

Isomerisierungsreaktionen von Azobenzolen auf Metallen und dünnen Isolatorschichten

Von der Fakultät für Mathematik und Physik
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Jörg Henzl

geboren am 25. August 1978 in Köln

2010

Referentin: Prof. Dr. K. Morgenstern

Korreferent: Prof. Dr. J. Repp, Universität Regensburg

Tag der Promotion: 21. Juli 2010

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird die Isomerisierung von verschiedenen Azobenzolderivaten auf Metall- und Isolatoroberflächen mit der Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie untersucht.

Im ersten Teil wird die Isomerisierung von Anilinonitroazobenzol in supramolekularen Strukturen auf Au(111) präsentiert. Es existieren drei wasserstoffgebundene Strukturen: Sterne, Burgzinnen- und Zick-Zack-Linien. Die Bildung dieser Strukturen wird von der freien Fläche auf der bevorzugten fcc-Domäne der Au(111)-Herringbone-Rekonstruktion und der Chiralität der Moleküle auf der Oberfläche bestimmt. Dabei unterscheidet sich die Bindung zwischen homochiralen Partnern durch die Position der Wasserstoffbindungen von der zwischen heterochiralen Partnern. Innerhalb dieser supramolekularen Strukturen existieren die Moleküle in zwei verschiedenen Konfigurationen: Eine längliche *trans*-Konfiguration und eine gekrümmte *cis**-Konfiguration. Während die *trans*-Konfiguration der Konfiguration in der Gasphase entspricht, ist die *cis**-Konfiguration im Gegensatz zur dreidimensionalen *cis*-Konfiguration der Gasphase zweidimensional. Die reversible *trans-cis**-Isomerisierung wird durch inelastisch in das LUMO+1 tunnelnde Elektronen ausgelöst.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Isomerisierung auf Isolatoroberflächen diskutiert. Inelastisch tunnelnde Elektronen lösen die reversible Isomerisierung von Aminonitroazobenzol auf Natriumchlorid-Inseln auf Ag(111) aus. Diese Isomerisierung zwischen einer planaren *trans*- und einer dreidimensionalen *cis*-Konfiguration findet im Grundzustand der Moleküle statt, sodass die Isomerisierungsbarrieren und damit die energetische Stabilität der beiden Isomere bestimmt werden können. Im Gegensatz zur Gasphase ist die *cis*-Konfiguration aufgrund der Wechselwirkung mit dem Ionengitter des Substrats stabiler als die *trans*-Konfiguration.

Die reversible Isomerisierung von Dihydroxyazobenzol auf dem gleichen Substrat wird neben inelastisch tunnelnden Elektronen durch UV-Licht ausgelöst. Diese Photoisomerisierung basiert auf der direkten Lichtabsorption durch die Moleküle. Dabei ist die Effizienz der Isomerisierung um vier Größenordnungen kleiner als in der Lösung. Die Bestrahlung mit sichtbarem Licht führt aufgrund der gleichen Grundzustandsenergie der beiden Isomere zu keiner Veränderung der Moleküle.

Schlagwörter: RTM, Isomerisierung, molekularer Schalter

Abstract

In this thesis, isomerization reactions of various azobenzene derivatives adsorbed on metal and insulating surfaces are investigated by low temperature scanning tunneling microscopy and spectroscopy.

In the first part, the electron-induced isomerization in supramolecular assemblies is demonstrated. Adsorption of Anilino-Nitro-Azobenzene on Au(111) leads to three different hydrogen bonded structures: star structures, meandering and zigzag lines. The formation of these supramolecular assemblies is affected by the available space on the fcc domains of the reconstructed Au(111) substrate and by the two-dimensional chirality of the molecules on the surface. Bonding between homochiral pairs differ from the one between heterochiral pairs in the position of the hydrogen bonds. Inside these supramolecular assemblies two configurations of the molecules are identified: An almost straight *trans*-configuration and a slightly bent *cis**-configuration. The *trans*-configuration largely reflects the structure of this isomer in gas phase, while the *cis**-configuration is two-dimensional on the surface in contrast to the three-dimensional gas phase *cis*-configuration. The reversible *trans-cis** isomerization is induced by electron tunneling through the LUMO+1 state of the molecule.

In the second part, the isomerization properties of azobenzene derivatives on insulating surfaces are presented. First, the reversible isomerization of Amino-Nitro-Azobenzene on thin sodium-chloride islands grown on Ag(111) is induced by inelastically tunneling electrons. The isomerization between a planar *trans*- and a three-dimensional *cis*-form occurs in the molecular ground state allowing the determination of the isomerization barriers and therefore of the relative stability of the two isomers. The energetic order is reversed on the surface because of the interaction of the multipolar molecule with the ionic lattice of the sodium-chloride.

The reversible isomerization of Dihydroxy-Azobenzene on the same substrate is induced by inelastically tunneling electrons and by illumination with UV-light. The photoisomerization is based on the direct light absorbance of the molecules. The switching efficiency on the surface is reduced by four orders of magnitude compared to solution phase. The isomerization by visible light is suppressed because of the same ground state energy of the two isomers.

Abstract

catchwords: STM, Isomerization, Molecular Switch

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
Abkürzungsverzeichnis	ix
Einleitung	xi
1. Rastertunnelmikroskopie	1
1.1. Grundlagen	1
1.1.1. Meßprinzip	1
1.1.2. Abbildung von adsorbatfreien Oberflächen	4
1.1.3. Abbildung von Molekülen	6
1.1.4. ESP-Karten als Interpretationshilfe für STM-Bilder	7
1.1.5. Spektroskopie	9
1.1.6. Elektroneninduzierte Manipulation	11
1.2. Experimenteller Aufbau	14
1.2.1. Ultrahochvakuum-Kammer	14
1.2.2. STM-Kopf	17
1.2.3. Quecksilberdampflampe	19
2. Azobenzolmoleküle	21
2.1. Azobenzole in der Gasphase und in Lösung	21
2.2. Adsorbierte Azobenzole	25
3. Präparation und Charakterisierung	27
3.1. Präparation	27
3.1.1. Metalloberflächen	27
3.1.2. Natriumchlorid-Inseln auf Ag(111)	28
3.1.3. Azobenzole	28
3.2. Charakterisierung der Substrate	32
3.2.1. fcc(111)-Edelmetalloberflächen	32
3.2.2. Natriumchlorid-Inseln	34

4. Elektroneninduzierte Schaltprozesse in supramolekularen Strukturen	43
4.1. 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol	44
4.2. Adsorbierte AnNA-Moleküle	45
4.2.1. <i>trans</i> -Konfiguration	47
4.2.2. <i>cis</i> *-Konfiguration	51
4.2.3. Supramolekulare Strukturen	55
4.3. Isomerisierung in den supramolekularen Strukturen	63
4.3.1. Reaktionsmechanismus	64
4.4. Zusammenfassung	69
5. Elektroneninduzierte Schaltprozesse auf Isolatoren	71
5.1. 4-Amino-4'-Nitroazobenzol	72
5.2. Adsorbierte AmNA-Moleküle	73
5.2.1. <i>Trans</i> -Konfiguration	74
5.2.2. <i>Cis</i> -Konfiguration	80
5.2.3. Dissoziierte Moleküle	82
5.2.4. Bestimmung der Bedeckung	85
5.3. Elektroneninduzierte Isomerisierung	86
5.3.1. Reaktionsmechanismus	88
5.4. Zusammenfassung	91
6. Photoneninduzierte Schaltprozesse auf Isolatoren	93
6.1. 4,4'-Dihydroxyazobenzol	95
6.2. Adsorbierte DHA-Moleküle	95
6.2.1. <i>Trans</i> -Konfiguration	97
6.2.2. <i>Cis</i> -Konfiguration	99
6.2.3. Potenziallandschaft des Grundzustands	102
6.3. Photoisomerisierung	105
6.3.1. Bestrahlung mit UV-Licht	106
6.3.2. Bestrahlung mit sichtbarem Licht	112
6.3.3. Effizienz der Isomerisierung	113
6.4. Zusammenfassung	115
7. Zusammenfassung und Ausblick	117
A. Berechnung der Molekülstrukturen	121
A.1. ESP-Karten	122
Literaturverzeichnis	123

Abbildungsverzeichnis	136
Tabellenverzeichnis	137
akademischer Lebenslauf	139
Publikationen	141
Danksagung	143

Abkürzungsverzeichnis

Ag	- Silber
AmNA	- Aminonitroazobenzol
AnNA	- Anilinonitroazobenzol
Au	- Gold
DFT	- Dichtefunktionaltheorie
DHA	- Dihydroxyazobenzol
ESP	- Elektrostatisches Potenzial auf den Isoflächen der Elektronendichte
ESQC	- Elastische Streuungs-Quantenchemie (<i>engl.</i> Elastic Scattering Quantum Chemistry)
fcc	- flächenzentriert kubisch (<i>engl.</i> face centered cubic)
hcp	- hexagonal dichteste Packung (<i>engl.</i> hexagonal closed packed)
HOMO	- Höchstes besetztes Molekülorbital (<i>engl.</i> highest occupied molecular orbital)
LUMO	- Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (<i>engl.</i> lowest unoccupied molecular orbital)
LUMO+1	- Zweitniedrigstes unbesetztes Molekülorbital
NaCl	- Natriumchlorid
QMS	- Quadropol-Massenspektrometer
STM	- Rastertunnelmikroskop (<i>engl.</i> scanning tunneling microscop)
STS	- Tunnelspektroskopie (<i>engl.</i> scanning tunneling spectroscopy)
TBA	- Tetra- <i>tert</i> -Butylazobenzol
TDS	- thermische Desorptionsspektroskopie
UHV	- Ultrahochvakuum
UV	- Ultraviolettes Licht
Vis	- sichtbares Licht (<i>engl.</i> visible light)
willk. Einh.	- willkürliche Einheiten

Einleitung

In der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts hat die Erfindung der Halbleitertransistoren zu einer drastischen Reduzierung der Größe und Produktionskosten von elektronischen Bauteilen geführt. Durch diese technologische Revolution wurde die Entwicklung elektronischer Geräte wie etwa Computer oder Handys ermöglicht, die heutzutage aus unserem alltäglichen Leben nicht mehr wegzudenken sind. Der Fortschritt dieser Halbleitertechnologie wird im Wesentlichen von einer Verkleinerung der elektronischen Bauteile getrieben. So sagte Gordon E. Moore schon 1965 voraus, dass sich die Anzahl der Transistoren auf einem Chip etwa alle zwei Jahre verdoppeln wird.¹ Diese Prophezeiung, die als Moore'sches Gesetz bekannt wurde, hat ihre Gültigkeit bis heute nicht verloren. Allerdings wird die Miniaturisierung schon bald Größenordnungen erreichen, bei denen Oberflächen- und Quanteneffekte die Leistungsfähigkeit der Bauteile bestimmen.^{2,3} Die klassische siliziumbasierte Mikroelektronik wird an ihre physikalischen Grenzen stoßen, sodass neue alternative Strategien zur Datenverarbeitung zunehmend in den Fokus der Aufmerksamkeit rücken.²

Ein vielversprechender Ansatz dieser sogenannten Nanotechnologie ist die molekulare Elektronik, in der organische Moleküle als funktionale Einheiten in elektronischen Schaltungen verwendet werden.^{2,4} Diese Idee wurde erstmals 1974 von Arieh Aviram und Mark A. Ratner formuliert, die die Konstruktion eines Gleichrichters aus einem organischen Molekül zwischen zwei Elektroden vorschlugen.⁵ Von diesen theoretischen Überlegungen bis hin zu ersten Prototypen in wissenschaftlichen Laboren war es jedoch noch ein weiter Weg. So konnte erst 20 Jahre später der Stromfluss durch ein einzelnes Molekül gemessen werden.⁶

Die Realisierung eines molekularen Schalters ist ein zentraler Baustein auf dem Weg zu einer molekülbasierten Elektronik, da er logische Operationen und die Speicherung von Daten leisten kann.^{2,7} Unter einem molekularen Schalter versteht man ein Molekül oder Molekülensemble mit mindestens zwei (*meta*-) stabilen Zuständen, zwischen denen ein externer Trigger, z. B. Elektronen oder Photonen, reversibel und wiederholbar schalten kann. Dabei sollten sich die beiden Zustände in mindestens einer messbaren Eigenschaft unterscheiden.

In der Natur sind molekulare Schalter häufig anzutreffen. In vielen biologischen Systemen werden spezifische Funktionen durch lichtinduzierte Konformationsänderungen realisiert. Das bekannteste Beispiel ist die Sehfähigkeit des Menschen, die auf der *cis-trans*-Isomerisierung von Retinal beruht.⁸⁻¹⁰ Unter Lichtbestrahlung verformt sich das kompakte 11-*cis*-Retinal in das ausgestreckte all-*trans*-Retinal und führt so zu einem Impuls in den Sehnerven. Da dieser Schaltvorgang auf der räumlichen Umorientierung von molekularen Gruppen basiert, stellt die Photoisomerisierung einen vielversprechenden Modelltyp für die Entwicklung von nanotechnologischen Schaltern dar. Für den weiteren Fortschritt der molekularen Elektronik werden das Verständnis und die Kontrolle solcher Prozesse auf der Ebene einzelner Moleküle benötigt.⁴

Molekulare Schalter können mit Mitteln der organischen Chemie synthetisiert werden.¹¹ Die Eigenschaften der Schalter wurden bisher hauptsächlich in Lösung und in der flüssig-kristallinen Phase untersucht.¹¹ Die Integration von molekularen Schaltern in größere Schaltungen erfordert aber die Anordnung der Moleküle auf einer Oberfläche. Dieser Kontakt mit der Oberfläche kann die Schalteigenschaften durch mehrere Faktoren bis hin zur Unterdrückung beeinflussen. So verändert die Adsorption die elektronische Struktur der Moleküle, alternative Relaxationswege der Anregungsenergie stehen zur Verfügung und die Bewegung von Molekülteilen kann durch sterische Hinderung und Bindungen zur Oberfläche behindert werden. Daher sind Untersuchungen der Schalteigenschaften von adsorbierten Molekülen von äußerster Wichtigkeit für die Realisierung eines molekularen Schalters.

Ein ideales Werkzeug, um adsorbierte Moleküle zu studieren, ist das Rastertunnelmikroskop.¹² Es ermöglicht die Abbildung und Spektroskopie von einzelnen Molekülen in submolekularer Auflösung. Zusätzlich kann das Rastertunnelmikroskop auch zur gezielten Manipulation von Molekülen verwendet werden, um so Schaltprozesse auszulösen. Zum Beispiel konnten Konformationsänderungen,¹³⁻¹⁵ Isomerisierungen¹⁶ und die Tautomerisierung¹⁷ von organischen Molekülen ausgelöst werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Rastertunnelmikroskop eingesetzt, um die Eignung von Azobenzolderivaten als molekulare Schalter zu untersuchen. Azobenzole weisen wie das Retinal eine lichtinduzierte *trans-cis*-Isomerisierung auf.^{18,19} Erste Studien haben gezeigt, dass die Isomerisierung von Azobenzolen nicht nur in Lösung, sondern auch adsorbiert auf Metalloberflächen möglich ist.²⁰⁻²³ Adsorbierte Azobenzole stellen somit ein Modellsystem für molekulare Schalter dar.

Allerdings gibt es noch einige ungeklärte Fragen und Herausforderungen. So löst die Manipulation mit dem Rastertunnelmikroskop nicht nur die Isomerisierung der Moleküle aus, sondern gleichzeitig auch deren Diffusion.^{20,24} Diese unerwünschte Neben-

reaktion kann unterbunden werden, indem die Moleküle an speziellen Adsorptionsplätzen²¹ oder anderen Molekülen²² fixiert werden. Bisher führte diese Fixierung aber entweder zu einer Unterdrückung des Schaltvorgangs²⁵ oder zu einer dreidimensionalen *cis*-Konfiguration,^{21,22} die eine Integration der Moleküle in größere Schaltung erschwert. In dieser Arbeit wird nun ein Azobenzolderivat präsentiert, das fixiert in supramolekularen Strukturen auf Au(111) zwischen zwei planaren Konfigurationen reversibel und wiederholt geschaltet werden kann.

Zudem wurden Azobenzole bisher nur auf Metalloberflächen untersucht.²⁰⁻²³ Wenn Azobenzole als molekulare Schalter aber eine technologische Relevanz erlangen sollen, müssen deren Schalteigenschaften auf Isolatoren bestimmt werden. Elektronische Schaltungen sind in der Regel auf Isolatoren bzw. Halbleitern aufgebaut, um Leckströme zu verhindern.

Das Modellsystem für Isolatoren sind dünne Natriumchlorid-Schichten, da schon nach einer Doppellage Natriumchlorid die Bandlücke des Festkörpers von 8,78 eV²⁶ fast vollständig ausgebildet ist.²⁷ Dünne Natriumchlorid-Schichten haben den Vorteil, dass sie mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht werden können, dessen Elektronen die Isolatorschicht „durchtunneln“. Außerdem wächst Natriumchlorid auf einer Reihe von Metallen in homogenen, flachen und defektarmen Schichten.²⁸⁻³⁵

In dieser Arbeit werden Natriumchlorid-Inseln auf Ag(111) verwendet, um die elektronen- und lichtinduzierte Isomerisierung von Azobenzolen auf Isolatoren zu untersuchen. Dabei wurde Ag(111) als Substrat gewählt, um eine indirekte, d. h. substratvermittelte, Photoisomerisierung, wie sie für ein Azobenzolderivat auf Au(111) beobachtet wurde,^{23,36} auszuschließen. Die Oberkante des d-Bandes von Ag(111) liegt schon bei -4 eV,³⁶ damit können die Elektronen aus diesem Band nicht mit den für die Photoisomerisierung typischen Wellenlängen von ≈ 360 nm angeregt werden. Es wird gezeigt, dass wie in Lösung die reversible Isomerisierung durch die Lichtabsorption der Moleküle ausgelöst wird. Daneben induzieren wie auf Metalloberflächen auch inelastisch tunnelnde Elektronen die Isomerisierung.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kapitel 1 wird zunächst die Theorie und Arbeitsweise eines Rastertunnelmikroskops vorgestellt, bevor die experimentelle Realisierung präsentiert wird.

