

Masterarbeit

**Adsorptionsverhalten organischer  
Stereoisomere auf Au(111) und Ag(111)**

Marcel Müller

Mai 2018

Leibniz Universität Hannover  
Institut für Festkörperphysik  
Abteilung ATMOS



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. STM und Vakuumkammer</b>	<b>3</b>
2.1. STM . . . . .	3
2.2. Tunneleffekt . . . . .	4
2.3. Kammer . . . . .	6
2.3.1. STM-Kammer . . . . .	6
2.3.2. Präparationskammer . . . . .	7
2.3.3. Manipulator . . . . .	7
2.3.4. Ladekammer . . . . .	7
2.3.5. Moleküleinlass . . . . .	8
2.4. Messkopf . . . . .	8
2.5. Probenhalter . . . . .	9
2.6. Bildbearbeitung und Interpretation . . . . .	9
<b>3. Oberflächen und Molekülklassen</b>	<b>11</b>
3.1. Oberflächen . . . . .	11
3.1.1. Ag(111) . . . . .	11
3.1.2. Au(111) . . . . .	11
3.1.3. Reinigung der Oberflächen . . . . .	13
3.2. Molekülklassen . . . . .	14
3.2.1. Cyanine . . . . .	14
3.2.2. Azobenzole . . . . .	16
3.2.3. Reinigung der Molekülkristalle und Präparation . . . . .	19
<b>4. SO944</b>	<b>22</b>
4.1. SO944 in Gasphase . . . . .	22
4.2. SO944 auf Ag(111) . . . . .	24
4.3. Zusammenfassung . . . . .	26
<b>5. 4,4'-Dihydroxyazobenzol</b>	<b>27</b>
5.1. Dihydroxyazobenzol in Gasphase . . . . .	27
5.2. Dihydroxyazobenzol auf Au(111) . . . . .	28
5.3. Zusammenfassung . . . . .	33
<b>6. 4-Amino-4'-Nitroazobenzol</b>	<b>35</b>
6.1. Aminonitroazobenzol in Gasphase . . . . .	35
6.2. Aminonitroazobenzol auf Ag(111) . . . . .	35
6.3. Zusammenfassung . . . . .	39
<b>7. 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol</b>	<b>40</b>
7.1. 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol in Gasphase . . . . .	40

7.2. 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol auf Au(111) . . . . .	41
7.3. Zusammenfassung . . . . .	55
<b>8. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>56</b>
<b>A. Molekülmodelle</b>	<b>58</b>
<b>B. Literatur</b>	<b>61</b>
<b>C. Danksagung</b>	<b>69</b>
<b>D. Selbstständigkeitserklärung</b>	<b>70</b>



# 1. Einleitung

Durch die Steigerung der Leistung und Effizienz und die damit verbundene Miniaturisierung der Elektronik erreicht die Halbleiterelektronik in absehbarer Zeit Größenordnungen, in denen Quanteneffekte eine weitere Verkleinerung behindern [1].

Der Ansatz eine Schaltung immer weiter zu verkleinern, um damit zum Beispiel mehr Schaltungen auf derselben Fläche zu realisieren, wird als *top-down*-Ansatz bezeichnet [2]. Ein Beispiel hierfür ist die Miniaturisierung von Transistoren auf einem Chip.

Ein anderer Ansatz, um Schaltungen oder andere Nanostrukturen zu realisieren, ist der *bottom-up*-Ansatz. Hierbei wird die Wechselwirkung zwischen Atomen oder Molekülen ausgenutzt, um Nanostrukturen auszubilden. Eine Idee dieses Prinzip auszunutzen und damit eine weitere Miniaturisierung zu ermöglichen, ist die molekulare Elektronik, in der organische Moleküle als aktive Teile des Schaltkreises eingesetzt werden. Erste Ansätze hierzu wurden 1974 von Aviram und Ratner formuliert [3]. Ein bereits realisiertes Beispiel stellen organische LEDs dar [4].

Grundlage jeder Elektronik sind Schalter, daher ist ein wichtiges Forschungsgebiet die Suche nach Schaltermolekülen. Ein molekularer Schalter muss hierbei drei Eigenschaften besitzen. Er muss mindestens zwei (meta-)stabile Zustände besitzen, die sich in mindestens einer messbaren Eigenschaft unterscheiden. Der Schaltvorgang zwischen diesen Zuständen muss reversibel und wiederholbar, d.h. das Molekül in beide Richtungen beliebig oft schaltbar sein, und der Schaltprozess muss durch einen externen Trigger anregbar sein.

Moleküle, die diese Eigenschaften erfüllen, sind zum Beispiel das Retinal im menschlichen Auge [5, 6], Azobenzole [7–9], die als industrielle Farbstoffe Verwendung finden, und Cyanine, die beispielsweise als Beschichtung von DVD-Mastern, als Fluorophore in der biomedizinischen Analytik oder für die digitale Druckplattenbelichtung verwendet werden [10–12].

Alle genannten Molekülklassen besitzen als Unterscheidungsmerkmal für die verschiedenen stabilen Zustände geometrische Stereoisomere. Geometrische Stereoisomere bezeichnen die unterschiedliche räumliche Anordnung eines chemisch ansonsten identischen Moleküls.

Ein zusätzlicher Faktor für die Auswahl der zu untersuchenden Moleküle ist, dass sie einfach und damit preisgünstig herzustellen sind. Ein Ansatz hierfür ist, bereits in der Industrie gebräuchliche Moleküle zu verwenden, deren Herstellung daher bereits bekannt und optimiert ist. Dies trifft auf die oben erwähnten Azobenzole und Cyanine zu.

Bevor die Moleküle jedoch auf ihre Schaltereigenschaften untersucht werden können, muss zuerst ihr Adsorptionsverhalten auf Oberflächen analysiert werden, was Gegenstand dieser Arbeit ist. Die Oberfläche beeinflusst die Anordnung der Moleküle auf selbiger, wie zum Beispiel die Selbstorganisation von Molekülen in Strukturen [13–15]. Diese Selbstorganisation ist essentiell für den *bottom-up*-Ansatz.

Ein Problem bei der Untersuchung von Schaltermolekülen ist, dass durch die externe Anregung nicht nur die Isomerisierung ausgelöst wird, sondern häufig auch Diffusion [16, 17]. Die Wechselwirkung mit der Oberfläche oder die Anordnung in supramolekularen Strukturen können die untersuchten Moleküle stabilisieren und Diffusion unterdrücken. Entscheidend für die Untersuchung von Stereoisomeren als möglichen Schaltern ist somit das Adsorptionsverhalten auf Oberflächen und die entsprechenden Wechselwirkungen der Adsorbate miteinander und mit der Oberfläche.

Für diese Untersuchungen eignet sich das Rastertunnelmikroskop, da es sowohl Strukturen im Nanometerbereich auf Oberflächen als auch deren elektronische Struktur abbilden kann. Zusätzlich kann es auch als externer Trigger für Schaltprozesse dienen.

Diese Arbeit gliedert sich wie folgt:

In Kapitel 2 wird die Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops und die experimentelle Realisierung beschrieben. Kapitel 3 beschreibt die verwendeten Oberflächen und ihre Reinigung. Die benutzten Molekülklassen inklusive der Reinigung der Molekülkristalle werden beschrieben und anschließend der Präparationsvorgang erläutert. In Kapitel 4 wird die Adsorption von S0944, einem Cyanin, auf Ag(111) beschrieben. Kapitel 5 betrachtet die Adsorption eines Gemisches aus 4,4'-Dihydroxyazobenzol und Wasser auf Au(111). Mit 4-Amino-4'-Nitroazobenzol auf Ag(111) wird ein weiteres Azobenzolderivat in Kapitel 6 untersucht. In Kapitel 7 wird abschließend mit 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol auf Au(111) ein Azobenzolderivat in supramolekularen Strukturen untersucht. Abschließend erfolgt eine Zusammenfassung und ein kurzer Ausblick in Kapitel 8.

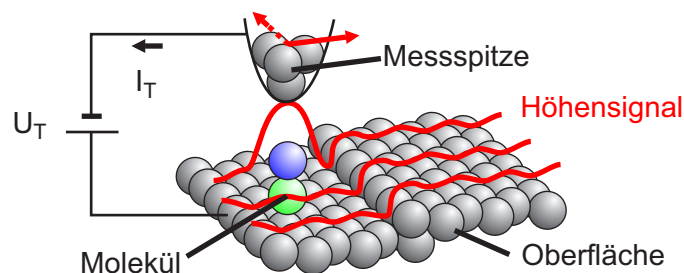
Außer den Aufnahmen von S0944 wurden alle STM-Bilder von Jörg Henzl im Rahmen seiner Dissertation aufgenommen.

## 2. STM und Vakuumkammer

### 2.1. STM

Das Rastertunnelmikroskop (*engl.*: scanning tunneling microscope, STM) wurde erstmals 1981 von Binnig und Rohrer vorgestellt [18] und basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Es ermöglicht leitende Oberflächen oder dünne Isolatorschichten auf einer leitenden Oberfläche in atomarer Auflösung im Realraum zu untersuchen. Zuerst gelang dies mit der  $7 \times 7$ -Rekonstruktion von Si(111) [19]. Ebenfalls war es bereits kurz nach der Vorstellung des STM möglich durch eine regulierbare Barriere zu tunneln [20].

In einem STM wird eine leitfähige Spitze (im Idealfall am untersten Ende monoatomar dünn) einige Zehntel Nanometer dicht über einer leitenden Oberfläche platziert (Abb. 1). Dabei wird eine Spannung zwischen Spitze und Probe im Bereich von einigen Millivolt bis zu wenigen Volt angelegt.

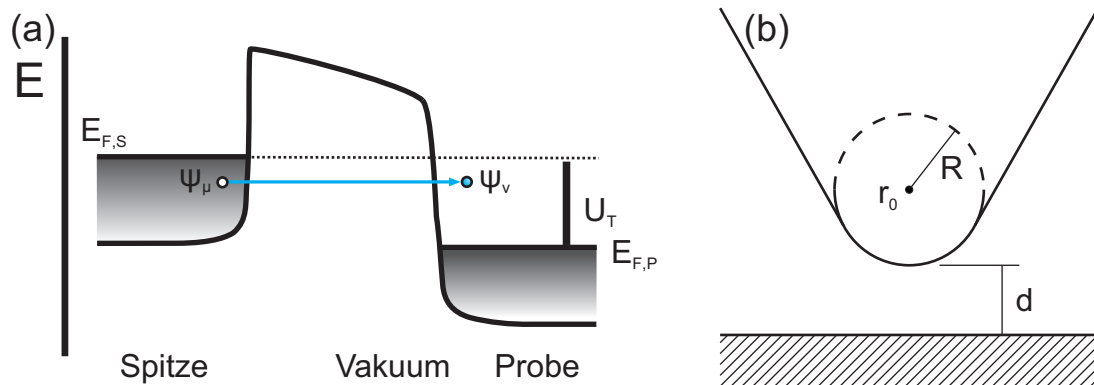


**Abbildung 1:** Schematische Darstellung des Konstantstrommodus mit der Spannung  $U_T$  und dem resultierenden Tunnelstrom  $I_T$ . Die Probe wird Linie für Linie abgerastert und die Höhe der Spitze über eine Regelschleife verändert, so dass der Tunnelstrom konstant bleibt. Die Höhe der Spitze ergibt als Funktion des Ortes das STM-Bild (nach [21]).

Nach klassischer Betrachtungsweise dürfte durch den nicht vorhandenen ohmschen Kontakt kein Strom fließen. Der Tunneleffekt besagt aber, dass bei Überlapp der Wellenfunktionen von Spitze und Probe Elektronen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Potentialbarriere überwinden können, für die ihre Energie klassisch betrachtet zu gering ist. Durch den exponentiellen Abfall des Überlapps der Wellenfunktionen ergibt sich eine exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms  $I_T$  von dem Abstand  $d$  zwischen Spitze und Probe [22]

$$I_T \propto e^{-2\kappa d} \quad (1)$$

mit  $\kappa = \sqrt{\frac{2m_e|E|}{\hbar^2}}$ . Durch diese Abhängigkeit kann mittlerweile eine Auflösung in vertikaler Richtung von bis zu 1 pm erreicht werden. In lateraler Richtung wird eine Auflösung von bis zu 10 pm erreicht. Der Tunnelstrom hängt zusätzlich von der angelegten Spannung und den elektronischen Eigenschaften von Spitze und Probe ab. Der entstehende Tunnelstrom liegt im Bereich von einigen Piko- bis Nanoampere.



**Abbildung 2:** (a) Schematische Darstellung des Tunnelprozesses anhand eines Energie-diagramms. Bei angelegter Tunnelspannung  $U_T$  tunneln die Elektronen aus einem besetzten Zustand der Spitze  $\psi_\mu$  in einen unbesetzten der Probe  $\psi_\nu$ .  $E_{F,S}$  bezeichnet die Fermienergie der Spitze und  $E_{F,P}$  die Fermienergie der Probe (aus der Masterarbeit von Konrad Boom [28]); (b) Schematische Darstellung der angenommenen Vereinfachung des Endes der Spitze als kugelförmig mit Radius  $R$ , Mittelpunkt  $r_0$  und Abstand zur Probe  $d$  (nach [29]).

Da das STM auf dem Tunneleffekt bzw. dem Tunnelstrom basiert, müssen die verwendeten Proben leitfähig, d.h. Metalle oder Halbleiter sein. Da die Elektronen durch den Tunneleffekt allerdings im Vakuum in der Lage sind einige hundert Pikometer zu überwinden, ist es auch möglich, durch aufgebraachte Isolatorschichten unterhalb dieser Größe zu tunneln. Ein Beispiel hierfür ist das Tunneln durch eine Doppellage NaCl [23–25].

Das STM wird in dieser Arbeit im Konstantstrommodus (*engl.*: constant current mode) betrieben, was bedeutet, dass bei einem eingestellten Strom die Spitze mithilfe von Piezokeramiken die Oberfläche Linie für Linie abrastert, wobei eine Regelschleife je nach Höhe der Oberfläche die Höhe der Spitze so nachregelt, dass der Strom konstant bleibt (Abb. 1). Aus den Höheninformationen der Regelschleife wird dann ein Höhenprofil erstellt, in dem höhere Bereiche heller und tiefere dunkler dargestellt sind. Für reine Metallproben stimmt dieses Profil gut mit der realen Topographie überein. Da der Tunnelstrom allerdings auch durch die elektronische Struktur der Probe bzw. eventuell vorhandener Adsorbate beeinflusst wird, ergibt sich eine Überlagerung aus elektronischer und topographischer Struktur. Aus diesem Grund wird von sogenannten scheinbaren Höhen gesprochen [26, 27].

## 2.2. Tunneleffekt

Um das eben erläuterte Prinzip des STM besser zu verstehen wird nun die Theorie des Tunneleffekts genauer beschrieben. Der am weitesten verbreitete Ansatz zur Erklärung des Tunneleffekts basiert auf der Theorie des Tunnelvorgangs von Bardeen [30], dessen Ausgangspunkt die Beobachtung des Tunnelvorgangs vieler Elektronen durch ein System

aus einem dünnen isolierenden Oxid zwischen zwei Metallschichten war [31]. Die Theorie beschreibt unter der Annahme, dass Spitze und Probe nur schwach miteinander wechselwirken, die Tunnelwahrscheinlichkeit also gering ist, den Tunnelprozess durch zeitabhängige Störungstheorie.

Hierdurch erhält man für den eindimensionalen Übergang eines Elektrons von einem Zustand  $\psi_\mu$  auf der einen Seite der Barriere in einen Zustand  $\psi_\nu$  auf der anderen Seite (Abb.2 (a)) eine Rate  $\omega_{\mu\nu}$  von

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

wobei das Vakuum hier die Barriere ist und  $E_\mu$  und  $E_\nu$  die Energien der entsprechenden Zustände.  $M_{\mu\nu}$  bezeichnet das sogenannte Bardeen Integral, welches den Überlapp der beiden Wellenfunktionen rechts und links der Barriere über die Fläche  $S$  zwischen Spitze und Probe mit ihrem Normalenvektor  $\vec{n}$  in Richtung des Tunnelübergangs integriert.

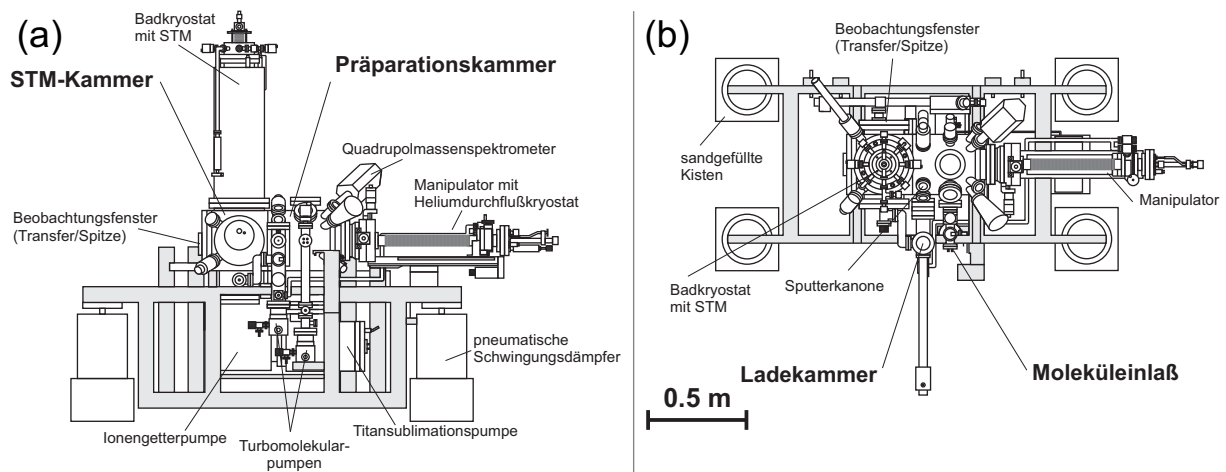
$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int_S (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) \vec{n} dS \quad (3)$$

Tersoff und Hamann entwickelten Bardeens Theorie für den Tunnelvorgang im STM mit zwei Einschränkungen weiter [29, 32]: Erstens wird die Temperatur nahe null Kelvin betrachtet, wodurch die Fermifunktion quasi eine Stufenfunktion wird. Zweitens wird die Tunnelspannung  $U_T$  als klein im Vergleich zur Austrittsarbeit von Spitze und Probe angenommen, was dazu führt, dass nur Energien nahe der Fermienergie  $E_F$  relevant sind. Mit diesen Annahmen ergibt sich der Tunnelstrom zu

$$I_T = \frac{2\pi e U_T}{\hbar} \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F) \quad (4)$$

Für die weitere Auswertung der Gleichung machen Tersoff und Hamann die Annahme, dass sich die Wellenfunktionen der Elektronen in der Probe parallel zur Oberfläche frei ausbreiten können, senkrecht zur Oberfläche allerdings exponentiell abfallen. Ebenfalls gehen sie, da die exakte Form der Spitze unbekannt ist, von einer beliebigen Spitze aus, deren Ende kugelförmig mit einem Radius  $R$  ist und deren Mittelpunkt sich bei  $r_0$  befindet (Abb. 2 (b)). Durch diese Spitze tragen nur Wellenfunktionen, die symmetrisch zur Spitze sind, zum Tunnelstrom bei. Zusätzlich nehmen sie an, dass die Austrittsarbeit von Spitze und Probe identisch ist und klein im Vergleich zur Tunnelspannung. Unter diesen Annahmen, mit dem Zusatz, dass sich die Übergangswahrscheinlichkeit für die verschiedenen Zustände innerhalb jedes Energieintervalls als mittlere Wahrscheinlichkeit pro Zustand schreiben lässt, kann Gleichung 4 als Integral ausgedrückt werden:

$$I_T(r_0, U_T) = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F + eU_T} dE \varrho_S(r_0, E - eU_T) T(r_0, E, eU_T) \varrho_P(r_0, E) \quad (5)$$



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung der UHV-Kammer (a) in Frontansicht; (b) in Draufsicht (beide aus der Dissertation von Michael Mehlhorn [35]).

Hierbei sind  $\varrho_S$  und  $\varrho_P$  die lokalen Zustandsdichten der Spitze ( $S$ ) und der Probe ( $P$ ) und  $T$  der Transmissionskoeffizient. Die Tunnelspannung geht in diese Gleichung nicht mehr direkt ein, jedoch gilt die Theorie auch nur für niedrige Tunnelspannungen  $U_T$ , in dem Bereich, in dem der Strom proportional zur Spannung ist [22, 33].

## 2.3. Kammer

Die Messungen wurden, um Verunreinigungen zu minimieren im Ultrahochvakuum (UHV) (Druck im Bereich  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar) und bei tiefen Temperaturen (5 K), um Adsorbatdiffusion während der Messungen zu minimieren, durchgeführt. Um diese Parameter zu erreichen, ist der Messkopf in einer UHV-Kammer mit Heliumbadkryostat angebracht. STM-Messungen sind allerdings auch bei Raumtemperatur und Normaldruck möglich.

Das STM, dessen Design auf einer Entwicklung der Freien Universität Berlin [34] beruht, wurde zusammen mit der UHV-Kammer von der Firma CreaTec gebaut. Die Kammer besteht aus drei miteinander durch Plattenventile verbundenen Kammern: der Ladekammer, dem Moleküleinlaß und der Hauptkammer, wobei die letztgenannte durch ein zusätzlich eingeschweißtes Plattenventil in STM-Kammer und Präparationskammer teilbar ist (Abb. 3). Um niederfrequente Schwingungen, die durch den Fußboden in die Kammer einkoppeln, abzdämpfen, befindet sich die gesamte Kammer auf mit Sand gefüllten Holzkisten, auf denen pneumatische Schwingungsdämpfer angebracht sind.

### 2.3.1. STM-Kammer

In der STM-Kammer befindet sich der STM-Messkopf, der an einem Heliumbadkryostat befestigt ist. Der Heliumbadkryostat besteht aus zwei konzentrischen Tanks, wobei der innere frei im Vakuum hängt, sodass er den äußeren nicht berührt. Der äußere Tank wird mit flüssigem Stickstoff (Siedetemperatur 77 K) gefüllt und dient zur Vorkühlung bzw. zur

thermischen Abschirmung des inneren Tanks, der mit flüssigem Helium (Siedetemperatur 4,2 K) befüllt wird. Durch diese Kombination verlängert sich die Standzeit des Heliums im inneren Tank.

Der STM-Messkopf ist mit drei Federn am Boden des Heliumbadkryostaten befestigt und von zwei Kühlschilden (einem an jedem Tank) umgeben, die als Isolierung vor von außen einfallender Wärmestrahlung wirken. Durch diese Kombination werden im STM Temperaturen von bis zu 5 K erreicht.

Die STM-Kammer wird über eine Ionengetterpumpe gepumpt und zusätzlich wirkt der gekühlte Kryostat als Kryopumpe. Durch diese Kombination erreicht die STM-Kammer einen Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar, welcher über ein Ionisationsvakuummeter mit Glühkathode (Heißkathode) gemessen wird.

### **2.3.2. Präparationskammer**

Die Präparationskammer wird für die Säuberung der Proben und STM-Spitzen und die Präparation des zu untersuchenden Systems genutzt. An die Präparationskammer angeschlossen sind die Ladekammer, der Moleküleinlaß, ein Manipulator mit Durchflussskryostat und ein Gaseinlass. Zusätzlich an die Präparationskammer angeschlossen ist eine Ionenkanone und ein Quadropolmassenspektrometer (QMS). Durch das Ventil zur STM-Kammer wird diese während der Reinigung oder Präparation der Proben vor den verwendeten Gasen geschützt. Zusätzlich verfügt die Ladekammer über eine Ablage um Proben und zusätzliche Spitzen im Vakuum zu lagern.

Gepumpt wird diese Kammer über eine Ionengetterpumpe und zusätzlich eine kühlbare Titansublimationspumpe, wodurch ein Basisdruck von  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar erreicht wird, der ebenfalls über eine Heißkathode gemessen wird.

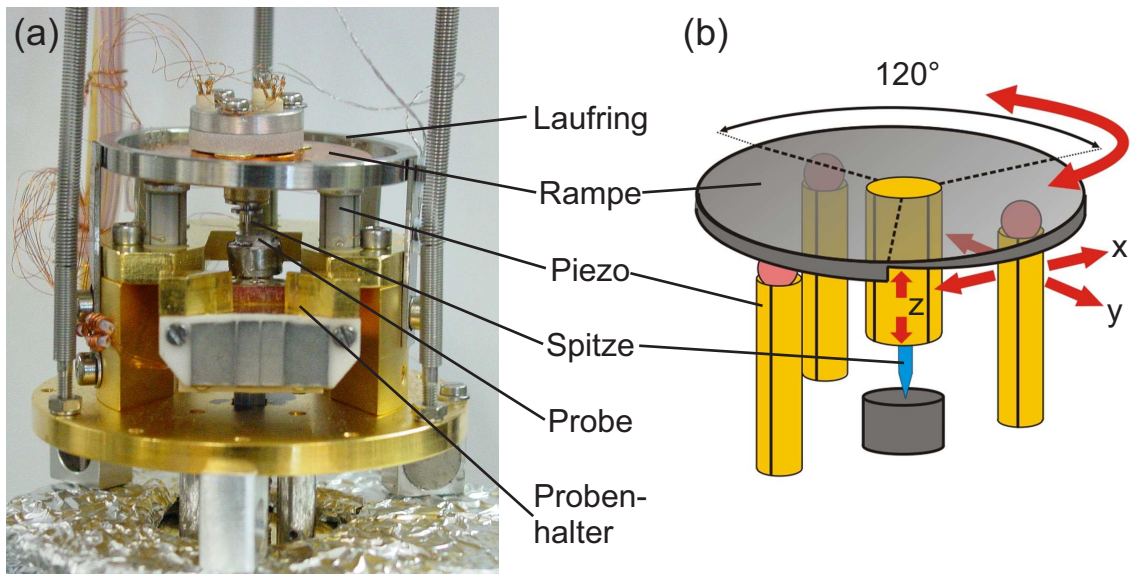
### **2.3.3. Manipulator**

Der Manipulator dient zum Bewegen der Probe oder der STM-Spitze innerhalb der Präparationskammer und dem Transfer von Spitze und Probe in und aus dem STM-Messkopf. Das Kopfstück des Manipulators ist in alle drei Raumrichtungen bewegbar und um 360° drehbar. Der Manipulator verfügt über zwei voneinander getrennte Pumpstufen und einen Durchflussskryostaten, der mit flüssigem Stickstoff oder flüssigem Helium kühlbar ist und mit dem die Probe, vom Manipulator aufgenommen, bis auf 17 K kühlbar ist. Zusätzlich sind am Manipulator Kontaktfedern angebracht, um die Probe zu heizen und ihre Temperatur auszulesen.

### **2.3.4. Ladekammer**

Die Ladekammer dient zum einfachen Ein- und Ausschleusen von Proben oder Spitzen aus dem Vakuum, ohne die Präparationskammer belüften zu müssen. In die Präparationskammer können diese mithilfe eines Transferstabs transferiert werden.

Gepumpt wird die Ladekammer über eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Membranpumpe und besitzt dadurch einen Basisdruck  $< 5 \cdot 10^{-9}$  mbar. Der Druck in der Lade-



**Abbildung 4:** STM-Messkopf: (a) Foto des Messkopfs mit Probenhalter und Spitze; (b) Schematischer Aufbau des Messkopfs (beide aus der Masterarbeit von Konrad Boom [28]).

kammer wird mithilfe eines Ionisationsvakuummeters mit Kaltkathode (Kaltkathode) gemessen. Ebenfalls können über die Ladekammer die STM-Kammer, die Präparationskammer, die differentiellen Pumpstufen des Manipulators und die Gasleitungen separat gepumpt werden.

### 2.3.5. Moleküleinlass

Im Moleküleinlaß werden durch entsprechend angeschlossene Verdampfungseinheiten (zum Beispiel eine Knudsenzelle) Moleküle verdampft, um sie dann in der Präparationskammer auf die Probe aufzubringen. Um die Reinheit der Moleküle zu überprüfen, ist an den Moleküleinlaß ein QMS angeschlossen.

Der Moleküleinlaß wird wie die Ladekammer über eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Membranpumpe gepumpt und besitzt ebenfalls einen Basisdruck  $< 5 \cdot 10^{-9}$  mbar, der über eine Kaltkathode gemessen wird. Eine Kaltkathode wird verwendet, da organische Moleküle an einer Heißkathode dissoziieren könnten.

