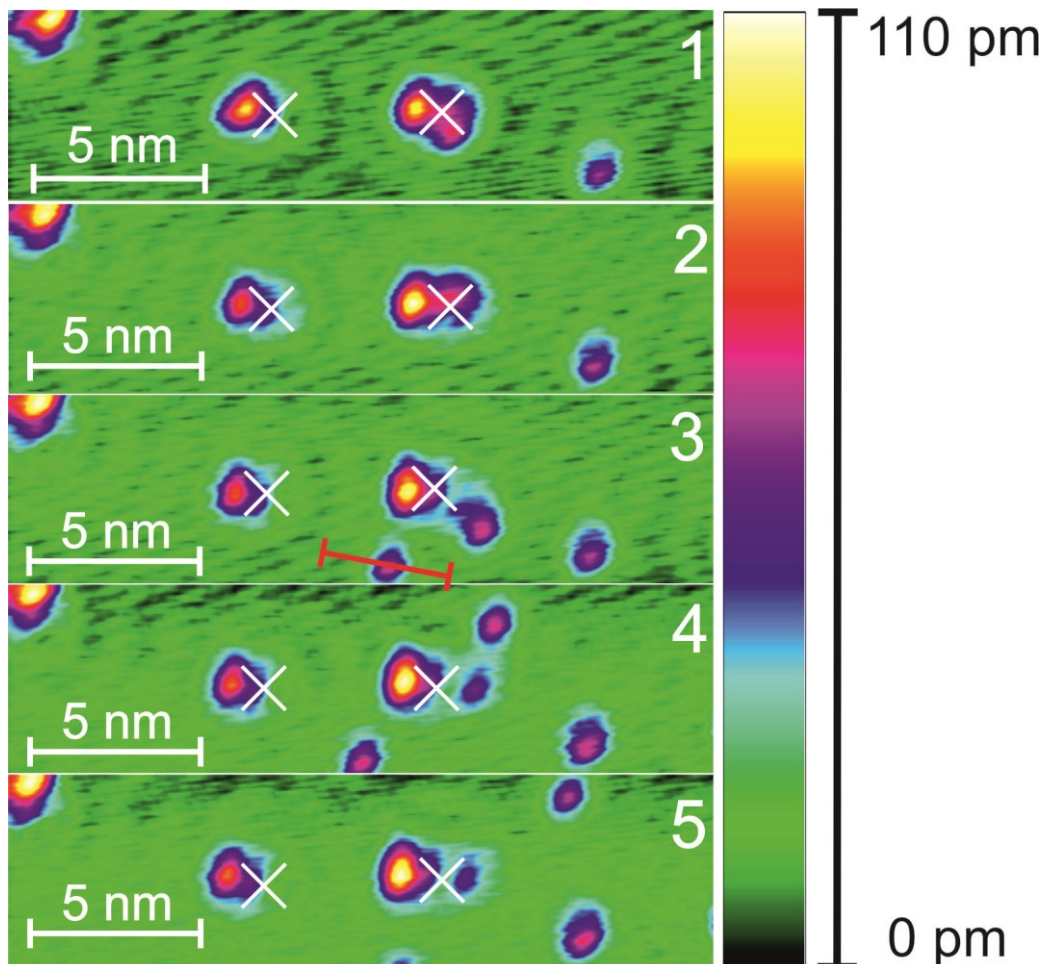


Abbildung 3.6.: STM-Bilderreihe von HyNdb auf Cu(111). Weiße Kreuze markieren Spannungstöße von 0,5 und 0,7 V. Chronologisch nummeriert von 1-5. Roter Höhenprofilverlauf aus Bild in Abbildung 3.7 B gezeigt. Tunnelparameter:  $I=10$  pA  $U=97$  mV. (20,5 x 5,2) nm.

Die Adsorbate verändern sich dabei folgendermaßen:

- 1: Das linke Molekül liegt als Typ A vor und das rechte als eine unbestimmte Molekülform mit Anlagerungen
- 2: Das linke Molekül liegt als Typ B vor. Das rechte Adsorbat kann nicht eindeutig identifiziert werden, doch eine Höhenprofilanalyse deutet auf den Typ B mit einer Anlagerung rechts oben hin. Die scheinbare Höhe beider Moleküle und die Gestalt weichen voneinander ab.

- 3: Das linke Molekül liegt wie das rechte Molekül als Typ A vor. Das rechte Adsorbat ist größer und die Anlagerung ist nicht mehr zu erkennen. Es sind zwei neue separate Adsorbate auf der Oberfläche in der Nähe der manipulierten Moleküle zu erkennen. Sie bestehen aus runden beziehungsweise elliptischen Erhebungen. Das Adsorbat rechts vom rechten Molekül überdeckt teilweise ein drittes Adsorbat.
- 4: Beide Moleküle liegen als Typ A vor. Die separaten Adsorbate liegen als drei getrennt Erhebungen vor und sind im Bezug zum vorherigen Bild verschoben.
- 5: Das linke Molekül liegt als Typ A vor, das rechte besitzt eine veränderte Form und kann nicht sicher zugeordnet werden. Die separaten Erhebungen sind versetzt.

Die Beobachtungen von Abbildung 3.6 zeigen, dass eine Spannungsspitze den Wechsel der Erscheinungsform von HyNdB auf Cu(111) induzieren kann. Die eingesetzten Spannungen von 0,5 V und 0,7 V sollten nicht groß genug sein, um die Aktivierungsenergie der Konformationsänderung von cis-HyNdB nach trans-HyNdB zu überwinden. Für zum Beispiel 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol auf Au(111) ist eine Tunnelspannung von 2,8 V und ein Tunnelstrom von 0,5 nA verwendet worden, um zwischen den Konformationen zu schalten.

Bei dem Verlauf der Messreihe fällt auf, dass sich einzelne Erhebungen scheinbar von den Typen lösen und sich über die Kupferoberfläche bewegen.

Es muss eine Erklärung dafür gesucht werden, dass zunächst eine Anlagerung vom rechten Molekül verschwindet und das linke Molekül gleichzeitig von Typ A zu Typ B wechselt. Im nächsten Bild liegen beide Moleküle als Typ A vor. Zusätzlich sind zwei neue separate Erhebungen auf der Oberfläche in der Nähe zu erkennen.

Eine mögliche Erklärung ist, dass der Typ B sich durch eine zusätzliche Anlagerung X von dem Typ A unterscheidet.

Typ A = Typ B + X

In dem Fall muss ein Adsorbat vorliegen, das an die Vertiefung des Typs A angelagert wird und die elektronische Struktur so verändert, dass die Erhöhung aus Typ B dargestellt wird. Das Adsorbat X muss auf der Oberfläche coadsorbiert sein.

In Abbildung 3.7 B ist der rot markierte Höhenprofilverlauf des Adsorbates aus Abbildung 3.6.3 gezeigt. Die angepasste Gauss-Kurve weist ein Maximum von  $(54\pm 2)$  pm und einer Halbwertsbreite von  $(0,96\pm 0,01)$  nm gezeigt. Der angegebene Fehler entspricht der Ungenauigkeit des STMs.

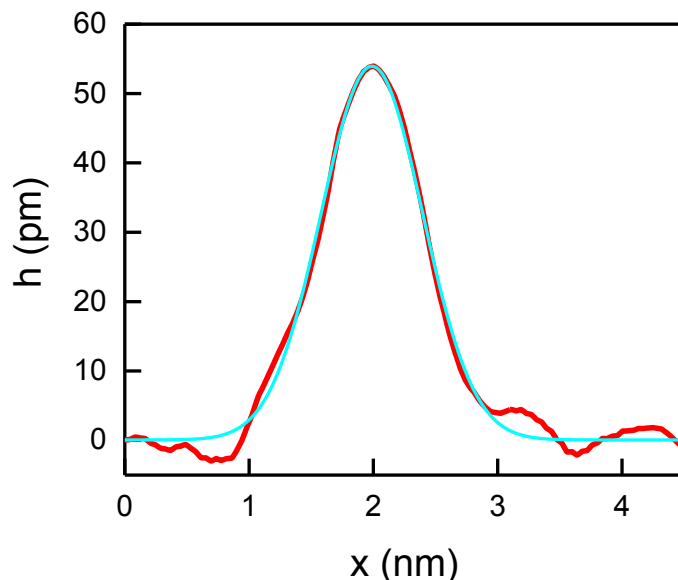


Abbildung 3.7 B.: Scheinbares Höhenprofil des in Abb. 6 mit einer roten Gerade gekennzeichneten Adsorbats. Angepasste Gauss-Kurve in türkis. Maximum von  $(54\pm 2)$  pm und Halbwertsbreite von  $(0,96\pm 1)$  nm.