In Kapitel 2 werden die Azobenzolmoleküle eingeführt.

Kapitel 3 widmet sich den verwendeten Proben. Zuerst wird die Präparation der Metalloberflächen, Ag(111) und Au(111), der Natriumchlorid-Inseln und auch der Azobenzolmoleküle vorgestellt, bevor die Substrate dann charakterisiert werden.

In Kapitel 4 sollen supramolekulare Strukturen von Anilinonitroazobenzol auf Au(111) beschrieben werden, in denen die elektroneninduzierte Manipulation einen nicht diffundierenden, in beiden Zuständen planaren Schaltvorgang auslösen kann, der auf der Isomerisierung der Moleküle beruht.

Als erstes Azobenzolderivat auf Natriumchlorid-Inseln auf Ag(111) wird in Kapitel 5 Aminonitroazobenzol untersucht. Der Fokus liegt dabei auf der elektroneninduzierten Isomerisierung.

In Kapitel 6 wird über die direkte, d. h. auf der Lichtabsorption der Moleküle beruhende, Photoisomerisierung von einem zweiten Azobenzolderivat, Dihydroxyazobenzol, auf Natriumchlorid-Inseln auf Ag(111) berichtet.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem kurzem Ausblick in Kapitel 7.

1. Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie hat seit ihrer Erfindung 1981 durch Binnig und Rohrer^{37–39} die Oberflächenphysik revolutioniert. Sie ermöglicht die Untersuchung von (halb-)leitenden Oberflächen in atomarer Auflösung im Realraum. In diesem Kapitel wird das Rastertunnelmikroskop, im folgenden STM (*engl.* Scanning Tunneling Microscope) genannt, seine Theorie und die experimentelle Realisierung eines Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops vorgestellt.

In Abschnitt 1.1.1 wird zunächst die prinzipielle Funktionsweise eines STMs geschildert, bevor dann die Theorie der Abbildung von Metalloberflächen (Abschnitt 1.1.2) und von Molekülen (Abschnitt 1.1.3) erläutert wird. Ein einfaches Konzept zur Interpretation von STM-Bildern von Molekülen soll in Abschnitt 1.1.4 vorgestellt werden. Als Nächstes werden die Spektroskopie (Abschnitt 1.1.5) und die Manipulation (Abschnitt 1.1.6) mit dem STM erklärt. Schließlich soll der experimentelle Aufbau der verwendeten STM-Anlage mit der Ultrahochvakuum-Kammer (Abschnitt 1.2.1) und dem STM-Kopf (Abschnitt 1.2.2) präsentiert werden. Der letzte Abschnitt des Kapitels (1.2.3) beschäftigt sich der Quecksilberlampe, die zur lichtinduzierten Isomerisierung verwendet wird.

1.1. Grundlagen

Im Folgenden wird nun zunächst die prinzipielle Idee der Rastertunnelmikroskopie erläutert, bevor eine kleine Einführung in die Theorie des STMs gegeben wird.

1.1.1. Meßprinzip

Das STM nutzt zur Darstellung der Probenoberfläche den quantenmechanischen Tunneleffekt aus. Eine Metallspitze wird im Abstand von einigen Zehnteln Nanometern über einer Oberfläche aus einem Metall, einem Halbleiter oder einer dünnen Isolatorschicht positioniert. Dabei wird eine Spannung von einigen Millivolt bis zu wenigen Volt zwischen Spitze und Probe angelegt (siehe Abbildung 1.1). In klassischer Betrachtung kann kein elektrischer Strom fließen, da die Potenzialbarriere

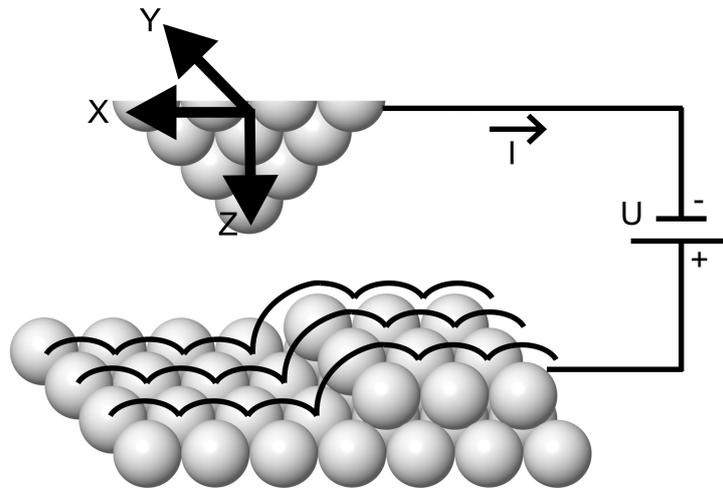


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung des Modus des konstanten Stroms.
Die Regelschleife reguliert die Spitzenhöhe z über der Oberfläche, sodass der Tunnelstrom I bei angelegter Tunnelspannung U konstant bleibt. Ein zeilenweises Abrastern der Oberfläche (x -, y -Richtung) führt zu einem Topographiebild der Oberfläche.

durch den fehlenden ohmschen Kontakt größer ist als die Energie der Elektronen. Im quantenmechanischen Bild allerdings überlappen sich die Wellenfunktionen der Elektronen in Spitze und Probe. Dies entspricht einer endlichen Wahrscheinlichkeit, dass die Elektronen die Barriere „durchtunneln“ können. Durch die angelegte Spannung ist eine Tunnelrichtung bevorzugt, sodass ein Tunnelstrom von einigen Piko- bis Nanoampere fließt. Dabei hängt der Strom exponentiell vom Abstand zwischen Spitze und Probe ab. Diese exponentielle Abhängigkeit ermöglicht die hohe vertikale Auflösung des Rastertunnelmikroskops von bis zu 1 pm.

Die Spitze wird nun mittels piezoelektrischer Keramiken linienweise über die Oberfläche gerastert (siehe Abbildung 1.1). Der Tunnelstrom wird dabei konstant gehalten, indem eine Regelschleife die Höhe der Spitze über der Oberfläche nachstellt. Jedem Punkt (x, y) auf der Oberfläche wird eine Höhendifferenz (z) zugeordnet, sodass ein Topographiebild der Oberfläche entsteht.

Allerdings folgt die Spitze nur in grober Näherung der geometrischen Höhe, da elektronische Effekte eine Rolle spielen. Für reine Metalloberflächen folgt aus der Theorie (siehe Kapitel 1.1.2), dass Bereiche mit konstanter lokaler elektronischer Zustandsdichte dargestellt werden. Aufgrund dieser Überlagerung von elektronischen und geometrischen Effekten handelt es sich bei den von einem STM gemessenen Höhen um sogenannte scheinbare Höhen.

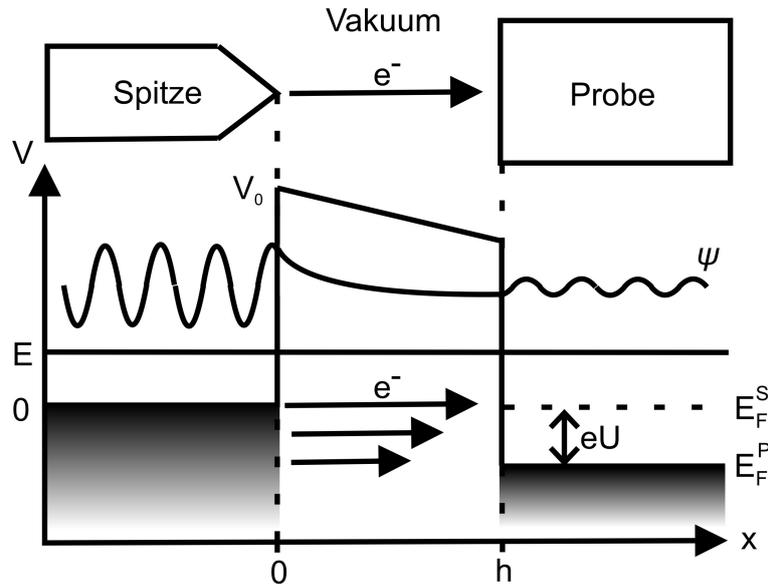


Abbildung 1.2.: Rastertunnelmikroskop als eindimensionale, rechteckige Potenzialbarriere. Die Energie E des Elektrons ist kleiner als die Barrierehöhe V_0 . In Spitze und Probe wird das Elektron als freies Teilchen betrachtet. Seine Wellenfunktion ψ ist eine ebene Welle, deren Realteil schematisch angedeutet ist. In der Barriere klingt die Amplitude der Wellenfunktion exponentiell ab. Durch die angelegte Tunnelspannung U verschiebt sich das Fermi-Niveau der Probe E_F^P gegenüber dem der Spitze E_F^S . (In der einfachen Theorie noch nicht berücksichtigt.)

Neben diesem soeben beschriebenen Modus des konstanten Stroms (*engl.* constant-current-mode), in dem alle in dieser Arbeit gezeigten Bilder aufgenommen sind, gibt es noch den Modus der konstanten Höhe (*engl.* constant-height-mode). Der Tunnelstrom wird bei konstanter Höhe als Funktion der x - und y -Position aufgenommen. Dieser Modus ermöglicht eine schnellere Raster-Geschwindigkeit, da die Höhe nicht nachgeregelt werden muß. Bei starken Oberflächenunebenheiten besteht allerdings die Gefahr eines Zusammenstoßes zwischen Spitze und Probe.

1.1.1.1. Eindimensionale, rechteckige Potenzialbarriere

Die für die Höhenauflösung des STMs so wichtige exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Spitzenhöhe ergibt sich bereits in der einfachen Näherung der Tunnelbarriere durch ein eindimensionales, rechteckiges Potenzial⁴⁰ (siehe Abbildung 1.2).

Aus der zeitunabhängigen, stationären Schrödingergleichung und der stetigen Differenzierbarkeit der Wellenfunktionen an den Sprungstellen des Potentials ergibt sich

für den Transmissionskoeffizienten T als Verhältnis von ein- und auslaufender Stromdichte:

$$T = \frac{1}{1 + \frac{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2(\kappa h)}{4k^2 \kappa^2}} \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}. \quad (1.1)$$

Dabei ist E die Energie und m die Masse des Elektrons, V_0 die Höhe und h die Breite des Potentials und k bzw. κ der Wellenvektor außerhalb bzw. innerhalb des Potentials. Für eine hohe und breite Barriere ($\kappa h \gg 1$) ergibt sich die exponentielle Abhängigkeit des Transmissionskoeffizienten T und folglich des Tunnelstroms von der Breite des Potentials h , d. h. des Abstands der Spitze über der Oberfläche:

$$T \approx \frac{16k^2 \kappa^2}{k^2 + \kappa^2} \cdot \exp(-2\kappa h). \quad (1.2)$$

Diese exponentielle Abhängigkeit ermöglicht die hohe vertikale Auflösung des STMs.

1.1.2. Abbildung von adsorbatfreien Oberflächen

Eine dimensionsunabhängige Theorie des Tunnelvorgangs wurde bereits 1961 von Bardeen entwickelt.⁴¹ Der Anlaß für diese Überlegungen war die Beobachtung von Tunnelvorgängen in Metall-Isolator-Metall-Schichtsystemen.⁴² In dieser Theorie wird der Tunnelprozess mittels zeitunabhängiger Störungstheorie beschrieben. Hierbei wird angenommen, dass die Spitze und die Probe nur schwach miteinander wechselwirken, sodass die Tunnelwahrscheinlichkeit klein ist. Zentrales Element ist das sogenannte Bardeen Integral $M_{\mu\nu}$, welches durch den Überlapp der Wellenfunktion ψ_μ und ψ_ν der linken und rechten Seite der Potenzialbarriere an einer beliebigen, senkrecht zur Tunnelbarriere stehenden Fläche A bestimmt ist:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_A d\vec{A} (\psi_\mu^* \vec{\nabla} \psi_\nu - \psi_\nu \vec{\nabla} \psi_\mu^*). \quad (1.3)$$

Tersoff und Hamann spezialisierten Bardeens Theorie auf den Tunnelvorgang im STM.^{43,44} Dabei machen sie zwei wichtige Einschränkungen: Die Tunnelspannung U sei klein gegen die Austrittsarbeit von Spitze und Probe, sodass nur Zustände mit einer Energie E nahe der Fermi-Energie E_F beitragen. Außerdem sei die Temperatur nahe null Kelvin. Dann ergibt sich für den Tunnelstrom:

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} U \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F). \quad (1.4)$$

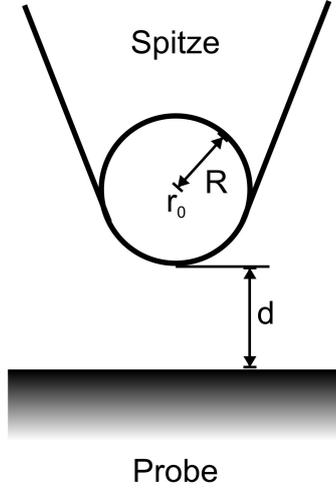


Abbildung 1.3: Schematische Zeichnung der Tunnelgeometrie in der Tersoff-Hamann-Theorie. Das Ende der Spitze ist kugelförmig mit dem Krümmungsradius R und dem Krümmungsmittelpunkt an der Stelle r_0 . Der minimale Abstand zur Oberfläche beträgt d .

Um diese Gleichung weiter auszuwerten, machen Tersoff und Hamann die Annahme, dass sich ein Elektron in der Probe parallel zur Oberfläche frei ausbreiten kann. Dagegen falle seine Wellenfunktion ψ_ν senkrecht zur Oberfläche exponentiell mit einer Abklinglänge κ ab. Weiterhin nehmen sie an, dass die Spitze und die Probe aus dem gleichen Material mit der Austrittsarbeit Φ bestehen und dass das Ende der Spitze kugelförmig mit einem Krümmungsradius R sei (siehe Abbildung 1.3). Der Spitzenmittelpunkt befinde sich an der Stelle r_0 . Das Bardeen Integral (Gl.(1.3)) lautet dann:

$$M_{\mu\nu} = \frac{2\pi\hbar^2}{m\sqrt{\Omega_S}} R e^{\kappa R} \psi_\nu(r_0), \quad (1.5)$$

wobei Ω_S das Spitzenvolumen bezeichnet. Damit ergibt sich für den Gesamtstrom (Gl.(1.4)):

$$I = \frac{32\pi^3 e^2 \Phi^2 R^2 e^{2\kappa R}}{\hbar\kappa^4} U \cdot \rho_S(E_F) \cdot \underbrace{\sum_\nu |\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F)}_{\equiv \rho_P(\vec{r}_0, E_F)}. \quad (1.6)$$

ρ_S ist die Zustandsdichte der Spitze pro Einheitsvolumen. Die Summe in Gleichung 1.6 wird häufig als lokale Zustandsdichte $\rho_P(\vec{r}_0, E)$ der Energie E am Punkt \vec{r}_0 bezeichnet. Der im STM gemessene Strom entspricht also der lokalen Zustandsdichte der Probe an der Fermi-Energie E_F am Krümmungsmittelpunkt der Spitze. Also folgt die Spitze im Modus des konstanten Stroms der Kontur der lokalen Zustandsdichte an der Fermi-Energie. Allerdings gilt diese Näherung nur für einen großen Abstand von Spitze und Probe, wie sie bei der Darstellung von reinen Metalloberflächen gegeben ist.

1.1.3. Abbildung von Molekülen

Zwei Annahmen der Tersoff-Hamann-Theorie sind in der Realität fast nie erfüllt. So ist die Spitze nicht kugelförmig und die Annahme einer schwachen Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe trifft nicht zu. Zudem sind Moleküle mit dem STM auch für Tunnelspannungen, die in der Energielücke des Moleküls liegen, abbildbar. Da es dort keine Molekülzustände gibt, dürften nach der Theorie von Tersoff und Hamann die Moleküle den Tunnelprozess nicht beeinflussen.