## 2.4. Messkopf

Der an dem Heliumbadkryostat befestigte STM-Messkopf ist ein modifizierter Besocke-Typ (oder "Beetle-Type" genannt) [34, 36, 37] (Abb. 4). Dieser Typ zeichnet sich besonders durch hohe Stabilität und gute thermische Eigenschaften aus. Er besteht aus einem Grundkörper auf dem drei hohlzylindrische, piezoelektrische Keramiken (Piezos) aufrecht befestigt sind. Auf den Piezos ist jeweils eine Saphirkugel angebracht und auf diesen drei



Kugeln liegt eine Rampe auf.

Die Rampe besteht aus Kupfer und ist in drei 120°-Abschnitte aufgeteilt, in die jeweils eine Steigung in Umfangrichtung gefräst ist, sodass der Rand einem Sägezahnmuster entspricht. In der Mitte der Rampe befindet sich ein zusätzlicher Piezo, an dem die STM-Spitze aus elektrochemisch geätztem Wolframdraht [38] befestigt ist. Umrandet ist die Rampe von einem Laufring, der verhindert, dass sich die Rampe zu weit in eine Richtung bewegt.

Piezos werden verwendet, da sie sich aufgrund des inversen piezoelektrischen Effekts durch Anlegen einer äußeren Spannung in entsprechender Richtung verformen. Die Ausdehnungsfähigkeit der Piezos ist nicht ausreichend, um die gesamte Probe mit der Spitze zu erreichen, jedoch kann dies durch Anlegen einer Sägezahnspannung an die Piezos erreicht werden. Durch die Sägezahnspannung machen die Piezos eine sogenannte *slip-stick*-Bewegung. Dies bedeutet, dass alle drei Piezos erst langsam in dieselbe Richtung bewegt werden, wodurch die aufliegende Rampe folgt, um dann plötzlich zurückgezogen zu werden, wodurch die Rampe dieser Bewegung aufgrund ihrer Trägheit nicht folgen kann. Durch Wiederholen dieser beiden Schritte kann die Rampe so den kompletten durch den Laufring begrenzten Bereich erreichen. Für die grobe Annäherung der Spitze an die Probe wird dieses Verfahren in Umfangrichtung durchgeführt, wodurch sich aufgrund der Schräge die Höhe der Spitze relativ zur Probe ändert. Der maximale Hub der Rampe beträgt hierbei 500 µm.

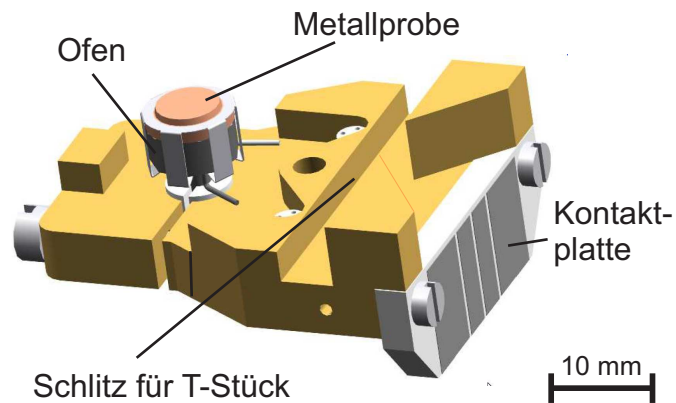
Wenn sich die Spitze im Tunnelkontakt zur Probe befindet, wird die Höhe nur noch mit dem Zentralpiezo geregelt und die Bewegung parallel zur Oberfläche mit den drei äußeren Piezos. Für den Probentransfer kann der Stempel, auf dem die Probe sitzt, abgesenkt werden, um den Abstand zur Spitze zu erhöhen. So kann vermieden werden, dass beim Transfer Schäden an Spitze oder Probe entstehen. An dem Stempel sind Kontaktfedern angebracht, die den Kontakt zur Kontaktplatte des Probenhalters für Tunnelspannung und -strom herstellen.

## 2.5. Probenhalter

Der Probenhalter besteht aus einer vergoldeten Kupferplatte mit einer keilförmigen Ausbuchtung und einem Schlitz (Abb. 5), in den das T-Stück des Manipulators passt. Durch das T-Stück kann die Probe an den Manipulator gepresst werden, um sie aufzunehmen. Unterhalb der Ausbuchtung befindet sich eine Kontaktplatte, an deren Rückseite die Kontakte für das Thermoelement zur Proben temperaturmessung angebracht sind, sowie die Drähte zum Heizen der Probe, über die im Messbetrieb die Tunnelspannung angelegt wird. Die Probe selbst sitzt auf einem Heizofen, welcher in die Grundplatte eingefasst ist.

## 2.6. Bildbearbeitung und Interpretation

Alle STM-Bilder in dieser Arbeit werden vor ihrer Auswertung einem Planarabzug unterzogen und wenn nötig wird ein Tiefpassfilter angewendet, um hochfrequentes Rauschen



**Abbildung 5:** Schemazeichnung des Probenhalters (aus der Masterarbeit von Konrad Boom [28]).

herauszufiltern.

Zusätzlich war während den Messungen für Kapitel 6 ein Piezokristall nicht korrekt geeicht, was zu einer starken Krümmung der Aufnahmen führt. Um dies zu korrigieren, wird mithilfe des Programms WsxM [39] eine parabolische Fläche von den Aufnahmen abgezogen. Die Höhen werden danach stichprobenartig zwischen Originalbild und bearbeitetem Bild verglichen, um dort eine Veränderung auszuschließen.

In der Auswertung der STM-Bilder können Abstände und Längen anhand von Höhenprofilen bestimmt werden. In diese werden zum Beispiel Gaußkurven angepasst, wodurch die Maxima, Halbwertsbreiten und auch entsprechende Abstände der Maxima bestimmt werden. Aus diesen lässt sich die Länge von Molekülen und ihr Abstand zueinander bestimmen.

## 3. Oberflächen und Molekülklassen

Im folgenden Kapitel werden die verwendeten Oberflächen, die benutzten Molekülklassen, die Reinigung der Molekülkristalle, sowie die Deposition der Moleküle auf den Oberflächen vorgestellt. Als Oberflächen werden Ag(111) und Au(111) genutzt. Als Moleküle werden ein Cyanin und drei verschiedene Azobenzole verwendet, wobei in diesem Kapitel die grundlegenden Eigenschaften dieser Molekülklassen vorgestellt werden und die speziellen Eigenschaften in dem jeweiligen Kapitel des Systems folgen.

### 3.1. Oberflächen

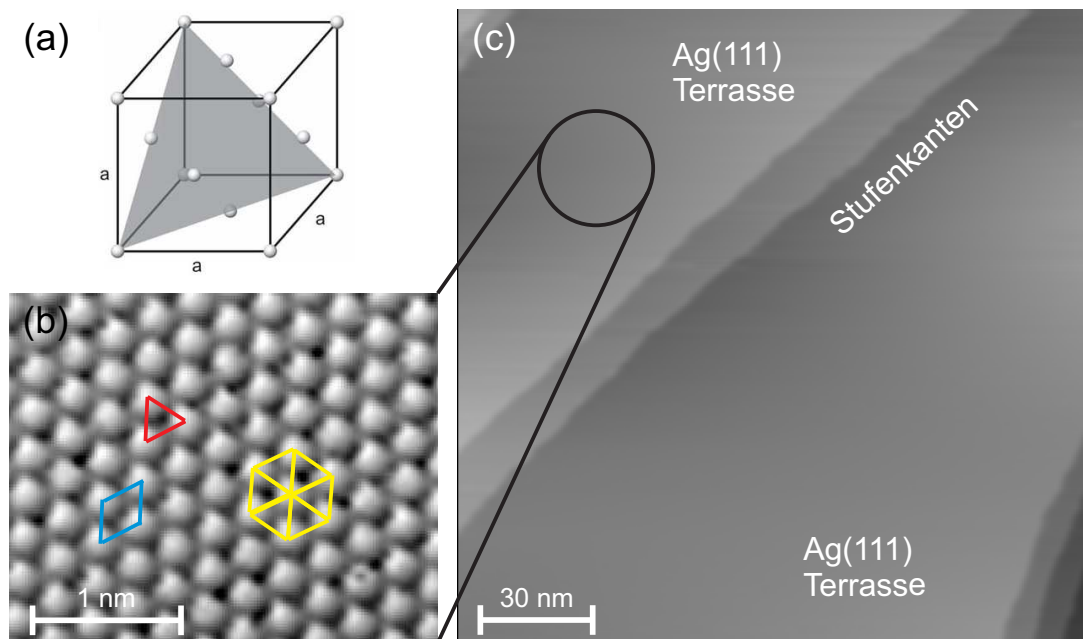
Silber (Ag) und Gold (Au) kristallisieren beide in kubisch flächenzentrierter Struktur (*engl.* face centered cubic, fcc). In dieser Arbeit wird von beiden Kristallen die (111)-Oberfläche verwendet (Abb. 6 (a)), deren Eigenschaften anhand von Ag(111) vorgestellt werden.

#### 3.1.1. Ag(111)

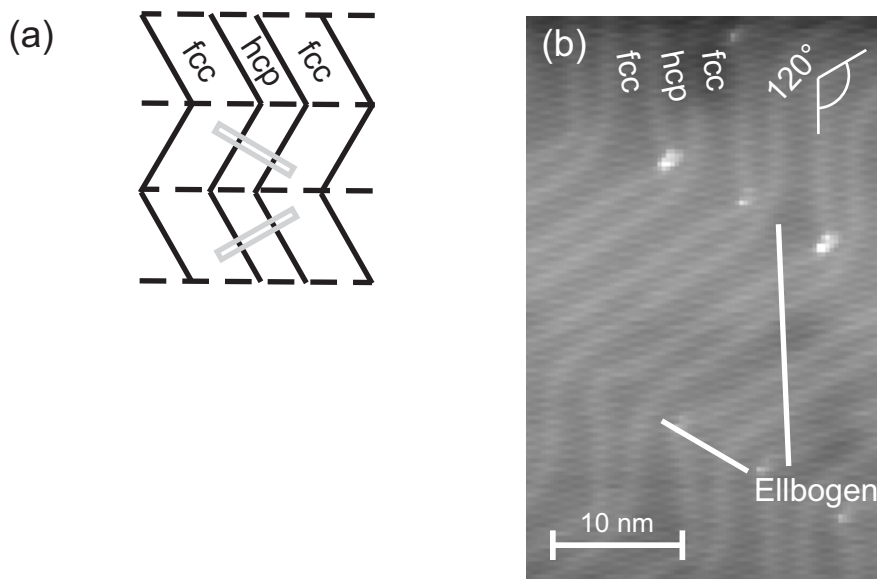
Silber gehört wie Kupfer (Cu) und Gold zu den Edelmetallen. Diese zeichnen sich durch ihre gefüllten d-Bänder aus und im Vergleich mit Kupfer besitzt Silber eine geringere Reaktivität [40]. Mit (111)-Oberfläche wird der Schnitt durch den Kristall bezeichnet, der alle drei Koordinatenachsen im selben Abstand schneidet (Abb. 6 (a)). Im Falle eines fcc-Kristalls ergibt der (111)-Schnitt eine Oberfläche mit hexagonaler Struktur mit sechszähliger Symmetrie (Abb. 6 (b)), die dichteste Packung (*engl.* hexagonal closed-packed, hcp). Besonders für diese Struktur ist, dass die Atomabstände zu den nächsten Nachbarn gleichseitige Dreiecke bilden, woraus sich die hexagonale Struktur zusammensetzt. Hierbei beträgt der Abstand eines Silberatoms zum nächsten Nachbarn  $a/\sqrt{2} = 289$  pm mit der Gitterkonstanten  $a = 409$  pm. In der Gleichgewichtsstruktur der Oberflächen bilden sich Terrassen und Stufenkanten aus (Abb. 6 (c)). Aufgrund der hcp-Struktur haben (111)-Oberflächen von fcc-Kristallen eine geringe Korrugation, weshalb sie eine geringe Wechselwirkung mit Adsorbaten besitzen und daher für die folgenden Untersuchungen verwendet werden.

#### 3.1.2. Au(111)

Gold kristallisiert in einer fcc-Struktur, daher bildet seine (111)-Oberfläche ebenfalls eine hexagonale Struktur. Der Abstand eines Goldatoms zum nächsten Nachbarn beträgt  $a/\sqrt{2} = 288$  pm bei einer Gitterkonstanten von  $a = 408$  pm. Da die d-Bänder von Gold tiefer liegen als die von Silber, ist die Goldoberfläche inerte [41]. Zusätzlich bildet die Au(111)-Oberfläche eine Rekonstruktion, die sogenannte Fischgräten- (*engl.* herringbone)-Rekonstruktion (Abb. 7 (a) und (b)) [42, 43]. In dieser wechseln sich Bereiche mit fcc- und hcp-Stapelfolgen ab, wodurch es zu Rekonstruktionslinien an den Domänengrenzen kommt. Die fcc-Bereiche sind mit einer Breite von 3,8 nm breiter als die hcp-Bereiche mit 2,5 nm. Die Rekonstruktionslinien verlaufen in einem Zickzackmuster mit einer Richtungsänderung von  $120^\circ$  ungefähr alle 15 nm [44] (Abb. 7 (b)). Die Stellen der Richtungsänderungen werden



**Abbildung 6:** (a) Eine fcc-Einheitszelle mit grau eingezeichneter (111)-Ebene; (b) Ag(111)-Oberfläche in atomarer Auflösung (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 (1,223 V, 140 pA).



**Abbildung 7:** (a) Schema der Bereiche der Fischgrätenrekonstruktion mit Richtungsänderung der Rekonstruktionslinien (gestrichelte Linien) (aus der Dissertation von Jörg Henzl [45]); (b) saubere Au(111)-Oberfläche mit Fischgrätenrekonstruktion (641 mV, 160 pA).

als Ellbogen bezeichnet und sind bevorzugte Adsorptionsplätze. Die Rekonstruktionslinien haben eine Höhendifferenz von  $(20 \pm 5)$  pm zu den nebenliegenden Domänen [42].

### 3.1.3. Reinigung der Oberflächen

Auf den Oberflächen lagern sich trotz der Aufbewahrung im UHV mit der Zeit Fremdatome an, weshalb die Oberflächen vor der Präparation gereinigt werden müssen. Um sie zu reinigen, werden zwei verschiedene Verfahren abwechselnd in Zyklen angewendet. Der erste Prozess ist das sogenannte Ionenstrahlätzen (*engl.* to sputter) gefolgt von dem zweiten Prozess, dem Ausheilen.

Beim Ionenstrahlätzen werden ionisierte Edelgasatome bei einem statischen Druck im Bereich von ungefähr  $4 \cdot 10^{-5}$  mbar in einem elektrischen Feld von 1,3 kV auf die Probe beschleunigt. Es werden Edelgase verwendet, da sie nicht mit der Oberfläche reagieren und in dieser Arbeit wird ausschließlich Neon verwendet. Durch den Beschuss mit Elektronen mit einer Energie von 1,3 keV entsteht ein Ionenstrom von ungefähr 1-4  $\mu$ A welcher über die Probe abfließt. Hierdurch werden die obersten Lagen der Oberfläche zusammen mit möglichen Verunreinigungen abgetragen. Dieser Prozess hinterlässt allerdings eine raue Oberfläche, in der auch Edelgasatome implantiert sind.

Um die hierdurch entstandene raue Oberfläche wieder zu glätten und die Edelgasatome herauszulösen, folgt danach das Ausheilen. Hierbei wird die Probe auf ungefähr 890 K geheizt um sie auszuheilen. Durch das Heizen erhalten die Oberflächenatome genug Energie, um

	1.Sputtern	1.Heizen	2.Sputtern	2.Heizen	3.Sputtern	3.Heizen
Ag(111) S0944	40-45 min 1,3 kV 3,3-3,7 $\mu$ A	30-35 min 887-889 K	30 min 1,3 kV 3,6-4,0 $\mu$ A	20 min 886-889 K	40 min 1,3 kV 1,5 $\mu$ A	35 min 890 K
Au(111) DHA	30 min 1,3 kV 3,2 $\mu$ A	30 min 873 K	30 min 1,3 kV 2,5 $\mu$ A	$\sim$ 30 min 853 K	-	-
Ag(111) AmNA	40 min 1,3 kV 1,7 $\mu$ A	35 min 888 K	30 min 1,3 kV 1,6 $\mu$ A	30 min 893 K	$\sim$ 30 min 1,3 kV 1,5 $\mu$ A	$\sim$ 30 min 893 K
Au(111) AnNA	50 min 1,3 kV 1,8 $\mu$ A	50 min 873 K	55 min 1,3 kV 1,7 $\mu$ A	$\sim$ 55 min 888 K	-	-
Au(111) AnNA	45 min 1,3 kV 1,2 $\mu$ A	$\sim$ 45 min 883 K	35 min 1,3 kV 1 $\mu$ A	20 min 893 K	$\sim$ 35 min 1,3 kV 1,5 $\mu$ A	25 min 893 K

**Tabelle 1:** Parameter für die Reinigungszyklen der verwendeten Oberflächen. Die angegebenen Werte sind jeweils die maximalen Werte des Zyklus.  $\sim$  bedeutet nicht genau bekannt. Für S0944 auf Ag(111) wurde der erste Zyklus dreimal durchgeführt, der zweite zweimal und der dritte einmal.

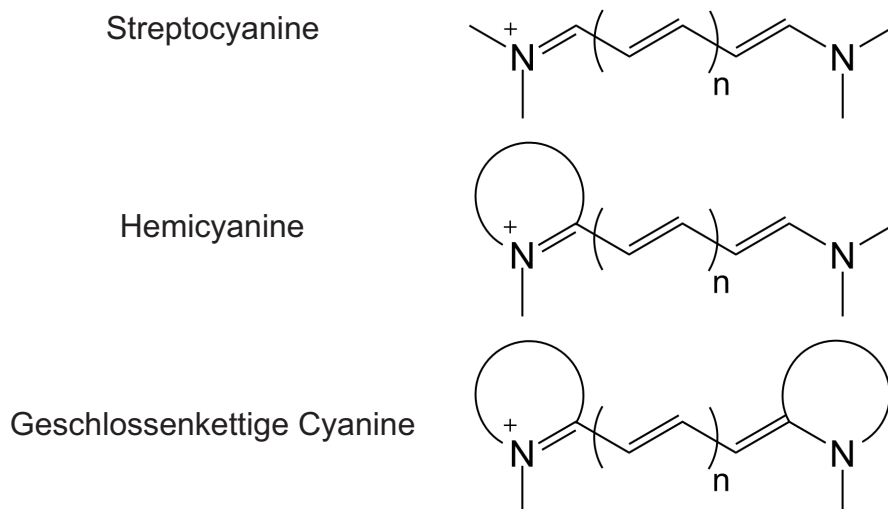
sich wieder in ihr thermodynamisches Gleichgewicht zu begeben und somit die Oberfläche zu glätten. Ebenfalls lösen sich hierdurch die implantierten Edelgasatome wieder aus der Oberfläche. Beim Ausheilen werden die Terrassen der Oberfläche größer, je langsamer und länger man den Kristall bei der Reinigung heizt. Der Zyklus dieser zwei Prozesse kann mehrfach wiederholt und die Dauer der Einzelschritte variiert werden. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

## 3.2. Molekülklassen

Im Folgenden werden die Molekülklassen zu denen die verwendeten Moleküle gehören vorgestellt. Anschließend wird die Reinigung der Molekülkristalle und der Präparationsvorgang beschrieben. Alle in dieser Arbeit gezeigten Molekülmodelle wurden mit dem Programm Arguslab [46] erstellt und semi-klassisch mit dem parametrisierten Modell 3 (PM3) [47, 48] berechnet.

### 3.2.1. Cyanine

Cyanine sind organische Farbstoffe, welche eine Untergruppe der Polymethinfarbstoffe bilden. Polymethinfarbstoffe bestehen aus der namensgebenden Polymethinkette, einer ungeradzahigen Kette aus Methingruppen, die von zwei auxochromen Gruppen eingefasst ist.



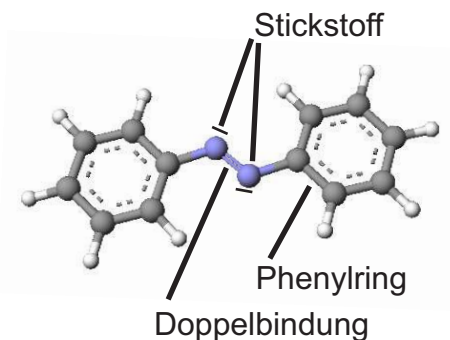
**Abbildung 8:** Skelettformel der verschiedenen Cyaninarten. Für jede der drei Arten kann die Polymethinkette verschiedene Längen besitzen. Die Anzahl der Elemente ist aber immer ungerade, daher ist  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  (aus der Masterarbeit von Konrad Boom [28]).

Eine Methingruppe besteht aus einem Kohlenstoffatom mit einer Doppel- und einer Einfachbindung und einem daran gebundenen Wasserstoffatom  $=\text{CH}-$ , wobei dieses auch durch andere Atome substituierbar ist [49].

Eine auxochrome Gruppe bezeichnet eine funktionelle Gruppe, welche als Elektronendonator fungiert, d.h. einen  $+M$ -Effekt besitzt und dadurch das Absorptionsmaximum des Chromophors in den langwelligeren Bereich verschiebt. Der Chromophor ist die farbgebende Gruppe, welche im Falle der Polymethinfarbstoffe die Polymethinkette ist. Verstärkt werden kann dieser bathochrome Effekt (das Verschieben des Absorptionsmaximums in den langwelligeren Bereich) im Zusammenspiel mit einer antiauxochromen Gruppe. Diese Gruppen sind funktionelle Gruppe, welche als Elektronenakzeptor fungieren, d.h. einen  $-M$ -Effekt besitzen. Die auxochromen Gruppen bestehen aus Atomen oder Atomgruppen der IV., V. oder VI. Hauptgruppe [50–52]. Die beiden auxochromen Gruppen sind über die Polymethinkette konjugiert und die Polymethinkette bildet ein aromatisches System. Somit bilden die auxochromen Gruppen, falls eine Kombination aus auxochromer und anti-auxochromer Gruppe vorliegt, mit der Polymethinkette ein sogenanntes *Push-Pull*-System. D.h. ein aromatisches System mit je einer Gruppe mit  $+M$ - und einer mit  $-M$ -Effekt.

Die Polymethine lassen sich in drei Kategorien teilen: neutrale Polymethine (Merocyanine), anionische (anionische Oxonole) und kationische (Cyanine)[49, 52, 53]. Im Falle der Cyanine bestehen diese auxochromen Gruppen aus einer tertiären Aminogruppe als auxochrom und einer quartären Ammoniumverbindung als antiauxochrom.

Der Name Cyanin leitet sich von dem griechischen Wort für blau ( $= \kappa\upsilon\alpha\upsilon\omicron\varsigma$ ) ab, da die ersten Moleküle dieser Art eine starke blaufärbung aufwiesen. Sie wurden erstmals im



**Abbildung 9:** Strukturmodell des Azobenzols in Gasphase berechnet mit Arguslab [46]. Die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome sind durch die schwarzen Striche angedeutet (aus der Dissertation von Jörg Henzl [45]).

Jahr 1857 untersucht und erwähnt[54]. Nicht alle Cyanine sind blau, sondern ihre Farbe und damit ihr Absorbitionsbereich hängt von der Länge ihrer Polymethinkette ab. Diese Kette wurde erst später als Gemeinsamkeit der Cyanine entdeckt und führte 1922 zur Namensgebung der Polymethinfarbstoffe [55]. Cyanine teilen sich in drei Untergruppen, je nachdem ob Kettenatome der Polymethinkette Teil eines heterozyklischen Rings sind oder nicht. Im Falle keines Kettenatoms spricht man von Streptocyaninen oder offenkettigen Cyaninen. Wenn ein Kettenatom Teil einer heterozyklischen Ringstruktur ist, spricht man von einem Hemicyanin. Sind zwei Kettenatome Teil heterozyklischer Ringstrukturen, liegt ein geschlossenkettiges Cyanin vor (Abb. 8). In der Literatur bezeichnet Cyanin meist die Untergruppe der geschlossenkettigen Cyanine, so auch in dieser Arbeit.

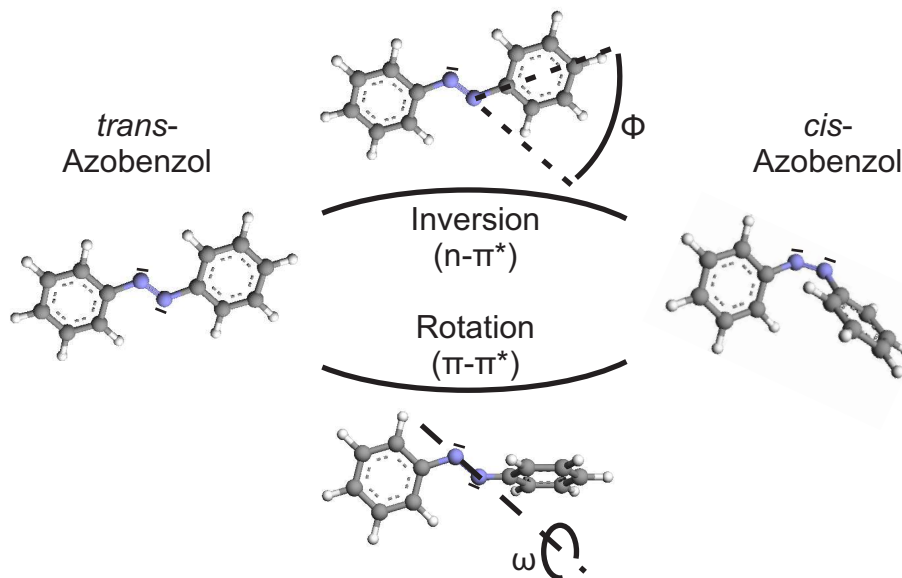
Aufgrund der Polymethinkette existieren Cyanine in mehreren geometrischen Stereoisomeren, wobei mit Stereoisomer ein Molekül mit gleicher chemischer Struktur aber unterschiedlicher räumlicher Anordnung bezeichnet wird. Eine Umwandlung eines Moleküls von einem geometrischen Stereoisomer in einen anderen kann nur durch die Rotation um eine Doppelbindung erreicht werden. Eine solche Umwandlung wurde bereits für Astraphloxin auf Au(111) gezeigt [56].

### 3.2.2. Azobenzole

Azobenzole wurden im 19. Jahrhundert entdeckt [57] und sind organische Farbstoffe, die ihren Namen von der sie verbindenden Azogruppe ( $-N=N-$ ) erhalten (Abb. 9). Ihr Grundgerüst besteht aus zwei durch eine Azogruppe verbundene Phenylringe. Es gibt verschiedenste Derivate des Azobenzols, bei denen verschiedenste Gruppen an die Phenylringe angelagert sein können. Als Chromophor dient in Azobenzolen die von beiden Seiten aromatisch gebundene Azogruppe.

Aufgrund ihres Aufbaus existieren alle Azobenzole in zwei geometrischen Stereoisomeren, einer planaren *trans*-Konfiguration und einer dreidimensionalen *cis*-Konfiguration (Abb. 10), die in den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts entdeckt wurde [58, 59]. In der



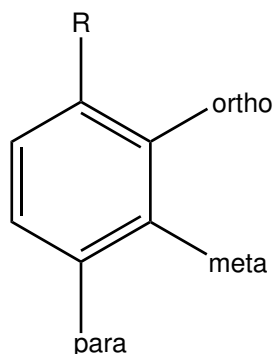


**Abbildung 10:** *Trans*- und *cis*-Isomer des unsubstituierten Azobenzols mit den zwei Isomerisierungswegen (planare Inversion  $\Phi$  des Phenyling um eines der Stickstoffatome oder Rotation  $\omega$  um die Doppelbindung der Azogruppe). Die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome sind durch die schwarzen Striche angedeutet (aus der Dissertation von Jörg Henzl [45]).

*cis*-Konfiguration liegen die Phenylinge näher beieinander, wodurch die sterische Abstoßung der Phenylinge einen von ihnen zum Ausdrehen aus der Ebene zwingt und somit die Grundzustandsenergie um ungefähr 0,7 eV gegenüber der *trans*-Konfiguration erhöht [60]. Zwei mögliche Reaktionswege, um diese Isomerisierung zu bewirken, sind eine planare Inversion  $\Phi$  des Phenyling um eines der Stickstoffatome oder eine Rotation  $\omega$  um die Doppelbindung der Azogruppe (Abb. 10).