Um analysieren zu können, welche Strukturformel das Adsorbat X besitzt, kann das Massenspektrum betrachtet werden (s. Abb. 3.7). Der größte Peak mit  $1,2\text{E-}9$  mbar bei 31 amu/e deutet auf Ethanol hin, welches bei der Synthese von HyNdB als Lösungsmittel verwendet wird. Für Ethanol auf Cu(111) konnten keine passenden Untersuchungen mit dem STM gefunden werden, die Aufschluss über die Erscheinungsform gegeben hätten.

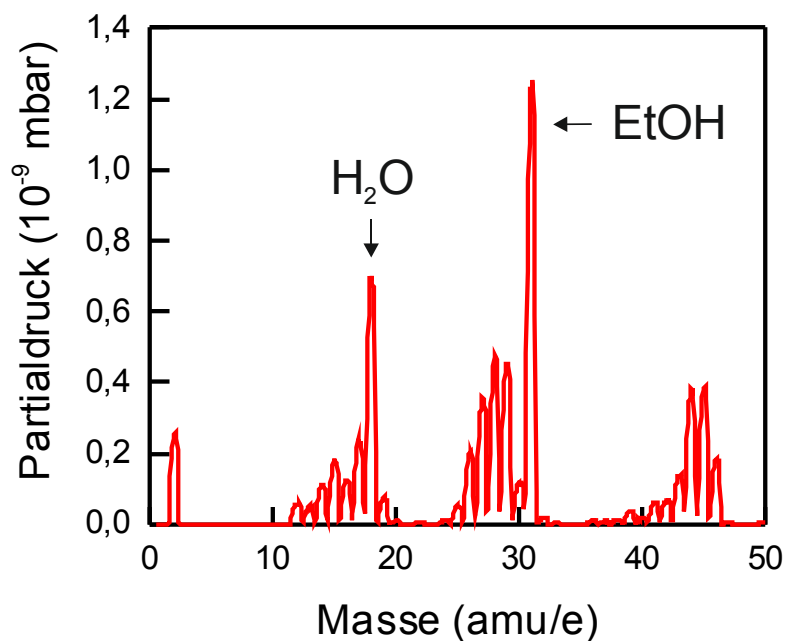


Abb. 3.7.: Massenspektrum nach der Präparation der Cu(111) Oberfläche mit HyNdB. Bei 18 amu/e H<sub>2</sub>O-Peak mit  $0,7 \cdot 10^{-9}$  mbar Partialdruck. Bei 31 amu/e Ethanol-Peak mit  $1,25 \cdot 10^{-9}$  mbar Partialdruck. Außerhalb der Skala keine Restgase.

Wasser ist mit  $0,7 \cdot 10^{-9}$  mbar Partialdruck die zweitgrößte Verunreinigungen in dem Restgas-Spektrum, wie in Abbildung 3.7 zu erkennen ist.

H<sub>2</sub>O-Moleküle sind bei diesen Temperaturen auf Kupfer durch geringe Energiezufuhr beweglich und entsprechen dem Erscheinungsbild der mobilen Moleküle aus Abbildung 3.6.3 - 6.5. D<sub>2</sub>O Moleküle weisen eine scheinbare Höhe von  $(59 \pm 5)$  pm bei einer Tunnelspannung von 25 mV und einem Tunnelstrom von 20 pA auf. [12]

Innerhalb des Fehlers stimmt die gemessene scheinbare Höhe von D<sub>2</sub>O mit der scheinbaren Höhe des vermessenen Adsorbates aus Abbildung 3.7 überein. Weiterhin beträgt die scheinbare Höhendifferenz des letzten Strukturabschnitts von der Vertiefung des Typs A zu der Erhöhung des Typs B in etwa 60 pm bei einer Tunnelspannung von 97 mV (s. Abb. 3.5 e)). Es muss allerdings beachtet werden, dass die scheinbaren Höhen mit einer Spannungsdifferenz von 72 mV gemessen werden. Bei abweichender Tunnelspannung können Moleküle unterschiedlich abgebildet werden. Dennoch sollten die scheinbaren Höhen näherungsweise aufeinander übertragbar sein und sprechen für eine Adsorption von Wasser.

Um weitere Aussagen über das beobachtete Adsorbat zu treffen, sollte in einer Folgeuntersuchung die Abhängigkeit des Verhältnisses der beiden Erscheinungsformen von der Ethanol- beziehungsweise Wasserkonzentration auf der Oberfläche untersucht werden. Zudem kann der theoretische Energiegewinn bei der Anlagerung an die Substituenten berechnet werden, um den bevorzugten Adsorptionsplatz zu bestimmen. Eine Bindung von Wasser oder Ethanol an die Nitrogruppe könnte durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen bevorzugt sein. Mit Ethanol können eine und mit Wasser zwei Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden.

### 3.4 Untersuchung von 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol auf Cu(111)

In diesem Abschnitt wird die Auftragung von 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol (AnNA) auf Cu(111) untersucht.

Die Moleküle wurden bei 87 K, und  $5,0E-8$  mbar für 15 s auf die vorher mittels Ionenätzen gereinigte Oberfläche aufgedampft.

In Abbildung 3.9 ist ein Übersichtsbild der präparierten Oberfläche zu sehen. Es sind zwei verschiedene Erscheinungsformen zu erkennen. Die erste ist gelb umrandet und weist eine große und eine kleinere Erhebung sowie eine Vertiefung auf. Dieser Typ wird im Folgenden Typ I genannt. Die zweite Erscheinungsform (Typ II) ist türkis umrandet und besitzt anstelle der Vertiefung eine weitere Erhöhung, die der kleineren mittleren Erhöhung ähnelt. Weiterhin sind separate scheinbare Erhöhungen und unbestimmbare Adsorbatzusammenschlüsse zu erkennen.



Abbildung 3.9.: STM-Übersichtsbild nach der Präparation einer Cu(111)-Oberfläche mit AnNA. Zwei Erscheinungsformen treten auf: Typ I (gelb umrandet): Zwei Erhebungen und eine Vertiefung. Typ II (türkis



umrandet): Drei Erhebungen. Eine äußere Erhebung ist deutlich größer. Präparationsdaten:  $5,0 \cdot 10^{-8}$  mbar, 87 K, 15 s. Tunnelparameter:  $I=70$  pA,  $U=97$  mV, (41 x 17) nm.

Die STM-Aufnahmen wurden unter Kühlung mit flüssigem Helium auf eine Oberflächentemperatur von 5 K aufgenommen. Da wie beim HyNdB nur sehr wenige verwertbare Daten (<4) je Molekül ausgewertet werden können, wird die gleiche Fehleranalyse verwendet, wie in Abschnitt der Untersuchung von HyNdB auf Cu(111) beschrieben.

Die Untersuchung der beiden Erscheinungsformen ist in Falschfarben in Abbildung 3.10 dargestellt. Beide Typen weisen angrenzend eine große und eine kleine ellipsenförmige Erhebung auf. Der letzte Strukturabschnitt variiert wie beim HyNdB bei den beiden Typen zwischen einer schwarz gefärbten Vertiefung bei Typ I (s. Abb. 3.10 a)) und einer türkis dargestellten scheinbaren Erhöhung bei Typ II (s. Abb. 3.10 b)).