Neuere Theorien basieren daher nicht mehr auf störungstheoretischen Ansätzen, sondern stellen den Hamilton-Operator für die gesamte Tunnelregion aus Spitze, Barriere und Probe auf. Die Tunnelregion, bestehend aus einigen Atomlagen der Probe und der Spitze, bricht die Gesamtsymmetrie des Systems aus Spitze und Probe. An dieser Asymmetrie wird nun das ankommende Elektron elastisch gestreut. Dieser Ansatz ist unter dem Namen der „Elastic Scattering Quantum Chemistry (ESQC)“ bekannt.^{45,46}

Die Wellenfunktionen für das Gesamtsystem können dabei mithilfe verschiedener Ansätze wie Hartree-Fock oder Dichte-Funktional-Theorie konstruiert werden. Im Formalismus der Green'schen Nichtgleichgewichtsfunktionen⁴⁷ ergibt sich mit der Näherung von Todorov und Pendry folgender Ausdruck für die Tunnelstromdichte:^{48,49}

$$j = \frac{2\pi e}{\hbar} \int [f(E) - f(E + eV)] \cdot \text{Tr}[\rho_{\sigma\sigma'}^0(E) T_{\sigma\tau}(E) \rho_{\tau\tau'}^0(E) T_{\tau'\sigma'}^\dagger(E)] dE. \quad (1.7)$$

Dabei ist ρ^0 die Zustandsdichtematrix des Systems ohne Adsorbat. σ kennzeichnet die Zustände aufseiten des Substrates und τ die aufseiten der Spitze. Zentrales Element dieser Gleichung ist die Übergangsmatrix T der Tunnelregion. Diese lässt sich in folgende Terme aufspalten, wenn man eine lokalisierte Basis annimmt:^{50,51}

$$T_{\sigma\tau} = V_{\sigma\tau} + V_{\sigma\mu} G_{\mu\sigma'}^+ V_{\sigma'\tau} + V_{\sigma\mu} G_{\mu\nu}^+ V_{\nu\tau}. \quad (1.8)$$

G^+ ist die Green'sche Funktion für das System mit Adsorbat und V der Hamilton-Operator. Die Zustände des Adsorbats sind mit μ und ν bezeichnet. Die Transfermatrix mit ihren drei Anteilen (Gleichung 1.8) verdeutlicht das Konzept der unterschiedlichen Tunnelkanäle^{50,51} (siehe Abbildung 1.4).

Der erste Summand ($V_{\sigma\tau}$) beschreibt das direkte Tunneln von ungestörten Zuständen von Spitze und Substrat durch das Vakuum. Der zweite ($V_{\sigma\mu} G_{\mu\sigma'}^+ V_{\sigma'\tau}$) stellt das Tunneln durch das Vakuum mit Streuung am Adsorbat dar. Der dritte Term

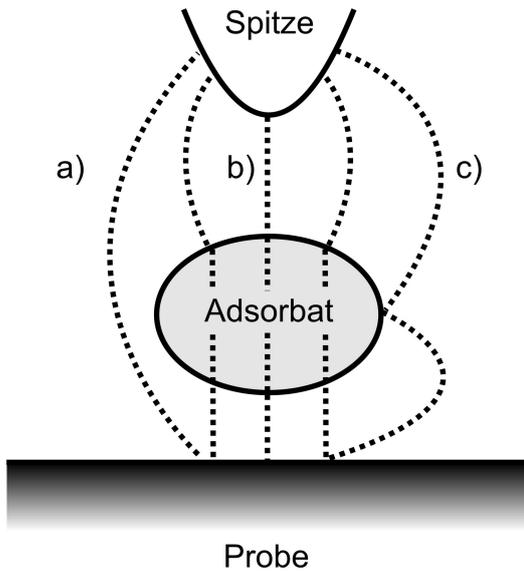


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung des Tunnelvorgangs bei der Abbildung von Molekülen. a) Direkter Tunnelkanal durch das Vakuum. b) Indirekter Tunnelkanal durch das Molekül mit verschiedenen Teilkanälen im Molekül. c) Tunnelkanal durch das Vakuum mit Streuung am Adsorbat.

$(V_{\sigma\mu}G_{\mu\nu}^+V_{\nu\tau})$ beschreibt das eigentliche Tunneln durch das Adsorbat. Dieser Kanal kann nun in weitere Teile unterteilt werden, je nachdem welche Molekülorbitale am Tunnelprozess beteiligt sind. Dies hängt u. a. von der Orientierung der Moleküle ab.

Die komplexe Übergansmatrix T und damit jeder Summand hat neben der Amplitude auch eine Phase. Der Gesamtstrom ergibt sich aus der Überlagerung der einzelnen Tunnelkanäle, wobei Interferenzphänomene beachtet werden müssen. Aufgrund der Interferenz ist es nicht möglich, allgemein gültige Regeln für die Abbildung von Molekülen im STM aufzustellen. In jedem Fall müssen die verschiedenen Tunnelkanäle berechnet und zur Interferenz gebracht werden. Die einzelnen Kanäle hängen dabei u. a. von der chemischen Natur, dem Adsorptionsplatz, der Adsorptionsgeometrie und der Umgebung des Moleküls ab. So konnte theoretisch gezeigt werden, dass Kohlenstoffmonoxidmonomere als Vertiefung, Dimere hingegen als Erhöhung mit zwei seitlichen Vertiefungen im STM-Bild erscheinen.⁵²

1.1.4. ESP-Karten als Interpretationshilfe für STM-Bilder

Der Ansatz der ESQC-Theorie liefert eine sehr gute Übereinstimmung mit den STM-Bildern von Molekülen. Allerdings sind diese Berechnungen sehr zeitaufwändig und liegen in der Regel zum Zeitpunkt des Experiments noch nicht vor. Wenn die STM-Bilder bei Tunnelspannungen im Bereich der Molekülorbitale ($|U| \geq 1 \text{ eV}$) aufgenommen werden, können diese Bilder alternativ mit Berechnungen der Molekülorbitale in der Gasphase verglichen werden.⁵³⁻⁵⁵ Diese hohen Tunnelspannungen führen aber bei schwach gebundenen Molekülen oftmals auch zur Anregung von Oberflächenprozessen wie Diffusion oder Desorption (siehe Kapitel 1.1.6), sodass die Tunnelspannung

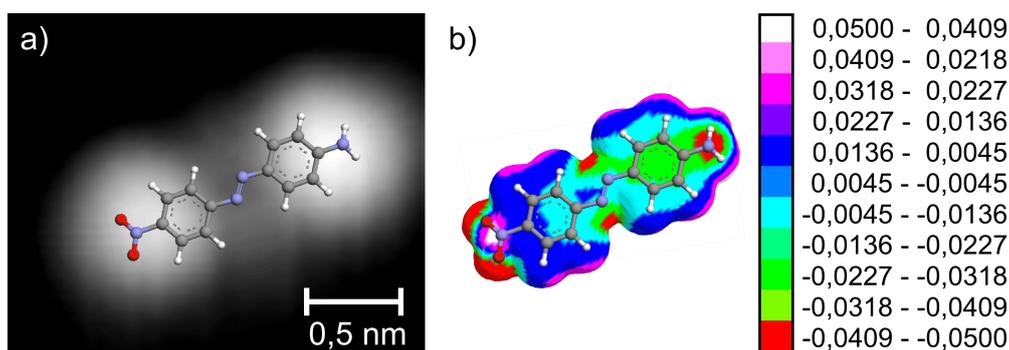


Abbildung 1.5.: ESP-Karten als Interpretationshilfe für STM-Bilder. a) STM-Bild von Aminonitroazobenzol auf Au(111). Tunnelparameter: $I=9,4\text{ pA}$, $U=71\text{ mV}$, $(2,5 \times 2,2)\text{ nm}^2$. b) ESP-Karte von Aminonitroazobenzol in der Gasphase (berechnet mit ArgusLab⁵⁸). Die Werte der ESP-Karte sind in Hartree ($1\text{H} = 27,2\text{ eV}$) angegeben.

dann innerhalb der Energielücke des Moleküls gewählt wird. Um eine erste Interpretation der in diesem Spannungsbereich aufgenommenen STM-Bilder von physisorbierten Molekülen vorzunehmen, können diese mit Karten der Verteilung des elektrostatischen Potentials auf den Isoflächen der Elektronendichte (ESP-Karten) des Moleküls in der Gasphase verglichen werden.^{56,57}

Die ESP-Karten werden ohne großen Zeitaufwand mithilfe eines Freeware-Programms⁵⁸ berechnet (siehe Anhang A.1). Sie zeigen als Farbwerte die Größe des elektrostatischen Potentials, das durch Kernladungen und Elektronen des Moleküls erzeugt wird, auf der Isofläche einer bestimmten Elektronendichte. Bereiche mit einem hohen negativen Potential in der ESP-Karte kennzeichnen reaktive Stellen des Moleküls, d. h. Stellen mit einer leicht verschiebbaren Elektronendichte bzw. mit einer hohen dielektrischen Konstante.

Da die Moleküle innerhalb der Energielücke keine elektronischen Zustände besitzen, können sie den Tunnelprozess nur durch eine Veränderung der Tunnelbarriere, d. h. durch eine geänderte Dielektrizitätskonstante im Vergleich zum Vakuum, beeinflussen. Je größer die Dielektrizitätskonstante, desto höher ist die induzierte Polarisation und die damit verbundene Leitfähigkeit. Dies sorgt für eine größere scheinbare Höhe im STM. Folglich erscheinen Bereiche mit einer hohen Dielektrizitätskonstante, d. h. mit hohem, negativem Potential in den ESP-Karten, als Erhebungen in den STM-Bildern. Abbildung 1.5 zeigt ein STM-Bild von Aminonitroazobenzol auf Au(111) zusammen mit der ESP-Karte des Moleküls.

Der Vergleich mit ESP-Karten ist daher eine gute Interpretationshilfe für STM-Bilder von schwach gebundenen (physisorbierten) Molekülen wie z. B. für die Azobenzole

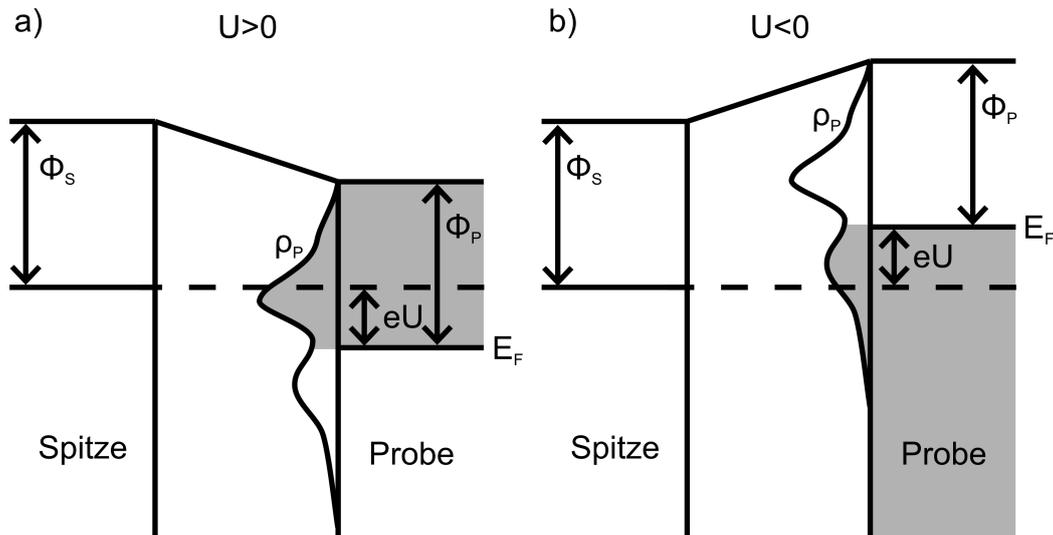


Abbildung 1.6.: Tunnel-Spektroskopie. Im Spektroskopiemodus mißt der Lock-in-Verstärker die Änderung des Stromsignals, welche der lokalen Zustandsdichte der Probe ρ_P entspricht. Die Zustandsdichte der Spitze wird als konstant angenommen. Durch Variation der Tunnelspannung U werden verschiedene Bereiche der lokalen Zustandsdichte vermessen. Φ_S und Φ_P sind die Austrittsarbeiten von Spitze und Probe. Grau unterlegte Bereiche werden bei der entsprechenden Polarität detektiert. a) Für positive Spannungen werden unbesetzte Zustände der Probe spektroskopiert. b) Für negative Spannungen werden besetzte Zustände der Probe spektroskopiert.

auf dünnen NaCl-Schichten (siehe Kapitel 5 und 6). Dennoch können sie komplexe Berechnungen der STM-Bilder nicht ersetzen.

1.1.5. Spektroskopie

Das STM kann nicht nur die Topographie der Oberfläche abbilden, sondern auch die elektronische Struktur der Oberfläche⁵⁹ und der Adsorbate^{60,61} vermessen. Bei der sogenannten Tunnel-Spektroskopie (STS, *engl.* scanning tunneling spectroscopy) wird die erste Ableitung des Tunnelstroms nach der Tunnelspannung (dI/dU) numerisch gebildet oder mittels eines Lock-in-Verstärkers aufgenommen. Neben der in dieser Arbeit verwendeten (elastischen) Tunnel-Spektroskopie gibt es noch eine zweite Spektroskopie-Technik mit dem STM - die inelastische Spektroskopie (IETS, *engl.* inelastic tunneling spectroscopy), bei der Schwingungen der Moleküle⁶² und Oberflächenatome⁶³ mithilfe der zweiten Ableitung des Tunnelstroms nach der Tunnelspannung detektiert werden.

Um ein (dI/dU) -Spektrum aufzunehmen, wird die Spitze über den zu untersuchenden Punkt der Oberfläche positioniert. Die Regelschleife wird angehalten, d. h. die Spitze verweilt in konstanter Höhe über der Oberfläche. Die Tunnelspannung U fährt dann den zu untersuchenden Spannungsbereich ab. Dabei wird zu der Tunnelspannung ein sinusförmiges Signal U_{mod} von einigen Millivolt addiert, dass zu einer sinusförmigen Modulation des Tunnelstroms I mit der gleichen Frequenz ω führt. Die Fourier-Analyse des Tunnelstroms in der Basis der Modulationsfrequenz ergibt:

$$I(U, t) = I_0(U) + U_{mod} \frac{dI}{dU} \cos(\omega t) + \dots \quad (1.9)$$

Dabei bezeichnet t die Zeit. Der mit der Frequenz ω oszillierende Teil des Tunnelstroms ist proportional zur ersten Ableitung des Tunnelstroms nach der Spannung dI/dU . Diese Amplitude wird dann von einem auf die Frequenz ω eingestellten Lock-in-Verstärkers detektiert.

Die physikalische Bedeutung der Ableitung des Tunnelstroms nach der Spannung dI/dU wird aus der Tersoff-Hamann Theorie deutlich. Gleichung 1.4 für den Tunnelstrom kann auch als

$$I(\vec{r}_0, U) = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F+eU} dE \rho_S(E - eU) T(\vec{r}_0, E, eU) \rho_P(\vec{r}_0, E) \quad (1.10)$$

geschrieben werden. Dabei bezeichnet T den Transmissionskoeffizienten. Unter der Annahme, dass die Zustandsdichte der Spitze ρ_S im untersuchten Spannungsintervall konstant ist, ergibt sich für die Ableitung des Tunnelstroms an der Stelle U_0 :

$$\frac{dI}{dU} \propto \rho_S(E_F) \left[\rho_P(E_F + eU_0) T(\vec{r}_0, E + eU_0, eU_0) + \int_{E_F}^{E_F+eU} dE' \rho_P(E') \frac{dT}{dU} \Big|_{U=U_0} \right]. \quad (1.11)$$

Für kleine Spannungen ist der Transmissionskoeffizient T in guter Näherung konstant, sodass der zweite Summand verschwindet. Die Ableitung des Tunnelstroms ist somit proportional zur lokalen Zustandsdichte der Probe ρ_P . Die Tunnelspektroskopie misst also die lokale Zustandsdichte der Probe bei der Energie eU . Für positive Tunnelspannung werden somit die unbesetzten Zustände der Probe vermessen und für negative Tunnelspannungen die besetzten Zustände (siehe Abbildung 1.6).

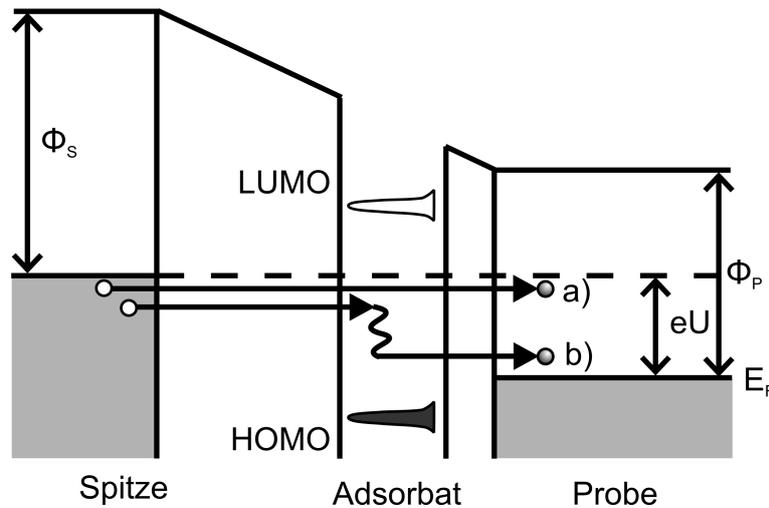


Abbildung 1.7.: Schematische Darstellung des inelastischen Tunnelvorgangs. Die angelegte Spannung U verschiebt die Fermienergie E_F der Probe. Zwischen Spitze und Probe befinden sich die elektronischen Zustände des Adsorbats, angedeutet durch HOMO (*engl.* highest occupied molecular orbital) und LUMO (*engl.* lowest unoccupied molecular orbital). a) Elastisches Tunneln. b) Inelastisches Tunneln. Die Elektronen verlieren Energie während des Tunnelvorgangs.

1.1.6. Elektroneninduzierte Manipulation

Schon bald nach der Erfindung des STMs stellte man fest, dass die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe oftmals die Probe verändert.⁶⁴ Dieser offensichtliche Nachteil bei der Abbildung von Oberflächen kann, wenn er kontrolliert wird, zur gezielten Modifikation der Oberfläche genutzt werden.