Für die Inversion wird ein Elektron des freien Elektronenpaars (n-Orbital) angeregt, wodurch es zu einer  $sp^3$ -Hybridisierung der Valenzschale kommt und dadurch die Inversion ausgelöst wird. Die Rotation wird durch die Anregung eines Elektrons der Doppelbindung von einem bindenden Orbital ( $\pi$ ) in das nicht bindende ( $\pi^*$ ) ermöglicht, da dadurch die Doppelbindung geschwächt wird. Weitere Reaktionswege werden noch in der Literatur diskutiert [61].

Die Inversion wird für das unsubstituierte Azobenzol in Lösung bei einer Wellenlänge von 420 nm ausgelöst, wobei das *cis*-Isomer für diese Wellenlänge eine größere Absorptionswahrscheinlichkeit als das *trans*-Isomer hat. Die Rotation wird bei 365 nm ausgelöst, wobei das *trans*-Isomer für diese Wellenlänge eine größere Absorptionswahrscheinlichkeit als das *cis*-Isomer besitzt. Aufgrund dieser Eigenschaft ist die Isomerisierungsrichtung also wellenlängenabhängig und kann daher gezielt angesteuert werden. Die genauen Wellenlängen der Isomerisierungsreaktionen verändern sich für Azobenzolderivate und hängen zusätzlich von den Umgebungsbedingungen ab, zum Beispiel von Lösungsmittel oder Oberfläche.



**Abbildung 11:** Schematische Darstellung der Substitutionsmöglichkeiten an Aromaten. Die Benennung erfolgt immer im Verhältnis zum Erstsubstituenten R.

Beide Reaktionswege der Isomerisierung sind sowohl durch Photonen als auch thermische Energie möglich. Für das unsubstituierte Azobenzol beträgt die Höhe der Energiebarriere zwischen den Isomeren ungefähr 1 eV [60].

Aufgrund der Möglichkeit diese Isomerisation kontrolliert und reversibel durch Photonen auszulösen (Photoisomerisation), gehören Azobenzole zur Klasse der photochromen Moleküle [62, 63]. Ihre Photoisomerisation wurde in Lösung [62–67] und theoretisch erforscht [68–70]. Das unsubstituierte Azobenzol wurde auf Au(111) mit dem STM untersucht und erfolgreich isomerisiert [71, 72]. Hierbei wird das *trans*-Isomer des unsubstituierten Azobenzols als Doppelerhebung mit einem Abstand von circa 1 nm abgebildet, da die Phenylnringe parallel zur Oberfläche adsorbieren, um einen maximalen Überlapp des  $\pi$ -Systems mit der Metalloberfläche zu erreichen. Die *cis*-Konfiguration wird aufgrund ihrer Dreidimensionalität als leicht asymmetrische Einzelerhebung abgebildet.

Für verschiedene Azobenzolderivate wurde je nach System auf Au(111) oder Ag(111) eine planare *cis*-Konfiguration (als *cis\** bezeichnet) beobachtet, die im STM auch als Doppelerhebung abgebildet wurde [16, 17, 73, 74]. Ermöglicht wurde dies durch eine Vergrößerung der C–N=N-Bindungswinkel die auch durch DFT-Berechnungen bestätigt wurden [72, 75]. Möglichkeiten für diese Vergrößerung sind die Wechselwirkung der substituierten Endgruppen mit der Metalloberfläche und die Wechselwirkung innerhalb supramolekularer Strukturen.

Eine Gemeinsamkeit aller Derivate, bei denen die planare *cis\**-Konfiguration beobachtet wurde, ist die Substituierung der Endgruppen in *para*-Position (Abb. 11). Als *para*-Position wird in der Organischen Chemie die Konfiguration bezeichnet, bei der sich der Zweitsubstituent im Verhältnis zum Erstsubstituenten an der gegenüberliegenden Position befindet, d.h. in einer 1,4-Relation. Direkt neben dem Erstsubstituenten, also in 1,2-Relation, wird die Substitution mit *ortho* bezeichnet und in einer 1,3-Relation als *meta*. Generell können die Endgruppen von Azobenzolderivaten auch in *ortho*- oder *meta*-Position substituiert sein. Für die Bildung des planaren *cis\**-Isomers hat die *para*-Position den Vorteil, dass die

Endgruppen durch den größtmöglichen Abstand den geringsten Einfluss auf die Azogruppe haben. Alle in dieser Arbeit verwendeten Azobenzole sind in *para*-Position substituiert, die Endgruppen befinden sich jeweils an den Positionen 4 und 4' gezählt von der Azogruppe.

### 3.2.3. Reinigung der Molekülkristalle und Präparation

In dieser Arbeit wird das Cyanin S0944 verwendet, das von der Firma FEW Chemicals hergestellt wurde (Reinheit 99,5 %).

Zusätzlich werden drei Azobenzole untersucht:

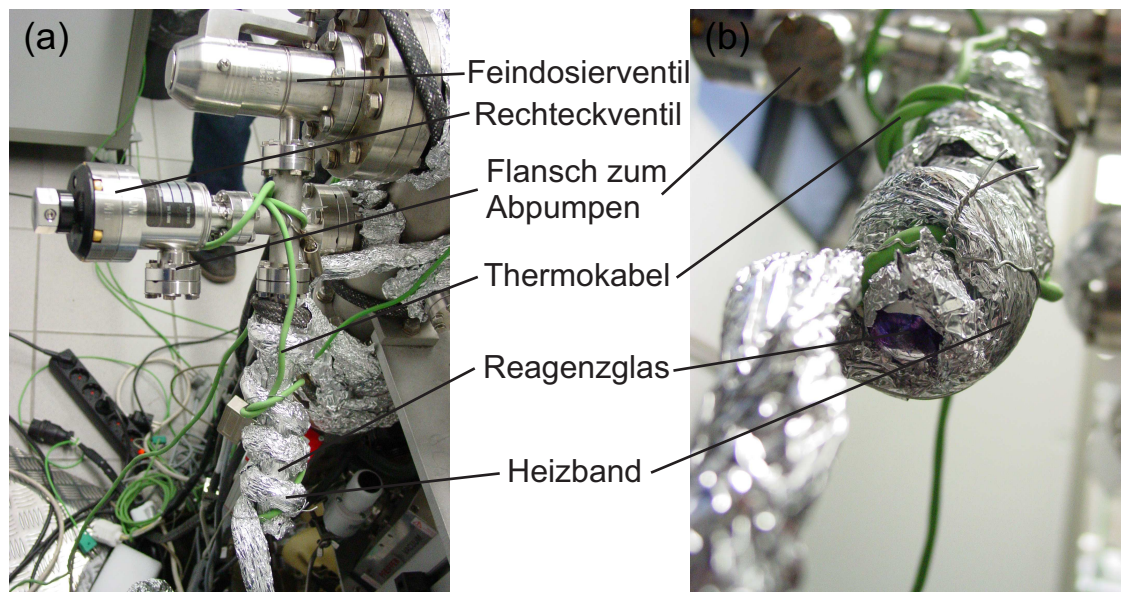
4,4'-Dihydroxyazobenzol (im Folgenden nur noch DHA), welches von Dr. Boris Ufer und Dipl.-Chem. Andreas Schaate, Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Peter Behrens, synthetisiert und kristallisiert wurde [76], 4-Amino-4'-Nitroazobenzol (Handelsname Disperse Orange 3 im Folgenden nur noch AmNA genannt) und 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol (Handelsname Disperse Orange 1 im Folgenden nur noch AnNA genannt), wobei AmNA und AnNA (Reinheit 95 %) von der Firma Acros Organics gekauft wurden.

Alle verwendeten Moleküle liegen unter Normalbedingungen als kristalliner Feststoff vor. Die verwendeten Azobenzole wurden mithilfe einer an den Moleküleinlass angeschlossenen Knudsenzelle verdampft. Das Cyanin wurde in einer Verdampfeinheit, die aus einem Reagenzglas mit einem Feindosierventil und einem zusätzlichen Ventil zum Abpumpen besteht, an den Moleküleinlass angeschlossen. Das Reagenzglas wurde mit Alufolie umwickelt, um es vor Lichteinstrahlung zu schützen. Zusätzlich wurde ein Heizband und ein Thermokabel angebracht, um das Reagenzglas bzw. die Moleküle darin zu erhitzen und dabei die Temperatur zu messen (Abb. 12). Die verwendeten Sublimationstemperaturen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Vor dem Aufbringen der Moleküle auf die Oberflächen werden die Molekülkristalle noch durch Erhitzen knapp unterhalb der Sublimationstemperatur von Verunreinigungen (vor allem Wasser) befreit. Dies wird solange durchgeführt, bis sich die Massenverhältnisse im Spektrum des QMS nicht mehr verändern. Ebenfalls wird mithilfe des Spektrums die Reinheit der Moleküle überprüft. Für DHA wird diese Reinigung nicht durchgeführt, da es mit Wasser aufgebracht wird.

Um die Moleküle auf die Probe aufzudampfen, werden zwei Varianten verwendet. Bei beiden Varianten wird durch Öffnen des Ventils zwischen Moleküleinlass und Präparationskammer ein Molekülstrahl in die Präparationskammer erzeugt.

Bei der ersten Methode wird nun die mithilfe des Manipulators auf die gewünschte Temperatur gekühlte Probe in den Molekülstrahl bewegt und nach der gewünschten Bedampfungszeit wieder aus dem Strahl gefahren. Wird hierbei die Probe nicht komplett durch das Strahlprofil bewegt, kommt es zu einer ungleichmäßigen Bedampfung der Probe, was zu lokal unterschiedlichen Bedeckungen führen kann. Komplette bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Probe von einer Seite in den Strahl bewegt wird und nach der



**Abbildung 12:** (a) Verdampfereinheit des Cyanins (b) Nahaufnahme des Reagenzglases (beide aus der Bachelorarbeit von Marcel Müller [77]).

Bedampfungszeit auf der anderen wieder hinaus.

Bei der zweiten Methode wird die Probe vor Öffnen des Ventils vor dieses bewegt und mit ihrer Rückseite zum Ventil gedreht. Nachdem das Ventil geöffnet wurde, wird die Probe um  $180^\circ$  gedreht und befindet sich damit senkrecht zum Molekülstrahl. Nach der gewünschten Zeit wird die Probe wieder um  $180^\circ$  gedreht, bevor das Ventil geschlossen wird. Bei dieser Methode lässt eine präzisere Aussage über die Bedampfungszeit treffen, da die Bedampfung während des Drehvorgangs berechnet werden kann [78]. Analog zur ersten Methode gilt hierbei, dass wenn die Probe im Verlauf der Bedampfung nicht um  $360^\circ$  gedreht, sondern um  $180^\circ$  in die eine Richtung und dann wieder  $180^\circ$  entgegengesetzt gedreht wird, sie nicht das komplette Strahlprofil durchläuft und daher ungleichmäßig bedampft wird. Die Bedeckung lässt sich durch den Druck im Moleküleinlass und die Zeit, in der sich die Probe im Molekülstrahl befindet, regulieren. Da die Bedeckung in dieser Arbeit nicht über die Bedampfungszeit errechnet, sondern aus den STM-Bildern bestimmt wird, ist der Unterschied der Methoden vernachlässigbar.

Ein weiterer Präparationsparameter ist die Proben temperatur während des Aufdampfens. Hierbei gibt es wiederum zwei Ansätze. Der erste Ansatz besteht darin, die Proben temperatur so niedrig wie möglich zu halten. Hierdurch besitzen die Moleküle nach der Adsorption nicht genügend kinetische Energie, um zu diffundieren (*hit-and-stick*-Mechanismus), wodurch auf der Oberfläche eine zufällige Verteilung von Einzelmolekülen entsteht. Mitunter besitzen die Moleküle allerdings auch nicht genügend Energie, um sich in ihre bevorzugte Adsorptionsgeometrie zu begeben, sondern adsorbieren mit dem Teil, der zuerst die

System	$T_{Schmelz}$	$T_{Sub}$	$p$	$t$	$T_{Probe}$	Bedeckung ( $\text{nm}^{-2}$ )
S0944/Ag(111)	497 K[84]	408 K	$1,4 \cdot 10^{-7}$ mbar	120-154 s	62 K	0,120
DHA/Au(111)	493 K[85]	430 K	$2,0 \cdot 10^{-7}$ mbar	10 s	17 K	0,043
AmNA/Ag(111)	476 K[86]	407 K	$1,7 \cdot 10^{-8}$ mbar	120 s	17 K	0,0095
AnNA/Au(111)	431 K[87]	400 K	$2,5 \cdot 10^{-8}$ mbar	600 s	255 K	0,110
AnNA/Au(111)	431 K[87]	410 K	$2,5 \cdot 10^{-8}$ mbar	600 s	255 K	0,129

**Tabelle 2:** Präparationsbedingungen der Moleküle mit dem Schmelzpunkt  $T_{Schmelz}$ , der Sublimationstemperatur der Moleküle  $T_{Sub}$ , dem Druck  $p$  im Moleküleinlass vor dem Aufdampfen, der Aufdampfzeit  $t$  und der Proben temperatur  $T_{Probe}$ . Für S0944 ist liegt die Bedampfungszeit mit Bewegung in und aus dem Strahl im angegeben Intervall. Für die anderen Systeme ist nur die reine Bedampfungszeit bekannt. Die Bedeckung wurde aus STM-Bildern bestimmt (siehe Kapitel 4, 5, 6 und 7).

Oberfläche trifft, und verbleiben dann so. Ein Weg, um dies zu umgehen, ist die Erhöhung der Proben temperatur.

Der zweite Ansatz besteht darin, die Probe knapp (10 K bis 20 K) unterhalb der Desorptionstemperatur zu halten. Hierdurch besitzen die Moleküle genügend Energie, um in ihrer bevorzugten Lage zu adsorbieren und zusätzlich an ihren bevorzugten Adsorptionsplatz zu diffundieren bzw. zu geeigneten Bindungspartnern, um beispielsweise supramolekulare Strukturen auszubilden. Die Desorptionstemperatur wird hierfür vorher mithilfe thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) ermittelt [79–83].

S0944 wurde bei 62 K aufgedampft, um auf der Oberfläche möglichst zufällig verteilte Einzelmoleküle zu erhalten, allerdings nicht bei dem Minimum von 17 K, um durch die zusätzliche thermische Energie den Molekülen die Möglichkeit zu geben, in ihrer bevorzugten Lage zu adsorbieren.

Für DHA und AmNA wurde die niedrigst mögliche Temperatur von 17 K verwendet, um zufällig verteilte Einzelmoleküle zu erhalten.

Für AnNA wurde die Probe bei 255 K bedampft, um die Bildung supramolekularer Strukturen zu ermöglichen.

## 4. S0944

In diesem Kapitel werden zuerst die Eigenschaften des verwendeten Moleküls S0944 (Abb. 14) genauer beschrieben. Im Anschluss wird gezeigt, wie das Molekül auf Ag(111) adsorbiert. Es wird mithilfe einer Abstandsstatistik identifiziert und seine Wechselwirkungen betrachtet.

### 4.1. S0944 in Gasphase

S0944 ist die Herstellerbezeichnung von 1,3,3-Trimethyl-2-[5-(1,3,3-trimethyl-1,3-dihydroindol-2-ylidene)-penta-1,3-dienyl]-3H-indolium chlorid (Abb. 14). Es gehört zur Klasse der in Abschnitt 3.2.1 vorgestellten geschlossenkettigen Cyanine und ist ein bei Raumtemperatur und Normalbedingungen als Salz mit negativem Chlor-Ion vorliegendes blaues Farbstoffmolekül. Der Bindungsort des Chlor-Ions ist nicht eindeutig bestimmbar, da sich die „positive Ladung“ delokalisiert über das  $\pi$ -Elektronensystem erstreckt und somit zwei mesomere Grenzzustände vorliegen (Abb. 13).

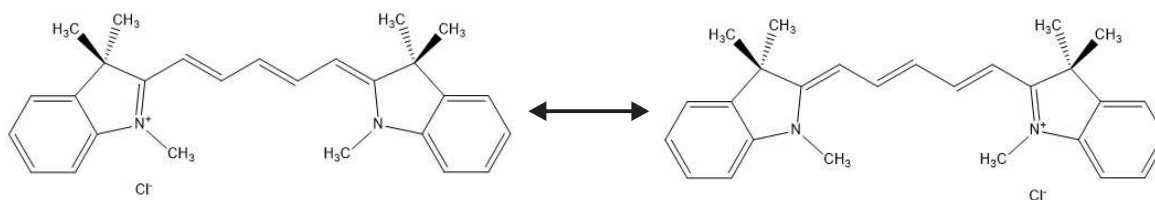
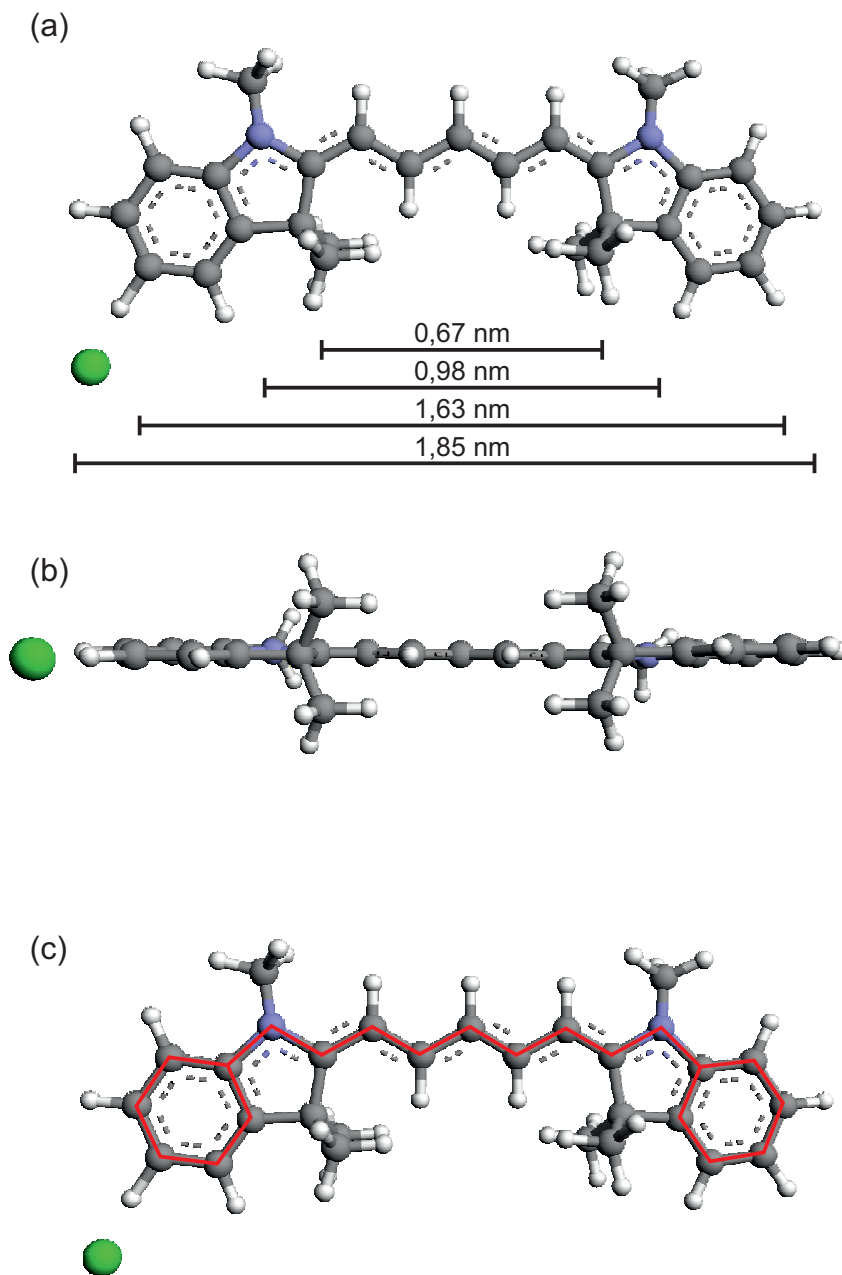


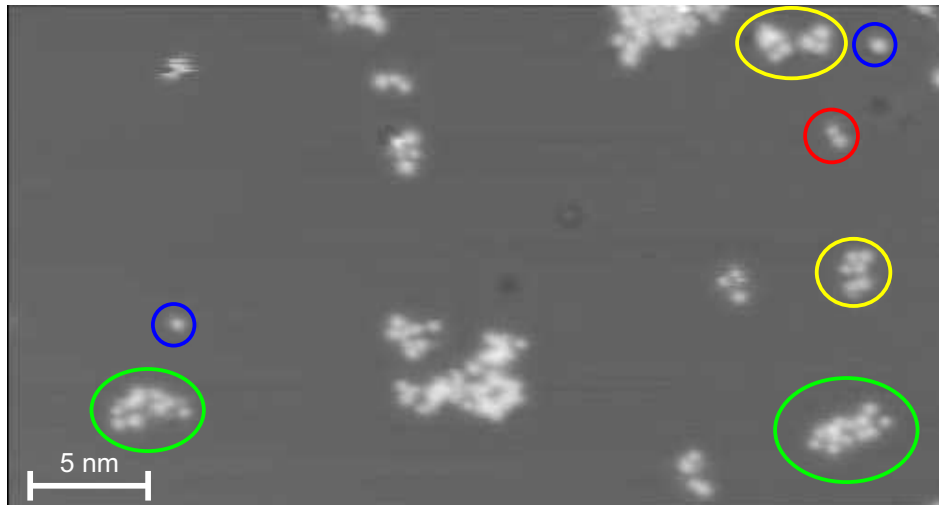
Abbildung 13: Skelettformel der mesomeren Grenzzustände von S0944.

S0944 besteht aus einer fünfelementigen Polymethinkette mit einer Indolgruppe an jedem Ende als auxochrome Gruppe und einem negativ geladenen Chlor-Ion (Abb. 14 (a)). Eine Indolgruppe wirkt als auxochrome und die andere als antiauxochrome Gruppe, wobei je nach mesomeren Grenzzustand die Rollen tauschen. Eine Indolgruppe besteht aus einem sechsatomigen Kohlenstoffring, wovon zwei Atome gleichzeitig Teil des anliegenden Rings aus vier Kohlenstoff- und einem Stickstoffatom sind. Da jeweils das letzte Element der Polymethinkette gleichzeitig Teil der Indolgruppe, einer heterozyklischen Ringstruktur, ist, handelt es sich bei S0944 um ein geschlossenkettiges Cyanin. Eine doppelte Methylgruppe befindet sich jeweils an dem Kohlenstoffatom des Fünferings, der nicht Teil des  $\pi$ -Elektronensystems ist, sowie jeweils eine einzelne Methylgruppe an den Stickstoffatomen der Indolgruppen. Die um  $90^\circ$  gedrehte Seitenansicht veranschaulicht die räumliche Anordnung (Abb. 14 (b)). Das  $\pi$ -Elektronensystem ist in der zusätzlichen planaren Ansicht zusammen mit den Abständen innerhalb des Moleküls markiert (Abb. 14 (c)).

Aufgrund der fünfelementigen Polymethinkette besitzt S0944 neben der planaren *trans*-Konfiguration noch diverse Stereoisomere. Da Isomere, die symmetrisch zueinander sind,



**Abbildung 14:** Strukturmodell von S0944 in Gasphase berechnet mit Arguslab [46]: (a) *trans*-Konfiguration mit eingezeichneten Abständen (b) 90° gedrehte *trans*-Konfiguration; (c) *trans*-Konfiguration mit markiertem  $\pi$ -Elektronensystem.



**Abbildung 15:** S0944 auf Ag(111): Übersichtsbild mit Einzelerhebungen(blau), Doppelerhebungen (rot), Oligomeren aus wenigen Erhebungen(gelb) und kleinen Inseln (grün) (206 mV, 40 pA).

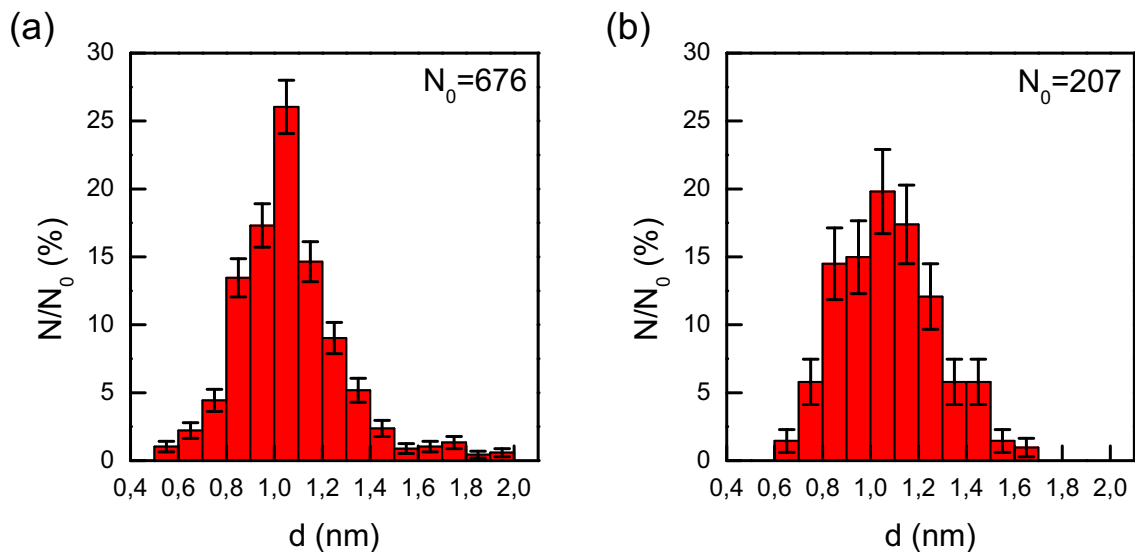
jedoch annähernd identische Energien besitzen, lässt sich die Anzahl der relevanten Isomere des S0944 auf zehn reduzieren, wobei hiervon nur neun bei der Berechnung konvergiert sind.

Bei der Berechnung der Modelle bog sich jeweils eine der beiden einzelnen Methylgruppen aus der Ebene des zugehörigen Phenylrings. Dieses Modell erscheint bei der Berechnung energetisch günstiger, ist aber chemisch nicht sinnvoll. Eine mögliche Ursache für diese Diskrepanz stellt die verwendete semi-klassischen Berechnungsmethode PM3 [47, 48] dar. Um eine korrekte Darstellung mit entsprechender Energie zu erhalten, müsste mit einem quantenmechanischen Modell gerechnet werden, was jedoch den Umfang dieser Arbeit übersteigen würde. Um die Modelle dennoch sinnvoll zu berechnen, wurde das Molekül mit CH-Gruppen anstelle einzelner Methylgruppen optimiert. Anschließend wurden die fehlenden Wasserstoffe hinzugefügt und noch einmal alleine die Wasserstoffe optimiert. Die so berechneten Modelle und die relativen Energien der Isomere befinden sich in Anhang A.

## 4.2. S0944 auf Ag(111)

S0944 wurde auf Ag(111), wie in Tabelle 2 in Kapitel 3.2.3 bereits vermerkt, bei 62 K aufgedampft. Im STM-Bild (Abb. 4) zeigen sich wenige Einzelerhebungen (blau), vereinzelte Doppelerhebungen (rot) und Oligomere aus wenigen Erhebungen (gelb). Dominierend sind allerdings kleine Inseln ohne wiederkehrende Struktur (grün). Aufgrund der Geometrie des Moleküls würden bei planarer Adsorption des Moleküls vermutlich die Dimethylgruppen im STM-Bild dominieren. Daher wäre zu erwarten, dass das Molekül als Doppelerhebung im STM-Bild sichtbar wird. In den Aufnahmen dominieren weder Doppelerhebungen noch Inseln aus einer geraden Anzahl an Erhebungen die Beobachtungen. Hieraus ergeben sich





**Abbildung 16:** Statistik des Abstands der Moleküle zum nächsten Nachbarn: (a) auf den Terrassen; (b) an den Stufenkanten.

zwei Möglichkeiten: Entweder sind die Moleküle bei der Adsorption dissoziiert oder sie sind nicht planar adsorbiert und werden daher nicht als Doppelerhebung abgebildet.