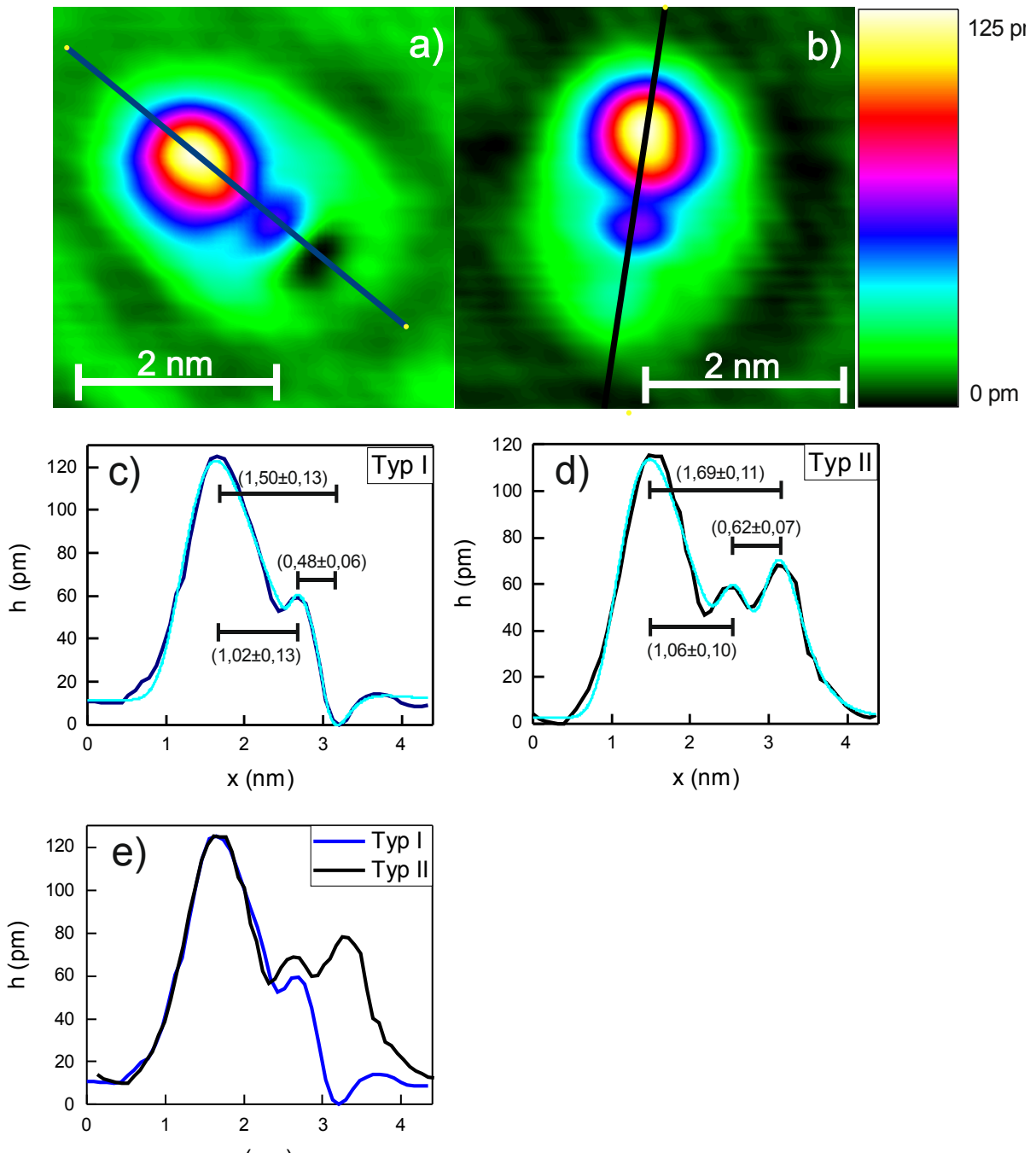


Abbildung 3.10.: Vergleich der beiden Erscheinungsformen des AnNA-Moleküls mit Höhenprofilen. a) Typ I des AnNA. Tunnelparameter:  $I=56$  pA,  $U=106$  mV,  $(4,0 \times 4,0)$  nm, FOLF angewendet b) Typ II des AnNA. Tunnelparameter:  $I=56$  pA,  $U=106$  mV,  $(4,0 \times 4,0)$  nm, FOLF angewendet. c) Höhenprofil mit berechneter kommutativer Gauss-Kurve (türkis) des Typs I. d) Höhenprofil mit berechneter kommutativer Gauss-Kurve (türkis) des Typs II. e) Vergleich der Höhenprofile des Typs I in blau und II in schwarz.

In Abbildung 3.10 c) und d) ist der Verlauf der Höhenprofile abgebildet. Die beiden Erscheinungsformen unterscheiden sich in dem Gesamtabstand mit  $(1,50 \pm 0,13)$  nm für den Typ I und  $(1,69 \pm 0,11)$  nm für den Typ II. Die Abstände von der mittleren Erhebung zu dem letzten Strukturteil, also der Vertiefung bei Typ I und der dritten Erhöhung bei Typ II, weichen ebenfalls voneinander ab. Die Abstände betragen  $(0,48 \pm 0,06)$  nm für Typ I und  $(0,62 \pm 0,7)$  nm für Typ II. Nur der Abstand zwischen den ersten beiden Erhebungen ist mit

( $1,02 \pm 0,13$ ) nm und ( $1,06 \pm 0,10$ ) nm innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die Werte unterstützen, wie die gleiche Gestalt der Ellipsen, die These, dass sich in dem Bereich, in dem sich die Moleküle gleichen, der gleiche Molekülabschnitt vorliegt.

### 3.5 Vergleich von HyNdB mit AnNA auf Cu(111)

Es werden die gleichen tendenziellen Beobachtungen bei AnNA auf Cu(111) gemacht, wie bei HyNdB auf Cu(111). Bei beiden liegen zwei Erscheinungsformen vor, welche sich in einem Strukturabschnitt auf die gleiche Weise ähneln und in dem Anderen auf die gleiche Weise unterscheiden.

Daher liegt eine vergleichende Untersuchung der beiden Azobenzolderivate nah.

In Abbildung 3.11 sind die Strukturformeln von beiden Molekülen dargestellt. Von der Nitro- bis zu der Azogruppe gleichen sich die beiden Strukturen. Der andere Molekülteil unterscheidet sich durch die Substitution des Phenylringes. Beim HyNdB befinden sich zwei elektrophile Gruppen, eine Hydroxy- und eine Carboxygruppe. Beim AnNA ist der Substituent eine Anilinogruppe und wesentlich größer.

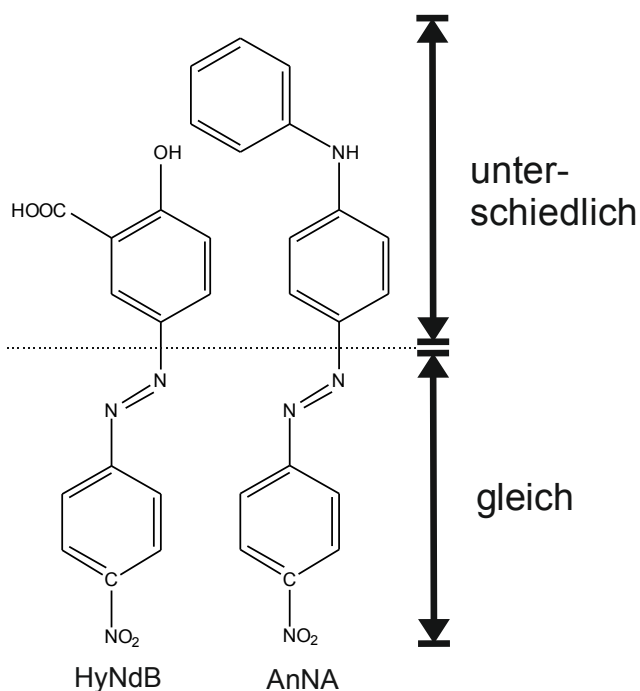


Abbildung 3.11.: Vergleich der trans-Strukturformeln von HyNdB und AnNA: Eine gleiche und eine unterschiedliche Teilstruktur.

Dieser Unterschied in der Größe der Substituenten kann in den aufgenommenen STM-Bildern (Abbildungen 5 und 10) beobachtet werden.

Werden die Höhenprofile der beiden Molekültypen mit Vertiefung, Typ A und Typ I und die Molekültypen ohne Vertiefung, Typ B und II, miteinander verglichen, können die

Strukturabschnitte zugeordnet werden (s. Abb. 3.12). Es ist die scheinbare gemessene Höhe  $h$  gegen den lateralen Abstand  $x$  aufgetragen. Um besser vergleichen zu können, wird das Höhenprofil von HyNdB verschoben, bis die beiden rechten Peaks an denselben Orten liegen.

Der Molekülabschnitt, in dem sich das gleiche Schaltermolekül in der Erscheinungsform unterscheidet, zum Beispiel bei Typ A und Typ B, ähnelt sich im Vergleich zwischen den beiden Azobenzolderivaten. In Abbildung 3.12 a) und b) rechts von der vertikalen gestrichelten Linie, weisen beide Moleküle einen ähnlichen Verlauf auf. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen für beide Erscheinungsformen die verglichenen Abstände überein, zum Beispiel  $(0,55 \pm 0,05)$  nm für Typ B und  $(0,62 \pm 0,07)$  nm für Typ II. In diesem Strukturabschnitt, wird bei der Analyse von HyNdB ein Adsorbat vermutet (s. Abschnitt „Mögliche Anlagerung an HyNdB auf Cu(111)). Weiterhin wird durch die Analyse der Form und der Längen vermutet, dass die Nitrogruppe an der Stelle liegt, in der sich die beiden Erscheinungsformen in Abbildung 3.12 unterscheiden.