Es gibt eine Vielzahl von verschiedenen Manipulationstechniken, die sich in zwei Kategorien einteilen lassen. Auf der einen Seite die elektroneninduzierte Manipulation^{65,66} und auf der anderen die durch Kräfte vermittelte Manipulation.^{67–70} Während Letztere vor allem zum gezielten Positionieren von Atomen und Molekülen auf der Oberfläche genutzt wird, kann mit der elektroneninduzierten Manipulation eine Vielzahl von elementaren Prozessen wie Diffusion,⁷¹ Rotation,⁷² Dissoziation,^{73,74} Desorption,⁷⁵ Isomerisierung^{20,21,76} oder Konformationsänderung^{13–15} ausgelöst werden.

Die elektroneninduzierte Manipulation beruht auf der Anregung von Adsorbaten durch inelastisch tunnelnde Elektronen. Schon im normalen Abbildungsmodus verlieren während des Tunnelvorgangs einige Elektronen einen Teil ihrer Energie (siehe

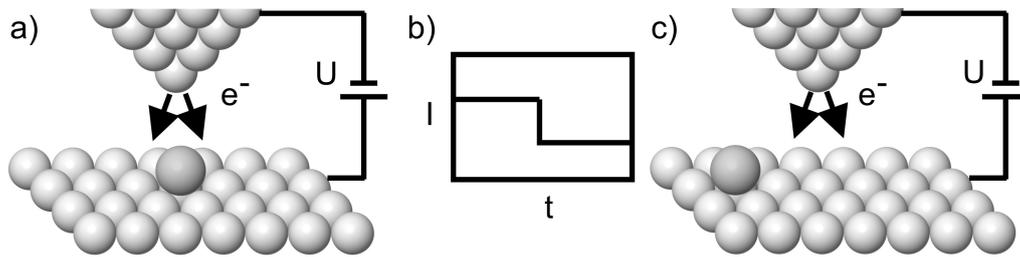


Abbildung 1.8.: Anwendungsschema der elektroneninduzierten Manipulation.

a) Vor der Manipulation. b) Strom-Zeit-Kurve während der Manipulation. Der Sprung gibt den Zeitpunkt der Manipulation, in diesem Fall einer Diffusion, an. c) Nach der Manipulation.

Abbildung 1.7), indem sie z. B. Phononen oder Elektron-Loch-Paare im Substrat anregen. Alternativ kann auch eine elektronische oder Schwingungsanregung eines Adsorbates erfolgen. Das angeregte Molekül kann über verschiedene Kanäle relaxieren, von denen einige wie z. B. die Diffusion direkt mit dem STM beobachtbar sind.

Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit für inelastisches Tunneln sehr gering und nur ein Teil der inelastisch tunnelnden Elektronen löst auch beobachtbare Prozesse aus. So wurde auf 10^7 bis 10^{10} Tunnelelektronen gerade ein Ereignis detektiert.^{71,77}

Um die Anzahl der ins Molekül tunnelnden Elektronen zu erhöhen, wird die Spitze direkt über dem Molekül positioniert, die Spitzenhöhe fixiert und für einige Hundert Millisekunden eine Spannung angelegt (siehe Abbildung 1.8). Diese Manipulationsspannung ist in der Regel höher als die eigentliche Abbildungsspannung, die keine Veränderungen auslösen soll. Während der Manipulation wird der Tunnelstrom aufgezeichnet. Ein Sprung in der Strom-Zeit-Kurve zeigt eine Veränderung unter der Spitze an, die mit einem STM-Bild der Oberfläche nach der Manipulation verifiziert wird.

Der physikalische Prozess hinter der elektroneninduzierten Manipulation ist eine Schwingungsanregung des Moleküls. Im einfachsten Fall erfolgt eine direkte Schwingungsanregung entlang der Reaktionskoordinate (siehe Abbildung 1.9). So führt z. B. die Anregung der O-O Streckschwingung von O_2 auf Platin(111) zur Dissoziation des Moleküls.⁷³ Die Reaktion kann aber auch durch eine indirekte Anregung erfolgen, indem aus der ursprünglich angeregten Schwingungsmode Energie über eine anharmonische Kopplung in die Mode entlang der eigentlichen Reaktionskoordinate transferiert wird. Ein Beispiel ist die Anregung der C-H Streckschwingung in Acetylen auf Kupfer(100), die über eine Kopplung an die Mode der frustrierten Rotation zur Rotation des Moleküls führt.⁷² Im Vergleich zur Gasphase ist die Kopplung zwi-

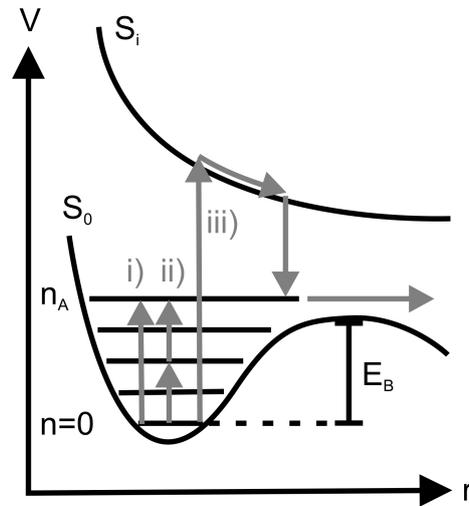


Abbildung 1.9.: Anregungsprozesse bei der elektroneninduzierten Manipulation. Eine Anregung aus dem Grundzustand S_0 auf das Schwingungsniveau n_B löst die Reaktion aus. Alle Übergänge erfolgen senkrecht, d. h. nach dem Franck-Condon-Prinzip. i) Einelektronenprozess. Die Energie eines Elektrons ist größer als die Reaktionsbarriere E_B . ii) Mehrelektronenprozess. Die Energie eines Elektrons reicht nicht aus, um die Reaktion auszulösen. iii) Elektronische Anregung. Durch eine temporäre Besetzung des elektronisch angeregten Zustandes S_i wird die Reaktion ausgelöst.

schen Schwingungsmoden für adsorbierte Moleküle verstärkt, da die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren zur Energieerhaltung beitragen kann.

Die angeregten Schwingungszustände von Molekülen auf Metalloberflächen haben typischerweise nur eine Lebensdauer von einigen Pikosekunden, da eine Energieübertragung an andere Schwingungsmoden, Substratphononen oder zur Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren stattfindet. Diese Lebensdauer der angeregten Zustände ist viel kleiner als die Zeit zwischen zwei tunnelnden Elektronen ($\approx 10^{-10}$ s bei 1nA). Folglich läuft die Reaktion mit der minimalen Anzahl von Elektronen, d. h. Zwischenzuständen, ab. Wenn die Energie eines Elektrons größer als die Reaktionsbarriere ist, dominiert der sogenannte Einelektronenprozess (in Abbildung 1.9 mit i gekennzeichnet) gegenüber dem Mehrelektronenprozess (ii). Dabei ist für einen n-Elektronenprozess die Reaktionsrate proportional zur n-ten Potenz des Tunnelstroms ($R \propto I^n$).⁶⁶

Neben diesen im elektronischen Grundzustand des Moleküls ablaufenden Prozessen kann die elektroneninduzierte Manipulation auch zu einer elektronischen Anregung des Moleküls führen (in Abbildung 1.9 mit iii gekennzeichnet).^{21,74} Dabei kommt es zu einer temporären Besetzung des elektronisch angeregten Zustandes. Die eigent-

liche Reaktion erfolgt nach der Relaxierung in den schwingungsangeregten, elektronischen Grundzustand.

Die Reaktionsausbeute sowohl für die elektronische als auch für die Schwingungsanregung in Abhängigkeit der Tunnelspannung bzw. der Energie der Tunnelelektronen ist durch ein Schwellwertverhalten charakterisiert, d. h. sie folgt einer Boltzmannfunktion. Die Schwellwerte für Schwingungsanregungen betragen polaritätsunabhängig einige Hundert Millielektronenvolt, und für elektronische Anregungen liegen sie in der Region von einem Elektronenvolt. Letztere sind in der Regel asymmetrisch bezüglich der Spannung, da die besetzten und unbesetzten elektronischen Zustände nicht bei gleichen Energien liegen. In beiden Fällen ist die Ausbeute für negative Spannungen meist etwas kleiner als für positive Spannungen. Für positive Spannung tunnelt das Elektron, bevor es seine Energie an das Adsorbat verliert. Für negative Spannung hingegen verliert das Elektron zuerst seine Energie, sodass die Tunnelwahrscheinlichkeit dann kleiner ist.

1.2. Experimenteller Aufbau

Das Konzept des hier verwendeten STMs ist ursprünglich von Gerhard Meyer an der Freien Universität Berlin entwickelt worden.⁷⁸ Das STM und die Ultrahochvakuum-(UHV)-Anlage stammen von der Firma CreaTec⁷⁹ und sind von uns um den Moleküleinlaß ergänzt worden.

1.2.1. Ultrahochvakuum-Kammer

Die UHV-Kammer besteht aus einer Hauptkammer und zwei Nebenkammern, Ladekammer und Moleküleinlaß (siehe Abbildung 1.10). Die beiden Nebenkammern dienen zum Transfer der Proben bzw. zum Verdampfen der zu untersuchenden Moleküle. Die Hauptkammer ist zusätzlich durch ein eingeschweißtes Plattenventil in zwei Teile geteilt: die Präparationskammer und die eigentliche STM-Kammer.

In der STM-Kammer befindet sich das zentrale Element der Anlage, der STM-Kopf, der in Kapitel 1.2.2 vorgestellt wird. Er ist an drei Federn am Boden des Flüssig-Helium-Kryostaten befestigt und von den Kühlschilden umgeben. So isoliert erreicht der STM-Kopf eine Temperatur von 5-6 K. Innerhalb der Kühlschilden herrscht ein Druck von $\approx 10^{-14}$ mbar, der eine Kontaminierungsfreiheit der Probe über mehrere Wochen garantiert. Außerhalb der Kühlschilden hat die STM-Kammer einen Basisdruck von $\approx 2 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Der zweite Teil der Hauptkammer ist die Präparationskammer. Durch eine Ionenpum-

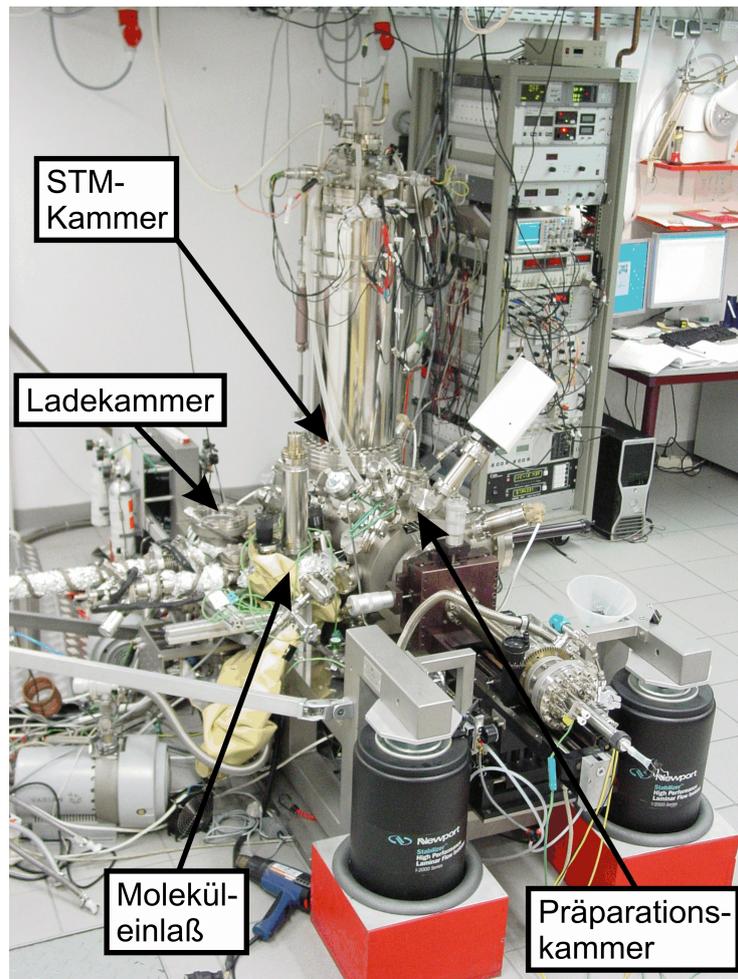


Abbildung 1.10.: UHV-Kammer. Im Hintergrund ist der Messrechner und das Rack mit den elektronischen Geräten sichtbar. Die Vorstellung der einzelnen Kammerteile erfolgt im Text.

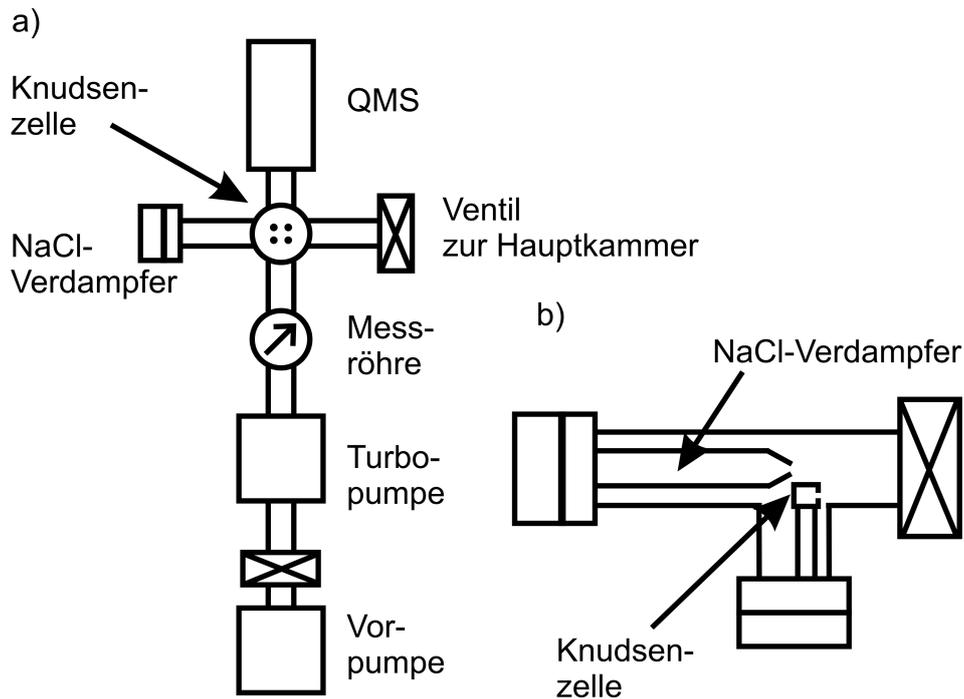


Abbildung 1.11.: Moleküleinlaß. a) Schematische Darstellung. b) Schnitt durch die Verdampferebene. Die Erläuterung der einzelnen Komponenten erfolgt im Text.

pe und eine kühlbare Titansublimationspumpe wird ein Druck von $\approx 3 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht. Ein Manipulator mit Heliumdurchflußkryostat ermöglicht die Bewegung der Probe in alle drei Raumrichtungen, die Rotation der Probe um die Manipulatorachse und deren Abkühlung auf bis zu 17 K. Zusätzlich befinden sich in der Präparationskammer noch eine Probengarage zur Lagerung zusätzlicher Proben und Spitzen, eine Heißkathodenmeßröhre zur Druckmessung, ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS) zur Restgasanalyse, eine Ionenkanone zum Ionenätzen und ein Gaseinlaßsystem zur Probenpräparation.

An die Präparationskammer schließen sich die beiden Nebenkammern an. Die Ladekammer dient zum schnellen Transfer von Proben und Spitzen in und aus dem Vakuum. Eine Turbomolekularpumpe sorgt für einen Druck von $< 5 \cdot 10^{-9}$ mbar in der Ladekammer.

1.2.1.1. Moleküleinlaß

In dem abtrennbaren Moleküleinlaß (siehe Abbildung 1.11.a) werden gesundheitsgefährdende Stoffe wie die in dieser Arbeit untersuchten Azobenzole verdampft. Er

wird durch eine eigene Turbomolekularpumpe gepumpt und erreicht einen Basisdruck von $\approx 1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Dabei wird der Druck mit einer Kaltkathodemeßröhre gemessen, da organische Moleküle am Filament einer Heißkathodemeßröhre dissoziieren können. Zur Charakterisierung der verdampften Moleküle dient ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS) der Firma MKS.⁸⁰ Generell nimmt die Auflösung eines QMSs mit zunehmender Atommasse stark ab. Um den Nachweis größerer organischer Moleküle zu verbessern, ist das hier verwendete QMS mit einem zusätzlichen Ionenfilter ausgestattet.

Um nacheinander, d. h. ohne Belüftung des Moleküleinlasses, Natriumchlorid (NaCl) und Azobenzole verdampfen zu können, wurden zwei Verdampfeinheiten in den Moleküleinlaß integriert. Dabei wurden beide Verdampfer so angebracht, dass ihre Austrittsrichtungen senkrecht zum Ventil der Präparationskammer, d. h. senkrecht zur Probenoberfläche, stehen (siehe Abbildung 1.11.b).

Die NaCl-Kristalle werden mittels eines kommerziellen Elektronenstoßverdampfers der Firma Omicron NanoTechnology⁸¹ verdampft, während die Azobenzol-Moleküle aus einer selbst konstruierten Knudsenzelle sublimiert werden. Deren Hauptbestandteil ist ein Tantalkopf, der die Moleküle aufnimmt. Ein Deckel mit seitlichem Austrittsloch sorgt dafür, dass die verdampften Moleküle den Ofen nur in Richtung der Probe verlassen können. Der Tantalkopf ist über zwei Zuleitungen an einer elektrischen Durchführung befestigt. Bei einer Heizleistung von etwa 2 Watt erhitzt sich der Ofen durch Joule'sche Wärme auf etwa 420 K. Diese Temperatur wird mit einem Ni-Cr/Ni Thermoelement gemessen. Die eigentliche Betriebstemperatur hängt von den jeweiligen Molekülen ab und liegt in etwa beim Schmelzpunkt der zu verdampfenden Moleküle (hier etwa 400-500 K; siehe Abschnitt 3.1.3).