Gegen die Dissoziationsthese spricht, dass Astraphloxin, ein ähnliches Cyanin bei dem lediglich die Polymethinkette zwei Elemente kürzer ist, bereits auf Ag(111) bei  $(83 \pm 1)$  K und Au(111) bei  $(113 \pm 1)$  K molekular intakt adsorbiert [56] wurde. Astraphloxin wird als Einzelerhebung abgebildet, bei der eine Indolgruppe planar auf der Oberfläche adsorbiert und die andere in den Raum ragt. Unter der Annahme, dass S0944 somit ebenfalls molekular intakt adsorbiert in Verbindung mit der vorher beschriebenen Anordnung der Erhebungen auf der Oberfläche, wird, analog zu Astraphloxin, eine Erhebung als Molekül identifiziert. Mit dieser Annahme ergibt sich für die Präparation eine Bedeckung von  $(0,120 \pm 0,006)$  Moleküle/nm<sup>2</sup>.

Um diese These weiter zu stützen, wird eine Abstandsstatistik der Erhebungen zueinander erstellt. Für die Statistik wird jeweils der Abstand eines Moleküls zu seinem nächsten Nachbarn vermessen. Zusätzlich wird zwischen Molekülen an einer Stufenkante und solchen, die auf einer Terrasse adsorbiert sind, unterschieden, da über den Einfluss der Stufenkante auf dieses Molekül keine Erkenntnisse vorliegen.

Die Abstandsanalyse auf den Terrassen zeigt eine Verteilung von 0,5 nm bis 2 nm mit einem Maximum von  $(26 \pm 2)$  % bei 1 nm bis 1,1 nm (Abb. 16 (a)). Um das Maximum besteht eine Streuung von  $(17,3 \pm 1,6)$  % bei 0,9 nm bis 1,0 nm,  $(14,6 \pm 1,5)$  % bei 1,1 nm bis 1,2 nm,  $(13,5 \pm 1,4)$  % bei 0,8 nm bis 0,9 nm und  $(9,0 \pm 1,2)$  % bei 1,2 nm bis 1,3 nm. Aufgrund der deutlichen Streuung um das Maximum kann der Abstand von 1 nm bis 1,1 nm nicht als Abstand innerhalb des als Doppelerhebung abgebildeten Moleküls interpretiert werden. In Verbindung mit der ausgeschlossenen Dissoziation kann eine Erhebung also als Molekül

identifiziert werden. Das Maximum in Verbindung mit der Streuung ist ebenso wie die verstärkte Inselbildung ein Indiz für eine starke attraktive Wechselwirkung der Moleküle zueinander. Die klare Präferenz für den Abstand von 1 nm bis 1,1 nm ist hierbei Ausdruck einer Dimerisierung der Moleküle.

An den Stufenkanten zeigt sich eine Verteilung der Abstände von 0,6 nm bis 1,7 nm mit einem Maximum von  $(19,8 \pm 3,1) \%$  bei 1 nm bis 1,1 nm (Abb. 16 (b)). Die Streuung umfasst den selben Bereich wie auf den Terrassen, ist jedoch mit  $(15,0 \pm 2,7) \%$  bei 0,9 nm bis 1,0 nm,  $(17,4 \pm 2,9) \%$  bei 1,1 nm bis 1,2 nm,  $(14,5 \pm 2,6) \%$  bei 0,8 nm bis 0,9 nm und  $(12,1 \pm 2,4) \%$  bei 1,2 nm bis 1,3 nm deutlich größer. Eine Interpretation der deutlich größeren Streuung bzw. dem nicht so ausgeprägten Maximum ist, dass die Stufenkante aufgrund ihrer stärkeren Bindung die Dimerisierung unterdrückt. Ebenfalls ist das Nichtvorhandensein eines deutlichen Maximums ein weiteres Indiz dafür, dass das Molekül als einzelne Erhebung abgebildet wird, d.h. aufgrund seiner Geometrie in einer dreidimensionalen Form adsorbiert.

Die Adsorption in der dreidimensionalen Form ist ein Indiz dafür, dass die Wechselwirkung mit der Oberfläche zu schwach ist, um das Molekül zu einer planaren Adsorption zu zwingen. Ebenfalls zeigt die Inselbildung, dass die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Molekül zu schwach ist, um Diffusion bei 62 K zu unterbinden. Die Wechselwirkung zwischen den Molekülen ist attraktiv, was die Inselbildung zeigt. Gestützt wird diese Folgerung durch die Dimerisierung auf den Terrassen der Oberfläche.

### 4.3. Zusammenfassung

Zusammenfassend wurde S0944 auf Ag(111) als einzelne Erhebung identifiziert. Eine Identifizierung des genauen Stereoisomers war aufgrund der Vielzahl an Möglichkeiten in Kombination mit der dreidimensionalen Adsorption nicht möglich, allerdings konnte das planare *trans*-Isomer ausgeschlossen werden. Die geringe Wechselwirkung mit der Oberfläche ermöglichte die dreidimensionale Adsorption und anschließende Diffusion. S0944 bildet aufgrund der attraktiven Wechselwirkung zueinander Dimere bzw. kleine Inseln. Die Dimerisierung wird an Stufenkanten jedoch von der stärkeren Bindung unterdrückt.

## 5. 4,4'-Dihydroxyazobenzol

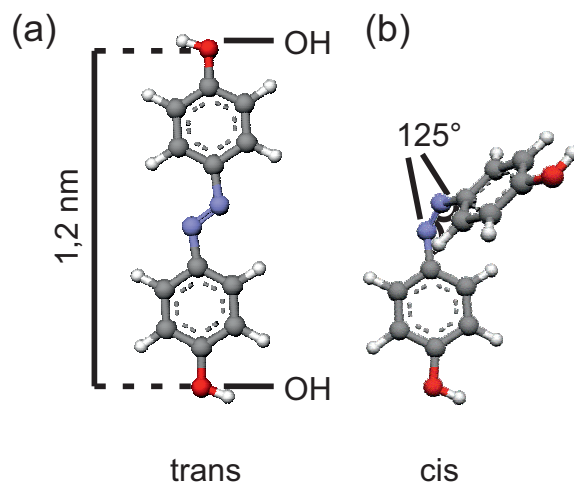
Aufgrund der Ergebnisse des letzten Kapitels wird als nächstes Molekül ein kleineres Molekül mit weniger Freiheitsgraden untersucht. Hierfür wird ein Azobenzolderivat verwendet, da Azobenzole bereits Objekt verschiedener Untersuchungen waren und daher in ihrer grundsätzlichen Struktur bekannt sind [7–9, 88]. Ihr *trans*-Isomer erscheint im STM-Bild typischerweise als hantelförmige Doppelerhebung [71, 72, 74, 88–90]. Zusätzlich werden Endgruppen gewählt, die eine stärkere Wechselwirkung mit der Oberfläche ermöglichen. Verwendet wird 4,4'-Dihydroxyazobenzol (wie vorher erwähnt im Folgenden nur noch DHA) (Abb. 17), das mit seinen beiden Hydroxygruppen stärker mit der Oberfläche wechselwirken kann als S0944 mit seinen Indolgruppen. Zusätzlich handelt es sich bei dem Molekül um ein symmetrisch substituiertes Azobenzol, wodurch, wie beim unsubstituierten Azobenzol, die Absorptionsmaxima der beiden Isomere in Lösung bei unterschiedlichen Wellenlängen liegen [63, 91]. Die beiden Isomerisierungsreaktionen werden also bei unterschiedlichen Wellenlängen ausgelöst, wodurch sie gezielt angeregt werden können. Die Schaltfähigkeit von DHA wurde bereits auf Au(111) und Ag(111) nachgewiesen [74]. DHA wird als Gemisch mit Wasser aufgebracht, da Azobenzole in Lösung hergestellt werden [76] und es daher für spätere Anwendung interessant ist, den Einfluss des Lösungsmittels bei der Adsorption zu berücksichtigen.

In den folgenden Abschnitten wird zuerst das DHA mit seinen Eigenschaften vorgestellt. Anschließend werden die Adsorbate separat voneinander auf der Oberfläche identifiziert. Anhand eines Vergleichs werden sie im Anschluss in Kombination (DHA mit angelagertem Wasser) ebenfalls identifiziert und ihr Adsorptionsverhalten auf Au(111) analysiert. Anhand einer Höhenstatistik der Inseln wird dies zusätzlich verifiziert. Abschließend werden aufgrund des Adsorptionsverhaltens Rückschlüsse auf die Stärke der wirkenden Kräfte zueinander gezogen.

### 5.1. Dihydroxyazobenzol in Gasphase

4,4'-Dihydroxyazobenzol ist ein Azobenzolderivat, das gegenüber dem unsubstituierten Azobenzol, welches in Kapitel 3.2.2 beschrieben wurde, über zwei zusätzliche Hydroxygruppen (OH-Gruppen) verfügt (Abb. 17). Sie sind jeweils an der Position 4, d.h. in *para*-Position, substituiert. Der Sauerstoff ist in dem Strukturmodell in Rot dargestellt. Die Hydroxygruppen besitzen einen +*M*-Effekt, wirken also als Donatoren auf das  $\pi$ -System des Moleküls.

Aufgrund des bis auf die Hydroxygruppen identischen Aufbaus stimmen die Stereoisomere des DHAs in ihrer räumlichen Struktur mit denen des unsubstituierten Azobenzols überein. Die *trans*-Konfiguration weist eine planare Struktur auf (Abb. 17 (a)). Die *cis*-Konfiguration bildet eine dreidimensionale Struktur aufgrund der sterischen Abstoßung der Phenylringe (Abb. 17 (b)).

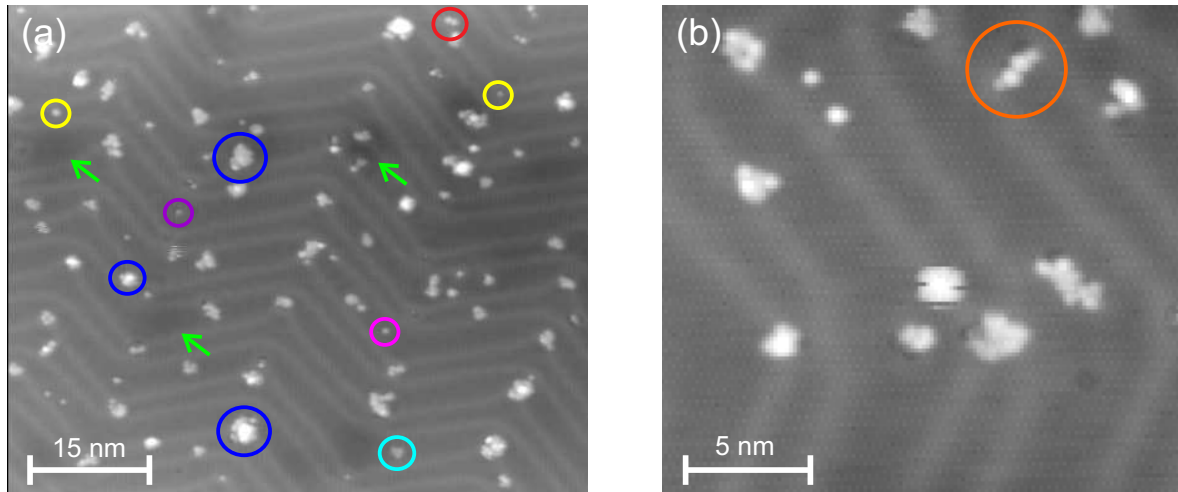


**Abbildung 17:** Strukturmodell von DHA in Gasphase berechnet mit Arguslab [46]: (a) *trans*-Konfiguration (b) *cis*-Konfiguration (aus der Dissertation von Jörg Henzl [45]).

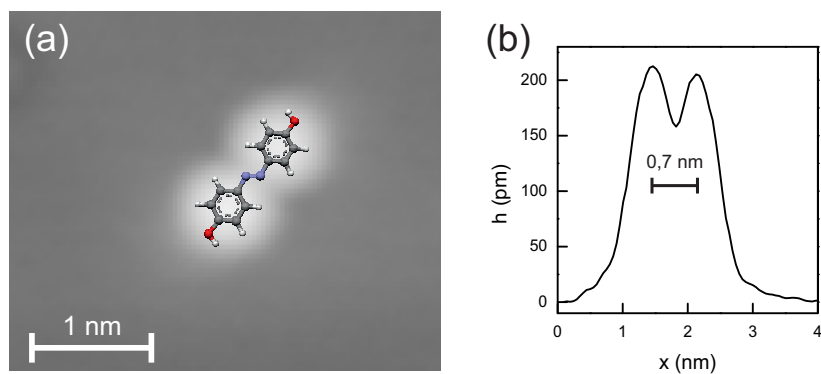
## 5.2. Dihydroxyazobenzol auf Au(111)

Das Gemisch aus Wasser und DHA wurde auf Au(111) bei 17 K mit den Parametern aus Tabelle 2 in Kapitel 3.2.3 aufgebracht. Erkennbar sind Inseln in verschiedenen Größen und Höhen (blau markiert), Doppelerhebungen (rot), Doppelerhebungen mit zusätzlichen Anlagerungen (orange), flache Inseln aus drei Erhebungen (türkis), niedrige Einzelerhebungen (magenta), mittelhohe Einzelerhebungen (violett) und höhere Einzelerhebungen (gelb) (Abb. 18 (a) und (b)). Es sind scheinbare Vertiefungen der Oberfläche (dunklere Bereiche mit grünem Pfeil markiert) sichtbar. Diese Vertiefungen wurden bereits auf Ag(111) beschrieben [92]. Es handelt sich hierbei um Festkörperdefekte, d.h. Defekte unterhalb der Oberfläche. Derartige Defekte entstehen in diesem Fall durch Edelgasreste in oberflächennahen Schichten, welche dort durch das Ionenstrahlätzen implantiert wurden. Wird die Oberfläche nach dem Ionenstrahlätzen nicht ausreichend geheizt, verbleiben die Edelgasreste in der Oberfläche. Diese Defekte haben allerdings keine Auswirkungen auf die weiteren Messungen und werden im Rahmen dieser Arbeit daher nicht weiter untersucht.

Im Folgenden werden die markierten Strukturen näher betrachtet (Abb. 18 (a) und (b)). Die vereinzelt sichtbaren Doppelerhebungen (rot) weisen eine hantelartige Form auf und haben eine durchschnittliche Länge von  $(0,7 \pm 0,1)$  nm bei einer durchschnittlichen Höhe von  $(200 \pm 10)$  pm. Diese Werte passen zu den allgemeinen Abmessungen von Azobenzolen [88] und stimmen auch mit den für DHA auf Au(111) gefundenen Werten überein [90]. Eine Übereinanderlegung eines STM-Bildes dieser Doppelerhebung mit einem Strukturmodell des DHAs ist in Abb. 19 (a) gezeigt. Ein Höhenprofil des Moleküls ist in Abb. 19 (b) zu sehen. Aufgrund dieser Übereinstimmung können die Doppelerhebungen als DHA identifiziert werden. In einer anderen Publikation für DHA auf Au(111) wurden 35 % niedrigere Höhen gemessen (130 pm) [74]. Die Ursache hierfür könnte der jeweilige Adsorp-



**Abbildung 18:** DHA und Wasser auf Au(111): (a) mit Inseln verschiedener Größe und Höhe (blau), niedrigen Einzelerhebungen (magenta), etwas höheren Einzelerhebungen (violett), hohen Einzelerhebungen (gelb), Doppelerhebungen (rot) und markiertem Wasseroligomer (türkis). Zusätzlich sind dunkle Flecken der Oberfläche markiert (grün). (59 mV, 13 pA); (b) mit markierter Doppelerhebung mit zusätzlichen kleinen Erhebungen (orange) (59 mV, 10 pA).



**Abbildung 19:** (a) Übereinanderlegung eines STM-Bildes mit einem Strukturmodell des DHAs (59 mV, 10 pA); (b) Höhenprofil des DHAs aus (a) mit der Höhe  $h$  und dem Ort  $x$ .

tionsplatz auf der Rekonstruktion von Au(111) sein, da die Rekonstruktionslinien, wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, eine Höhendifferenz von  $(20 \pm 5)$  pm zu den benachbarten Domänen aufweisen. Zusätzlich ist aufgrund der Rekonstruktion eine einheitliche Festlegung der Oberflächenhöhe schwer.

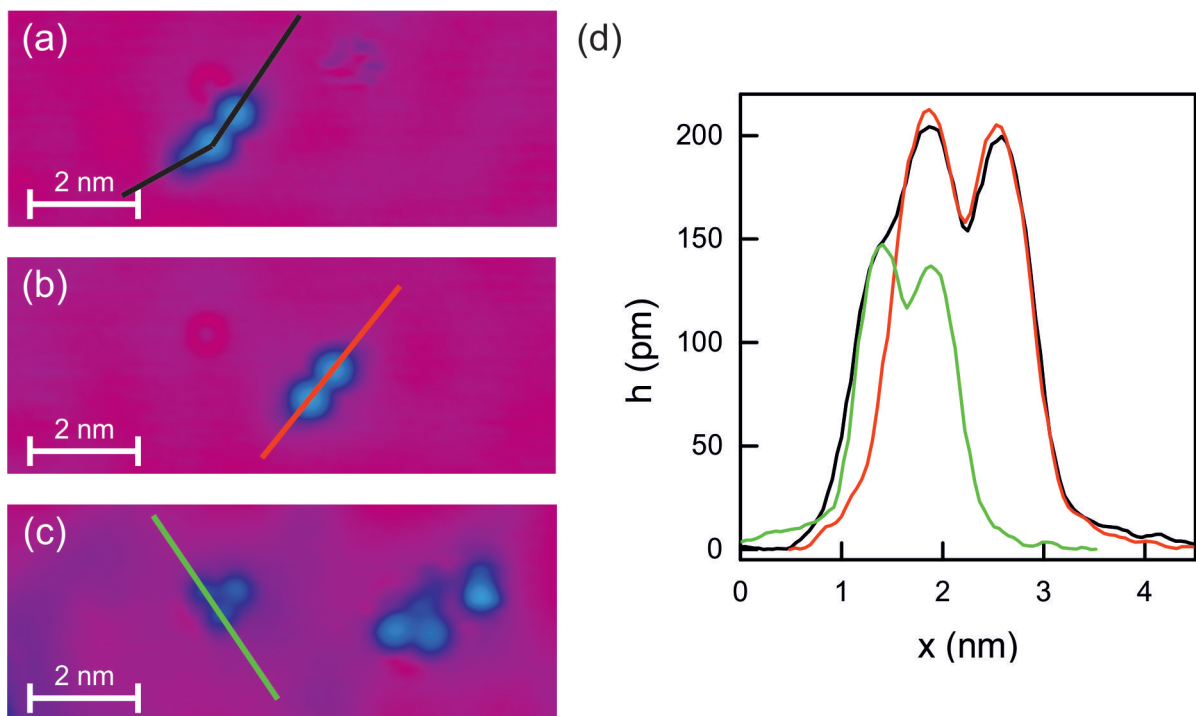
Die niedrigen Einzelerhebungen (magenta) weisen eine symmetrische runde Form mit einem durchschnittlichen Durchmesser von  $(0,6 \pm 0,1)$  nm auf. Diese Form entspricht den Ergebnissen, die schon auf verschiedenen Metalloberflächen für Wasser beobachtet wurden [93]. Auch die Breite liegt im beobachteten Spektrum. Zusätzlich decken sich diese Abmessungen mit den Ergebnissen für Wassermonomere auf Au(111) [94]. Die durchschnittliche Höhe dieser Erhebungen ist mit  $(90 \pm 10)$  pm niedriger als in den vorherigen Ergebnissen, in denen sie  $(130 \pm 10)$  pm betrug. Aber die geringere Höhe lässt sich hierbei durch die starke Spannungsabhängigkeit der scheinbaren Höhe erklären [95].

Eine weitere Möglichkeit wäre, dass es sich um Bruchstücke des DHAs handelt. DHA adsorbiert auf Ag(111) molekular intakt [74]. Da die d-Bänder von Au(111) tiefer liegen als die von Ag(111), ist die Oberfläche von Au(111) inerte als die von Ag(111) [41]. Durch die inerte Oberfläche des Au(111) ist anzunehmen, dass DHA auch auf Au(111) molekular intakt adsorbiert. Vereinzelt Moleküle werden beim Verdampfen und beim Adsorbieren trotzdem dissoziieren, jedoch sind die Einzelerhebungen auf der Oberfläche zu häufig, um diese Bruchstücke zu sein. Zusätzlich zeigen Untersuchungen an 1,3-Dehydrobenzol auf Cu(111), dass ein solches Bruchstück breiter wäre (1,1 nm) und sich bei den geringen Tunnelparametern als Ring mit einer Vertiefung in der Mitte darstellt [96].

Eine ähnliche Form, allerdings mit durchschnittlich  $(140 \pm 10)$  pm eine größere Höhe, weisen die Einzelerhebungen mittlerer Höhe (violett) vor. Der Durchmesser  $(0,7 \pm 0,1)$  nm stimmt im Rahmen des Fehlers mit den niedrigen Einzelerhebungen überein. Aufgrund dieser Übereinstimmung lassen sich diese beiden Einzelerhebungen als Wassermoleküle identifizieren. Eine Möglichkeit wäre, dass es sich bei den niedrigen Einzelerhebungen um Wassermonomere und bei den etwas höheren um Dimere handelt, dies wird jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht genauer untersucht.

Die flachen Oligomere aus drei Erhebungen (türkis) stimmen in ihren Höhen mit den Einzelerhebungen mittlerer Höhe überein und könnten daher Wasseroligomere sein. Die Form der Oligomere stimmt mit den Ergebnissen auf Ag(111) und Cu(111) für Wasseroligomere überein [97]. Daher können diese Oligomere als Wasser identifiziert werden.

Die hohen Einzelerhebungen (gelb) haben eine ellipsoidere Form und eine durchschnittliche Höhe von  $(190 \pm 10)$  pm bei einem Durchmesser von  $(0,9 \pm 0,1)$  nm. Die Höhe ist im Bereich des Fehlers identisch zu den vorher bereits identifizierten DHA-Molekülen. Das Erscheinungsbild entspricht dem *cis*-Isomer des DHAs auf einer Doppellage NaCl auf Ag(111) [98]. In vorherigen Untersuchungen wurde bereits festgestellt, dass sich das *cis*-Isomer des DHAs auf Ag(111) in seiner planaren *cis*\*-Form anlagert [74], diese jedoch auf Au(111) nicht beobachtet wird [90]. Dass es sich um Bruchstücke des Moleküls handelt,



**Abbildung 20:** Vergleich einer Doppelerhebung mit zusätzlicher Erhebung mit DHA und Wasser: (a) Detailaufnahme einer Doppelerhebung mit zusätzlicher Erhebung und eingezeichnetem Höhenprofil; (b) Detailaufnahme einer Doppelerhebung ohne zusätzliche Erhebung mit eingezeichnetem Höhenprofil; (c) Detailaufnahme einer Wasserinsel mit eingezeichnetem Höhenprofil (alle STM-Bilder: 59 mV, 10 pA); (d) übereinandergelegte Höhenprofile von (a), (b) und (c) mit der Höhe  $h$  und dem Ort  $x$ .

kann mit den vorherigen Argumenten wiederum ausgeschlossen werden. Aufgrund dieser Übereinstimmung und der bereits vorher nachgewiesenen Anwesenheit von DHA auf der Oberfläche könnte es sich bei den höheren Einzelerhebungen also um *cis*-Isomere des DHAs handeln.

Zusätzlich zu den zuvor als DHA identifizierten Doppelerhebungen treten Doppelerhebungen noch in Kombination mit kleinen angelagerten Erhebungen auf (Abb. 20 (a)). Im Vergleich mit DHA (Abb. 20 (b)) wird deutlich, dass die Form der Doppelerhebung übereinstimmt. Ebenfalls ist in dem übereinandergelegten Höhenprofil (Abb. 20 (d)) zu sehen, dass der Verlauf der Doppelerhebung (schwarz) mit dem Höhenprofil des DHA (rot) übereinstimmt. Aufgrund dieser Übereinstimmungen liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der Doppelerhebung dieser Kombination ebenfalls um DHA handelt. Die zusätzliche Erhebung an der Doppelerhebung (Abb. 20 (a)) ähnelt der Form der Erhebungen des zuvor identifizierten Wassers (Abb. 20 (c)). Im übereinandergelegten Höhenprofil in Abb. 20 (d) stimmt die zusätzliche Erhebung links neben den beiden Maxima (schwarz) mit dem Verlauf

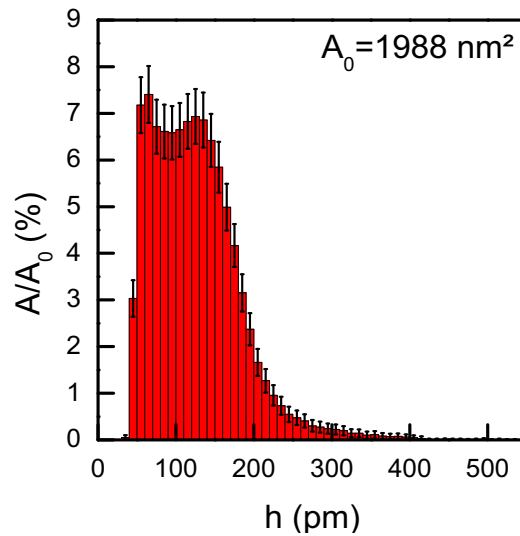
des Höhenprofils des Wassers (grün) überein. Zusätzlich ergibt sich in den übereinandergelegten Höhenprofilen ein Höhenunterschied von  $(60 \pm 5)$  pm zwischen den Maxima des DHAs und der zusätzlichen Erhebung. DHA mit angelagertem Wasser wurde bereits untersucht. Es zeigte einen identischen Verlauf der Höhenprofile. Der Höhenunterschied von DHA und Wasser betrug ebenfalls ungefähr 60 pm [90]. Aufgrund dieser Übereinstimmung werden die Doppelerhebungen mit zusätzlicher Anlagerung als DHA mit angelagertem Wasser identifiziert.

Die bisher identifizierten Strukturen bilden einen zu geringen Anteil an der Bedeckung der Oberfläche. Den größten Teil bilden Inseln in verschiedenen Höhen und Größen. Da innerhalb der Inseln keine einzelnen Strukturen (z.B. Doppelerhebungen oder Einzelerhebungen) klar unterscheidbar sind, wird eine Höhenanalyse der Bedeckung vorgenommen, um genauere Erkenntnisse über die Zusammensetzung der Bedeckung der Oberfläche zu erhalten. Hierfür wird ein Histogramm der bedeckten Fläche erstellt. Um das Histogramm zu erstellen, wird mit der Flut-Funktion des Programms WsxM [39] die Präparation in Höhenintervallen von 10 pm analysiert und die Fläche der Bedeckung gemessen, die innerhalb dieses Intervalls liegt. Diese Fläche wird mit der gesamten bedeckten Fläche normiert. Aufgrund der Höhenunterschiede der Oberfläche, die durch die Fischgrätenrekonstruktion von Au(111) entstehen, wird die Analyse erst ab einer Höhe begonnen, die oberhalb des höchsten Punktes der unbedeckten Oberfläche liegt, um nur die Adsorbate zu erfassen. Da die Inseln verteilt über beide Domänen und die Solitonenwände der Fischgrätenrekonstruktion liegen, muss eine neue Höhe als Nullhöhe festgelegt werden. Hierfür wird für jedes Bild die Höhe festgelegt, bei der 50 % der unbedeckten Oberfläche geflutet sind.

Die Bedeckung der Präparation ergibt sich durch die bei dieser Analyse bestimmte bedeckte Gesamtfläche zu  $(5,01 \pm 0,35)$  %. Da die Doppelerhebungen als DHA identifiziert wurden, lässt sich mithilfe der zuvor beschriebenen Flutfunktion die Fläche eines DHA-Moleküls mit  $(1,16 \pm 0,06)$  nm<sup>2</sup>/Molekül bestimmen und als Flächenäquivalent nutzen. Unter der Voraussetzung, die Bedeckung bestünde nur aus DHA, ergibt sich somit  $(0,043 \pm 0,004)$  Moleküle/nm<sup>2</sup> als obere Grenze der Bedeckung.