Die Beobachtung, dass der linke Strukturabschnitt aus Abbildung 3.12 a) und b) unterschiedlich abgebildet wird und beim AnNA wesentlich größer ist, deutet darauf hin, dass dies auch der unterschiedliche Teil der Strukturformel ist (s. Abb. 3.11). Nach dieser Vermutung entspricht der unterschiedliche Teil aus Abbildung 3.12 dem Phenylring mit dem Hydroxy- und dem Carboxysubstituenten beim HyNdB und dem Phenylring mit der Anilino-Gruppe beim AnNA. Dann entspricht der ähnliche Teil dem gleichen Teil aus der Strukturformel, also dem Phenylring mit der Nitrogruppe.

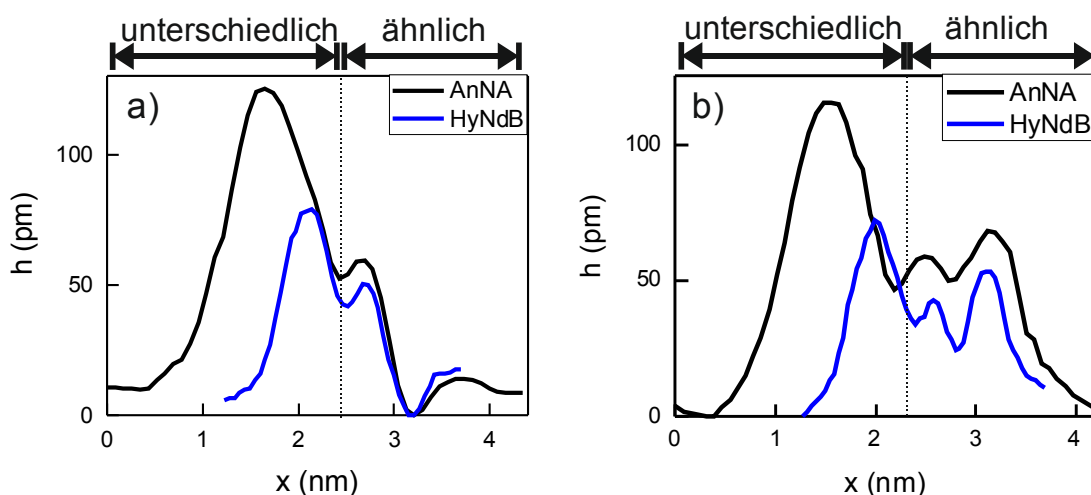


Abbildung 3.12.: Vergleich der Höhenprofile von AnNA und HyNdB auf Cu(111) für beide Erscheinungsformen. a) Typ A des HyNdB in blau und Typ I des AnNA in schwarz. Höhenprofile unterteilbar in ähnlichen und unterschiedlichen Abschnitt b) Typ B des HyNdB in blau und Typ II des AnNA in schwarz. AnNA:  $I=56$  pA,  $U=106$  mV. HyNdB:  $I=51$  pA,  $U=106$  mV. FOLF angewendet

Da AnNA auf Cu(111) zwei analoge Erscheinungsformen zu HyNdB auf Cu(111) aufweist, kann angenommen werden, dass die These eines Adsorbates an der Nitrogruppe auf AnNA übertragen werden.

### **Zusammenfassung:**

Es konnte folgendes Adsorptionsmodell von den beiden Azobenzolderivaten auf Cu(111) erstellt werden: Es bilden sich zwei Erscheinungsformen der Derivate aus. Die größte Erhebung ist jeweils durch den Phenylring mit den unterschiedlichen Substituenten gegeben und die Nitrogruppe wird als Vertiefung und mit Adsorbat als Erhöhung dargestellt. Das Adsorbat ist wahrscheinlich Wasser oder Ethanol, das über Wasserstoffbrückenbindungen an die Nitrogruppe bindet. In einem Folgeexperiment könnten die Moleküle weiter aufgereinigt, zusammen mit Ethanol adsorbiert und mit dem STM vermessen werden. Dadurch ließen sich strukturelle Merkmale von Ethanol als Adsorbat beobachten.

### **3.6 Untersuchung des Adsorptionsmodells von 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol auf Au(111) nach Jörg Henzl**

J. Henzl hat im Verlauf seiner Dissertation 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol auf Au(111) als Modell für elektroneninduzierte Schaltungsprozesse in supramolekularen Strukturen untersucht [11].

In diesem Kapitel werden die Daten, die von ihm aufgenommen worden sind, statistisch analysiert und mit seinen Ergebnissen verglichen. Seine Bezeichnungen für die Strukturen werden für einen besseren Vergleich übernommen.

Die Präparation von AnNA auf Au(111) bei 250 K erzeugt drei verschiedene supramolekulare Strukturen (s. Abb. 3.13 a)). Diese sind in dem Übersichtsbild hervorgehoben. Entlang den Herringbone-Konstruktionslinien sind die supramolekularen Strukturen geordnet. Blau hervorgehoben ist die Burgzinnen-Struktur. In der Analyse von J. Henzl sind die Burgzinnen-Linien durch eine alternierende Orientierung von zwei Bindungstypen gekennzeichnet. Die Stern-Struktur besitzt nur die intermolekulare Orientierung des ersten Typs und kann sowohl linksdrehend, als auch rechtsdrehend in Abhängigkeit von der Chiralität der Moleküle vorliegen. In Abbildung 3.13 ist die Stern-Struktur gelb umrandet. Die Zick-Zack-Linie ist rot umrandet und weist durchgängig den zweiten Typ der intermolekularen Bindung auf.

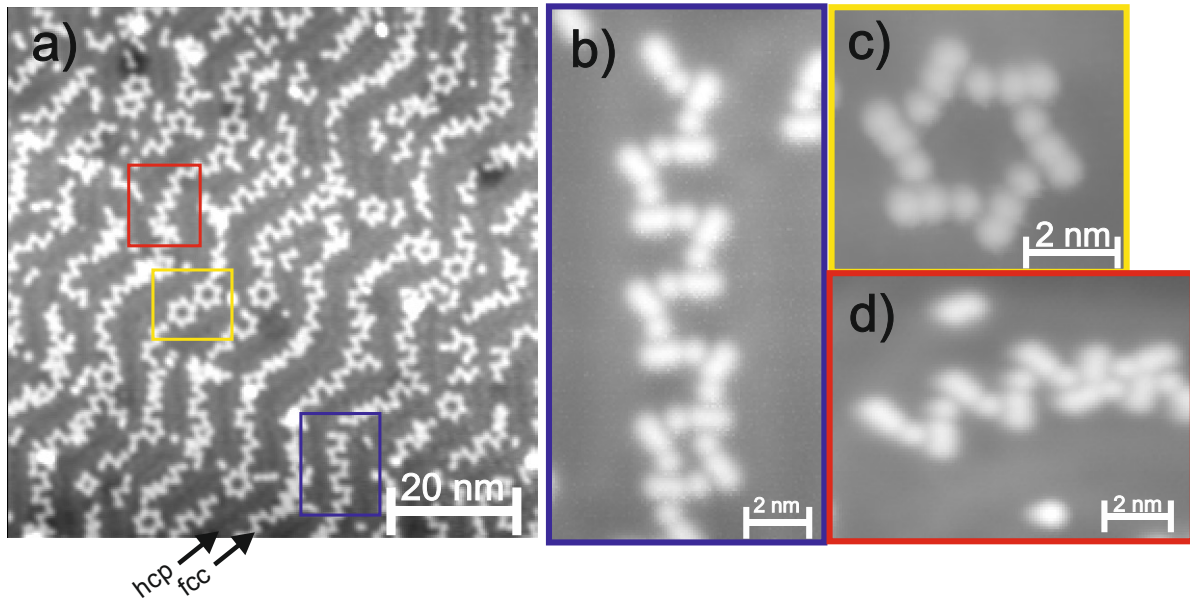


Abbildung 3.13.: Supramolekulare Strukturen von AnNA auf Au(111). a) Übersichtsbild mit drei Strukturtypen: Sternstrukturen (gelb), Zick-Zack-Linien (rot) und Burgzinnen-Linien (blau). (84,5 x 84,5) nm<sup>2</sup>. Tunnelparameter: I=50 pA, U=500 mV b) Stern-Struktur. (5,8 x 6,5) nm<sup>2</sup>. I=50 pA, U=500 mV c) Zick-Zack-Linie. (8,1 x 10,9) nm<sup>2</sup>. I=42 pA, U=500 mV d) Burgzinnen-Linien. (17,0 x 8,8) nm<sup>2</sup>. I=59 pA, U=675 mV

In Abbildung 3.13 b) – 13 d) ist zu erkennen, dass die Moleküle unterschiedlich abgebildet werden. Die Mehrheit (>80%) der aufgenommenen Moleküle werden mit zwei Erhebungen dargestellt (s. Abb. 3.13 b)). Bei manchen dieser Moleküle ist leicht zu erahnen, dass sich die große Erhebung aus zwei kleineren zusammensetzt. Dieser Typ wird im Folgenden 2er-Form genannt. Im Gegensatz dazu liegen auch Aufnahmen wie in Abbildung 13 c) vor, bei denen eindeutig drei Erhebungen zu erkennen sind und die als 3er-Form bezeichnet werden.