Für die Messungen ohne NaCl-Schichten kann die Knudsenzelle anstelle des NaCl-Verdampfers (siehe Abbildung 1.11), d. h. senkrecht zur Probe, angebaut werden. Somit kann ein kommerzieller Verdampfer der Firma MBE-Komponenten⁸² verwendet werden, der durch eine integrierte Wasserkühlung das Erwärmen und damit das Ausgasen anderer Komponenten verhindert.

1.2.2. STM-Kopf

Das Herzstück eines jeden Rastertunnelmikroskops ist der STM-Kopf. Die Bauweise unseres STM-Kopfes ist ein modifizierter Besocke-Typ,^{78,83} der sich durch gute thermische Eigenschaften und hohe Stabilität auszeichnet. Diese hohe Stabilität ist erforderlich, um Höhenänderungen im Zehntelnanometer-Bereich zu messen.

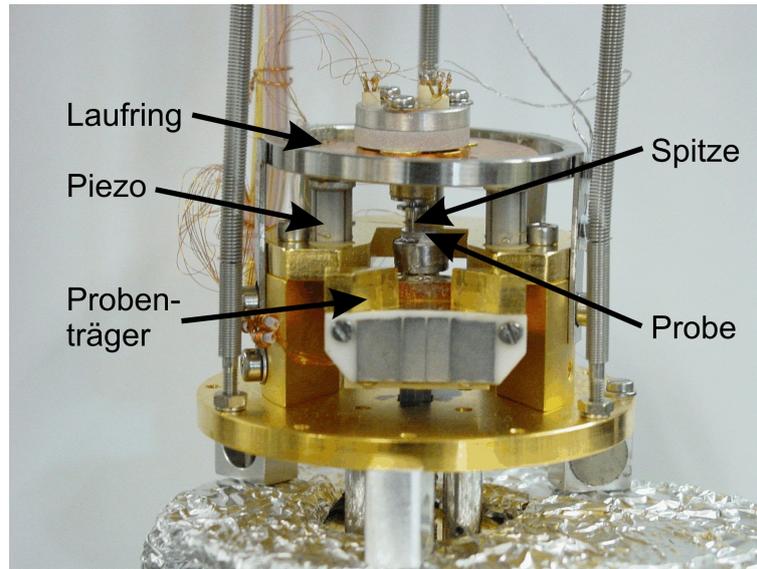


Abbildung 1.12.: STM-Kopf mit Probenträger. Weitere Einzelheiten im Text.

Die Spitze des STMs ist aus einem elektrochemisch geätzten⁸⁴ Wolframdraht von 0,3 mm Dicke gefertigt. Sie ist an einem zentralen Piezo befestigt (siehe Abbildung 1.12), der in der Mitte des Laufrings angebracht ist. Als Piezo bezeichnet man piezoelektrische Keramiken, die sich beim Anlegen einer äußeren Spannung verformen. In den Laufring sind drei Rampen mit einer Steigung gefräst, mit denen er auf den drei äußeren Piezos ruht. Durch Anlegen einer Sägezahnspannung an die Piezos kann der Laufring durch eine „slip-stick“-Bewegung gedreht werden, sodass sich die Spitze aufgrund der Steigung der Rampe an die Probe annähert.

Wenn die Spitze im Tunnelkontakt mit der Probe ist, wird mit dem zentralen Piezo die Höhe (z-Position) der Spitze geregelt. Die Bewegung parallel zur Oberfläche (x, y-Position) wird mit den äußeren Piezos gesteuert, was eine höhere Stabilität im Vergleich zur x,y-Bewegung mit dem inneren Piezo gewährleistet. Der maximale Rasterbereich beträgt bei einer Temperatur von 6 K $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$. Die Tunnelspannung wird an die Probe angelegt und der daraus resultierende Strom an der Spitze gemessen. Alle Spannungsangaben in dieser Arbeit sind daher Probenspannungen relativ zur Spitze.

1.2.2.1. Längenmessungen mit dem STM

Längen- und Höhenmessungen mit dem STM erfolgen über die an den Piezos angelegte Spannung. Der Ausdehnungskoeffizient [nm/V] der Piezos muß an bekannten Strukturen wie Stufenkanten und Atomabständen geeicht werden. Allerdings ist der

Ausdehnungskoeffizient der Piezos stark temperaturabhängig, d. h. die eigentliche Messung muß bei der Eichtemperatur erfolgen. Außerdem zeigen die Piezos bei tiefen Temperaturen eine erhebliche Hysterese, d. h. die Endposition wird erst asymptotisch nach einigen Sekunden oder Minuten erreicht. Man spricht vom „creep“ der Piezos. Wenn vor der Aufnahme eines Bildes die Piezos stark ausgelenkt wurden, weil z. B. die Spitze an eine andere Stelle bewegt wurde, kann man auf dem Bild eine starke Verzerrung erkennen. Außerdem ändert sich im Laufe der Zeit der Ausdehnungskoeffizient. Die Piezos haben eine „Geschichte“. Längenangaben aus STM-Messungen weisen daher generell einen Fehler von etwa 5 % auf. Wenn in dieser Arbeit bei Längenmessungen größere Fehler angegeben sind, handelt sich es um statistische Fehler. Der Abstand zweier Objekte wird durch Gauss-Fits an die Maxima-Positionen im Höhenprofil aus dem STM-Bild bestimmt.

Aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten in x- und y-Richtung können STM-Bilder eine leichte Verzerrung aufweisen. Alle in dieser Arbeit gezeigten STM-Bilder sind unkorrigierte Originalbilder. Einzig ein Tiefpassfilter ist auf einigen Bildern angewendet worden, um hochfrequentes Rauschen zu unterdrücken.

1.2.3. Quecksilberdampfampe

Eine 100-W-Quecksilberdampfampe wird genutzt, um die Photoisomerisierung der Azobenzolmoleküle (siehe Kapitel 6) *in-situ*, d. h. auf der Probe im STM, auszulösen. Die Quecksilberdampfampe hat ein intensives Linienspektrum zwischen 250 und 600 nm, gefolgt von einem schwächeren Kontinuum bis 2600 nm. Aufgrund der hohen Intensität im Ultraviolett(UV)-Bereich werden Quecksilberdampflampen als Lichtquellen für photochemische Prozesse verwendet.

Die Quecksilberdampfampe ist außerhalb der UHV-Kammer aufgebaut. Eine Quarzlinse ermöglicht die Justage des Lichts durch ein Saphirfenster in die UHV-Kammer und durch verschließbare Öffnungen in den Kühlschilden auf die im STM befindliche Probe (siehe Abbildung 1.13). Das Licht trifft unter einem Winkel von 85° zur Probenormalen auf die Probe. Mittels eines Mikroskops und Fenstern in Schilden und Kammer kann der Lichtspot so justiert werden, dass nur ein Teil der Probe beleuchtet wird. Die Spotgröße beträgt dann etwa 1.1 cm^2 , wobei nur ein Teil des Spots die Probe trifft.

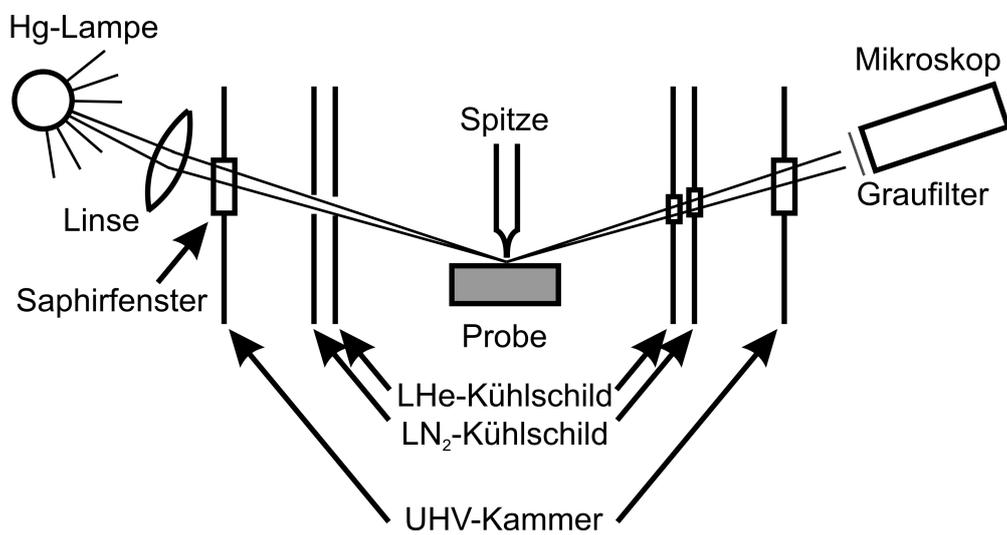


Abbildung 1.13.: Justage der Quecksilberdampfampe.

2. Azobenzolmoleküle

Als molekulare Schalter werden in dieser Arbeit Azobenzole untersucht, die in diesem Kapitel vorgestellt werden. Zunächst sollen dabei die Eigenschaften in der Gasphase und in Lösung diskutiert werden (Abschnitt 2.1), bevor dann ein kurzer Literaturüberblick über adsorbierte Azobenzole gegeben wird (Abschnitt 2.2).

Das Azobenzolmolekül und seine Derivate gehören zur Klasse der photochromen Moleküle.^{18,19} Photochromie bezeichnet die lichtinduzierte, reversible Transformation zweier Spezies ineinander unter der Änderung des Adsorptionsspektrums.¹⁹ Die reversible Photoisomerisierung des Azobenzols wird in der Lösung und in der flüssigkristallinen Phase wegen ihrer hohen Effizienz, Reinheit und Schnelligkeit untersucht.^{18,19}

2.1. Azobenzole in der Gasphase und in Lösung

Azobenzole ($C_6H_5N=NC_6H_5$) bestehen aus zwei Phenylringen, die über zwei sp^2 -hybridisierte Stickstoffatome miteinander verbunden sind (siehe Abbildung 2.1). Von den fünf Valenzelektronen des Stickstoffatoms (elektronische Konfiguration: $[He]2s^22p^3$) bindet eines in einer Einfachbindung zum Phenylring, zwei populieren das nicht bindende Orbital (n-Orbital) und zwei bilden mit zwei Elektronen des anderen Stickstoffatoms eine Doppelbindung aus. Im Grundzustand sind nur das σ - und π -Orbital der Doppelbindung jeweils doppelt besetzt, die antibindenden σ^* - und π^* -Orbitale sind dagegen unbesetzt. Die beiden über eine Doppelbindung verbundenen Stickstoffatome werden auch als Azogruppe bezeichnet.

Alle Azobenzole kommen in zwei geometrischen Stereoisomeren vor. Stereoisomere haben die gleiche chemische Struktur und Konnektivität, unterscheiden sich aber durch ihre Konfiguration, der räumlichen Anordnung der Atome innerhalb des Moleküls. Dabei kann ein geometrischer Stereoisomer nur durch eine Rotation um eine Doppelbindung in sein Gegenstück überführt werden. Azobenzol besitzt eine längliche trans-Konfiguration und eine kompakte cis-Konfiguration (siehe Abbildung 2.2). Die trans-Konfiguration ist planar, wohingegen in der cis-Konfiguration ein Phenylring aus der Ebene herausgedreht ist. Dieses Ausdrehen wird durch die sterische

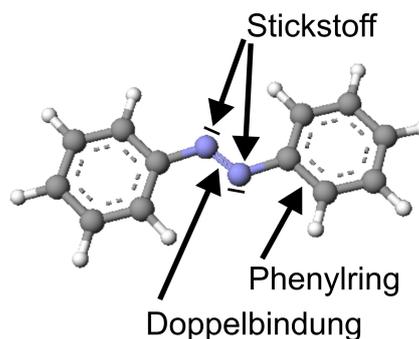


Abbildung 2.1: Das Azobenzolmolekül. Kleine schwarze Striche an den Stickstoffatomen deuten die freien Elektronenpaare an.

Abstoßung der beiden Phenylringe, die in der cis-Konfiguration näher zusammen liegen, erzwungen. Die Wechselwirkung der Phenylringe verhindert eine vollständige elektronische Relaxierung in der cis-Konfiguration und führt zu einer erhöhten Grundzustandsenergie, die etwa 0,7 eV über der der trans-Konfiguration liegt⁸⁵ (siehe Abbildung 2.3). Die cis-Konfiguration ist daher metastabil.

Die cis-Konfiguration wird auch mit (Z)-Konfiguration bezeichnet, da die beiden Phenylringe sich **zusammen** auf einer Seite der Azogruppe befinden (siehe Abbildung 2.2). Für die trans-Konfiguration, bei der die Phenylringe auf **entgegengesetzter** Seite der Azogruppe liegen, ist daher auch die Bezeichnung (E)-Konfiguration gebräuchlich.

Seit der Entdeckung des Azobenzols im 19. Jahrhundert⁸⁶ bzw. der cis-Konfiguration des Azobenzols in den 1930er Jahren,^{87,88} wird die Photoisomerisierung in Lösung untersucht^{18,19,89–92} und in zahlreichen theoretischen Arbeiten diskutiert.^{93–95} Unter einer Photoisomerisierung versteht man die Umwandlung von einem Isomer in das andere (Isomerisierung) unter dem Einfluß von Licht (Photonen).

Die Isomerisierung des Azobenzols kann über verschiedene Reaktionswege erfolgen, von denen zwei in Abbildung 2.2 dargestellt sind. Der erste ist eine planare Inversion des Phenylrings mit dem freien Elektronenpaar. Dieser Reaktionsweg wird durch eine Anregung eines Elektrons des freien Elektronenpaares (n-Orbital) und die daraus resultierende sp^3 -Hybridisierung der Valenzschale ausgelöst. Der zweite Reaktionsweg ist eine Rotation um die Doppelbindung der Azogruppe. Die Anregung eines Elektrons aus einem bindenden Orbital der Doppelbindung (π) in das nicht bindende Orbital (π^*) schwächt die Doppelbindung, sodass die Rotation ermöglicht wird. In der Literatur werden noch weitere mögliche Reaktionswege diskutiert,⁹⁶ und die genauen Abläufe der Photoisomerisierung des Azobenzols sind noch umstritten.

Trotz der Unklarheiten über den Reaktionsweg sind prinzipiell beide Anregungen, der $n-\pi^*$ und der $\pi-\pi^*$ -Übergang, für beide Isomere möglich. Allerdings unterscheidet sich die Anregungswahrscheinlichkeiten deutlich. Bei Wellenlängen von 365 nm, die den

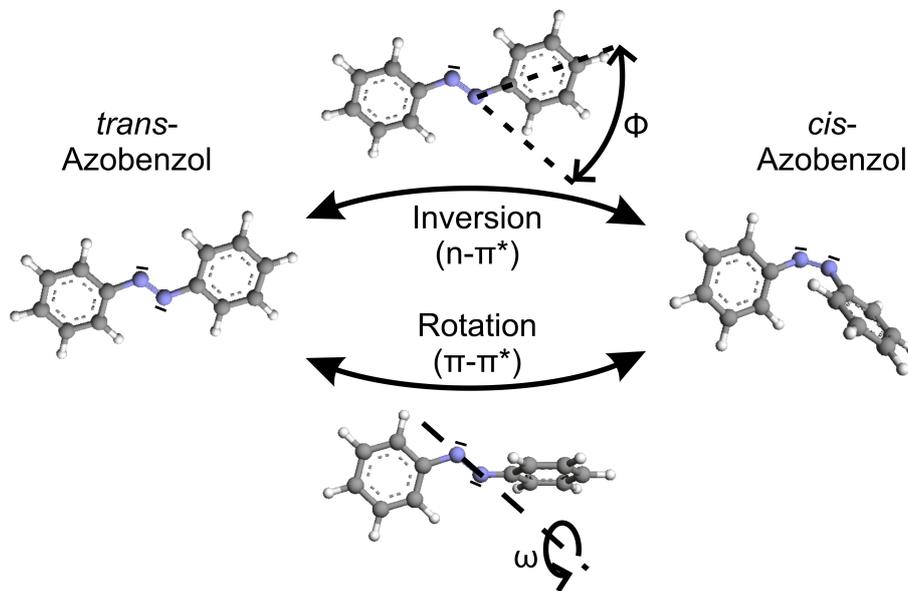


Abbildung 2.2.: Die beiden Konfigurationen des Azobenzols, *trans* und *cis*, mit den zwei Isomerisierungswegen. Kleine schwarze Striche an den Stickstoffatomen der Azogruppe deuten die freien Elektronenpaare an. Der eine Isomerisierungsweg ist eine planare Inversion Φ des Phenylrings mit dem freien Elektronenpaar, der zweite eine Rotation ω des Phenylrings um die Azogruppe.