Das Histogramm dieser Höhenanalyse (Abb. 21) hat einen steilen Anstieg zu zwei lokalen Maxima bei den Höhenintervallen von 60 pm bis 70 pm und 120 pm bis 130 pm. Zwischen den Maxima befindet sich ein lokales Minimum bei dem Höhenintervall von 90 pm bis 100 pm. Im weiteren Verlauf nach den Maxima flacht der Verlauf des Histogramms zu höheren Werten ab. Der deutliche Abstand der beiden Maxima von 60 pm legt nahe, dass zwei verschiedene Adsorbate und nicht nur verschiedene Konformationen desselben Adsorbates vorliegen, was dazu passt, dass ein Gemisch aus Wasser und DHA aufgebracht wurde. Zusätzlich entspricht die Höhendifferenz von 60 pm in guter Übereinstimmung der Differenz der Adsorbate im Höhenprofil (Abb. 20 (d)). Ebenfalls wurden beide Adsorbate schon auf der Oberfläche identifiziert. Somit kann das erste Maximum Wasser und das zweite Maximum DHA zugeordnet werden.





**Abbildung 21:** Histogramm der Höhen der bedeckten Fläche mit der Höhe  $h$  und dem Verhältnis der bedeckten Teilbereiche normiert mit der Gesamtbedeckung  $A/A_0$ .

Die Differenz der Höhen zwischen Histogramm (Abb. 21) und Höhenprofil (Abb. 20 (d)) resultiert aus den Abweichungen durch die eingangs beschriebenen Definitionen der Höhe der Analysemethode. Der steile Anstieg zu den Maxima ist auf die Messung des ersten Wertes bei einer Höhe von 30 pm bis 40 pm und auf größere Datenmengen ab einer Höhe von 40 pm bis 50 pm entsprechend der Kriterien zurückzuführen. Der abflachende Verlauf nach den Maxima zeigt, dass die Anzahl der Inseln mit der entsprechenden Höhe zu größeren Höhen immer geringer wird. Dass viele verschiedene Inselhöhen vorhanden sind, kann auf die Eigenschaft des Wassers zurückgeführt werden, dass es in dreidimensionalen Inseln wächst.

Bei genauerer Betrachtung der räumlichen Verteilung der Inseln wird deutlich, dass sie überwiegend in den Ellbogen der Rekonstruktion adsorbieren und sich nicht zufällig über die gesamte Oberfläche verteilen. Daraus folgt, dass die Adsorbate bei der Depositionstemperatur von 17 K diffundiert sind. Da die Adsorbate trotz der niedrigen Depositionstemperatur von 17 K in der Lage sind zu diffundieren, muss die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche zu schwach sein, um die Diffusion zu unterdrücken. Es bilden sich durch die Diffusion Inseln. Einzelne Moleküle lagern sich eher selten auf der Oberfläche an. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass zwischen den Adsorbaten Wasser und DHA eine attraktive Wechselwirkung besteht.

### 5.3. Zusammenfassung

Zusammenfassend konnten DHA und Wasser, trotz Inselbildung durch Diffusion und attraktive Wechselwirkung, auf Au(111) identifiziert werden. Aufgrund der Inselbildung kann-

te das DHA isoliert nicht ausreichend häufig gefunden werden, um es eingehender zu untersuchen. Die Wechselwirkung der Oberfläche mit den Adsorbaten ist trotz der niedrigen Depositionstemperatur zu schwach, um die Diffusion und Inselbildung zu unterdrücken.

## 6. 4-Amino-4'-Nitroazobenzol

Nach den Ergebnissen des letzten Kapitels wird nun wieder Ag(111) verwendet. Ziel ist durch die stärkere Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche die Diffusion und die damit verbundene Inselbildung zu verringern. Weiterhin wird mit 4-Amino-4'-Nitroazobenzol (wie in Kapitel 3.2.3 erwähnt, im Folgenden nur noch AmNA) (Abb. 22) ein sogenanntes *Push-Pull*-Azobenzol verwendet, welches durch seine stärkere Ladungsver-schiebung gegenüber DHA stärker mit der Oberfläche wechselwirken sollte. Ebenfalls sind die Endgruppen des AmNAs weniger hydrophil gewählt als die des DHAs, da DHA aufgrund seiner hydrophilen Endgruppen schwer vom Wasser zu isolieren war. Zusätzlich wird das Molekül ohne Wasser, d.h. nicht als Gemisch, aufgebracht.

In den folgenden Abschnitten werden zuerst die Eigenschaften des AmNAs in Gasphase beschrieben. Anschließend wird die Präparation auf Ag(111) betrachtet und, um in der Vielzahl der vorhandenen Formen das Molekül zu identifizieren, eine Höhenanalyse vorgenommen. Abschließend werden — soweit möglich — Rückschlüsse auf die vorliegenden Wechselwirkungskräfte gezogen.

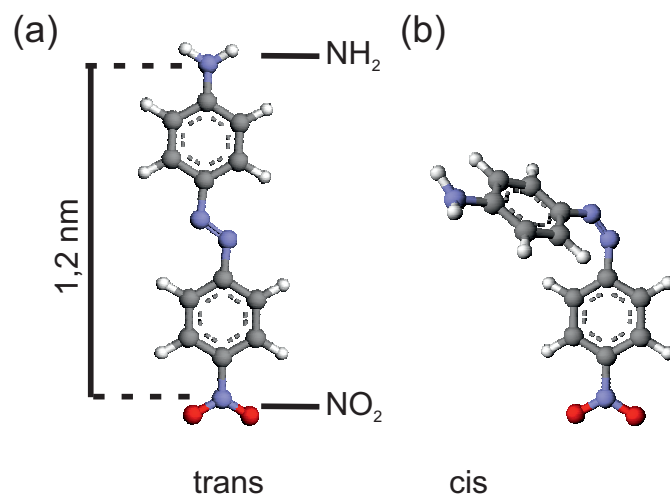
### 6.1. Aminonitroazobenzol in Gasphase

4-Amino-4'-Nitroazobenzol ist wie schon DHA ein Azobenzolderivat. Der Aufbau entspricht ebenfalls dem des unsubstituierten Azobenzols aus Kapitel 3.2.2, allerdings mit dem Unterschied, dass hier als funktionelle Gruppen anstelle der Hydroxygruppen eine Nitro- ( $\text{NO}_2$ ) und eine Aminogruppe ( $\text{NH}_2$ ) in *para*-Position substituiert sind (Abb. 22). Die Nitrogruppe besitzt einen  $-M$ -Effekt, was bedeutet, dass sie dem  $\pi$ -System Elektronen entzieht, d.h. als Akzeptor wirkt. Die Aminogruppe besitzt einen  $+M$ -Effekt, wirkt also als Donator und gibt dem  $\pi$ -System Elektronen ab. AmNA gehört somit zu den sogenannten *Push-Pull*-Azobenzolen, was bedeutet, dass es je eine Akzeptor- und eine Donatorgruppe besitzt, welche mit dem  $\pi$ -Elektronensystem wechselwirken.

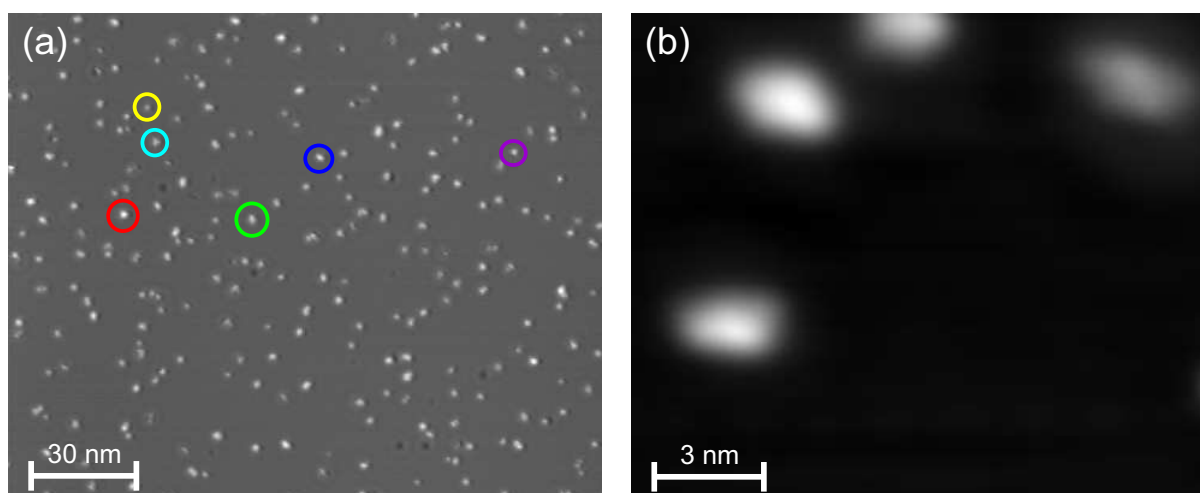
Da der Aufbau des AmNAs, wie schon bei DHA, wieder dem des unsubstituierten Azobenzols entspricht, entsprechen auch die Stereoisomere denen des unsubstituierten Azobenzols. Dies bedeutet, dass die *trans*-Konfiguration wiederum eine planare Struktur aufweist (Abb. 22 (a)). Die *cis*-Konfiguration weist entsprechend eine dreidimensionale Struktur aufgrund der sterischen Abstoßung der Phenylringe vor (Abb. 22 (b)).

### 6.2. Aminonitroazobenzol auf Ag(111)

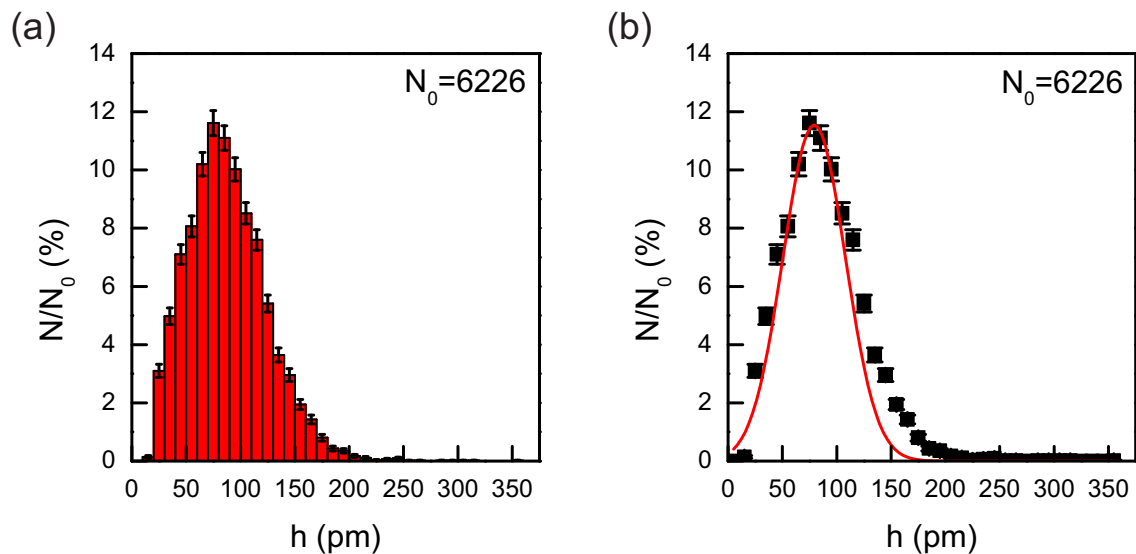
Die Deposition des AmNAs auf Ag(111) erfolgte, wie in Tabelle 2 in Kapitel 3.2.3 bereits vermerkt, bei 17 K. In den Aufnahmen dieser Präparation sind im Wesentlichen Einzelerhebungen in verschiedenen Formen und Höhen erkennbar (Abb. 23 (a)). Markiert ist eine niedrig erscheinende runde Erhebung (gelb), eine runde Erhebung mittlerer Höhe (lila) und eine hohe Erhebung (rot). Ebenfalls markiert wurde eine längliche Erhebung (blau), eine breitere ellipsoidere Erhebung (grün) und eine dreieckige Erhebung (türkis). Diese Markierungen stehen exemplarisch für die Vielzahl verschiedener Formen, die auf der Oberfläche



**Abbildung 22:** Strukturmodell von AmNA in Gasphase berechnet mit Arguslab [46]: (a) *trans*-Konfiguration (b) *cis*-Konfiguration (aus der Dissertation von Jörg Henzl [45]).



**Abbildung 23:** AmNA auf Ag(111): (a) Übersichtsbild mit parabolischem Abzug (121 mV, 50 pA); (b) Detailaufnahme auf Ag(111) mit parabolischem Abzug (121 mV, 53 pA).



**Abbildung 24:** (a) Histogramm der Höhen der Erhebungen mit der Höhe  $h$  und dem Anteil der Erhebungen an der Gesamtbedeckung  $N/N_0$ ; (b) Histogramm (a) mit angepasster Gaußkurve.

zu finden sind. Allerdings sticht hierbei keine in ihrer Häufigkeit signifikant hervor.

Erwartet wurden Doppelerhebungen, da AmNA auf Au(111) als solche adsorbiert [16, 17] und das unsubstituierte Azobenzol [71, 72, 89], sowie verschiedene Azobenzolderivate mit 2 Phenylringen in ihrer *trans*-Konfiguration ebenfalls auf anderen Oberflächen als solche abgebildet werden [74, 90, 99, 100]. Selbst bei der für diese Präparation besten Auflösung sind die Erhebungen nicht weiter in ihrer inneren Struktur unterscheidbar, wie Abb. 23 (b) exemplarisch zeigt. Durch diese Einschränkung wird eine Erhebung als ein Molekül festgelegt, wodurch sich eine Bedeckung von  $(0,010 \pm 0,001)$  Moleküle/nm<sup>2</sup> ergibt.

Um nun genauere Untersuchungen bzw. auch Identifizierungen der Erhebungen vorzunehmen, wurde erneut eine Höhenanalyse der Bedeckung vorgenommen. Um das Histogramm zu erstellen, wird wieder die Flut-Funktion des Programms WsxM [39] verwendet und die Präparation in Höhenintervallen von 10 pm analysiert. Entgegen des Systems DHA und Wasser auf Ag(111) aus Kapitel 5 sind hier aber einzelne Erhebungen unterscheidbar. Daher kann jeweils der höchste Punkt einer Erhebung als Messwert verwendet werden. Da zusätzlich zu der Krümmung eine deutliche Schwingung auf den Bildern vorhanden ist, wurden die Kriterien aus Kapitel 5 bezüglich der Grundhöhe der Oberfläche angewendet.

Das Ergebnis der Analyse ist in Abbildung 24 (a) dargestellt. Zu erkennen ist ein Anstieg der Werte zu einem deutlichen Maximum bei 70 pm bis 80 pm. Im weiteren Verlauf zu großen Höhen nimmt die Anzahl der Werte ab, bis ab circa 200 pm kaum noch Werte

gemessen werden. Da der Graph im Verlauf einer Gaußkurve ähnelt, wird in das Maximum eine Gaußkurve angepasst, deren Verlauf für niedrigere und höhere Werte weitergezeichnet wird. Die so erstellte Kurve hat ihr Maximum bei 79 pm. Diese Höhe passt in guter Übereinstimmung zu der Höhe von AmNA auf Ag(111) mit 85 pm [45]. Aufgrund dieser Übereinstimmung kann ein Großteil der Erhebungen als AmNA identifiziert werden. In welcher Konformation sie adsorbiert sind, kann aufgrund der Auflösung nicht näher geklärt werden.

Der Verlauf der Gaußkurve ist sowohl links als auch rechts des Maximums steiler als der Verlauf des Histogramms. Eine Möglichkeit für die erhöhte Häufigkeit der niedrigeren Höhen sind geringe Mengen von Fremdmolekülen, wie zum Beispiel Wasser. Dies liegt daran, dass die Molekülkristalle als Industrieprodukt mit einer Reinheit von 95 % gekauft wurden. Die Molekülkristalle wurden anschließend durch Erhitzen knapp unterhalb der Sublimationstemperatur, wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben, zusätzlich gereinigt, erreichen aber keine 100 % Reinheit. Eine weitere Möglichkeit für die Adsorbate mit niedrigeren Höhen wäre, dass es sich um Bruchstücke des Moleküls handelt.

Ein Indiz gegen diese These ist, dass die Adsorptionsenergie für das unsubstituierte Azobenzol auf Ag(111) je nach Berechnungsmethode zwischen ungefähr 0,5 eV und 1 eV liegt [101]. Die zusätzliche Adsorptionsenergie durch den Einfluss der Endgruppen wird vermutlich durch die Nitrogruppe dominiert, da deren Wirkung auf das  $\pi$ -System des Moleküls erwartungsgemäß stärker ist als die der Aminogruppe. Die Adsorptionsenergie für NO<sub>2</sub> liegt auf Au(111) bei circa 0,6 eV [102]. Wenn man dies auf Ag(111) überträgt, wird sich die Gesamtadsorptionsenergie vermutlich nicht derart erhöhen, dass sie den Bereich der Bindungsenergien innerhalb des Moleküls von 3 eV bis 6 eV erreicht [103].

Dass für AmNA auf Au(111) selbst bei einer Temperatur von 230 K keine Dissoziation beobachtet werden konnte [88] stellt ein weiteres Indiz gegen die These, dass AmNA auf Ag(111) bei 17 K dissoziiert, dar. Einige Moleküle werden analog zu der Argumentation für DHA während des Verdampfens in der Knudsenzelle dissoziiert sein, ihr Anteil an der Gesamtbedeckung ist jedoch nicht relevant.

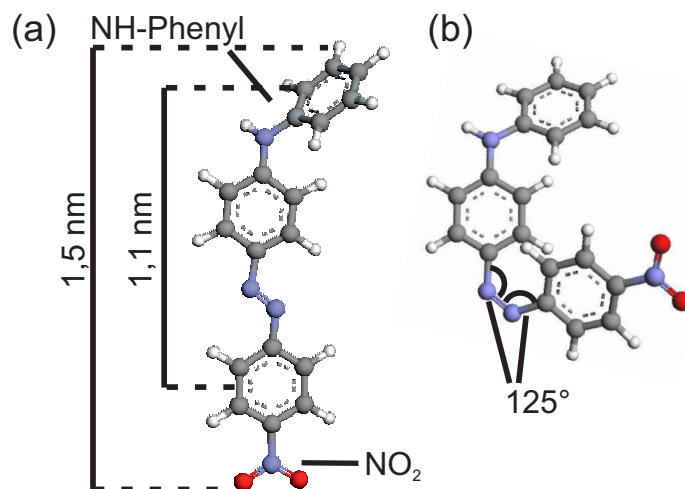
Für die größeren Höhen ist eine Möglichkeit, dass die aufgedampften Moleküle aufgrund der Wechselwirkung mit der Oberfläche und der niedrigen Depositionstemperatur nicht genug kinetische Energie besitzen, um sich nach der Adsorption in eine günstigere Adsorptionsgeometrie zu begeben. Dieser Vorgang wird auch als *hit-and-stick*-Mechanismus bezeichnet. Dies führt schließlich zu größeren Höhen der adsorbierten Moleküle, da sie mit dem Teil, der zuerst die Oberfläche trifft, adsorbieren und sich nach der Adsorption nicht nachträglich flach auf der Oberfläche anordnen. Somit stehen sie teilweise in verschiedenen Varianten von der Oberfläche ab. Ähnliche Beobachtungen mit zahlreichen unterschiedlichen Erscheinungsformen wurden bereits für 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol auf Cu(111) bei 20 K [104] festgehalten.

Auf der Oberfläche sind keine größeren Ansammlungen von Molekülen sichtbar. Dies hat seine Ursache wie bereits erwähnt in der Wechselwirkung der Oberfläche mit den Molekülen

und der niedrigen Adsorptionstemperatur. Hierdurch adsorbieren die Moleküle nach dem *hit-and-stick*-Prinzip, wodurch auch die Diffusion unterdrückt wird. Zu der Wechselwirkung der Moleküle untereinander kann aufgrund der Unterdrückung der Diffusion keine Aussage getroffen werden.

### **6.3. Zusammenfassung**

Zusammenfassend ist AmNA auf Ag(111) molekular intakt nachgewiesen. Durch die schlechte Auflösung und die vielen unterschiedlichen Erscheinungsformen lässt sich allerdings keine Aussage über die bevorzugte Adsorptionsgeometrie oder Konformation treffen. Die unterdrückte Diffusion weist auf eine stärkere Wechselwirkung der Oberfläche mit dem AmNA im Vergleich zu DHA auf Au(111) hin, wobei nicht bestimmt werden kann, welchen Anteil daran die stärkere Ladungsverschiebung durch die veränderten Endgruppen hat und welchen die Änderung der Oberfläche von Au(111) zu Ag(111). Über die Wechselwirkung der Moleküle untereinander ist keine Aussage möglich, da die Diffusion vollständig unterdrückt wurde.



**Abbildung 25:** Strukturmodell von AnNA in Gasphase, berechnet mit Arguslab [46]: (a) *trans*-Konfiguration (b) *cis*-Konfiguration (aus der Dissertation von Jörg Henzl [45]).

## 7. 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol

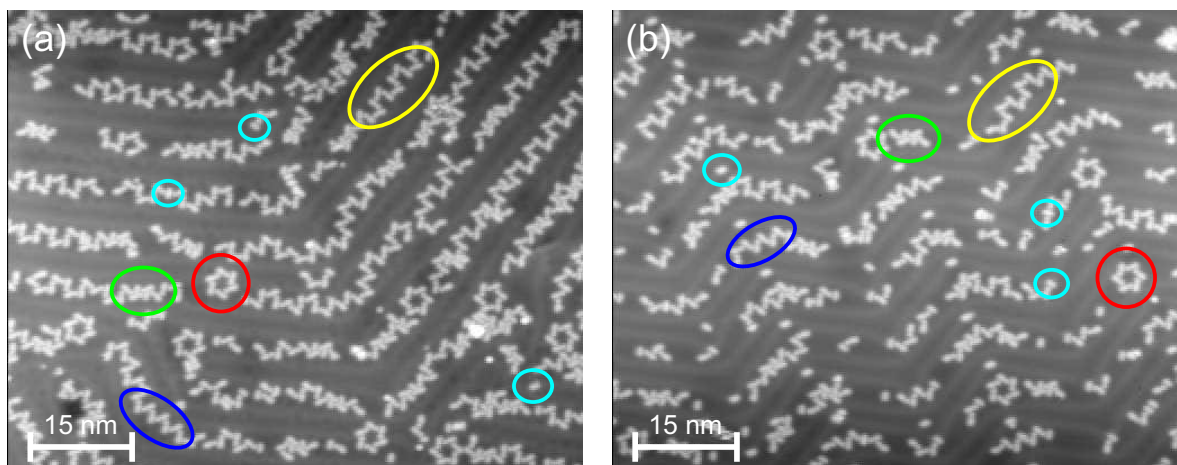
Da AmNA nicht klar in seiner Adsorptionsgeometrie unterscheidbar bzw. identifizierbar war, wird im nächsten Schritt ein längeres Molekül verwendet, um klarere Unterscheidungsmöglichkeiten zu haben. Verwendet wird 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol (wie bereits erwähnt, im Folgenden nur noch AnNA) (Abb. 25), welches im Vergleich zu AmNA eine längere Anilino-Gruppe anstelle der Aminogruppe besitzt. Zusätzlich wurde auf Ag(111) die Diffusion aufgrund der Wechselwirkung mit der Oberfläche und der niedrigen Temperatur vollständig unterdrückt. Daher wird wieder Au(111) verwendet.

In den folgenden Abschnitten werden zuerst die geometrischen Eigenschaften und die Ladungsverteilung des AnNAs beschrieben. Anschließend wird es auf der Oberfläche identifiziert und verschiedene supramolekulare Strukturen vorgestellt. Im Zuge der Vorstellung wird auch das *cis*-Isomer auf der Oberfläche identifiziert. Anschließend wird die Verteilung der Isomere betrachtet, die Häufigkeit der jeweiligen supramolekularen Strukturen und die Verteilung der Kettenlänge innerhalb der Kettenstrukturen. Abschließend werden Rückschlüsse auf die vorliegenden Wechselwirkungskräfte gezogen.

### 7.1. 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol in Gasphase

4-Anilino-4'-Nitroazobenzol besitzt wie die zuvor verwendeten Azobenzolderivate zwei funktionelle Gruppen, die in *para*-Position an den Kohlenstoffatomen 4 und 4' substituiert sind (Abb. 25). Diese sind eine Anilino- (NH-Phenyl) und eine Nitro-Gruppe (NO<sub>2</sub>), die in der *trans*-Konfiguration des Moleküls entsprechend markiert sind (Abb. 25 (a)). Somit zählt es wie das vorher verwendete AmNA zur Klasse der *Push-Pull*-Azobenzole. Die Nitrogruppe besitzt einen  $-M$ -Effekt, wodurch dem  $\pi$ -System des Azobenzols Elektronen entzogen





**Abbildung 26:** Übersichtsbilder von AnNA auf Au(111) aus Präparation 1: (a) mit lokaler Bedeckung von  $(0,107 \pm 0,007)$  Moleküle/nm<sup>2</sup>. Markiert sind 5 wiederkehrende Strukturen: Burgzinnen-Struktur (gelb), Zickzack-Struktur (blau), Stern-Struktur (rot) *cis*-Isomer (türkis) und Hexamer (grün); (b) mit lokaler Bedeckung von  $(0,081 \pm 0,006)$  Moleküle/nm<sup>2</sup> Markiert sind die wiederkehrenden Strukturen wie in Abb. (a) (alle STM-Bilder: 500 mV, 38 pA).

werden. Die Nitrogruppe fungiert also als Akzeptor. Die Anilino­gruppe hingegen besitzt einen +*M*-Effekt wodurch sie dem  $\pi$ -System des Azobenzols Elektronen hinzufügt, d.h. als Donator fungiert.

Im Gegensatz zum unsubstituierten Azobenzol und den bisher vorgestellten Derivaten weist die *trans*-Konfiguration des AnNAs bereits eine dreidimensionale Geometrie auf (Abb. 25 (a)). Dies hat seine Ursache in der sp<sup>3</sup>-Hybridisierung des Stickstoffatoms der Anilino­gruppe, welche den Phenylring der Anilino­gruppe aus der Ebene der Phenylringe des Azobenzols zwingt. Die *cis*-Konfiguration ist wie bei den anderen Azobenzolderivaten ebenfalls dreidimensional aufgrund der sterischen Abstoßung der Phenylringe an der Azogruppe (Abb. 25 (b)).

## 7.2. 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol auf Au(111)

Das AnNA wurde, wie in Tabelle 2 in Kapitel 3.2.3 aufgeführt, für Präparation 1 und 2 jeweils bei 255 K aufgedampft. Es konnten fünf wiederkehrende Strukturen in Präparation 1 identifiziert werden (Abb. 26 (a) und (b)). Drei dieser Strukturen wurden schon in vorhergehenden Arbeiten näher charakterisiert [45, 73]. Die schon charakterisierten Strukturen sind die Burgzinnen-Struktur (gelb markiert), die Zickzack-Struktur (blau) und die Sterne (rot). Die Burgzinnen- und die Zickzack-Struktur bilden eine Kettenstruktur und bestehen daher aus unterschiedlich vielen Molekülen. Die Sterne bestehen aus je 6 Molekülen und bilden eine Ringstruktur. Die noch nicht analysierten ellipsoiden Erhebungen (türkis), die bei besserer Auflösung als Doppelerhebung erkennbar werden, werden im weiteren Ver-

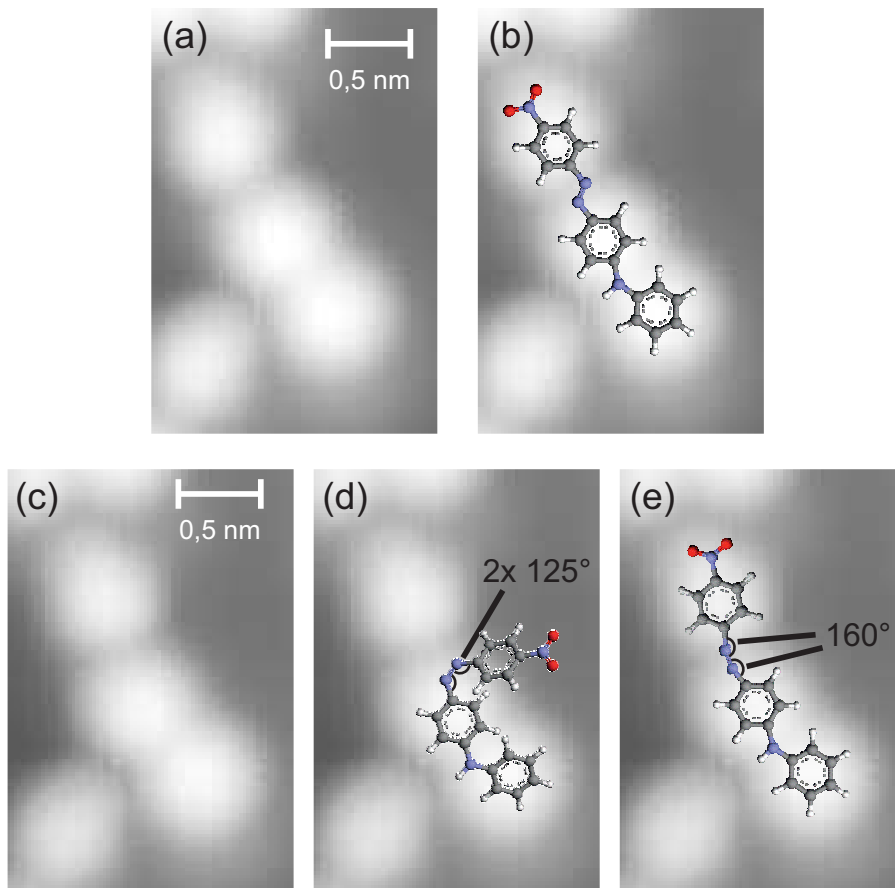
lauf als *cis*-Isomere identifiziert. Zuletzt findet sich eine Hexamer-Struktur (grün) aus vier *trans*- und zwei *cis*-Isomeren.