In Abbildung 3.14 sind die Unterschiede der beiden Erscheinungsformen der Moleküle in den Sternen bei verschiedenen Tunnelparametern dargestellt. Der rote und der orangene Verlauf entsprechen dem Erscheinungsbild der 3er-Form. Die scheinbare Höhe ist bei 0,5 V und 50 pA wesentlich höher als bei 0,125 V und 310 pA. Die Orte der Maxima liegen jedoch an den gleichen Orten. Die 2er-Form wird durch das grüne, türkise und blaue Höhenprofil dargestellt. Die größere Form der linken Erhebung spricht dafür, dass die zwei linken getrennten Erhöhungen bei dem roten und orangenen Verlauf zusammen als eine Erhebung abgebildet werden.

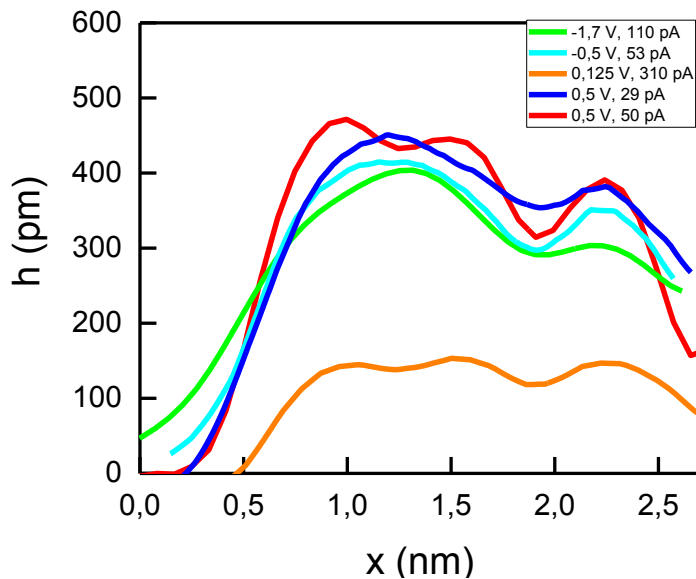


Abbildung 3.14.: Höhenprofile von Stern-Molekülen bei verschiedenen Tunnelparametern. Orangener und roter Verlauf: Moleküle der 3er-Form. Grüner, türkiser und blauer Verlauf: Moleküle der 2er-Form.

Es liegt nahe, den Unterschied durch das Auflösungsvermögen des Rastertunnelmikroskops zu erklären, da AnNA in der Gasphase mit drei Erhebungen abgebildet wird (s. Abb. 3.8 b)).

Die Tunnelparameter haben keinen sichtbaren Einfluss auf die Erscheinungsform der Moleküle. Lediglich die scheinbare Höhe wird durch sie beeinflusst. Bei einer Erhöhung der Tunnelspannung oder bei einer Senkung des Tunnelstroms wird das Molekül höher abgebildet. Dies deutet darauf hin, dass ein anderer auflösungsbedingender Parameter wie die Gestalt der Tunnelspitze der Auslöser für die unterschiedlich abgebildeten Aufnahmen sein muss.

Da in keinem aufgenommenen STM-Bild die beiden unterschiedlichen Darstellungsformen gleichzeitig auftreten, liegt der Unterschied wahrscheinlich nicht an den Molekülen oder der Oberfläche, sondern an den Eigenschaften der STM-Messung. Somit stellen beide Erscheinungsformen das gleiche Molekül in unterschiedlicher Auflösung dar und Beobachtungen sind aufeinander übertragbar.

### 3.6.1 Untersuchung der Stern-Struktur von AnNA auf Au(111)

In diesem Abschnitt werden die Längen der Stern-Moleküle anhand von Höhenprofilbildern untersucht (s. Abb. 15 a)). Die 3er-Form weist eine Gesamtlänge von  $(1,34 \pm 0,05)$  nm auf. Die statistische Verteilung der Gesamtlänge ist in Abbildung 3.15 b) dargestellt. Es ist die Anzahl der Moleküle  $N$  gegen den aus den Höhenprofilen bestimmten Abstand  $x$  aufgetragen. Für die Bestimmung des statistischen Fehlers wurden 24 Moleküle analysiert. Analog werden die

Fehler der Abstände von der ersten bis zur zweiten Erhebung mit  $(0,59\pm 0,02)$  nm und von der zweiten bis zur dritten Erhebung mit  $(0,76\pm 0,05)$  nm bestimmt.

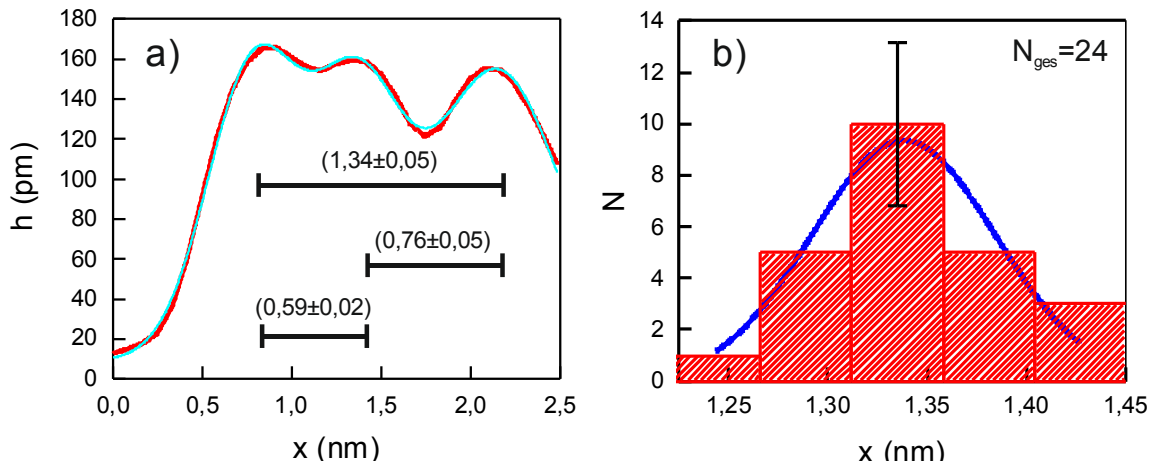


Abbildung 3.15.: Statistische Längenanalyse der AnNA-Moleküle in 3er-Form aus Stern-Strukturen. a) Höhenprofilbild mit Längenangaben. b) Verteilung der gemessenen Gesamtlängen aus mit Anzahl  $N$ . a). Angepasste Verteilung nach Gauss in blau mit 24 Werten. Das Maximum liegt bei 1,34 nm und die Halbwertsbreite beträgt 0,10 nm.  $y=(10,85/(0,93*\sqrt{\text{PI}/2}))*\exp(-2*((x-1,38)/ 0,93)^2)$ .

Die Längen weisen einen geringeren Fehler, als die von Jörg Henzl bestimmten Werte auf. Er erhielt einen Gesamtabstand von  $(1,37\pm 0,07)$  nm, einen Abstand zwischen der ersten und zweiten Erhebung von  $(0,60\pm 0,03)$  nm und zwischen der zweiten und dritten Erhebung von  $(0,78\pm 0,07)$  nm. Diese Werte liegen alle etwas über den Werten aus Abbildung 3.15, da J. Henzl den gewinkelten Verlauf des Moleküls beachtet hat und in Abbildung 3.15 ein gerades Höhenprofil gemessen wurde.