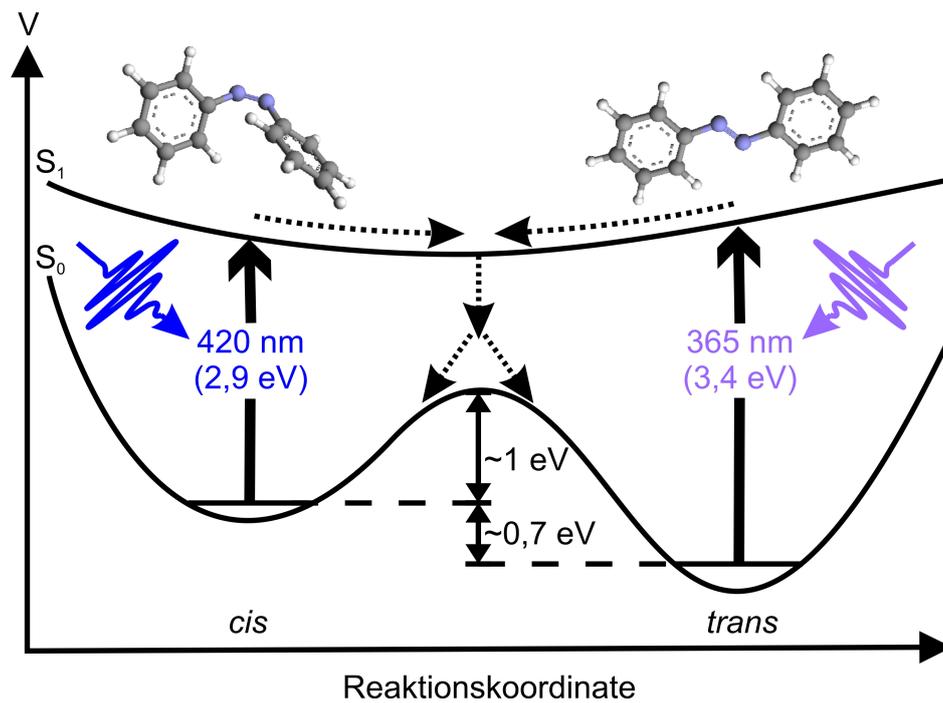


Abbildung 2.3.: Eindimensionale, schematische Darstellung der Potenziallandschaft des Azobenzols mit den Minima der *cis*- und *trans*-Konfiguration. Die Photoisomerisierung erfolgt durch Anregung aus dem Grundzustand S_0 in einen angeregten Zustand und anschließende Relaxierung in den Grundzustand. Eine detailliertere Betrachtung erfordert eine Darstellung entlang der Rotations- und Inversionskoordinate und schließt mehrere angeregte Zustände ein.^{18, 89, 93}

π - π^* -Übergang auslösen, hat das trans-Isomer eine größere Absorptions- und damit Anregungswahrscheinlichkeit. Für den n - π^* -Übergang bei 420 nm wird hingegen das cis-Isomer stärker angeregt. Folglich ist die Isomerisierung wellenlängenselektiv (siehe Abbildung 2.3) und kann durch Auswahl einer geeigneten Photonenenergie in der gewünschten Richtung betrieben werden. Die genauen Wellenlängen hängen von den Umgebungsbedingungen wie z. B. dem Lösungsmittel ab und verschieben sich für verschiedene Azobenzolderivate.

Die cis-trans-Isomerisierung kann nicht nur durch Photonen, sondern auch thermisch ausgelöst werden. Die Aktivierungsenergie, d. h. die Höhe der Energiebarriere zwischen den beiden Isomeren, beträgt etwa 1 eV⁸⁵ (siehe Abbildung 2.3).

2.2. Adsorbierte Azobenzole

Die effiziente und robuste Isomerisierung in der Lösung macht Azobenzol zu einem idealen Kandidaten für einen molekularen Schalter. Unter einem molekularen Schalter versteht man ein System, das mindestens zwei (meta-)stabile Zustände besitzt, zwischen denen ein externer Stimulus, z. B. Elektronen oder Photonen, hin- und herschalten kann.² Die Bedingungen für einen molekularen Schalter, Bistabilität, Reversibilität und Unterscheidbarkeit der Zustände, werden vom Azobenzol in der Lösung erfüllt.

Für mögliche Anwendungen benötigt ein molekularer Schalter aber den Kontakt zur Außenwelt, wie etwa durch die Adsorption auf einem Substrat. Allerdings können durch die Adsorption die Eigenschaften des Moleküls, speziell die Isomerisierungsfähigkeit, stark verändert werden. So kann es zur Ausbildung einer chemischen Bindung zwischen Molekül und Oberfläche kommen, die das Molekül auf der Oberfläche fixiert und so die Isomerisierung unterdrückt. Aber auch ohne chemische Bindung schränkt die Oberfläche die räumlichen Freiheitsgrade des Moleküls ein. Diese sterische Hinderung könnte ebenfalls die Isomerisierung stören. Zusätzlich kann die Adsorption zu einer Verschiebung der elektronischen Zustände des Moleküls führen, wenn es zu einem Ladungstransfer zwischen Molekül und Oberfläche kommt.⁹⁷ Da die Isomerisierung auf einem resonanten Elektronenübergang beruht, verändert die modifizierte elektronische Struktur des Moleküls das Isomerisierungsverhalten. Schließlich sind die Lebenszeiten von angeregten Zuständen auf Metallen verkürzt, da andere Relaxierungsmöglichkeiten wie die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren oder Phononen zur Verfügung stehen. Typische Lebenszeiten von angeregten Zuständen auf Metallen betragen daher einige Femtosekunden.⁸⁵ Die zur Isomerisierung führende Relaxierung des Azobenzols in den Grundzustand passiert allerdings erst

auf einer sub-Pikosekunden-Zeitskala.⁹¹ Folglich könnte die Anregungsenergie an das Substrat abgegeben werden, bevor es zu einer Isomerisierung kommt.

Trotz dieser Einschränkungen ist die reversible Isomerisierung von Azobenzolen auf Metalloberflächen prinzipiell möglich, wie zuerst für Aminonitroazobenzol^{20,24} und für das unsubstituierte Azobenzol²¹ auf Au(111) gezeigt wurde. Die Isomerisierung wird in beiden Fällen durch inelastisch tunnelnde Elektronen induziert. Im ersten Fall erfolgt die Isomerisierung durch Schwingungsanregung im Grundzustand des Moleküls, während im zweiten Fall resonantes Tunneln durch das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) den Schaltvorgang auslöst.

Die beiden Azobenzole adsorbieren in der *trans*-Konfiguration mit den Phenylringen parallel zur Oberfläche, um einen maximalen Überlapp der π -Elektronen mit den elektronischen Zuständen des Metallsubstrats zu gewährleisten.^{20,21} Zusätzlich können in dieser Adsorptionsgeometrie die beiden Stickstoffatome der Azogruppe mit den Metallatomen wechselwirken.^{97–99} Im STM wird das *trans*-Isomer dann durch zwei Maxima mit einem Abstand von etwa 1 nm abgebildet.^{20,21} Das *cis*-Isomer wird als ein einzelnes, leicht asymmetrisches Maximum im STM dargestellt, wenn die *cis*-Konfiguration wie in der Gasphase dreidimensional ist.²¹ Für Aminonitroazobenzol auf Au(111) wird eine planare *cis*-Konfiguration berichtet, die im STM als ein Doppelmaximum erscheint.^{20,24}

Neben den Tunnelektronen wurde die Isomerisierung durch weitere Stimuli ausgelöst: durch das elektrische Feld der STM-Spitze,^{22,100} Wärme^{101–103} und Licht.^{23,36,101–106} Allerdings unterscheidet sich der Mechanismus der Photoisomerisierung des adsorbierten Azobenzols von dem in Lösung, da die Photoisomerisierung für das adsorbierte Molekül substrat-vermittelt³⁶ ist (siehe auch Kapitel 6).

Generell ist das Isomerisierungsverhalten von adsorbierten Azobenzolen stark von der Wahl der Oberfläche^{107,108} und der Seitengruppen des Moleküls abhängig^{23,25,109} und muß für jedes Einzelsystem neu geprüft werden. So entstanden zahlreiche weitere theoretische^{110,111} und experimentelle^{112–122} Arbeiten, die sich mit der Charakterisierung des Systems Azobenzol/Metall beschäftigen.

3. Präparation und Charakterisierung

Die (111)-Oberflächen von Gold (Au) und Silber (Ag) werden in den hier präsentierten Messungen als Substrate verwendet. So dient Ag(111) als Unterlage für die Natriumchlorid-Inseln, die als Isolatorschicht fungieren. Auf diese Natriumchlorid-Inseln bzw. auf die Au(111)-Oberfläche werden dann Azobenzolmoleküle in unterschiedlicher Bedeckung aufgebracht. In diesem Kapitel werden die Proben und ihre Präparation vorgestellt.

Im ersten Teil wird die Präparation der Metalloberflächen (Abschnitt 3.1.1), der Natriumchlorid-Inseln (Abschnitt 3.1.2) und der Azobenzolmoleküle (Abschnitt 3.1.3) geschildert. Danach sollen zunächst die Metalloberflächen charakterisiert werden (Abschnitt 3.2.1), bevor dann in Abschnitt 3.2.2 das Wachstum von Natriumchlorid auf Ag(111) beschrieben wird.

3.1. Präparation

Die Vorstellung der einzelnen Präparationsschritte erfolgt in der Reihenfolge, in der sie auch im Labor durchgeführt werden.

3.1.1. Metalloberflächen

Vor dem Aufbringen der Moleküle bzw. der Natriumchlorid-Kristalle wird zunächst eine saubere Metalloberfläche präpariert. Die Prozedur unterscheidet sich dabei für die verwendeten Metallproben, Ag(111) und Au(111), nicht.

Das Reinigen geschieht durch Zyklen aus Ionenätzen (*engl.* sputtering) mit Neon⁺-Ionen und Heizen. Die Neon⁺-Ionen werden bei einem statischen Druck von $3 \cdot 10^{-5}$ mbar mit 1.3 keV auf die Probe beschleunigt. Dies resultiert in einem Ionenstrom von $1 \mu\text{A}$. Dieser Ionenstrom entfernt die obersten Atomlagen zusammen mit eventuellen Verunreinigungen und hinterläßt nach circa einer halben Stunde eine saubere, aber raue Oberfläche. Diese wird durch anschließendes Heizen auf über 900 K für 20 Minuten auf atomarer Skala ausgeheilt.

Typischerweise werden zwei Ionenätz-Heiz-Zyklen vor den weiteren Präparationsschritten durchgeführt.

3.1.2. Natriumchlorid-Inseln auf Ag(111)

Das Natriumchlorid (NaCl) wird mittels eines Elektronenstoßverdampfers sublimiert (siehe Kapitel 1.2.1.1) und auf der Ag(111)-Probe adsorbiert. Zuvor jedoch wird zur Entfernung des im Kristall enthaltenen Wassers das NaCl über 1-2 Tage bei einer Heizleistung von 1,5 Watt ausgegast. Dieser Prozess kann durch drei Parameter, den Gesamtdruck im Moleküleinlass, den Partialdruck des Wassers gemessen mit dem QMS und den Fluxstrom des Verdampfers, überwacht werden. Nach anfänglichem Ansteigen sinken alle drei Parameter im Laufe des Ausgasens, wenn sich immer weniger Wasser in den NaCl-Kristallen befindet. Das Ausgasen wird beendet, wenn alle drei Parameter wieder auf den Wert vor Beginn des Ausgasens gefallen sind.

Das eigentliche Aufdampfen der NaCl-Moleküle findet bei einer Heizleistung von 3 Watt statt. Eine Aufdampfzeit von 10 Minuten bei einem Fluxstrom von 1-2 nA resultiert in einer Bedeckung von etwa 0,01 Doppellagen (bestimmt aus STM-Bildern). Die Temperatur des Substrates beträgt dabei in der ersten Präparation (300 ± 1) K. Bei der zweiten Präparation wird die Temperatur variiert, um die Inselgröße zu erhöhen (siehe Abschnitt 3.2.2). In den ersten fünf Minuten wird bei (285 ± 1) K und in den zweiten fünf Minuten bei (305 ± 1) K aufgedampft.

3.1.3. Azobenzole

In dieser Arbeit werden drei verschiedene Azobenzolderivate untersucht (siehe Abbildung 3.1): 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol (AnNA), 4-Amino-4'-Nitroazobenzol (AmNA) und 4,4'-Dihydroxyazobenzol (DHA). In allen Verbindungen ist das Azobenzolmolekül ($C_6H_5N=NC_6H_5$) in *para*-Position substituiert. Eine Vorstellung der Eigenschaften des Azobenzols erfolgt in Kapitel 2. Die verwendeten Derivate werden zu Beginn der jeweiligen experimentellen Kapitel (AnNA in Kapitel 4.1, AmNA in Kapitel 5.1 und DHA in Kapitel 6.1) genauer beschrieben. AnNA und AmNA wurden bei der Firma Acros Organics unter den Handelsnamen Disperse Orange 1 bzw. 3 erworben (Reinheit 95 %). Dr. Boris Ufer und Dipl.-Chem. Andreas Schaate, Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Peter Behrens, haben die DHA-Moleküle für diese Messungen synthetisiert und kristallisiert.¹²³

Unter Normalbedingungen liegen alle untersuchten Derivate als kristalliner Feststoff vor. Die Molekülkristalle werden für die Präparationen unter UHV-Bedingungen aus

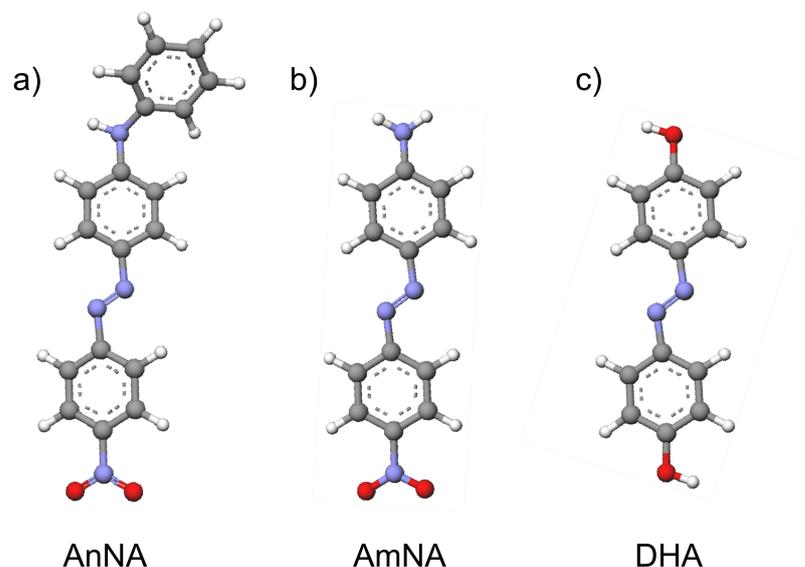


Abbildung 3.1.: Untersuchte Azobenzolderivate. Schwarz: Kohlenstoff. Weiß: Wasserstoff. Rot: Sauerstoff. Blau: Stickstoff. a) Anilinonitroazobenzol (AnNA). b) Aminonitroazobenzol (AmNA). c) Dihydroxyazobenzol (DHA). Die Molekülstrukturen wurden mit dem Freeware-Programm ArgusLab⁵⁸ berechnet (siehe Anhang A).

einer Knudsenzelle verdampft (siehe Kapitel 1.2.1.1) und dann auf die Proben adsorbiert. Die Verdampfungstemperaturen liegen etwa 20 bis 70 K unter den Schmelzpunkten der Moleküle (siehe Tabelle 3.1).

Die Reinheit der verdampften Moleküle wird mit einem QMS überprüft. Abbildung 3.2 zeigt das Spektrum von Dihydroxyazobenzol. Neben dem vom Molekül stammenden Peak bei 214 u ist eine Vielzahl von weiteren Massen sichtbar. Diese gehören zu Verunreinigungen bzw. Fragmenten des Moleküls, die an dem heißen Filament des QMS entstehen. Da die Auflösung des QMS mit steigender Massenzahl stark abnimmt, haben die Fragmente eine deutlich höhere Intensität als das eigentliche Molekül.

Vor dem Bedampfen der Probe müssen die Moleküle von im Kristall enthaltenen Wasser und weiteren Verunreinigungen durch Erhitzen knapp unter die Sublimationstemperatur befreit werden. Bei etwa 370 K erfolgt der erste starke Druckanstieg durch Verdampfen von oberflächlich adsorbiertem Wasser. Bei höheren Temperaturen werden dann Verunreinigungen aus den Molekülkristallen gelöst. Für Dihydroxyazobenzol haben Thermogravimetrie-Messungen gezeigt, dass bei etwa 380 bis 420 K Wasser aus der Kristallstruktur gelöst wird.¹²³ Das Ausgasen wird beendet, wenn

System	$T_{Schmelz}$ (K)	T_{Sub} (K)	p (mbar)	t (min)	T_{Probe} (K)	Bedeckung (nm^{-2})
AnNA/Au(111)	431 ¹²⁴	400	$2,5 \cdot 10^{-8}$	10	250	0,1
AmNA/NaCl	476 ¹²⁵	410	$7,7 \cdot 10^{-8}$	2	17	0,1
AmNA/NaCl	476 ¹²⁵	410	$1,0 \cdot 10^{-7}$	1	167	
DHA/NaCl	493 ¹²³	420	$1,1 \cdot 10^{-8}$	2,5	17	0,03

Tabelle 3.1.: Präparationsbedingungen der Azobenzolmoleküle. $T_{Schmelz}$ bezeichnet den Schmelzpunkt, T_{Sub} die Sublimationstemperatur der Moleküle, p den Druck während des Aufdampfens im Moleküleinlass, t die Aufdampfzeit und T_{Probe} die Proben­temperatur. Die Bedeckung wurde aus STM-Bildern bestimmt (siehe Kapitel 4.2, 5.2.4 und 6.2). Bei der Präparation mit AmNA/NaCl bei einer Proben­temperatur von 167K wurde auf die Angabe einer Bedeckung verzichtet, da die Moleküle in eine unbekannte Anzahl von Produkten dissoziieren (siehe Kapitel 5.2.3).