Erkennbar ist, dass sich alle Strukturen überwiegend auf den fcc-Domänen der Au(111)-Oberflächenrekonstruktion befinden. Auf den hcp-Domänen finden sich nur vereinzelt kurze Kettenstrukturen oder einzelne Erhebungen, die zumeist in den Ellbogen der Rekonstruktion angelagert sind. Die Kettenstrukturen werden von den Solitonenwänden begrenzt bzw. zwischen diesen auch um die Ellbogen geführt, worauf im weiteren Verlauf noch eingegangen wird. Die bevorzugte Anlagerung auf den fcc-Domänen wurde schon für andere organische Moleküle bei Bedeckungen deutlich unterhalb einer Submonolage beobachtet [105] und hat seine Ursache in den unterschiedlichen elektronischen Potenzialen der Domänen [106].

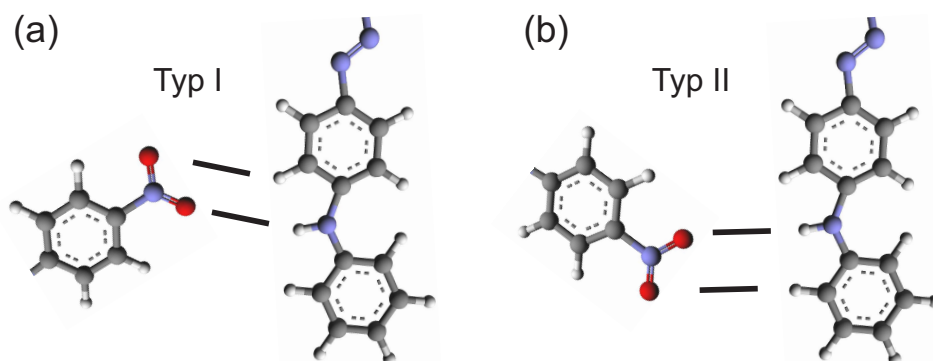
Sichtbar ist, dass sich die Bedeckung lokal deutlich unterscheidet (Abb. 26 (a) im Vergleich zu Abb. 26 (b)) und infolgedessen die vorhandenen Kettenstrukturen im entsprechenden Bereich durchschnittlich eine unterschiedliche Anzahl an Kettengliedern aufweisen, wobei dennoch immer alle 5 Strukturen zu finden sind. Dass innerhalb einer Präparation lokal unterschiedliche Bedeckungen entstehen können, wurde bereits in einer anderen Publikation vermerkt [107] und kann seine Ursache in der Ausführung der Bedampfung der Probe haben (siehe Kapitel 3.2.3). Daher wurden die Bedeckung sowie sämtliche folgende Statistiken, jeweils über die Gesamtheit der Bilder einer Präparation erstellt und bilden somit den Mittelwert über diese unterschiedlichen Bereiche. Für Präparation 1 ergibt sich eine Bedeckung von  $(0,110 \pm 0,005)$  Moleküle/nm<sup>2</sup> und für Präparation 2 eine Bedeckung von  $(0,129 \pm 0,007)$  Moleküle/nm<sup>2</sup>.

In Präparation 2 finden sich dieselben Strukturen wie in Präparation 1, jedoch überlagern sich die nachfolgenden Statistiken nicht immer im Rahmen der Fehler, wodurch eine separate Betrachtung notwendig ist. Das kleinste Element in vier der fünf beschriebenen Strukturen ist ein Element, bestehend aus einer Doppelerhebung, die bei geringerer Auflösung als ellipsoide Erhebung abgebildet wird, und einer daran befindlichen runden Erhebung (Abb. 27). Die Struktur weist eine Gesamtlänge von  $(1,34 \pm 0,08)$  nm auf, wobei der Abstand der Erhebungen der Doppelerhebung zueinander  $(0,59 \pm 0,03)$  nm und der Abstand der Einzelerhebung zur nächsten Erhebung der Doppelerhebung  $(0,75 \pm 0,08)$  nm beträgt. Die Längen und die Form dieser Struktur sind in guter Übereinstimmung zu vorherigen Ergebnissen [73], in denen die längliche Variante dieser Kombination als AnNA in *trans*-Konfiguration identifiziert wurde.

Länglich bedeutet in diesem Fall, dass sich alle drei Erhebungen auf einer Linie befinden (Abb. 27 (a)). Diese Form deckt sich in der Überlagerung mit einem Strukturmodell der *trans*-Konfiguration (Abb. 27 (b)). Außerdem existiert diese Kombination aus drei Erhebungen auch in gekrümmter Form (Abb. 27 (c)). Die gekrümmte Form passt nicht zum Modell des *cis*-Isomers, wie die Überlagerung mit einem Strukturmodell des *cis*-Isomers zeigt (Abb. 27 (d)). Diese Form wurde als *cis*\*-Isomer identifiziert [73]. Als *cis*\*-Isomer wird hierbei eine planare Form der gezeigten *cis*-Form (Abb. 25 (b)) bezeichnet, bei der die sterische Abstoßung der Phenylringe durch eine Vergrößerung der C–N=N-Bindungswinkel vermieden wird. Diese Vergrößerung basiert, wie bereits in Kapitel 3.2.2 erwähnt, auf der



**Abbildung 27:** Detailbilder: (a) eines *trans*-Moleküls; (b) eines *trans*-Moleküls mit Strukturmodell des *trans*-Isomers; (c) eines *cis*\*-Moleküls; (d) eines *cis*\*-Moleküls mit Strukturmodell des *cis*-Isomers; (e) eines *cis*\*-Moleküls mit Strukturmodell des *cis*\*-Isomers (alle STM-Bilder: 125 mV, 310 pA)(aus der Dissertation von Jörg Henzl[45]).

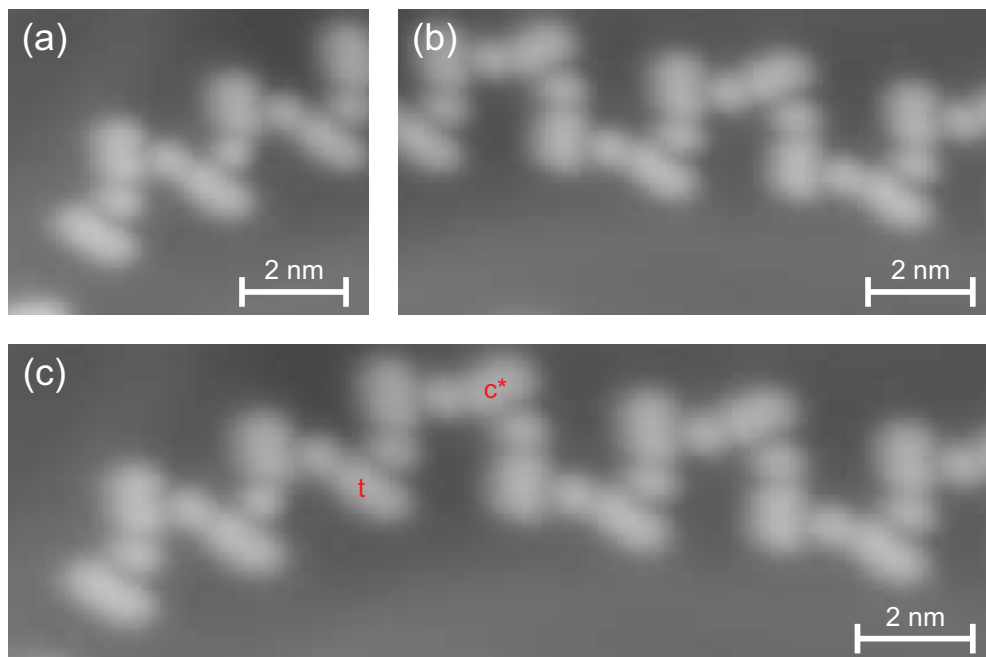


**Abbildung 28:** (a) Bindungstyp I: Die Nitrogruppe bindet an den Wasserstoff des Stickstoffs der Anilinogruppe und das nebenliegende Wasserstoffatom des mittleren Phenylrings; (b) Bindungstyp II: Die Nitrogruppe bindet an den Wasserstoff des Stickstoffs der Anilinogruppe und das nebenliegende Wasserstoffatom des Phenylrings der Anilinogruppe (aus der Dissertation von Jörg Henzl[45]).

Präferenz von  $\pi$ -Systemen parallel zur Oberfläche zu adsorbieren. Weitere Faktoren für diese Vergrößerung sind die Ankerwirkung der Nitro- und der Anilinogruppe analog zu AmNA [16, 17] und im Falle des AnNAs möglicherweise zusätzlich die Bindung in den supramolekularen Strukturen. Die Bildung eines solchen *cis\**-Isomers wurde bereits für AmNA auf Au(111) durch den Kontakt der Ankergruppen zur Oberfläche beobachtet [16, 17] und mit entsprechenden DFT-Berechnungen bestätigt [72, 75]. Ebenfalls beobachtet wurden *cis\**-Isomere für DHA auf Ag(111) innerhalb supramolekularer Strukturen [74] und für AnNA auf Au(111) in Kombination mit angelagertem Wasser [90]. Die Überlagerung der gekrümmten Form deckt sich mit dem Strukturmodell des eben beschriebenen *cis\**-Isomers und bestätigt somit diese These (Abb. 27 (e)).

Für alle hier vorgestellten supramolekularen Strukturen gilt, dass beide Isomere in den Strukturen gleichwertig sind, d.h. jedes Molekül der Struktur ein *trans*- oder *cis\**-Molekül sein kann, ohne die Struktur an sich zu verändern (Abb. 29 (c)). Ebenfalls wurde nachgewiesen, dass Schaltvorgänge von einem Isomer zum anderen innerhalb einer Struktur möglich sind [73]. Möglich wird dies durch die zwei verschiedenen Bindungstypen, die AnNA in supramolekularen Strukturen bildet [73]. Bei Bindungstyp I bindet die Nitrogruppe an den Wasserstoff des mittleren Phenylrings und den Wasserstoff am Stickstoff der Anilinogruppe (Abb. 28 (a)). Wenn die Nitrogruppe an den Wasserstoff des äußeren Phenylrings (der Anilinogruppe) und den Wasserstoff am Stickstoff der Anilinogruppe bindet, wird dies als Bindungstyp II bezeichnet (Abb. 28 (b)). Durch diese zwei Bindungsarten wird die vorher erwähnte Isomerisierung innerhalb einer supramolekularen Struktur möglich, was bei der Diskussion der einzelnen Strukturen noch einmal aufgegriffen wird.

Als erster Schritt werden nun die unterschiedlichen supramolekularen Strukturen näher



**Abbildung 29:** Detailbilder: (a) einer Zickzack-Struktur; (b) einer Burgzinnen-Struktur; (c) einer Strukturkombination aus Zickzack- und Burgzinnen-Struktur inklusive Übergang und markiertem *trans*(t)- und *cis*<sup>\*</sup>(c<sup>\*</sup>)-Isomer innerhalb einer Struktur (alle STM-Bilder: 500 mV, 38 pA).

betrachtet. Die Zickzack-Struktur (Abb. 29 (a)) bildet sich aus, wenn die Moleküle sich jeweils durch eine Bindung des Typ II verbinden [73]. Wie der Name verrät, verbinden sich die Moleküle hierbei in einer Kette, die nach jedem Molekül die Richtung in einem Zickzack-Muster wechselt.

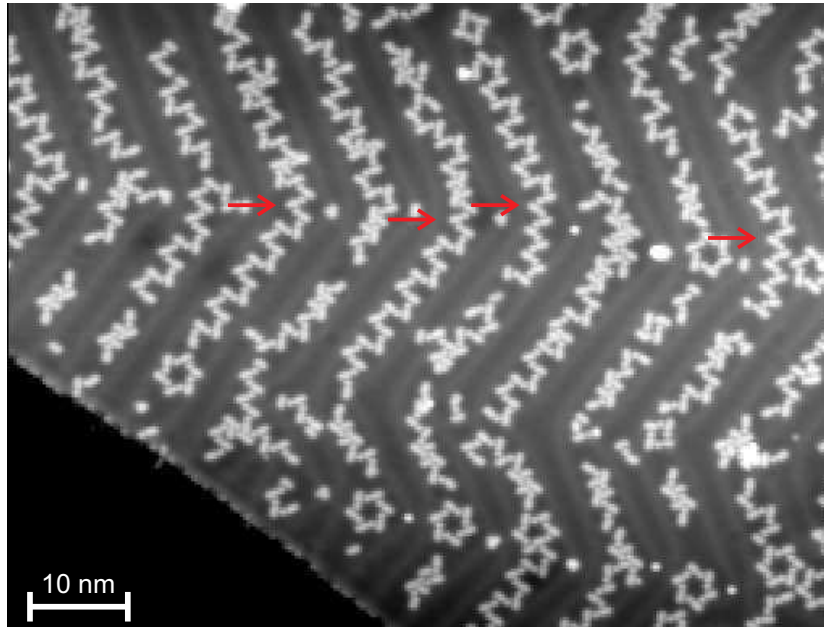
Die Burgzinnen-Struktur dagegen (Abb. 29 (b)) bildet sich aus, wenn sich die Bindungen vom Typ I und II abwechseln [73]. Sie erhält ihren Namen von den rechteckigen Richtungswechseln, die dem Aussehen der obersten Reihe einer Burgzinne ähneln.

Eine zusätzliche Eigenschaft dieser beiden Strukturen ist, dass sie ineinander übergehen können, d.h. innerhalb einer Kette ab einem Punkt die Struktur von einer Burgzinnen- in eine Zickzack-Struktur für den weiteren Verlauf übergehen kann oder umgekehrt. Die zuvor gezeigten Detailbilder der beiden Strukturen sind Ausschnitte einer Kette, die diesen beschriebenen Übergang besitzt (Abb. 29 (c)). Ebenfalls ist die bereits zuvor erwähnte Eigenschaft erkennbar, dass innerhalb einer Struktur sowohl *trans*- als auch *cis*\*-Isomere eingebaut sein können, ohne dass sich die Struktur an sich verändert. Zusätzlich ist am Ende der Kette eine ellipsoide Erhebung erkennbar, die senkrecht an das letzte Kettenglied angefügt ist. Diese Erhebung ist ein *cis*-Isomer, welches später genauer betrachtet wird. Eine weitere Eigenschaft der supramolekularen Strukturen ist, dass das freie Ende einer Struktur immer die Anilino-Gruppe ist und sich dagegen die Nitro-Gruppe immer an andere Moleküle oder Adsorbate bindet, somit also die reaktivere Endgruppe des Moleküls bildet. Für das Ausbilden spezieller Strukturen ist die Nitro-Gruppe also essentiell.

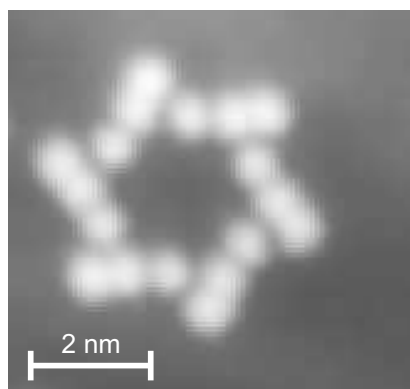
Die bisherigen Erläuterungen der Strukturen gingen davon aus, dass die Struktur nur aus *trans*-Isomeren besteht. Bereits erwähnt wurde allerdings, dass in diesen Strukturen jedes *trans*-Isomer auch durch ein *cis*\*-Isomer ersetzbar ist. Da diese allerdings, wie schon beschrieben, einen anderen Winkel zwischen ellipsoider Erhebung und runder Erhebung aufweisen, muss sich, um die supramolekulare Struktur unverändert zu belassen, der Bindungstyp ändern. In diesem Fall wechselt die Bindung von Typ I zu Typ II oder entsprechend andersherum (je nachdem welche Bindung vorher vorlag). Diese Änderung bezieht sich allerdings nur auf die Nitro-Gruppe des veränderten Moleküls. Die Bindung an der Anilino-Gruppe des veränderten Moleküls zu seinem Nachbarn bleibt unverändert.

Wie eingangs beschrieben, werden die Kettenstrukturen von den Solitonenwänden begrenzt und zwischen diesen um die Ellbogen geführt. Aufgrund der räumlichen Anordnung der Burgzinnen-Struktur ist es dieser nicht möglich, dem Richtungswechsel im Ellbogen zu folgen. Dies hat zur Folge, dass die Burgzinnen-Struktur im Ellbogen immer in die Zickzack-Struktur wechselt, in eine Cluster- oder Hexamer-Struktur übergeht oder endet (Abb. 30).

Die nächste bereits bekannte Struktur ist die Stern-Struktur (Abb. 31). Sie besteht aus 6 Molekülen, welche sich zu einer Ringstruktur zusammenschließen. Diese Struktur besteht nur aus Bindungen des Typ I (außer bei Einbau von *cis*\*-Isomeren, die dann in Typ II binden) [73] und hat eine Präferenz für die Ellbogen aufgrund der größeren Fläche



**Abbildung 30:** Übersichtsbild von AnNA auf Au(111) mit markiertem Strukturwechsel in den Ellbogen (500 mV, 53 pA).



**Abbildung 31:** Detailaufnahme einer Stern-Struktur (500 mV, 50 pA).

zwischen den Domänen. Zum Teil findet sich die Struktur aber auch zwischen den Ellbogen.

Die bereits erwähnten ellipsoiden Doppelerhebungen, ohne die für ein *trans*- oder *cis*\*-Isomer zugehörige Runde Erhebung, sind einzeln (schwarz) sowie in Kettenstrukturen als End- (rot) oder Zwischenelement (blau) auffindbar (Abb. 32 (a) und Abb. 32 (b) farblich markiert). Die Form der Erhebung weist starke Ähnlichkeit mit dem ellipsoiden Teil des AnNA (petrol) auf. Der Vergleich der Höhenprofile der markierten Strukturen (Abb. 32 (c)) zeigt, dass der Verlauf der Höhenprofile der Doppelerhebungen mit dem ersten Teil des Höhenprofils des *trans*-Isomers des AnNAs übereinstimmt. Lediglich die Höhe unterscheidet sich für die einzelne Doppelerhebung und die Doppelerhebung als Kettenende um ungefähr 10 pm und für die Doppelerhebung als Kettenzwischenelement um ungefähr 20 pm. Da dies im Bereich der Höhendifferenz der Au(111)-Rekonstruktion von  $(20 \pm 5)$  pm [42] liegt, kommt dem Unterschied keine Aussagekraft zu.

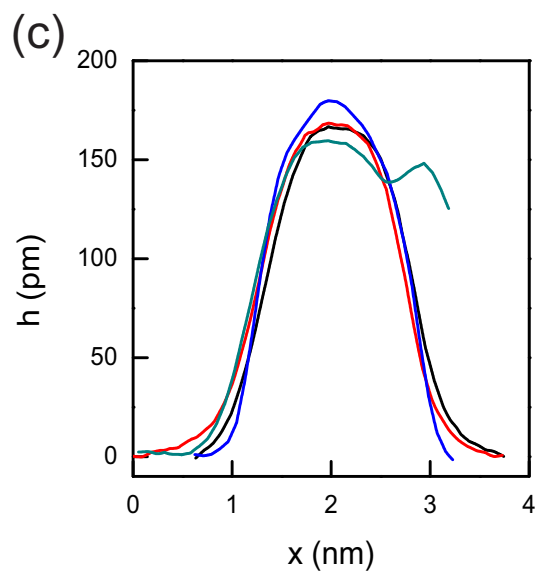
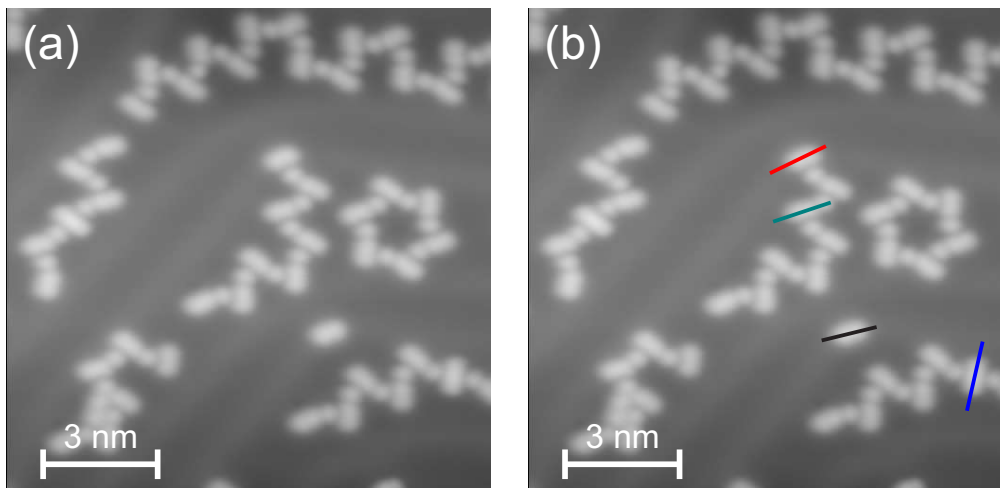
Naheliegender wäre, dass es sich bei den Doppelerhebungen um ein Dissoziationsprodukt handelt, d.h. sich entweder der Phenylring mit der Nitrogruppe oder die Anilinogruppe abgelöst hat. Die These lässt sich einfach widerlegen, da in diesem Falle die abgespaltenen Phenylringe als Einzelerhebung [96] auf der Oberfläche in einem gleichen Verhältnis zu den Doppelerhebungen sichtbar sein müssten, solche aber nicht zu finden sind. Die Phenylringe können auch nicht desorbiert sein, da sie als Radikale vorliegen und daher bei den verwendeten Temperaturen nicht desorbieren würden. Sie würden über die Oberfläche diffundieren und mit anderen Phenylringen Biphenyl bilden. Dieses desorbiert auf Ag(111) selbst bei 400 K nicht [108] und würde daher bei der verwendeten Adsorptionstemperatur von 255 K nicht desorbieren. Zusätzlich würde im Falle des Abspaltens der Anilinogruppe das Dissoziationsprodukt im Wesentlichen AmNA entsprechen und dieses wurde auf Au(111) schon untersucht und wird als zwei schwach miteinander verbundene Erhebungen abgebildet [16], also nicht als ellipsoide Doppelerhebung wie in diesem Fall.

Eine weitere Möglichkeit ist, dass es sich um ein intaktes, nicht planares *cis*-Isomer handelt. In diesem Fall würde das Molekül eine dreidimensionale Struktur aufweisen und einer der beiden äußeren Phenylringe würde von der Oberfläche aufragen. Dass im Höhenprofil dennoch kein signifikanter Unterschied in der Höhe der Erhebungen sichtbar ist, kann seine Ursache in Knoten in den Orbitalen haben, wodurch der hochstehende Phenylring im STM-Bild unsichtbar wird. Eine analoge Beobachtung trat schon bei AnNA auf Si(100) auf und wurde dort theoretisch bestätigt [109].

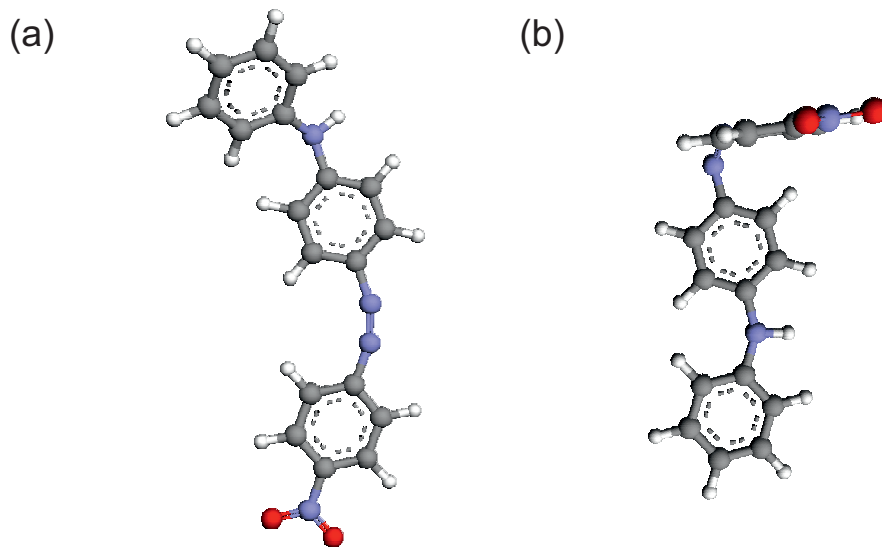
Um diese räumliche Anordnung des *cis*-Isomers zu erreichen, ergeben sich nun zwei Möglichkeiten: Entweder ragt der Phenylring der Anilinogruppe aus der Molekülebene heraus (Abb. 33 (a)) oder die Nitro-Phenyl-Untereinheit (Abb. 33 (b)).

Zur näheren Beurteilung dieser Möglichkeiten muss zunächst das Verhalten des *cis*-Isomers auf der Oberfläche betrachtet werden. Das *cis*-Isomer ist, wie schon beschrieben, auf der Oberfläche nur isoliert, als senkrechtes Kettenende oder senkrechtes Zwischenelement zu finden (Abb. 32 (a)). Wie ebenfalls zu erkennen ist, binden die planaren Moleküle immer mit der Nitrogruppe, also der runden Einzelerhebung, an das *cis*-Isomer. D.h., dass im Falle





**Abbildung 32:** (a) AnNA auf Au(111); (b) AnNA auf Au(111) mit markiertem Höhenprofil der Doppelerhebung: isoliert (schwarz), als senkrechttes Kettenende (rot), als Kettenzwischenelement (blau), *trans*-Isomer als Kettenelement (petrol) (alle STM-Bilder: 500 mV, 38 pA); (c) übereinandergelegte Höhenprofile der in (b) markierten Strukturen.



**Abbildung 33:** (a) Strukturmodell eines *cis*-Isomers mit aus der Molekülebene gebogener Anilinogruppe; (b) Strukturmodell eines *cis*-Isomers mit aus der Molekülebene gebogener Nitro-Phenyl-Untereinheit.

des *cis*-Isomers als Zwischenelement von beiden Seiten je ein Molekül mit seiner Nitrogruppe an das *cis*-Isomer bindet. Dies wäre eine weitere mögliche Erklärung, warum die Doppelstapelhöhe als Kettenzwischenelement ungefähr 20 pm höher erscheint als der äquivalente Teil des *trans*-Isomers, da beide Nitrogruppen durch ihre elektrophile Wirkung eine höhere Ladungskonzentration hervorrufen. Der Ort und das Aussehen der Bindung ähnelt sehr stark den zwei Bindungsvarianten für das *trans*- und das *cis*\*-Isomer in supramolekularen Strukturen (Abb. 28), was dafür spricht, dass beim *cis*-Isomer die Anilinogruppe planar zum mittleren Phenylring liegt, da in diesen Bindungen die Nitrogruppe an dieser Position bindet.

Ein *trans*- oder *cis*\*-Isomer ist auf der Oberfläche isoliert nicht zu finden. Ebenfalls ist keine ungebundene Nitrogruppe zu finden. Jede Kettenstruktur endet in einer Hexamer-Struktur, einem Cluster, einem *cis*-Isomer oder weist vorher ein Zwischenelement auf, welches für beide Seiten der Kette als Ende fungiert. Daraus folgt, dass die Nitrogruppe immer eine Bindung mit der Anilinogruppe eines anderen Moleküls eingeht, wenn diese durch Diffusion aufeinandertreffen.