Werden die Moleküle der 2er-Form analysiert (s. Abb. 16), wird ein Gesamtabstand von  $(1,23\pm 0,6)$  nm erhalten. Dieser Wert ist um 0,11 nm kleiner als der Wert der 3er-Form. Bei der 2er-Form werden die beiden Phenylringe an der Aminogruppe als eine einzige Erhebung dargestellt und somit liegt das Maximum zwischen ihnen, anstatt am äußeren Ring.



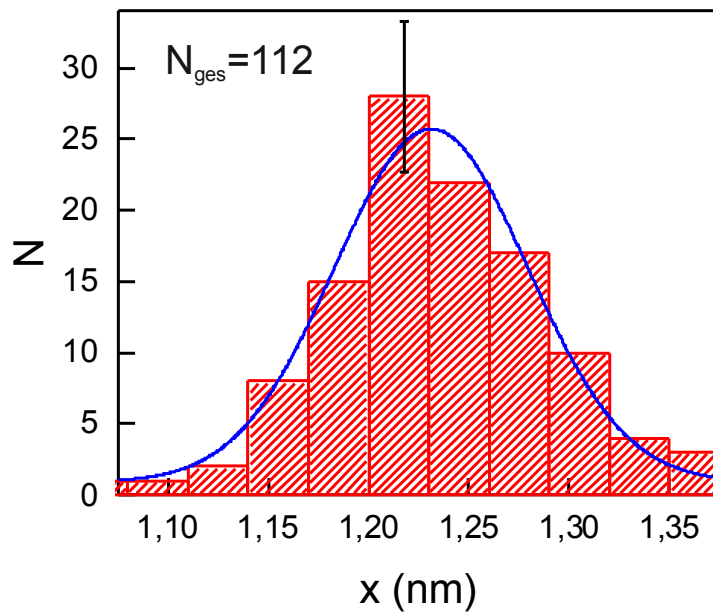


Abbildung 3.16.: Statistische Verteilung der Moleküllänge der 2er-Form aus Stern-Strukturen. Berechnete Verteilung nach Gauss in blau mit 112 Werten. Maximum bei 1,23 nm. Halbwertsbreite beträgt 0,11 nm.  $y=0,92 + (29,98/(0,96*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-12,31)/ 0,96)^2)$

Zur Überprüfung der Übertragbarkeit von den Werten der 2er-Form auf die Werte der 3er-Form, wird eine zusätzliche Analyse durchgeführt: Es werden in die Höhenprofilbilder der 3-er Form zwei Gauss-Kurven analog zu der Längenanalyse der 2er-Form gelegt. Demnach wird davon ausgegangen, dass die zwei nah beieinanderliegenden Erhebungen zusammen als eine dargestellt werden und die Anordnung dieselbe ist.

In Abbildung 3.17 sind die Ergebnisse dieser Analyse dargestellt. Aus der statistischen Verteilung nach Gauss wird eine Gesamtlänge von  $(1,22\pm 0,3)$  nm erhalten.

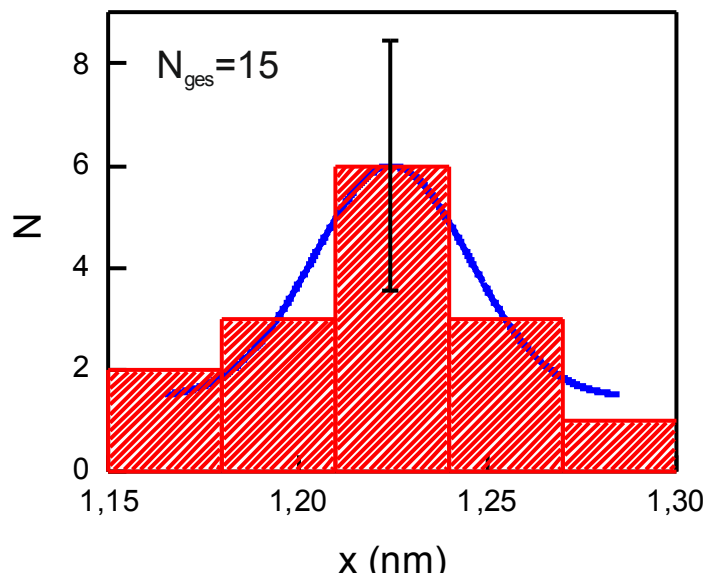


Abbildung 3.17.: Statistische Verteilung der Moleküllänge der 3er-Form, wenn nur zwei Gaussskurven an das Höhenprofil angepasst werden. Berechnete Verteilung nach Gauss in blau mit 15 Werten. Maximum bei 1,22 nm. Halbwertsbreite beträgt 0,5 nm.  $y=1,43 + (2,35/(0,41*\sqrt{\pi/2})) * \exp(-2*((x-12,25)/ 0,41)^2)$ .

Neun Höhenprofile der 3er-Form konnten nicht sinnvoll mit zwei Gauss-Kurven wiedergegeben werden und fehlen im Vergleich zu der Anpassung mit drei Gauss-Kurven (s. Abb. 15 b)).

Die beiden Werte von  $(1,23 \pm 0,6)$  nm und  $(1,22 \pm 0,3)$  nm stimmen innerhalb des Fehlers gut überein. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Werte übertragbar sind.

Um die Konformation des AnNA zu untersuchen, kann der intramolekulare Winkel der 3er-Form betrachtet werden. Nur von den Stern-Strukturen liegen ausreichend viele Daten vor um eine sinnvolle Verteilungsanalyse durchzuführen. Es wird ein Wert von  $(168 \pm 4)^\circ$  für die Stern-Moleküle erhalten (s. Abb. 18).

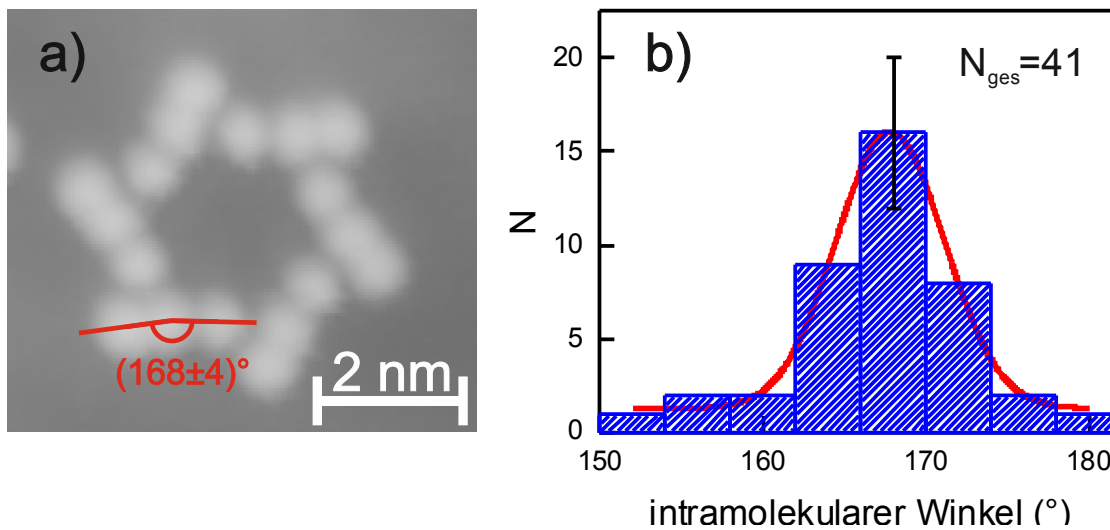


Abbildung 3.18.: Intramolekulare Winkelanalyse von Molekülen der 3er-Form in Stern-Strukturen. a) Sternstruktur mit intramolekularem Winkel. Tunnelparameter:  $I=50$  pA,  $U=500$  mV.  $(5,8 \times 6,5)$  nm<sup>2</sup>. b) Anzahl  $N$  der Moleküle abhängig vom intramolekularen Winkel. Gauss-Kurve: Maximum bei  $168^\circ$ , Halbwertsbreite von  $8^\circ$ .  $y=1,27 + (123,36/(6,66 \cdot \sqrt{\pi/2})) \cdot \exp(-2 \cdot ((x-167,81)/6,66)^2)$

J. Henzl hat für die „gekrümmte“ Form die cis\*-Konformation mit einem Winkel von  $(156 \pm 3)^\circ$  und für die „längliche“ Molekülform die trans-Konfiguration mit einem Winkel von  $(169 \pm 4)^\circ$  abgeleitet.