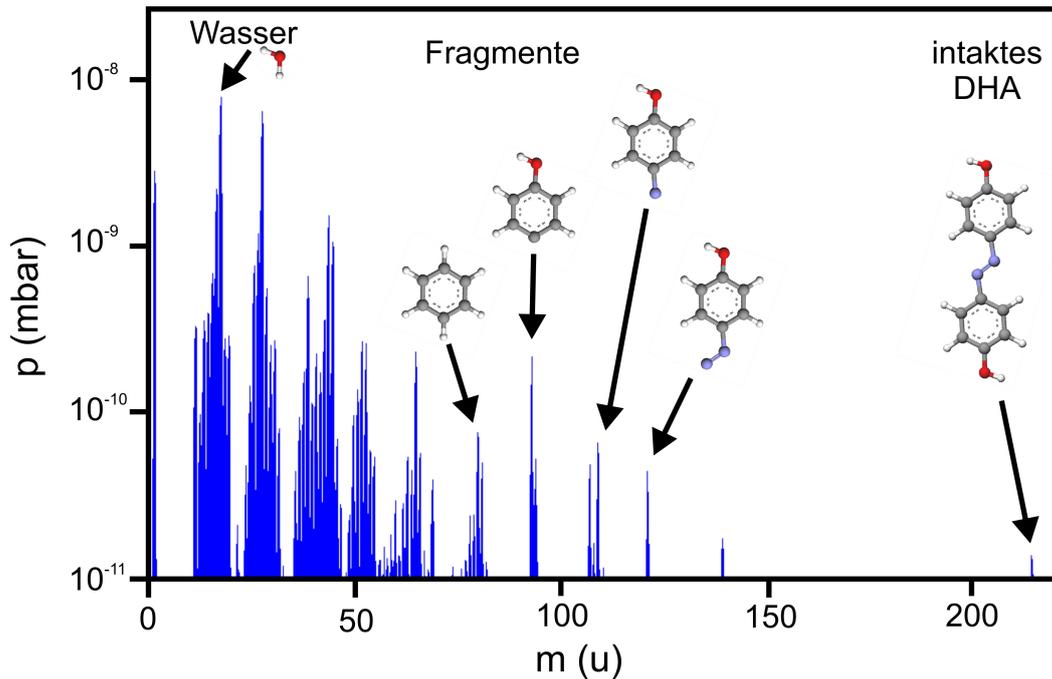


Abbildung 3.2.: Massenspektrum von Dihydroxyazobenzol nach Ausgasen für 20 Stunden. Die Reinheit der Moleküle wurde anhand von STM-Bildern bestätigt. Temperatur der Knudsenzelle: 400 K.

das Verhältnis der Intensitäten von Molekülfragmenten zu dem eigentlichen Molekül im Massenspektrum konstant bleibt. Typischerweise nach 1 bis 2 Tagen.

Die gewünschte Bedeckung an Molekülen auf dem Substrat wird über die Präparationsparameter eingestellt. Neben der Aufdampfzeit kann die Menge an verdampften Molekülen über die Sublimationstemperatur geregelt werden. Ein Maß für die Anzahl der verdampften Moleküle ist der Druck im Moleküleinlass, der auf einen festen Wert eingestellt wird, bevor das Ventil zur Präparationskammer mit der Probe geöffnet wird. Eine Zusammenstellung der verwendeten Präparationsparameter findet sich in Tabelle 3.1.

Für die Messungen von AnNA auf Au(111) (siehe Kapitel 4) wurde eine Bedampfungszeit von 10 Minuten bei einem Druck im Moleküleinlass von $2,5 \cdot 10^{-8}$ mbar gewählt. Dies resultierte in einer Bedeckung von 0,1 Molekülen/nm² (siehe Kapitel 4.2). Die gleiche Bedeckung auf den NaCl-Inseln wurde für AmNA (siehe Kapitel 5.2.4) durch eine kurze Aufdampfzeit (2 Minuten) bei einem höheren Druck ($7,7 \cdot 10^{-8}$ mbar) erreicht. Für DHA auf NaCl beträgt die Bedeckung 0,03 Molekülen/nm² (siehe Kapitel 6.2), die aus einem 2,5-minütigen Bedampfen bei einem Druck von $1,1 \cdot 10^{-8}$ mbar resultierte.

Ein weiterer wichtiger Präparationsparameter ist die Probentemperatur. Während der Präparation befindet sich die Probe mit der Probenheizung auf dem kühlbaren Manipulator (siehe Kapitel 1.2.1), sodass Probentemperaturen zwischen 17 und 900 K eingestellt werden können. Bei sehr tiefen Temperaturen ist die Diffusion der Moleküle eingefroren und diese verbleiben an ihrem Adsorptionsplatz („hit-and-stick“-Mechanismus). Man erhält so eine zufällige Verteilung von Einzelmolekülen auf der Oberfläche. Für die Messungen auf NaCl wurde die minimale Temperatur von 17 K gewählt, da AmNA bei höheren Temperaturen auf NaCl dissoziiert, wie die Adsorption bei 167 K gezeigt hat (siehe Kapitel 5.2.3). Die Präparationsbedingungen sind in Tabelle 3.1 angegeben.

Auf der Au(111)-Oberfläche sollen die Moleküle in supramolekularen Strukturen untersucht werden (siehe Kapitel 4). Für die Bildung dieser Strukturen brauchen die Adsorbate thermische Energie unterhalb der Desorptionsenergie, um zu geeigneten Bindungspartnern diffundieren zu können. Die Desorptionstemperatur kann mittels thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) bestimmt werden.¹⁰¹ Dazu werden die Moleküle bei tiefstmöglicher Temperatur, d. h. 17 K, in Monolagenbedeckung auf das Substrat aufgebracht. Anschließend heizt man die Probe und kontrolliert mit dem QMS, bei welcher Temperatur die Moleküle wieder desorbieren. Die Präparation der Moleküle findet dann etwa 10 bis 20 K unterhalb der Desorptionstemperatur statt. Anilinonitroazobenzol wurde bei 250 K auf die Au(111)-Oberfläche aufgebracht. Die präparierten Proben werden dann auf 17 K gekühlt und in das STM transferiert.

3.2. Charakterisierung der Substrate

Nachdem im vorherigen Abschnitt die Präparation der Oberflächen vorgestellt wurde, folgt in diesem Abschnitt nun eine kurze Vorstellung ihrer Eigenschaften, soweit diese für diese Arbeit relevant sind.

3.2.1. fcc(111)-Edelmetalloberflächen

Die beiden verwendeten Substrate, Silber und Gold, kristallisieren in einem kubisch-flächenzentrierten (fcc, *engl.* face centered cubic) Gitter¹²⁶ (siehe Abbildung 3.3.a). Die Eigenschaften der (111)-Oberfläche werden nun anhand der Ag(111)-Oberfläche vorgestellt.

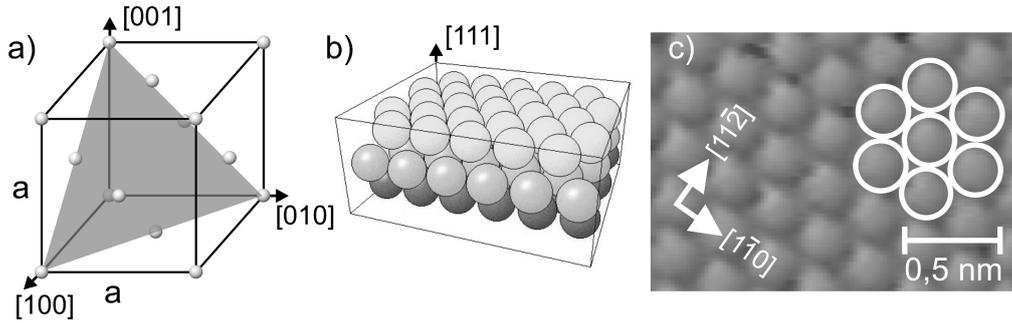


Abbildung 3.3.: fcc(111)-Oberflächen. a) Einheitszelle eines kubisch-flächenzentrierten Kristalls. Die grau gefärbte Fläche ist die (111)-Ebene. b) Kugelmodell der (111)-Oberfläche mit Stapelfolge ABCABC. c) STM-Aufnahme der Ag(111)-Oberfläche in atomarer Auflösung. Die hexagonale Struktur ist deutlich erkennbar. Tunnelparameter: $I=77$ pA, $U=66$ mV, $(2,0 \times 1,4)$ nm².

3.2.1.1. Ag(111)

Die (111)-Oberfläche stellt einen Schnitt durch den Kristall dar, der die drei Koordinatenachsen im gleichen Abstand schneidet (siehe Abbildung 3.3.a). Die (111)-Oberfläche besitzt die dichteste Packung, eine hexagonale Struktur mit sechszähliger Symmetrie (siehe Abbildung 3.3.b). In der Oberfläche beträgt der Abstand zwischen zwei nächsten Nachbarn $a/\sqrt{2} = 0,289$ nm. Dabei ist $a=0,409$ nm die Volumengitterkonstante von Silber¹²⁶ (siehe Abbildung 3.3.a). Die Stufenhöhe, der Abstand zwischen zwei Schichten, beträgt $a/\sqrt{3} = 0,236$ nm. Erst nach drei Lagen liegt wieder ein Atom genau unter einem anderen (siehe Abbildung 3.3.b). Die Stapelfolge ist daher ABCABC.

Abbildung 3.3.c zeigt eine STM-Aufnahme der Ag(111)-Oberfläche in atomarer Auflösung.

Die fcc(111)-Edelmetalloberflächen besitzen einen elektronischen Oberflächenzustand. Die Projektion der Bandstruktur auf die (111)-Oberfläche führt zur Ausbildung einer Bandlücke, in der sich ein Oberflächenzustand mit parabolischer Dispersion ausbildet.¹²⁷ Die Unterkante dieses Oberflächenzustands kann in der Tunnelspektroskopie (siehe Kapitel 1.1.5) detektiert werden. Diese Detektion dient oftmals als Test für die Stabilität des STMs, insbesondere der Spitze, bevor die eigentlichen Messungen von z. B. Molekülorbitalen durchgeführt werden. In Kapitel 4.2.1 ist dies am Beispiel der Au(111)-Oberfläche gezeigt. Für Ag(111) liegt die Unterkante des Oberflächenzustands bei $-(65 \pm 3)$ meV.¹²⁸

3.2.1.2. Au(111)

Die Gitterkonstante von Gold beträgt 0,408 nm.¹²⁶ Damit ergibt sich für den Abstand zweier Atome in der (111)-Ebene 0,288 nm und für die Stufenhöhe 0,236 nm.

Im Gegensatz zur Ag(111)-Oberfläche rekonstruiert die Au(111)-Oberfläche in der Herringbone-Strukturⁱ (siehe Abbildung 3.4), die aus einer $(22 \times \sqrt{3})$ Überstruktur besteht.^{129,130} In der $[1\bar{1}0]$ -Richtung befinden sich in der obersten Atomlage 23 Atome auf 22 Gitterplätzen (siehe Abbildung 3.4.a). Das verringerte Platzangebot wird durch ein Ausweichen der Atome aus der Oberfläche hinaus ausgeglichen, so dass zwei Erhöhungen, die sogenannten Solitonenwände, entstehen. Zwischen den Solitonenwänden befinden sich die Atome auf hcp-Plätzen (*engl.* hexagonal closest package) mit der Stapelfolge ABAB. Die hcp-Domäne hat eine Breite von 2,5 nm. Außerhalb der Solitonenwände bleibt die fcc-Struktur erhalten, die mit 3,8 nm etwas breiter als die hcp-Domäne ist.

Die Solitonenwände ändern ungefähr alle 15 nm ihre Richtung um 120° (siehe Abbildung 3.4.b), wenn zwei der drei möglichen Orientierungen der $(22 \times \sqrt{3})$ Überstruktur aneinanderstoßen.¹³¹ So entsteht ein charakteristisches Zick-Zack-Muster, die Herringbone-Struktur. Der Übergang der Solitonenwände von einer Orientierung in die nächste wird als Ellbogen bezeichnet. Im Ellbogen weist jede zweite Solitonenwand eine zweiatomige Dislokation auf. Von diesem Atompaar hat ein Atom nur fünf (statt sechs) Bindungen zum nächsten Nachbarn und das andere Atom sieben. Diese Dislokationen sind bevorzugte Adsorptionsplätze auf der Au(111)-Oberfläche.

Abbildung 3.4.c zeigt eine STM-Aufnahme der Herringbone-Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche und Abbildung 3.4.d eine STM-Aufnahme in atomarer Auflösung.

Die Unterkante des Oberflächenzustandes liegt für Au(111) bei $-(490 \pm 2)$ mV.¹³² Abbildung 4.6.a zeigt ein STS-Spektrum des Oberflächenzustands. Die Dichte der Oberflächenelektronen ist durch die Herringbone-Rekonstruktion nicht gleichmäßig verteilt. In den hcp-Domänen ist sie höher als in den fcc-Domänen.¹³³

3.2.2. Natriumchlorid-Inseln

Natriumchlorid als Vertreter der Alkalihalogenide besitzt eine große Bandlücke von 8,78 eV.²⁶ Die isolierende Eigenschaft, die schon nach einer Doppelage NaCl vorhanden ist,²⁷ macht NaCl zu einer idealen Unterlage für das Studium von organischen Molekülen.^{61,134}

ⁱIm Deutschen ist diese Rekonstruktion auch unter dem Namen Fischgrätenstruktur bekannt.

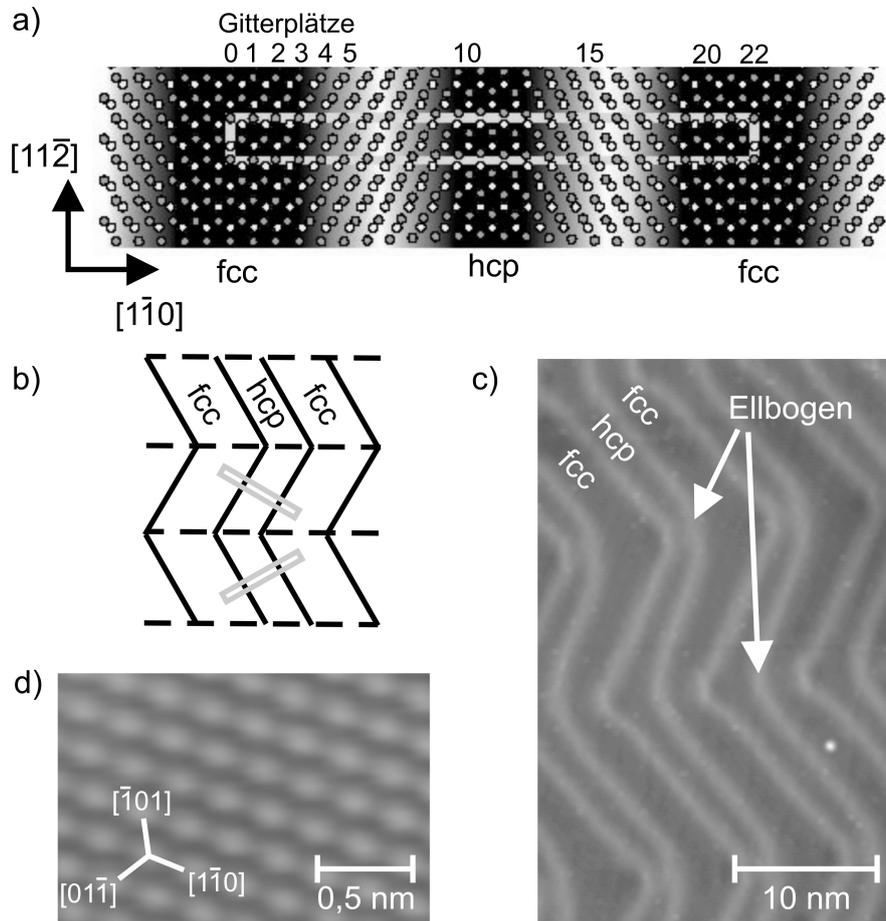


Abbildung 3.4.: Au(111)-Herringbone-Rekonstruktion. a) Schematische Darstellung der $(22 \times \sqrt{3})$ -Herringbone-Rekonstruktion. Dunkle Kreise stellen Atome in der obersten Atomlage dar, helle Kreise Atome in der zweiten Atomlage. Die Einheitszelle (grau dargestellt) hat eine Größe von $(6,3 \times 0,5) \text{ nm}^2$. b) Langreichweitige Ordnung der Herringbone-Rekonstruktion. An den gestrichelten Linien ändert sich die Orientierung der Solitonenwände (durchgezogene Linien). c) STM-Aufnahme der Au(111)-Oberfläche. Tunnelparameter: $I=27 \text{ pA}$, $U=96 \text{ mV}$, $(25 \times 40) \text{ nm}^2$. d) STM-Aufnahme in atomarer Auflösung. Tunnelparameter: $I=120 \text{ pA}$, $U=10 \text{ mV}$, $(2,0 \times 1,4) \text{ nm}^2$.