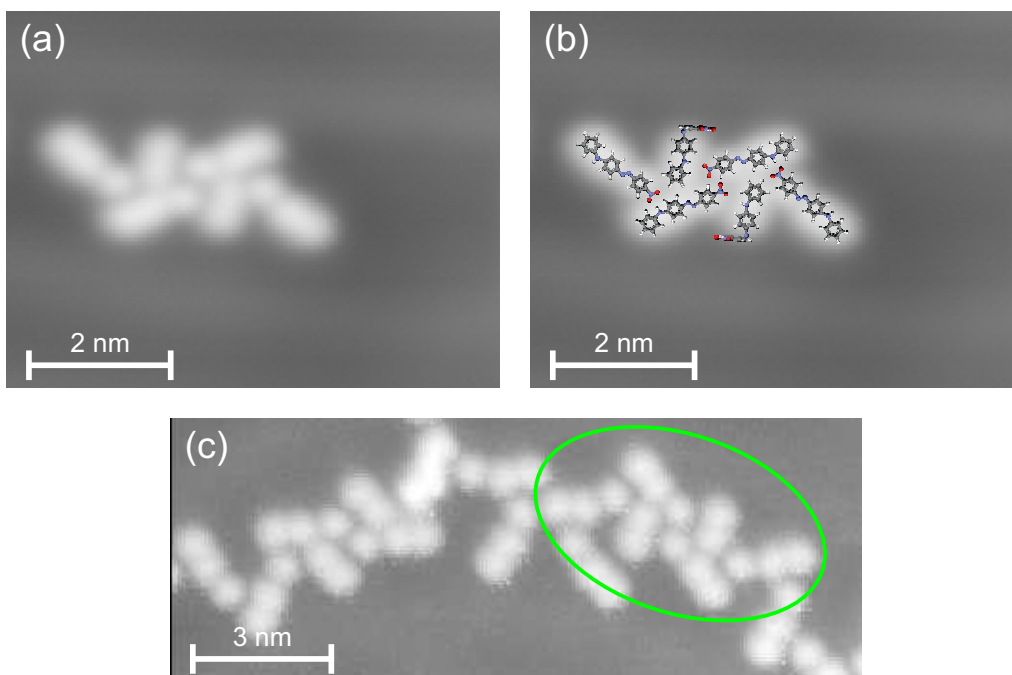
Würde das *cis*-Isomer mit nach oben stehender Anilinogruppe adsorbieren, müsste der Phenylring mit der Nitrogruppe plan auf der Oberfläche liegen. Aus den Erkenntnissen über die Bindung der Nitrogruppe folgt daher, dass sich die *cis*-Isomere an ein freies Anilinoende anlagern müssten, da viele Ketten ein solches Ende aufweisen. Eine solche Anlagerung einer alleinigen ellipsoiden Erhebung an einem Anilinkettenende ist jedoch nicht zu beobachten. Ebenfalls dürften in diesem Falle keine einzelnen ellipsoiden Erhebungen zu

beobachten sein, da es auch neben den Ketten genug Inselstrukturen gibt, an denen freie Anilinogruppen vorhanden sind. *Cis*-Isomere sind allerdings isoliert auf der Oberfläche zu finden. Zusätzlich müsste das Molekül, wenn die Anilinogruppe nach oben stünde, eher als zwei schwach verbundene Einzelerhebungen sichtbar sein, analog zu AmNA auf Au(111) [16]. Diese Beobachtungen legen die Interpretation nahe, dass es sich bei den ellipsoiden Doppelerhebungen um *cis*-Isomere handelt, bei denen der Phenylring, an dem sich die Nitrogruppe befindet, nach oben steht.

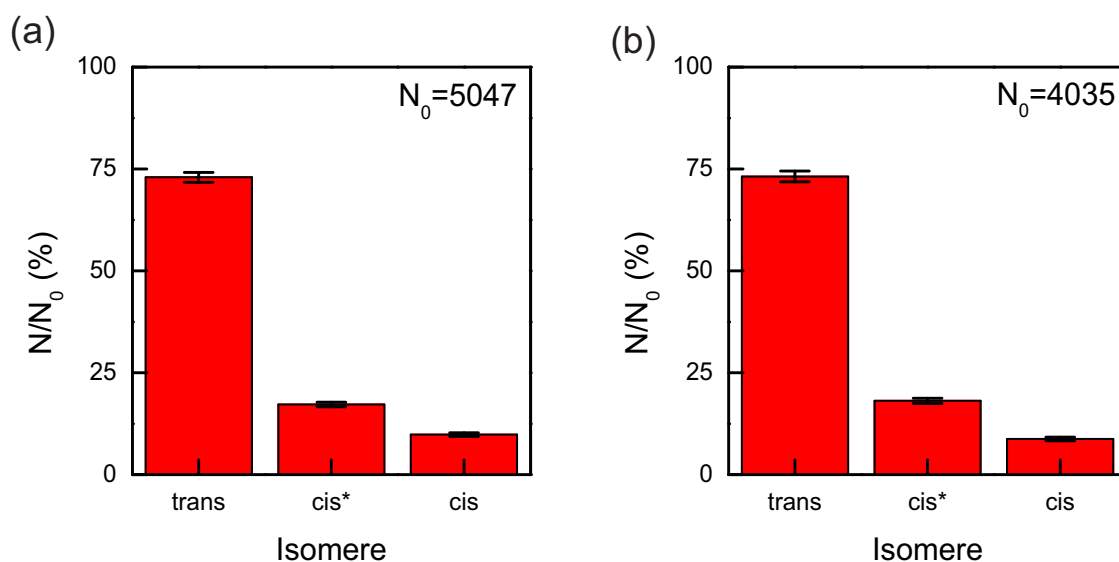
Daraus ergeben sich die Fragen, weshalb keine *cis*\*-Isomere isoliert auf der Oberfläche zu finden sind und warum einige *cis*-Isomere als solche ihre dreidimensionale Struktur behalten und einige ihre Bindungswinkel aufweiten, um sich dann planar als *cis*\*-Isomer an andere AnNA-Moleküle anzulagern. Die Präferenz des  $\pi$ -Systems parallel zur Oberfläche zu adsorbieren, in Verbindung mit den vorhandenen Ankergruppen des Moleküls, reicht im Gegensatz zu AmNA nicht aus, um die Bildung des *cis*\*-Isomers zu erklären. Diese Bedingungen liegen für alle Moleküle vor, aber nicht alle lagern sich als *cis*\*-Isomer an. Das Molekül benötigt also zusätzliche Energie, um sich in die planare *cis*\*-Form umzuwandeln und scheinbar einen Bindungspartner um die *cis*\*-Form anschließend zu stabilisieren. Eine Möglichkeit wäre, dass es sich, wenn es zum Zeitpunkt des Aufeinandertreffens mit einem Anilinoende eines anderen Moleküls nicht über genug Energie hierfür verfügt, sich nicht umwandeln kann. Da es in der *cis*-Form allerdings nicht an das Anilinoende binden kann, diffundiert es weiter, bis es ein freies Nitroende trifft. Falls es vor dem Einfrieren der Strukturen nicht bindet, verbleibt es isoliert auf der Oberfläche. Die Beobachtung von *cis*\*-Isomeren des AnNAs mit angelagertem Wasser auf Au(111) [90] stützt die Vermutung des benötigten Bindungspartners zur Stabilisierung der *cis*\*-Form. In diesem System fungiert das Wasser als Bindungspartner, anstelle eines weiteren AnNA-Moleküls.

Als letzte Struktur wird die Hexamer-Struktur in isolierter Form beschrieben (Abb. 34 (a)). Sie besteht aus vier planaren Molekülen und zwei *cis*-Isomeren. Eine mögliche Überlagerung mit den Strukturmodellen des Moleküls (Abb. 34 (b)) zeigt, dass die äußeren *trans*-Isomere jeweils mit einer Bindung des Typ I an das darunter- bzw. darüberliegende *trans*-Isomer binden. Die mittleren *trans*-Isomere binden jeweils mit einem Sauerstoffatom zum nebenliegenden Wasserstoffatom des Phenylrings des benachbarten *trans*-Isomers und mit dem zweiten Sauerstoffatom zum Wasserstoffatom am Stickstoffatom der Anilinogruppe des *cis*-Isomers. Diese Hexamer-Struktur ist sowohl isoliert als auch als Element einer Kette zu finden (Abb. 34 (c)).

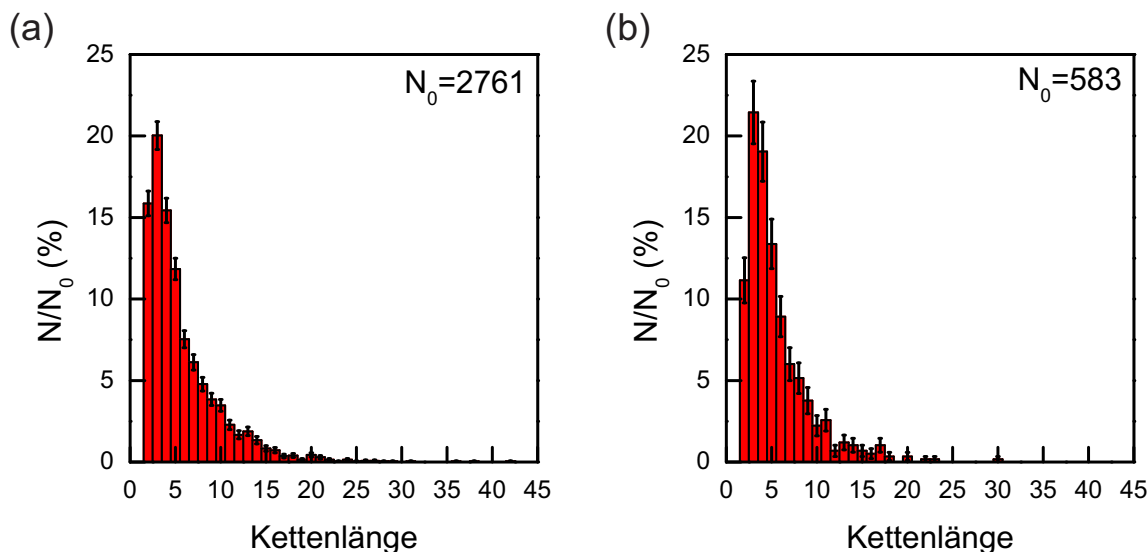
Nachdem nun alle Strukturen charakterisiert sind, wird die Isomerverteilung innerhalb der Präparation betrachtet. Hierfür wurden nur Moleküle in den zuvor beschriebenen Strukturen ausgezählt. Moleküle in nicht identifizierbaren Inseln wurden nicht berücksichtigt. Für Präparation 1 ergab sich das in Abb. 35 (a) gezeigte Verhältnis. In Einklang mit vorherigen Ergebnissen [73] entfällt der größte Teil mit  $(73,0 \pm 1,2)\%$  auf das *trans*-Isomer. Dies war insofern zu erwarten, als dass das *trans*-Isomer, wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, die energetisch günstigste Form in der Gasphase darstellt und zusätzlich beim Erhitzen für den



**Abbildung 34:** (a) isolierte Hexamer-Struktur; (b) Überlagerung der Hexamer-Struktur mit Strukturmodellen des AnNA; (c) Hexamer-Struktur als Teil einer Kettenstruktur (grün markiert).



**Abbildung 35:** Statistik der Isomerhäufigkeit: (a) Präparation 1; (b) Präparation 2.

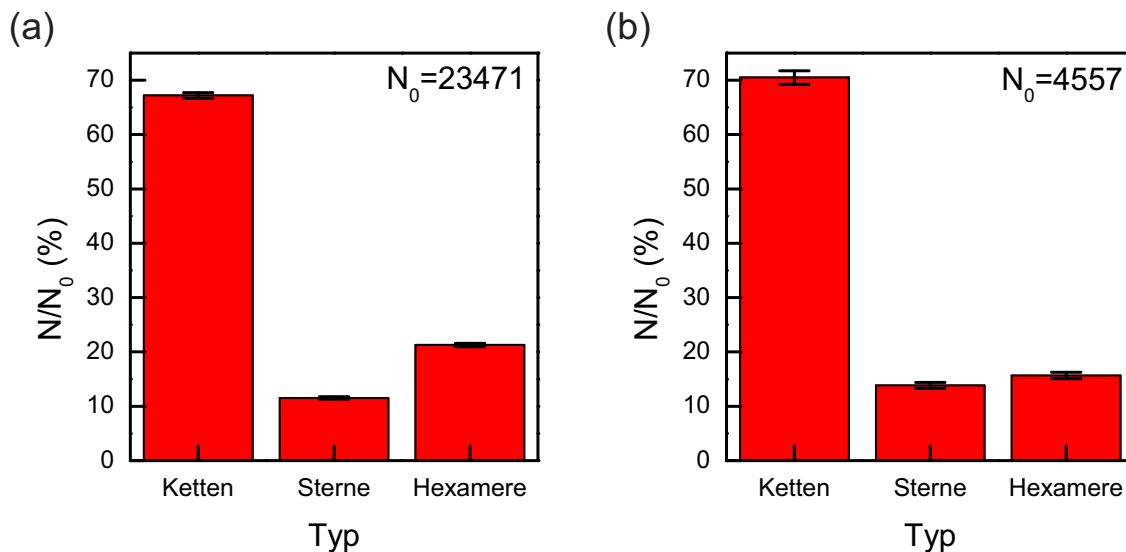


**Abbildung 36:** Statistik der Länge der Kettenstrukturen: (a) Präparation 1; (b) Präparation 2.

Aufdampfprozess den Molekülen Energie zugeführt wurde, welche zusätzliche Isomerisierungen in diesen günstigeren Zustand ermöglichen würden. Das planare *cis\**-Isomer tritt mit  $(17,2 \pm 0,6)$  % am zweithäufigsten auf, aber trotzdem deutlich seltener als das *trans*-Isomer. Den geringsten Anteil stellt mit  $(9,8 \pm 0,4)$  % das dreidimensionale *cis*-Isomer. Ein Vergleich mit den Werten für Azobenzole in Lösung zeigt, dass im Gleichgewicht 73 % der Moleküle als *trans*-Isomere vorliegen und 27 % als *cis*-Isomere [58]. Die Adsorption hat also keine merkliche Auswirkung auf die Isomerhäufigkeit.

Präparation 2 zeigt ein fast identisches Bild, wie in Abb. 35 (b) zu sehen ist. Am häufigsten ist auch hier das *trans*-Isomer mit  $(73,2 \pm 1,3)$  %, gefolgt von dem planaren *cis\**-Isomer mit  $(18,1 \pm 0,7)$  % und dem dreidimensionalen *cis*-Isomer mit  $(8,8 \pm 0,5)$  %. Die geringe Größe der Fehler für diese und die folgenden Statistiken resultiert aus der großen Datenmenge die für diese Statistiken ausgewertet wurden.

Im nächsten Schritt wird die Kettenlänge untersucht. Als Kette gelten verbundene Moleküle in der Burgzinnen- oder Zickzack-Struktur. Ebenfalls als Kettenelement gilt ein *cis*-Isomer, sowohl als Zwischenelement als auch als Endstück. Wenn eine Kette in eine Hexamer-Struktur übergeht oder eine andere Struktur als die Burgzinnen- oder Zickzack-Struktur, gilt sie als beendet. Die Zählung beginnt entsprechend erst bei 2 Elementen, da die Verbindungslänge untersucht werden soll. Zusätzlich sind, wie vorher ausgeführt, nur *cis*-Isomere isoliert auf der Oberfläche zu finden. Die Häufigkeit der verschiedenen Längen für Präparation 1 ist in Abb. 36 (a) dargestellt. Als längste Kette wurde hier eine Kette mit 42 Elementen gefunden. Die Verteilung zeigt ein Maximum von  $(20,0 \pm 0,9)$  % für eine Länge von 3 Elementen. Nach dem Maximum bei 3 Elementen zeigt der Verlauf ein Auslaufen zu größeren Kettenlängen.



**Abbildung 37:** Statistik über die Häufigkeit verschiedener supramolekularer Strukturen: (a) Präparation 1; (b) Präparation 2.

Präparation 2 hat eine ähnliche Verteilung, wie in Abb. 36 (b) zu sehen ist. Die längste gefundene Kette war 30 Elemente lang. Das Maximum liegt hier ebenfalls mit  $(21,4 \pm 1,9)\%$  bei einer Kettenlänge von 3 Elementen. Der Verlauf zeigt im Vergleich zur Statistik für Präparation 1 einen steileren Abfall zu größeren Kettenlängen. Zusätzlich sind weniger Werte für größere Kettenlängen vorhanden. Die längste gefundene Kette weist mit insgesamt 30 Elementen 12 weniger als in Präparation 1 auf.

Dieser Unterschied ist jedoch erwartbar und hat seine Ursache nicht in der geringeren Datenmenge von Präparation 2 im Vergleich zu Präparation 1, da trotz identischer Präparationsparameter Präparation 2 mit  $(0,129 \pm 0,007)$  Moleküle/nm<sup>2</sup> eine höhere Bedeckung als Präparation 1 mit  $(0,110 \pm 0,005)$  Moleküle/nm<sup>2</sup> besitzt. Dies ist nur möglich, wenn die Aufdampfrate für Präparation 2 größer ist. Eine größere Aufdampfrate resultiert jedoch in einer größeren Nukleationsdichte und daher in einer verkürzten Kettenlänge, da jedem Nukleationskeim weniger Moleküle zur Verfügung stehen [110].

Bei einem abschließenden Vergleich der Strukturen in Bezug auf die Häufigkeit ihres Vorkommens ergibt sich für Präparation 1 die in Abb. 37 (a) dargestellte Verteilung. Der größte Anteil entfällt mit  $(67,2 \pm 0,5)\%$  auf Kettenstrukturen. Es folgt die Hexamer-Struktur mit  $(21,3 \pm 0,3)\%$ . Die Sterne bilden mit  $(11,5 \pm 0,2)\%$  den seltensten Typ.

Die Daten für Präparation 2 sind in Abb. 37 (b) dargestellt. Der größte Anteil entfällt wiederum mit  $(70,5 \pm 1,2)\%$  auf Kettenstrukturen, wonach mit  $(15,7 \pm 0,6)\%$  die Hexamer-Struktur folgt und ebenfalls die Sterne mit  $(13,8 \pm 0,6)\%$  den seltensten Typ bilden.

Erkennbar ist eine klare Präferenz der Kettenstruktur. Erklärbar wird dies dadurch, dass die Breite der Sterne für die Rekonstruktion auf Au(111) ungünstig ist und für die Hexamer-

Struktur mehrere Moleküle in speziellen Ausrichtungen aufeinander treffen müssen. Im Gegensatz dazu kann sich im Falle der Kettenstruktur einfach jeweils ein zusätzliches Molekül am Ende einer Kette anlagern. Ebenfalls ist aus diesen Ergebnissen deutlich erkennbar, dass die Wechselwirkung mit der Oberfläche gering genug ist, um Diffusion bei 255 K zuzulassen. Gleichzeitig ist die Wechselwirkung der Moleküle miteinander groß genug, damit sich die supramolekularen Strukturen ausbilden. Ebenfalls ist die Wechselwirkung der Moleküle untereinander gerichtet, d.h. anisotrop, sodass sich überwiegend geordnete Strukturen bilden, anstelle von nicht näher identifizierbaren Inseln.

### 7.3. Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich für beide Präparationen feststellen, dass AnNA molekular intakt auf der Oberfläche adsorbiert. Zusätzlich zu den bereits identifizierten *trans*- und *cis*\*-Isomeren wurde das *cis*-Isomer auf der Oberfläche identifiziert. Die Wechselwirkung mit der Oberfläche ist gering genug, um Diffusion zu ermöglichen und die Wechselwirkung zwischen den Molekülen stark genug, um überwiegend supramolekulare Strukturen zu bilden. Die Existenz von *cis*-Isomeren auf der Oberfläche weist auf eine Energiebarriere für die Umwandlung von der *cis*- in die *cis*\*-Form bei AnNA hin. Die Ankerwirkung der Endgruppen mit der Oberfläche allein reicht nicht aus, um die *cis*\*-Isomere zu stabilisieren. Die *cis*\*-Isomere benötigen zusätzlich einen Bindungspartner um ihre Form zu stabilisieren. Mit der Hexamer-Struktur wurde eine zusätzliche supramolekulare Struktur identifiziert. Zusätzlich wurden die bisher bekannten Ergebnisse über AnNA und seine supramolekularen Strukturen bestätigt.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden verschiedene organische Stereoisomere auf Ag(111) und Au(111) aufgebracht und ihr Adsorptionsverhalten untersucht. Aus den Ergebnissen wurden Rückschlüsse auf die Wechselwirkungskräfte zwischen Oberfläche und Adsorbat bzw. den Adsorbaten miteinander gezogen. Alle Adsorbate konnten auf der Oberfläche identifiziert werden, jedoch konnten nur für AmNA die verschiedenen Isomere in signifikanter Menge unterschieden werden.

Zunächst wurde S0944 auf Ag(111) aufgebracht. Es wurde auf der Oberfläche analog zu Astraphloxin [56] als einzelne Erhebung identifiziert, die genaue Bestimmung des jeweiligen Stereoisomers war jedoch aufgrund der Vielzahl an möglichen Konfigurationen nicht möglich. Lediglich die planare *trans*-Form konnte aufgrund des Erscheinungsbildes ausgeschlossen werden. Bei der Temperatur von 62 K diffundierten die Moleküle deutlich auf der Oberfläche und bildete kleinere Inseln oder wanderten zu den Stufenkanten. Aufgrund der Diffusion muss die Wechselwirkung zwischen Ag(111) und S0944 schwächer sein als die thermische Energie des Moleküls nach der Adsorption. Ein weiteres Indiz für die geringe Wechselwirkung ist, dass S0944 trotz Diffusion nicht in seiner planaren *trans*-Form adsorbiert, sondern in einer dreidimensionalen Form. Durch eine Analyse des Abstands der Moleküle zu ihren nächsten Nachbarn konnte eine Dimerisierung, induziert durch eine attraktive Wechselwirkung der Moleküle zueinander, nachgewiesen werden, die jedoch an Stufenkanten durch die stärkere Bindung unterdrückt wurde.

Als zweites System wurde ein Gemisch aus Wasser und DHA auf Au(111) untersucht. Beide Adsorbate wurden auf der Oberfläche identifiziert, zeigten jedoch eine starke Inselbildung. Die Identifizierung wurde durch einen Vergleich mit vorherigen Untersuchungen von DHA mit Wasser und eine Höhenanalyse gestützt. Aufgrund der Inselbildung war eine eingehendere Analyse des DHA nicht möglich, jedoch konnte durch die Inselbildung eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten nachgewiesen werden. Die Inseln zeigten eine bevorzugte Anlagerung in den Ellbogen weshalb es zu Diffusion nach der Adsorption gekommen sein muss. Das Auftreten von Diffusion lässt, wie bei S0944 auf Ag(111), darauf schließen, dass die Wechselwirkung der Adsorbate mit der Oberfläche bei 17 K geringer ist als die thermische Energie der Adsorbate.

Als drittes System wurde AmNA auf Ag(111) untersucht. Es adsorbierte nach dem *hit-and-stick*-Prinzip bei 17 K. Aufgrund dieser Adsorption und der geringen Auflösung war es nicht möglich, die unterschiedlichen Stereoisomere von AmNA separat zu identifizieren, jedoch konnte eine Höhenanalyse die Adsorption von AmNA bestätigen. Da AmNA nach dem *hit-and-stick*-Prinzip adsorbierte, fand keine Diffusion statt. Die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Adsorbat war stärker als die thermische Energie der Moleküle. Aufgrund der unterdrückten Diffusion konnte daher keine Aussage über die Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten getroffen werden.



Abschließend wurde AnNA auf Au(111) aufgebracht. Es bildete bei 255 K, wie bereits aus vorherigen Untersuchungen bekannt [73], überwiegend supramolekulare Strukturen aus. Aufgrund der Ausbildung der supramolekularen Strukturen muss nach der Adsorption Diffusion stattgefunden haben, d.h. die Moleküle besaßen ausreichend thermische Energie, um die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Molekül zu überwinden. Ebenfalls muss eine anisotrope Wechselwirkung der Moleküle zueinander bestehen, um die geordneten Strukturen auszubilden. Vorherige Ergebnisse dieses Systems [73] konnten bestätigt werden und zusätzlich weitere Spezies identifiziert werden. AnNA konnte in seiner *cis*-Form auf der Oberfläche nachgewiesen werden, sowohl in den bereits bekannten Kettenstrukturen als auch in einer neu identifizierten Hexamer-Struktur und isoliert auf der Oberfläche. Die Identifikation und das Adsorptionsverhalten des *cis*-Isomers weist auf eine Energiebarriere hin, um das dreidimensionale *cis*-Isomer in seine planare *cis*\*-Form umzuwandeln. Ebenfalls notwendig scheint die Einbindung in eine supramolekulare Struktur zur Stabilisierung der *cis*\*-Form. Im Umkehrschluss ist die Ankerwirkung der Endgruppen alleine nicht ausreichend, um das *cis*\*-Isomer zu stabilisieren — im Gegensatz zu AnNA auf Au(111) [16, 17], welches isoliert in der *cis*\*-Form adsorbiert. Mit einer Statistik der Isomerhäufigkeiten konnte nachgewiesen werden, dass sich durch die Adsorption das Verhältnis zwischen *trans*- und *cis*-Isomeren gegenüber dem Gleichgewichtszustand in Lösung [58] nicht messbar verändert, d.h. keine oberflächeninduzierte Isomerisierung erfolgte.

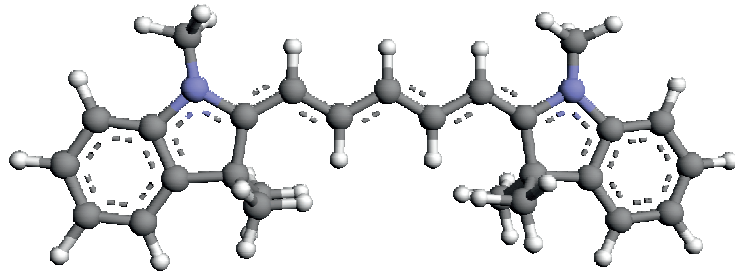
Zusammenfassend bieten Azobenzole aufgrund ihrer geringeren Anzahl an Stereoisomeren gegenüber Cyaninen eine klarere Identifikationsmöglichkeit. Durch die einfache Veränderung der Wechselwirkungen mit den Oberflächen und miteinander durch die Variation der Endgruppen sind Azobenzole individuell an die Anforderungen des Systems anpassbar.

Aufgrund dieser einfachen Variationsmöglichkeit wäre ein Ansatz zum Beispiel die Nitrogruppe des AnNAs gegen eine Sulfonsäuregruppe zu ersetzen. Auf diesem Wege würde der Unterschied der Endgruppen verstärkt; die Vergrößerung des Moleküls durch die Anilino-Gruppe bestünde aber nach wie vor. Eine interessante Fragestellung hierbei wäre, ob für dieses Molekül auch ein *cis*\*-Isomer existiert und ob dieses ohne Einbau in eine supramolekulare Struktur stabilisierbar ist.

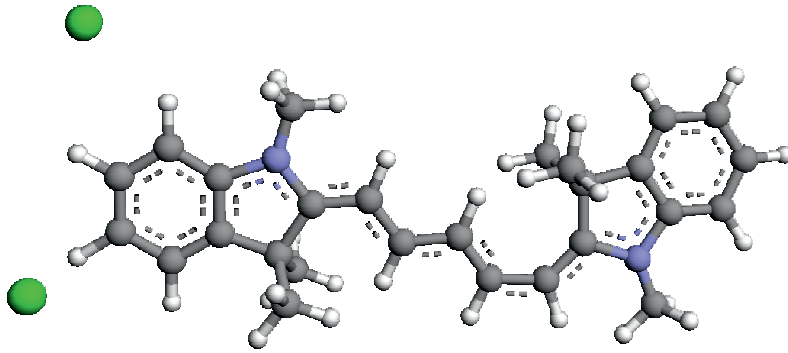
Weiterhin erscheint wissenswert, ob AnNA sich ebenfalls auf einem Isolator wie NaCl in supramolekularen Strukturen anordnet und somit für Manipulationsexperimente gegen Diffusion fixiert wäre. Untersuchungen dieser Art sind weiterführend denkbar.