Der in Abbildung 3.18 bestimmte Wert entspricht innerhalb der Fehlergrenzen der trans-Konformation. Da die Verteilung von  $N_{\text{ges}} = 41$  Molekülen den erwarteten Verlauf einer Gauss-Kurve aufweist, ist davon auszugehen, dass nur eine Konformation vorliegt. Wären beide Molekülkonformationen in der Stern-Struktur vorhanden, wäre ein zweites Maximum in der Verteilung bei ungefähr  $156^\circ$  für die cis\*-Konformation zu beobachten.

In dem Adsorptionsmodell von J. Henzl wird davon ausgegangen, dass Stern-Strukturen nur von trans-Molekülen gebildet werden. Die Ergebnisse der intramolekularen Analyse entsprechen dem Adsorptionsmodell.

### 3.6.2 Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkung

J. Henzl hat für die supramolekularen Strukturen von AnNA auf Au(111) zwei verschiedene intermolekulare Bindungstypen bestimmt. (s. Kapitel „Einführung“). Für die Stern-Struktur wird nach dem Adsorptionsmodell nur ein Bindungstyp vorausgesagt. Um diese These zu überprüfen, wird der Winkel zwischen den Molekülen bestimmt. Wenn entgegen der These zwei Bindungstypen vorliegen würden, könnten sich diese durch den Winkel, in dem die Moleküle zueinander liegen, unterscheiden. Innerhalb eines gleichmäßigen sechseckigen Sterns ist der Winkel, unter dem eine Seite auf eine andere Seite, trifft  $60^\circ$  (s. Abbildung 3.20).

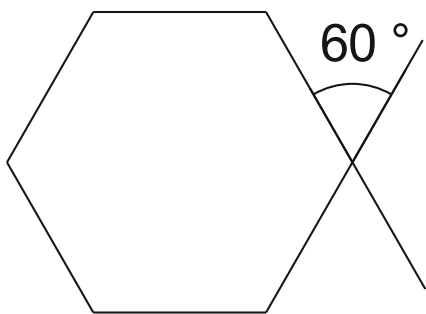


Abbildung 3.20.: Gleichseitiger Sechsstern mit 60° Winkel.

Dieser Winkel wird in Abbildung 3.21 statistisch untersucht. Für die Auswertung werden die Moleküle der 2er-Form verwendet, da mehr Daten vorliegen und die Auflösung keinen Einfluss auf die Winkel zueinander hat (s. Abb. 3.21 a)). Aus der Verteilung nach Gauss wird ein Winkel von  $(60\pm 4)^\circ$  erhalten.

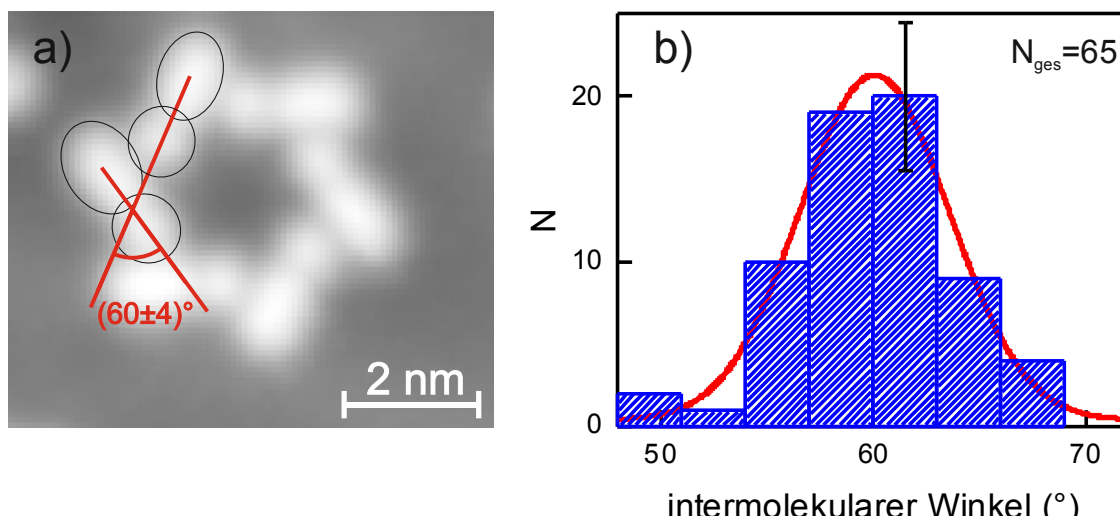


Abbildung 3.21.: Statistische Untersuchung des intermolekularen Winkels in Stern-Molekülen. a) STM-Abbildung der Stern-Struktur mit Molekülen der 2er-Form. Tunnelparameter:  $U=1,0$  V, 50 pA.  $(7,2 \times 6,2)$  nm<sup>2</sup>. b) Verteilung der 65 gemessenen intermolekularen Winkel mit Gauss-Kurve. Maximum bei 60°, Halbwertsbreite 8°.  $y=0,35 + (184,42 / (7,03 * \sqrt{\pi/2})) * \exp(-2 * ((x-60,07) / 7,03)^2)$ .

In Abbildung 3.21 b) ist zu erkennen, dass die Verteilung der statistischen Erwartung für ein einzelnes Maximum und damit einem Bindungstyp entspricht.

Bei der Analyse der intermolekularen Winkel der anderen beiden Strukturen konnten jeweils nur sehr wenige Daten ausgewertet werden ( $<10$ ) und es waren keine Tendenzen erkennbar. In einer Folgeuntersuchung für AnNA auf Au(111) könnte der intermolekulare Winkel für die

Zick-Zack-Linien bestimmt werden und mit dem Winkel der Stern-Struktur verglichen werden. Anschließend kann überprüft werden, ob sich die Burgzinnen-Struktur durch das alternierende Auftreten dieser Winkel und damit unterschiedlichen Bindungstypen bildet.

### **3.7 Vergleich der Azobenzolderivate auf unterschiedlichen Oberflächen**

Die Molekülstruktur von AnNA auf Au(111) weist drei ungefähr gleich große und scheinbar gleich hohe Erhebungen auf (s. Abb. „Theorie von J. Henzl.“), von denen zwei näher beieinander liegen. Nach dem Adsorptionsmodell von J. Henzl, steht die Nitrogruppe bevorzugt in Wechselwirkung mit einer benachbarten Anilinogruppe und ist nicht wie wahrscheinlich auf Cu(111) als Vertiefung zu erkennen.

HyNdB und AnNA adsorbieren auf Cu(111) in sehr ähnlichen Strukturen. Wahrscheinlich werden diese teilweise durch Anlagerung von coadsorbierenden Substanzen gebildet.

Die große ellipsoide Erhebung setzt sich vermutlich aus den beiden an die Aminogruppe gebundenen Phenylringen zusammen. Demnach sollte die Gesamtlänge der schlechter aufgelösten AnNA-Moleküle auf Au(111) dem Abstand von der ersten Erhebung bis zur mittleren des Typs I entsprechen. Die Werte liegen jedoch außerhalb der Fehlergrenzen mit  $(1,23 \pm 0,06)$  nm für AnNA auf Au(111) und mit  $(1,02 \pm 0,13)$  nm für AnNA auf Cu(111). Dies deutet darauf hin, dass die Moleküle unterschiedlich mit Cu(111) und Au(111) wechselwirken und in einer anderen Konfiguration oder Strukturtyp adsorbieren.

Um in Folgeuntersuchungen herausfinden zu können, auf welche Ursachen diese Unterschiede zurückgehen, kann eine geringere Bedeckung von AnNA auf Au(111) gewählt werden, um die Ausbildung von supramolekularen Strukturen zu verhindern. Durch das Auftreten von einzelnen Molekülen, wie in dieser Messreihe bei AnNA auf Cu(111), könnten andere Wechselwirkungen mit der Oberfläche oder Coadsorbaten begünstigt werden.

Außerdem kann sowohl bei niedriger, als auch bei hoher Bedeckung untersucht werden, in welcher Erscheinungsform HyNdB auf einer Au(111)-Oberfläche vorliegt.

## **4 Zusammenfassung und Ausblick**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Azobenzolderivate 2-Hydroxy-5-[(4-nitrophenyl)diazenyl]benzoesäure und 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol auf ihre Adsorptionseigenschaften auf Cu(111) mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht. Der Schwerpunkt lag hier darin, einen ersten Einblick von diesen Molekülen auf Kupfer zu bekommen, Manipulationsmöglichkeiten zu testen und ihre abgebildete Struktur festzustellen.