## A. Molekülmodelle

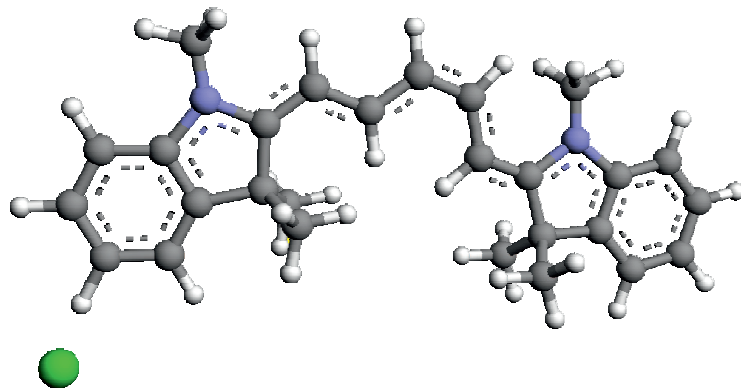
(1)



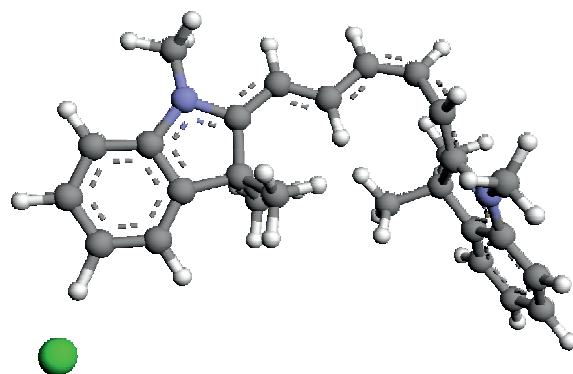
(2)



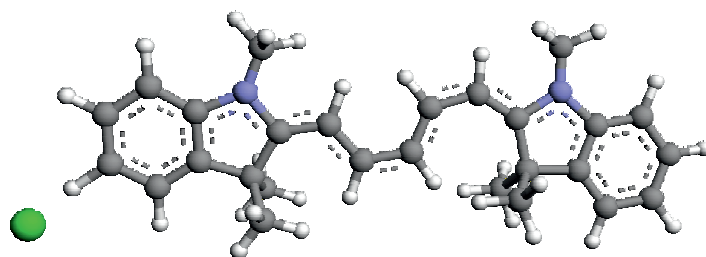
(3)



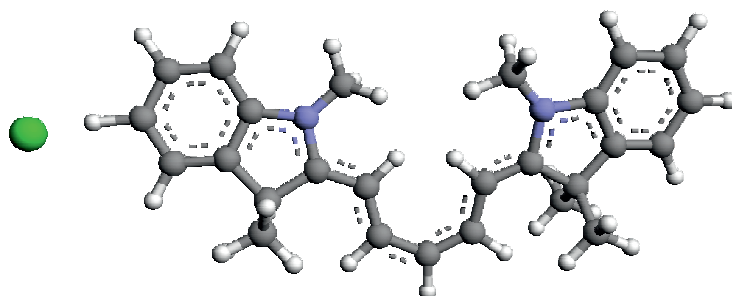
(4)



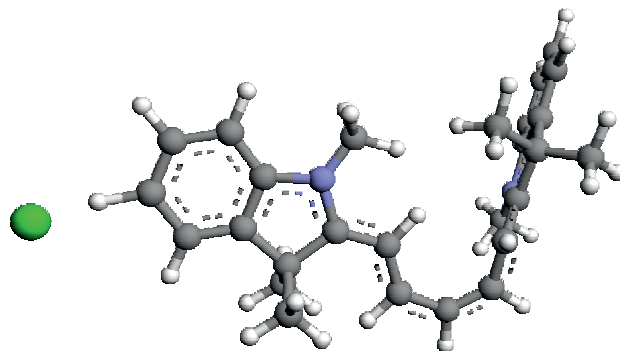
(5)



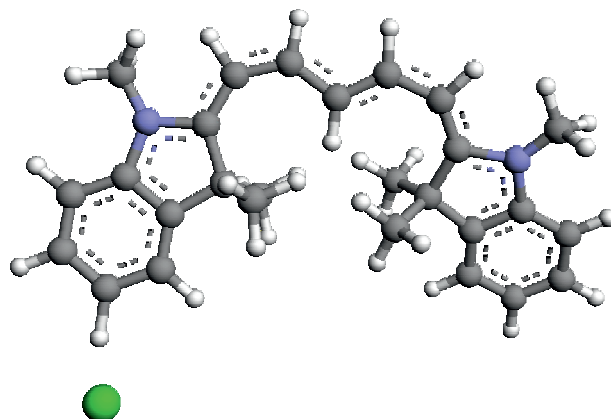
(6)



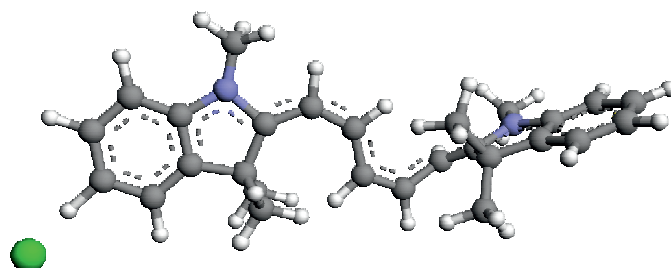
(7)



(8)



(9)



Konfiguration	relative Energie
1	-4313,726 eV
2	-4313,880 eV
3	-4313,235 eV
4	-4313,435 eV
5	-4313,493 eV
6	-4313,683 eV
7	-4313,748 eV
8	-4313,468 eV
9	-4313,270 eV

## B.

### Literatur

- [1] R. Waser, Hrsg. *Nanoelectronics and Information Technology*. 1. Aufl. Weinheim: Wiley VCH, 2003.
- [2] B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson und G. M. Whitesides. „New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques“. In: *Chemical Reviews* 105.4 (2005), S. 1171–1196.
- [3] A. Aviram und M. A. Ratner. „Molecular rectifiers“. In: *Chemical Physics Letters* 29.2 (1974), S. 277–283.
- [4] C. W. Tang und S. A. VanSlyke. „Organic electroluminescent diodes“. In: *Applied Physics Letters* 51.12 (1987), S. 913–915.
- [5] W. Gärtner. „The Light Shall Show the Way-Or: The Conformational Changes of the Retinal Chromophore in Rhodopsin upon Light Activation.“ In: *Angewandte Chemie - International Edition* 40.16 (2001), S. 2977–2981.
- [6] P. Kukura, D. W. McCamant, S. Yoon, D. B. Wandschneider und R. A. Mathies. „Structural Observation of the Primary Isomerization in Vision with Femtosecond-Stimulated Raman.“ In: *Science* 310.5750 (2005), S. 1006–1009.
- [7] B. L. Feringa, W. F. Jager und B. de Lange. „Organic Materials for Reversible Optical Data Storage“. In: *Tetrahedron* 49.37 (1993), S. 8267–8310.
- [8] M. Irie. „Photochromism: Memories and Switches“. In: *Chemical Reviews* 100.5 (2000), S. 6–1890.
- [9] M. Wolf und F. Oppen. „Elementary processes in molecular switches at surfaces“. In: *Applied Physics A* 93.2 (2008), S. 241–364.
- [10] H. Mustroph, M. Stollenwerk und V. Bressau. „Aktuelle Entwicklungen in der optischen Datenspeicherung mit organischen Farbstoffen“. In: *Angewandte Chemie* 118.13 (2006), S. 2068–2087.
- [11] K. Roth. „Die Chemie der schillernden Scheiben: CD, DVD & Co.“ In: *Chemie in unserer Zeit* 41.4 (2007), S. 334–345.
- [12] H. Mustroph. „persönliche E-Mail“. In: (2012).
- [13] J. V. Barth, J. Weckesser, C. Cai, P. Günter, L. Bürgi, O. Jeandupeux und K. Kern. „Building Supramolecular Nanostructures at Surfaces by Hydrogen Bonding“. In: *Angewandte Chemie - International Edition* 39.7 (2000), S. 1230–1234.
- [14] J.-R. Gong, L.-J. Wan, Q.-H. Yuan, C.-L. Bai, H. Jude und P. J. Stang. „Mesoscopic self-organization of a self-assembled supramolecular rectangle on highly oriented pyrolytic graphite and Au(111) surfaces“. In: *Proceed. Nat. Acad. Sci. USA* 102.4 (2005), S. 971–974.

- [15] Q.-H. Yuan, L.-J. Wan, H. Jude und P. J. Stang. „Self-Organization of a Self-Assembled Supramolecular Rectangle, Square, and Three-Dimensional Cage on Au(111) Surfaces“. In: *Journal of the American Chemical Society* 127.46 (2005), S. 16279–16286.
- [16] J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K.-H. Rieder und K. Morgenstern. „Reversible cis-trans Isomerization of a Single Azobenzene Molecule.“ In: *Angewandte Chemie - International Edition* 45.4 (2006), S. 603–606.
- [17] J. Henzl, M. Mehlhorn und K. Morgenstern. „Amino-nitro-azobenzene dimers as a prototype for a molecular-level machine“. In: *Nanotechnology* 18 (2007), 495502–(1–6).
- [18] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel. „Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy“. In: *Physical Review Letters* 49.1 (1982), S. 57–61.
- [19] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel. „77 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space“. In: *Physical Review Letters* 50.2 (1983), S. 120–123.
- [20] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel. „Tunneling through a controllable vacuum gap“. In: *Applied Physics Letters* 40.2 (1982), S. 178–180.
- [21] K. Morgenstern, N. Lorente und K.-H. Rieder. „Controlled manipulation of single atoms and small molecules using the scanning tunnelling microscope“. In: *physica status solidi (b)* 250.9 (2013), S. 1671–1751.
- [22] C. J. Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. 1. Aufl. Oxford Series in Optical and Imaging Sciences. Oxford: Oxford University Press, 1993.
- [23] K. Glöckler, M. Sokolowski, A. Soukopp und E. Umbach. „Initial growth of insulating overlayers of NaCl on Ge(100) observed by scanning tunneling microscopy with atomic resolution.“ In: *Physical Review B* 54.11 (1996), S. 7705–7708.
- [24] R. Bennewitz, A. S. Foster, L. N. Kantorovich, M. Bammerlin, C. Loppacher, S. Schär, M. Guggisberg, E. Meyer und A. L. Shluger. „Atomically resolved edges and kinks of NaCl islands on Cu(111): Experiment and theory“. In: *Physical Review B* 62.3 (2000), S. 2074–2084.
- [25] X. Sun, M. P. Felicissimo, P. Rudolf und F. Silly. „NaCl multi-layer islands grown on Au(111)-([Formula: see text]) probed by scanning tunneling microscopy.“ In: *Nanotechnology* 19.49 (2008), 495307–(1–5).
- [26] J. Nieminen, S. Lahti, S. Paavilainen und K. Morgenstern. „Contrast changes in STM images and relations between different tunneling models“. In: *Physical Review B* 66.16 (2002), 165421–(1–9).
- [27] K. Morgenstern und J. Nieminen. „Imaging water on Ag(111): field induced reorientation and contrast inversion.“ In: *The Journal of Chemical Physics* 120.22 (2004), S. 10786–10791.
- [28] K. Boom. „Astraphloxin auf verschiedenen Metalloberflächen“. Masterarbeit. Leibniz Universität Hannover, 2012.

- [29] J. Tersoff und D. R. Hamann. „Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope“. In: *Physical Review Letters* 50.25 (1983), S. 1998–2001.
- [30] J. Bardeen. „Tunnelling from a Many-Particle Point of View“. In: *Physical Review Letters* 6.2 (1961), S. 57–59.
- [31] J. Nicol, S. Shapiro und P. H. Smith. „Direct Measurement of the Superconducting Energy Gap“. In: *Physical Review Letters* 5.10 (1960), S. 461–464.
- [32] J. Tersoff und D. R. Hamann. „Theory of the scanning tunneling microscope“. In: *Physical Review B* 31.2 (1985), S. 805–813.
- [33] R. Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*. 1. Aufl. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [34] G. Meyer. „A simple low-temperature ultrahigh-vacuum scanning tunneling microscope capable of atomic manipulation“. In: *Review of Scientific Instruments* 67.8 (1996), S. 2960–2965.
- [35] M. Mehlhorn. „Dynamik von CO und D<sub>2</sub>O auf Cu (111): Laserinduzierte und thermisch induzierte Prozesse“. Dissertation. Freie Universität Berlin, 2005.
- [36] K. Besocke. „An easily operable scanning tunneling microscope“. In: *Surface Science* 181.1-2 (1987), S. 145–153.
- [37] J. Frohn, J. F. Wolf, K. Besocke und M. Teske. „Coarse tip distance adjustment and positioner for a scanning tunneling microscope“. In: *Review of Scientific Instruments* 60.6 (1989), S. 1200–1201.
- [38] J. P. Ibe, P. P. Bey, S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian und R. J. Colton. „On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 8.4 (1990), S. 3570–3575.
- [39] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero und A. M. Baro. „WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology.“ In: *Review of Scientific Instruments* 78.1 (2007), 013705–(1–8).
- [40] B. Hammer, Y. Morikawa und J. K. Norskov. „CO Chemisorption at Metal Surfaces and Overlayers.“ In: *Physical Review Letters* 76.12 (1996), S. 2141–2144.
- [41] H. Eckardt, L. Fritsche und J. Noffke. „Self-consistent relativistic band structure of the noble metals“. In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 14.1 (1984), S. 97–112.
- [42] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl und R. J. Behm. „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 (1990), S. 9307–9318.
- [43] N. Takeuchi, C. T. Chan und K. M. Ho. „Au(111): A theoretical study of the surface reconstruction and the surface electronic structure“. In: *Physical Review B* 43.17 (1991), S. 13899–13906.

- [44] S. Narasimhan und D. Vanderbilt. „Elastic Stress Domains and the Herringbone Reconstruction on Au(111)“. In: *Physical Review Letters* 69.10 (1992), S. 1564–1567.
- [45] J. Henzl. „Isomerisierungsreaktionen von Azobenzolen auf Metallen und dünnen Isolatorschichten“. Dissertation. Leibniz Universität Hannover, 2010.
- [46] M. Thompson. *ArgusLab 4.0.1*. Seattle: Planaria Software LCC, 2004. URL: [www.arguslab.com](http://www.arguslab.com).
- [47] J. J. P. Stewart. „Optimization of Parameters for Semiempirical Methods I. Method“. In: *Journal of Computational Chemistry* 10.2 (1989), S. 209–220.
- [48] J. J. P. Stewart. „Optimization of Parameters for Semiempirical Methods II. Applications“. In: *Journal of Computational Chemistry* 10.2 (1989), S. 221–264.
- [49] S. Dähne. „Systematik und Begriffserweiterung der Polymethinfarbstoffe“. In: *Zeitschrift für Chemie* 5.12 (1965), S. 441–451.
- [50] F. M. Hamer. *The Cyanine Dyes and Related Compounds*. Hrsg. von A. Weissberger. 1. Aufl. Bd. 18. The Chemistry of Heterocyclic Compounds. New York: Wiley-Interscience, 1964.
- [51] D. M. Sturmer. „Syntheses and Properties of Cyanine and Related Dyes“. In: *Chemistry of Heterocyclic Compounds: Special Topics in Heterocyclic Chemistry*. Hrsg. von A. Weissberger und E. C. Taylor. Bd. 30. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 1977, S. 441–587.
- [52] N. Tyutyulkov, J. Fabian, A. Mehlhorn, F. Dietz und A. Tadjer. *Polymethine Dyes – Structure and Properties*. 1. Aufl. Sofia: St. Kliment Ohridski University Press, 1991.
- [53] R. Raue und O. Riester. „Methinfarbstoffe“. In: *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*. 4. Aufl. Bd. 16. Weinheim: Wiley VCH, 1991, S. 635–669.
- [54] C. G. Williams. „XXVI.—Researches on Chinoline and its Homologues“. In: *Transactions of the Royal Society of Edinburgh* 21.03 (1857), S. 377–401.
- [55] W. König. „Über die Konstitution der Pinacyanole, ein Beitrag zur Chemie der Chinocyanine“. In: *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* 55.9 (1922), S. 3293–3313.
- [56] K. Boom, M. Müller, F. Stein, S. Ernst und K. Morgenstern. „Adsorption of a Switchable Industrial Dye on Au(111) and Ag(111)“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 119.31 (2015), S. 17718–17724.
- [57] A. Noble. „III. Zur Geschichte des Azobenzols und des Benzidins“. In: *Annalen der Chemie und Pharmacie* 98.2 (1856), S. 253–256.
- [58] G. S. Hartley. „The Cis-form of Azobenzene“. In: *Nature* 140 (1937), S. 281–281.



- [59] G. S. Hartley. „113. The cis-Form of Azobenzene and the Velocity of the Thermal cis-trans-Conversion of Azobenzene and Some Derivatives“. In: *J. Chem. Soc.* (1938), S. 633–642.
- [60] G. Füchsel, T. Klamroth, J. Dokić und P. Saalfrank. „On the Electronic Structure of Neutral and Ionic Azobenzenes and Their Possible Role as Surface Mounted Molecular Switches“. In: *Journal of Physical Chemistry B* 110.33 (2006), S. 16337–16345.
- [61] E. Wei-Guang Diao. „A New Trans-to-Cis Photoisomerization Mechanism of Azobenzene on the S 1 ( $n, \pi^*$ ) Surface“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 108.6 (2004), S. 950–956.
- [62] N. Tamai und H. Miyasaka. „Ultrafast Dynamics of Photochromic Systems“. In: *Chemical Reviews* 100.5 (2000), S. 1875–1890.
- [63] H. Rau. *Photochromism: Molecules and systems*. Hrsg. von H. Dürr und H. Bouas-Laurent. 1. Aufl. Amsterdam: Elsevier Science BV, 2003.
- [64] T. Nägele, R. Hoche, W. Zinth und J. Wachtveitl. „Femtosecond photoisomerization of cis-azobenzene“. In: *Chemical Physics Letters* 272.5-6 (1997), S. 489–495.
- [65] T. Fujino und T. Tahara. „Picosecond Time-Resolved Raman Study of trans - Azobenzene“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 104.18 (2000), S. 4203–4210.
- [66] T. Schultz, J. Quenneville, B. Levine, A. Toniolo, T. J. Martínez, S. Lochbrunner, M. Schmitt, J. P. Shaffer, M. Z. Zgierski und A. Stolow. „Mechanism and Dynamics of Azobenzene Photoisomerization“. In: *Journal of the American Chemical Society* 125.27 (2003), S. 8098–8099.
- [67] C.-W. Chang, Y.-C. Lu, T.-T. Wang und E. W.-G. Diao. „Photoisomerization Dynamics of Azobenzene in Solution with S1 Excitation: A Femtosecond Fluorescence Anisotropy Study“. In: *Journal of the American Chemical Society* 126.32 (2004), S. 10109–10118.
- [68] S. Monti, G. Orlandi und P. Palmieri. „Features of the photochemically active state surfaces of azobenzene“. In: *Chemical Physics* 71.1 (1982), S. 87–99.
- [69] P. Cattaneo und M. Persico. „An ab initio study of the photochemistry of azobenzene“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 1.20 (1999), S. 4739–4743.
- [70] T. Ishikawa, T. Noro und T. Shoda. „Theoretical study on the photoisomerization of azobenzene“. In: *The Journal of Chemical Physics* 115.16 (2001), S. 7503–7512.
- [71] M. J. Comstock, J. Cho, A. Kirakosian und M. F. Crommie. „Manipulation of azobenzene molecules on Au(111) using scanning tunneling microscopy“. In: *Physical Review B* 72.15 (2005), 153414–(1–4).

- [72] B.-Y. Choi, S.-J. Kahng, S. Kim, H. Kim, H. W. Kim, Y. J. Song, J. Ihm und Y. Kuk. „Conformational Molecular Switch of the Azobenzene Molecule: A Scanning Tunneling Microscopy Study“. In: *Physical Review Letters* 96.15 (2006), 156106–(1–4).
- [73] 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.
- [74] J. Henzl, K. Boom und K. Morgenstern. „Reorientation of a Single Bond within an Adsorbed Molecule by Tunneling Electrons“. In: *Journal of the American Chemical Society* 135.31 (2013), S. 11501–11504.
- [75] K. Morgenstern. „Isomerization Reactions on Single Adsorbed Molecules“. In: *Accounts of Chemical Research* 42.2 (2009), S. 213–223.
- [76] R. Willstätter und M. Benz. „Zur Kenntniss der Azophenole“. In: *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 39.3 (1906), S. 3492–3503.
- [77] M. Müller. „Identifizieren und Schalten eines Cyanin-Derivats auf Ag(111) und Au(111)“. Bachelorarbeit. Leibniz Universität Hannover, 2012.
- [78] A. Sabellek. „Rastertunnelmikroskopische und -spektroskopische Untersuchung von D20 und NaCl auf Ag(111)“. Diss. Leibniz Universität Hannover, 2009.
- [79] L. R. Apker. „Surface Phenomena Useful in Vacuum Technique“. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 40.5 (1948), S. 846–847.
- [80] J. A. Becker und C. D. Hartman. „Field Emission Microscope and Flash Filament Techniques for the Study of Structure and Adsorption on Metal Surfaces“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 57.2 (1953), S. 153–159.
- [81] A. W. Smith und S. Aranoff. „Thermodesorption of Gases from Solids“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 62.6 (1958), S. 684–686.
- [82] G. Ehrlich. „Kinetic and Experimental Basis of Flash Desorption“. In: *Journal of Applied Physics* 32.1 (1961), S. 4–15.
- [83] P. A. Redhead. „Thermal desorption of gases“. In: *Vacuum* 12.4 (1962), S. 203–211.
- [84] S. Ernst. „persönliche E-Mail“. In: (2017).
- [85] R. Ramesh Babu, S. Kumaresan, N. Vijayan, M. Gunasekaran, R. Gopalakrishnan, P. Kannan und P. Ramasamy. „Growth of 4,4'-dihydroxyazobenzene (DHAB) and its characterization“. In: *Journal of Crystal Growth* 256.3-4 (2003), S. 387–392.
- [86] E. Nölting und F. Binder. „Zur Kenntniss der Diazoamidverbindungen“. In: *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 20.2 (1887), S. 3004–3018.
- [87] C. S. Rondestvedt. „Synthesis of 4-Aminodiphenylamine and Its Relatives“. In: *The Journal of Organic Chemistry* 42.10 (1977), S. 1786–1790.

- [88] K. Morgenstern. „Switching individual molecules by light and electrons: From isomerisation to chirality flip“. In: *Progress in Surface Science* 86.5-8 (2011), S. 115–161.
- [89] A. Kirakosian, M. J. Comstock, J. Cho und M. F. Crommie. „Molecular commensurability with a surface reconstruction: STM study of azobenzene on Au(111)“. In: *Physical Review B* 71.11 (2005), 113409–(1–4).
- [90] J. Henzl, K. Boom und K. Morgenstern. „Using the First Steps of Hydration for the Determination of Molecular Conformation of a Single Molecule“. In: *Journal of the American Chemical Society* 136.38 (2014), S. 13341–13347.
- [91] K. G. Yager und C. J. Barrett. „Novel photo-switching using azobenzene functional materials“. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 182.3 (2006), S. 250–261.
- [92] C. Sprodowski und K. Morgenstern. „Three types of bulk impurity induced interference patterns on the (100) and (111) faces of Ne- and Ar-doped silver“. In: *Physical Review B* 82.16 (2010), 165444–(1–8).
- [93] A. Hodgson und S. Haq. „Water adsorption and the wetting of metal surfaces“. In: *Surface Science Reports* 64.9 (2009), S. 381–451.
- [94] H. Gawronski, K. Morgenstern und K.-H. Rieder. „Electronic excitation of ice monomers on Au(111) by scanning tunneling microscopy“. In: *The European Physical Journal D* 35.2 (2005), S. 349–353.
- [95] M. Mehlhorn und K. Morgenstern. „Height analysis of amorphous and crystalline ice structures on Cu(111) in scanning tunneling microscopy“. In: *New Journal of Physics* 11.9 (2009), 093015–(1–11).
- [96] V. Simic-Milosevic, M.-L. Bocquet und K. Morgenstern. „Adsorption orientation and STM imaging of meta-benzyne resolved by scanning tunnelling microscopy and ab initio calculations“. In: *Surface Science* 603.16 (2009), S. 2479–2483.
- [97] A. Michaelides und K. Morgenstern. „Ice nanoclusters at hydrophobic metal surfaces“. In: *Nature Materials* 6.8 (2007), S. 597–601.
- [98] 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), 216102–(1–4).
- [99] J. Henzl, T. Bredow und K. Morgenstern. „Irreversible isomerization of the azobenzene derivate Methyl Orange on Au(111)“. In: *Chemical Physics Letters* 435.4-6 (2007), S. 278–282.
- [100] N. Henningsen, K. J. Franke, I. F. Torrente, G. Schulze, B. Priewisch, K. Rück-Braun, J. Dokić, T. Klamroth, P. Saalfrank und J. I. Pascual. „Inducing the Rotation of a Single Phenyl Ring with Tunneling Electrons“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 111.40 (2007), S. 14843–14848.

- [101] E. R. McNellis, J. Meyer und K. Reuter. „Azobenzene at coinage metal surfaces: Role of dispersive van der Waals interactions“. In: *Physical Review B* 80.20 (2009), 205414–(1–10).
- [102] M. E. Bartram und B. E. Koel. „The molecular adsorption of NO<sub>2</sub> and the formation of N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Au(111)“. In: *Surface Science* 213.1 (1989), S. 137–156.
- [103] H. R. Christen und F. Vögtle. *Organische Chemie. Von den Grundlagen zur Forschung, Band I*. 2. Aufl. Frankfurt a. M.: Salle und Sauerländer, 1992.
- [104] M. Bazarnik. „Influence of monocrystalline surfaces on switching possibilities of 4-anilino-4'-nitroazobenzene“. Dissertation. Poznan University of Technology, 2011.
- [105] M. Böhlinger, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, R. Berndt, F. Mauri, A. De Vita und R. Car. „Two-dimensional Self-Assembly of Supramolecular Clusters and Chains“. In: *Physical Review Letters* 83.2 (1999), S. 324–327.
- [106] L. Bürgi, H. Brune und K. Kern. „Imaging of Electron Potential Landscapes on Au(111)“. In: *Physical Review Letters* 89.17 (2002), 176801–(1–4).
- [107] K. Morgenstern, S. W. Hla und K. H. Rieder. „Coexisting superstructures of iodobenzene on Cu(111) near saturation coverage“. In: *Surface Science* 523.1-2 (2003), S. 141–150.
- [108] X. Zhou, C. Wang, Y. Zhang, F. Cheng, Y. He, Q. Shen, J. Shang, X. Shao, W. Ji, W. Chen, G. Xu und K. Wu. „Steering Surface Reaction Dynamics with a Self-Assembly Strategy: Ullmann Coupling on Metal Surfaces“. In: *Angewandte Chemie - International Edition* 56.42 (2017), S. 12852–12856.
- [109] M. Bazarnik, L. Jurczyszyn, R. Czajka und K. Morgenstern. „Mechanism of a molecular photo-switch adsorbed on Si(100)“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.7 (2015), S. 5366–5371.
- [110] J. A. Venables. „Rate Equation Approaches to Thin Film Nucleation Kinetics“. In: *Philosophical Magazine* 27.3 (1973), S. 697–738.

## C. 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 Prof. Dr. Christoph Tegenkamp für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Danken möchte ich auch allen Mitgliedern der Arbeitsgruppen Morgenstern und Pfnür. Es war jederzeit ein angenehmes und hilfreiches Arbeitsklima, wodurch manches Problem gelöst werden konnte.

Besonders hervorzuheben ist hierbei Cord Bertram mit dem die Zusammenarbeit im Labor stets eine Freude war.

Dank geht auch an Dr. Jörg Henzl für die Bereitstellung der STM-Aufnahmen der Azobenzole und die stets hilfreichen Antworten bei Fragen.

Ebenso gilt Dank auch Dr. Boris Ufer und Dipl.-Chem. Andreas Schaate vom Institut für Anorganische Chemie für die Synthetisierung des DHA.

Für die Bereitstellung des in dieser Arbeit untersuchten Moleküls S0944 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 meiner Partnerin Stefanie Helms für das Korrekturlesen der Arbeit und die Unterstützung die sie mir jederzeit bot.

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

## **D. Selbstständigkeitserklärung**

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

Hannover, Mai 2018