Die Beobachtungen zeigen, dass HyNdB und AnNA als jeweils zwei simultane Erscheinungsformen im STM abgebildet werden (s. Abbildung 3.5 und 10). Aufgrund der Analyse der Längen und der vergleichenden Untersuchung zwischen den beiden Azobenzolderivaten kann angenommen werden, dass der Strukturteil mit der Nitrogruppe sowohl als Vertiefung als auch als Erhöhung dargestellt wird und somit das Unterscheidungsmerkmal zwischen den Typen ist. Die Beobachtung von feldinduzierter Diffusion der Adsorbate in einer Bilderreihe (s. Abb. 6), lässt auf Anlagerungen an die zu untersuchenden Schaltermoleküle schließen. Eine genauere Analyse des Massenspektrums und der scheinbaren Höhen legt die Vermutung nahe, dass wahrscheinlich Wasser- oder Ethanolanlagerungen die Veränderung des Typ A und des Typ I zu Typ B und Typ II von HyNdB und AnNA verursachen. Typ A (Abb. 3.4.1 a)) mit einer Länge von  $(1,07 \pm 0,07)$  nm beziehungsweise Typ I (Abb. 3.4.1 c)) mit einer Länge von  $(1,50 \pm 0,13)$  nm würde demnach den reinen adsorbierten Azobenzolderivaten entsprechen. Mit zusätzlicher Anlagerung wird eine Gesamtlänge von  $(1,13 \pm 0,05)$  nm für Typ B (Abb. 3.4.1 b)) und  $(1,69 \pm 0,11)$  nm für Typ II (Abb. 3.4.1 d)) erhalten.

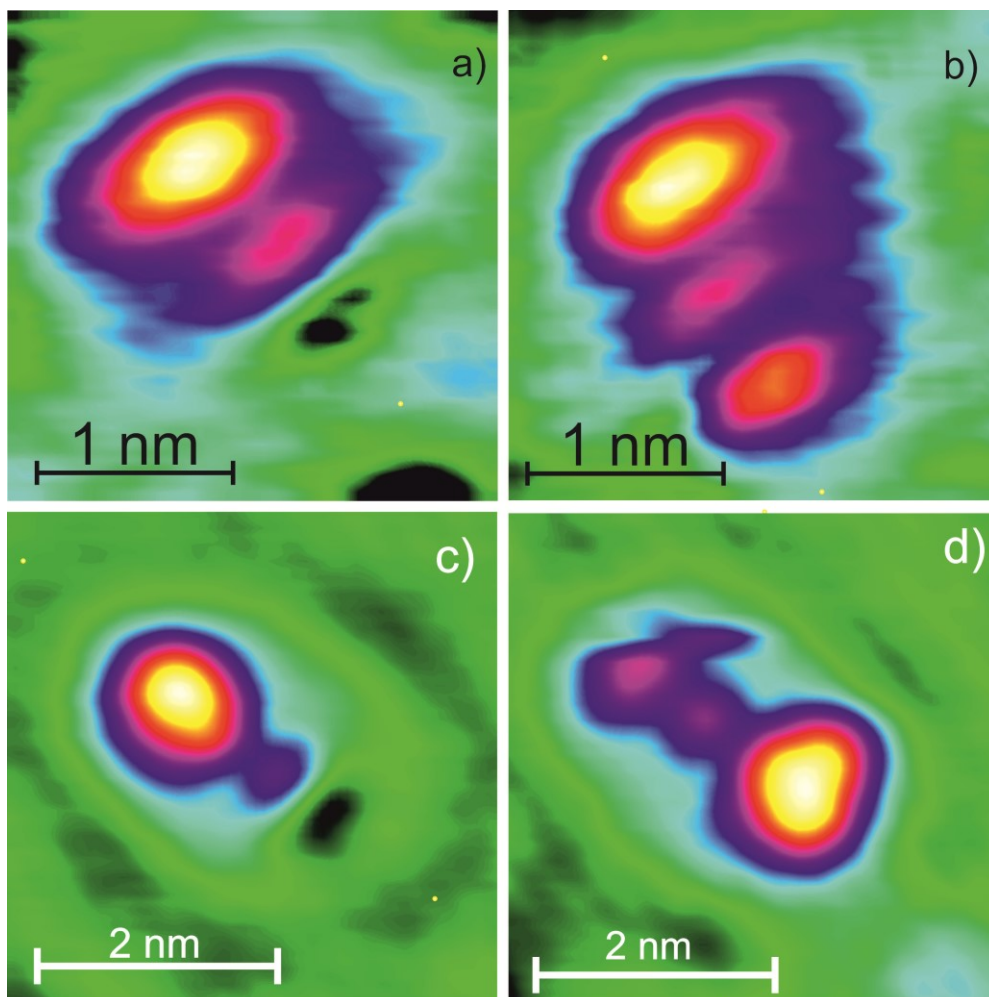


Abbildung 3.4.1.: Adsorptionsstrukturen von HyNdB und AnNA auf Cu(111). a) und b) : HyNdB.  $I=51$  pA,  $U=106$  mV,  $(2,5 \times 2,5)$  nm. c) und d): AnNA.  $I=56$  pA,  $U=106$  mV,  $(4,0 \times 4,0)$  nm.

Diese vergleichende Untersuchung zeigt, dass es hilfreich bei der Strukturaufklärung sein kann, sehr ähnliche Moleküle unter den gleichen Bedingungen zu adsorbieren.

In einer Folgeuntersuchung könnte die Cu(111)-Oberfläche neben den Azobenzolderivaten zusätzlich mit Wasser oder Ethanol präpariert werden, um die Vermutungen über den Adsorbatentyp zu prüfen.

Im zweiten Teil der Arbeit, wurde eine statistische Analyse mit den von J. Henzl aufgenommenen Werten für 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol auf Au(111) durchgeführt. Für die Moleküle der Stern-Struktur wird ein Gesamtabstand von  $(1,34 \pm 0,05)$  nm und ein intramolekularer Winkel von  $(168 \pm 4)^\circ$  erhalten. Damit konnten die von J. Henzl bestimmten Werte von  $(1,37 \pm 0,07)$  nm und  $(169 \pm 4)^\circ$  bestätigt und im Fall der Länge verbessert werden. Die mögliche Übertragung der Moleküle mit zwei Erhebungen auf die gut aufgelösten Moleküle bestätigt zudem die These, dass nur ein Isomer in den Stern-Strukturen vorliegt. Die intermolekulare Winkelanalyse konnte diese These ebenfalls bestätigen, doch für Vergleiche zwischen den supramolekularen Strukturen sind mehr Daten erforderlich.

# Literaturverzeichnis

- [1] G. E. Moore, Cramming more components onto integrated circuits, *Electronics Magazine* 38, (1965).
- [2] C. Joachim, J. K. Gimzewski und A. Aviram, Electronics using hybridmolecular and mono-molecular devices, *Nature* 408, 541 (2000).
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982), Jul, Nr. 1, S. 57-61.
- [4] K. F. Braun, Dissertation, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik, (2001)
- [5] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Wiley, New York, (1986)
- [6] C. Kittel, *Physique de l'état solide* (Dunod, Paris, 1998)
- [7] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl und R. J. Behm, Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, longrange superstructure, rotational domains, and surface defects, *Phys. Rev. B* 42, 9307 (1990).]
- [8] J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K.-H. Rieder und K. Morgenstern, Reversible cis-trans Isomerization of a Single Azobenzene Molecule, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 603 (2006)].
- [9] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero and A. M. Baro, *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*, *Rev. Sci. Instrum.* 78, 013705 (2007)
- [10] M. Mehlhorn, *Dynamik von CO und D2O auf Cu(111): Laserinduzierte und thermisch induzierte Prozesse*, Dissertation, Universität Berlin, 2005
- [11] J.Henzl, *Isomerisierungsreaktionen von Azobenzolen auf Metallen und dünnen Isolatorschichten*, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2010
- [12] C. Bertram, Vergleichende Untersuchung der Diffusion und der Clusterbildung von Wassermolekülen auf einem Isolator und einem Metall, Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover, 2012
- [13] K. Morgenstern und K.-H. Rieder, *J. Chem. Phys.* 116, 5746 (2002)]. [Y. Kim, T. Komeda und M. Kawai, *Surf. Sci.* 502, 12 (2002). [Chen Wang, Chunli Bai, *Single Molecule Chemistry and Physics: An Introduction*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.