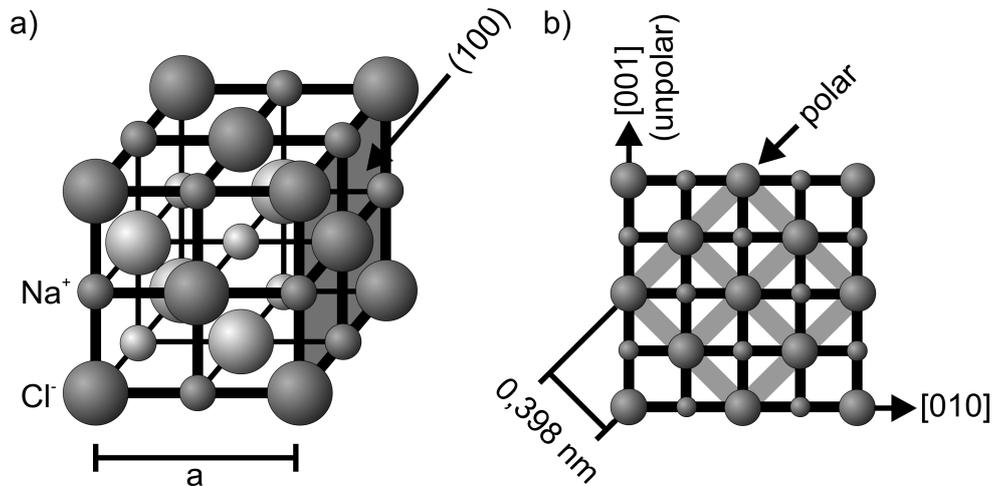


Abbildung 3.5.: NaCl-Kristall. a) Volumenstruktur. a bezeichnet die Gitterkonstante. b) Aufsicht auf die (100)-Ebene. Die dicken grauen Linien kennzeichnen die Einheitszellen in der Ebene.

Der Volumenkristall von NaCl (siehe Abbildung 3.5.a) besitzt eine fcc-Struktur mit einer zweiatomigen Basis ($\text{Cl}^-(0,0,0)$ und $\text{Na}^+(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$), die auch als NaCl-Kristallstruktur bezeichnet wird.¹²⁶ Die Gitterkonstante a beträgt 0.563 nm .¹³⁵

In dünnen Schichten bzw. als Insel hat NaCl bevorzugt die unpolare (100)-Oberfläche^{28–35, 136–141} (siehe Abbildung 3.5.b). Diese Oberfläche ist energetisch günstig, da sie gleich viele Anionen und Kationen enthält und somit elektrisch neutral ist. Der Abstand zweier gleicher Ionen ist $a/\sqrt{2}=0,398 \text{ nm}$ und der Abstand zwischen zwei Lagen $a/2=0,282 \text{ nm}$.

3.2.2.1. Wachstum auf Ag(111)

NaCl-Schichten wurden bisher auf einer Vielzahl von Substraten untersucht: unter anderem auf Ge(100),^{136, 137} Cu(111),^{28, 33, 138} Cu(211),³⁰ Cu(311),^{31, 139} Al(111),²⁹ Al(100),²⁹ Au(111),^{35, 140, 141} Ag(100).^{32, 34} Auf all diesen Oberflächen hat die NaCl-Schicht eine (100)-Oberfläche. Auf Al(111) kann die NaCl(100) durch zusätzliche Na-Adsorption in eine NaCl(111)-Oberfläche konvertiert werden.¹⁴²

Für die Untersuchungen von Azobenzolen auf NaCl-Schichten wurde Ag(111) als Substrat ausgewählt, da aufgrund der energetisch tief liegenden d-Elektronen eine substrat-vermittelte Photoisomerisierung³⁶ ausgeschlossen werden kann (siehe Kapitel 6).

Soweit bekannt, wurden NaCl-Schichten auf Ag(111) nur ein einziges Mal als Substrat zur Adsorption von organischen Molekülen verwendet.¹⁴³ Allerdings wird dabei auf

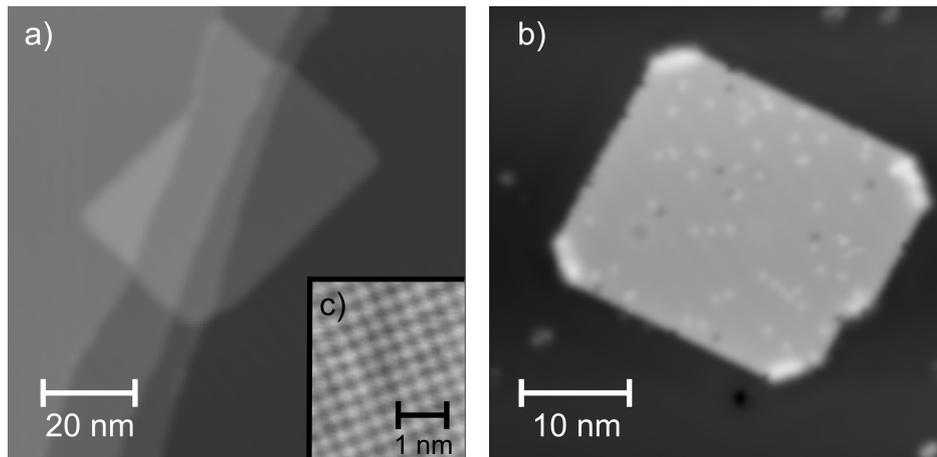


Abbildung 3.6.: STM-Aufnahme von Natriumchlorid(100) auf Ag(111). a) Die NaCl-Inseln wachsen über Stufenkanten hinweg. Tunnelparameter: $I=53$ pA, $U=2090$ mV, (99×99) nm². b) NaCl-Inseln auf Silber-Terrasse. Zusätzliche Adsorbate stammen von der Präparation mit Dihydroxyazobenzol (siehe Kapitel 6). Tunnelparameter: $I=28$ pA, $U=-200$ mV, (42×42) nm². c) NaCl-Oberfläche in atomarer Auflösung. Tunnelparameter: $I=290$ pA, $U=-250$ mV, $(3,3 \times 3,9)$ nm².

die NaCl-Schichten selbst lediglich sehr kurz eingegangen, sodass das System NaCl auf Ag(111) hier ausführlicher charakterisiert wird. Dabei soll der Schwerpunkt auf das Wachstum des NaCl auf Ag(111) gelegt werden. Die elektronischen Eigenschaften werden gerade von Frau M. Sc. Sarah Heidorn, Leibniz Universität Hannover, Institut für Festkörperphysik, Abteilung ATMOS, im Rahmen ihrer Doktorarbeit untersucht.

Abbildung 3.6 zeigt die Ag(111)-Oberfläche nach der Adsorption des NaCl. Es finden sich NaCl-Inseln sowohl an Stufenkanten (siehe Abbildung 3.6.a) als auch auf Terrassen (siehe Abbildung 3.6.b). Die Inseln weisen eine rechteckige Form mit geraden, glatten Kanten und teilweise abgeflachte Ecken auf. Diese Abflachungen sind weniger glatt und haben einen Winkel von 45° zu den geraden, glatten Kanten. In seltenen Fällen ($<5\%$) hat auf den NaCl-Inseln bereits das Wachstum der nächst höheren Schicht begonnen (siehe Abbildung 3.7).

Bei einer Oberflächentemperatur von (300 ± 1) K und einer Bedeckung von 0,01 Doppellagen beträgt die durchschnittliche Inselgröße ungefähr 150 nm². Größere Inseln wachsen, wenn die Temperatur während des Aufdampfens variiert wird. Zunächst wird in der ersten Hälfte der Präparationszeit bei (295 ± 1) K aufgedampft, um eine ausreichend große Nukleationsdichte zu gewährleisten. Die Temperatur wird in der zweiten Hälfte auf (305 ± 1) K erhöht. Die erhöhte kinetische Energie der neu

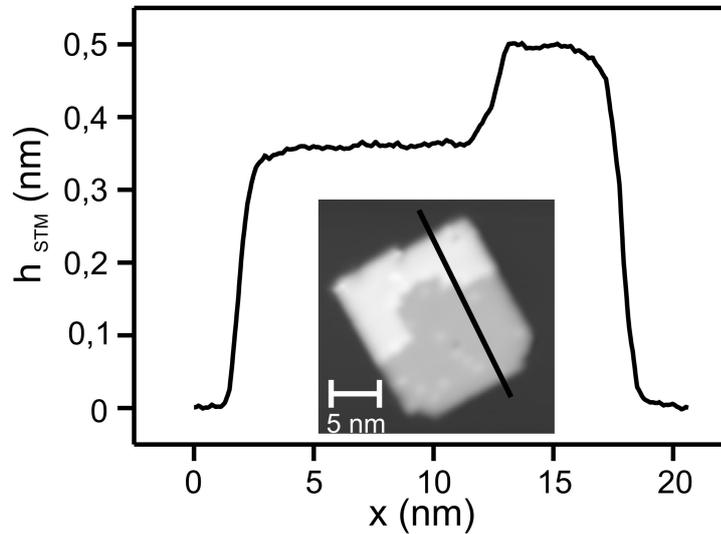


Abbildung 3.7.: Höhenprofil einer NaCl-Insel mit Wachstum in der nächst höheren Lage. STM-Bild zeigt die Insel, über der das Höhenprofil (schwarze Linie) aufgenommen wurde. Tunnelparameter: $I=30\text{ pA}$, $U=305\text{ mV}$, $(23 \times 23)\text{ nm}^2$.

adsorbierten NaCl-Kristalle sorgt dafür, dass die bereits vorhandenen Inseln weiter wachsen und keine neuen Nukleationszentren auf der Oberfläche und auf den schon vorhandenen Inseln entstehen. So beträgt die durchschnittliche Inselgröße ca. 400 nm^2 . Weitere Details zu den Präparationsbedingungen finden sich in Abschnitt 3.1.2.

Die NaCl-Inseln überwachsen die Stufenkanten des Silber-Substrates (siehe Abbildung 3.6.a). Auf Ge(100) wird eine elastische Deformation der NaCl-Schicht im Bereich der Substratstufenkante erzeugt, um die Coulombkräfte, die durch eine scharfe Stufe in der NaCl-Schicht hervorgerufen würden, zu vermeiden (der sogenannte „carpet-mode“).¹³⁶ Auf Ag(111) ist die durch die Silberstufenkante hervorgerufenen NaCl-Stufe im STM-Bild aber genauso breit wie die Kante der NaCl-Insel (siehe Höhenprofil in Abbildung 3.8). Die Breite beträgt abhängig vom Zustand der Spitze etwa 2 nm . Somit findet keine Verformung der NaCl-Schicht statt, stattdessen bildet das NaCl eine scharfe Kante. Die dadurch entstehenden Coulombkräfte werden durch die Metallelektronen abgeschirmt.

Die rechteckige Form der Inseln deutet auf eine (100)-Oberfläche hin. Die geraden, glatten Kanten entsprechen den energetisch günstigen unpolaren Kanten (siehe Abbildung 3.5.b). An den abgeflachten Ecken finden sich dagegen polare Kanten, die

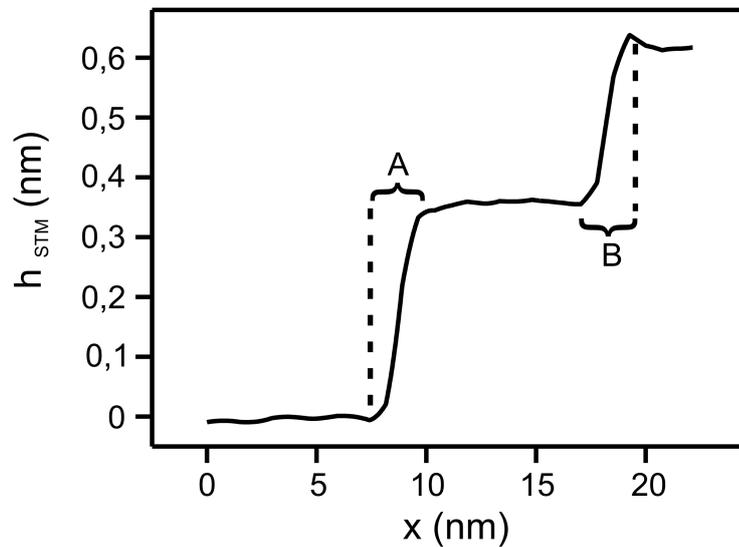


Abbildung 3.8.: Höhenprofil der über die Silberstufenkante gewachsenen NaCl-Insel aus Abbildung 3.6.a. A kennzeichnet die Kante der NaCl-Insel und B die durch die unter dem NaCl verlaufende Silberstufenkante hervorgerufene NaCl-Stufe.

deutlich heller im STM-Bild erscheinen.

Dass es sich um eine (100)-Oberfläche handelt, wird durch das STM-Bild in atomarer Auflösung bestätigt (siehe Abbildung 3.6.c). Die atomare Korrugation zeigt unabhängig von der Polarität der Tunnelspannung ein quadratisches Gitter mit einem Gitterabstand von $(0,40 \pm 0,02)$ nm, was dem Abstand zweier gleicher Ionen in der NaCl(100)-Oberfläche entspricht (siehe Abbildung 3.5.b). In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten^{29,31,33,137,140,141} ist nur eine Ionenart für das STM sichtbar. An den Systemen NaCl/Al(100)²⁹ und NaCl/Cu(311)¹³⁹ wurde gezeigt, dass die Cl^- -Ionen als Erhebungen abgebildet werden. Höchstwahrscheinlich werden auch auf Ag(111) die Cl^- -Ionen abgebildet.

Die meisten Inseln wachsen mit einer unpolaren Kante, der [001]-Richtung des NaCl-Gitters (siehe Abbildung 3.5.b), innerhalb weniger Grad parallel zu den dicht gepackten Reihen des Silbersubstrates, d. h. der $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung des Silberkristalls (siehe Abbildung 3.3.c). Der Abstand zweier Cl^- -Ionen in dieser Richtung beträgt 0,563 nm. Dies entspricht etwa dem doppelten Atomabstand des Silbersubstrats ($2 \cdot 0,289 \text{ nm} = 0,578 \text{ nm}$). Die Gitterfehlpassung ist unter 3%, was unterhalb der Meßgenauigkeit des STMs liegt. Somit kann von einem kommensurablen Wachstum in dieser Richtung ausgegangen werden. In Richtung der zweiten Kante des NaCl,

[010]-Richtung (siehe Abbildung 3.5.b), haben die Silberatome des Substrats einen Abstand von $\sqrt{3} \cdot 0,289 \text{ nm} = 0,500 \text{ nm}$ ([11 $\bar{2}$]-Richtung des Ag(111)-Kristalls, siehe Abbildung 3.3.c). Da das NaCl seine Volumengitterkonstante beibehält, kann keine Periodizität mit dem Silbergitter gefunden werden. Folglich ist das Wachstum in dieser Richtung inkommensurabel.

Bei Raumtemperatur wächst NaCl auf einigen Substraten, Al(100),²⁹ Al(111)²⁹ und Ag(100)³⁴ als Monolage, auf anderen direkt als Doppellage.^{33,136,137,140} Abbildung 3.7 zeigt ein Höhenprofil einer NaCl-Insel, bei der das Wachstum in der nächst höheren Schicht schon begonnen hat. Die Insel hat eine scheinbare Höhe von $h_{STM} = (0,37 \pm 0,02) \text{ nm}$. Dieser Wert ist größer als die geometrische (wahre) Höhe einer NaCl-Monolage (0,282 nm). Somit bildet sich keine Monolage, da die Leitfähigkeit des Isolators NaCl sonst größer als die des metallischen Silbers sein müsste. Folglich handelt es sich mindestens um eine Doppellage NaCl. Der gemessene Wert für die scheinbare Höhe stimmt gut mit den Werten für eine Doppellage NaCl auf Cu(111) ($\approx 0,32 \text{ nm}$)¹⁴⁴ und Au(111) ($(0,35 \pm 0,02) \text{ nm}$)¹⁴⁰ überein. Somit wächst NaCl auch auf Ag(111) direkt als Doppellage. Die nächsthöhere Lage ist dann die dritte Lage NaCl, die eine scheinbare Höhe von $\approx 0,15 \text{ nm}$ über der Doppellage hat (siehe Abbildung 3.7). Diese Höhe ist kleiner als die Hälfte der scheinbaren Höhe der Doppellage und zeigt damit wiederum die isolierende Eigenschaft der NaCl-Schicht.

Die mit dem STM gemessene scheinbare Höhe h_{STM} ist für einen weiten Bereich unabhängig von der Tunnelspannung (siehe Abbildung 3.9). Erst zwischen 2,5 und 3,0 V steigt die scheinbare Höhe stark an. In diesem energetischen Bereich wird die Unterkante des Leitungsbands von NaCl erwartet. So liegt sie für NaCl auf Cu(111) bei $(2,4 \pm 0,2) \text{ V}$.¹⁴⁴ Für Spannungen größer als 2,5 V liegen damit besetzte Zustände der Spitze im Bereich des Leitungsbands. Die Elektronen müssen folglich nicht mehr durch das NaCl tunneln und die scheinbare Höhe sollte annähernd der geometrischen Höhe entsprechen. Die scheinbare Höhe für Spannungen größer als 3 V beträgt $(0,48 \pm 0,05) \text{ nm}$ (siehe Abbildung 3.9) und entspricht damit annähernd der geometrischen Höhe von einer NaCl-Doppellage.

Die Analyse der scheinbaren Höhe in Abhängigkeit der Tunnelspannung zeigt, dass das NaCl keine elektronischen Zustände unterhalb von 2,6 V hat. Da schon nach einer Doppellage die Bandlücke des NaCl-Kristalls von 8,78 eV²⁶ fast vollständig ausgebildet ist,²⁷ können die NaCl-Inseln für kleine Tunnelspannungen als Isolator betrachtet werden. Allerdings bildet sich auch auf Ag(111)¹⁴⁵ wie auf Cu(111)^{33,144} ein Grenzflächenzustand¹⁴⁶ zwischen dem Metallsubstrat und dem NaCl aus. Die elektronischen Zustände der auf den Inseln adsorbierten organischen Moleküle sind aber trotzdem von den Metallelektronen entkoppelt, wie die Abbildung von unge-

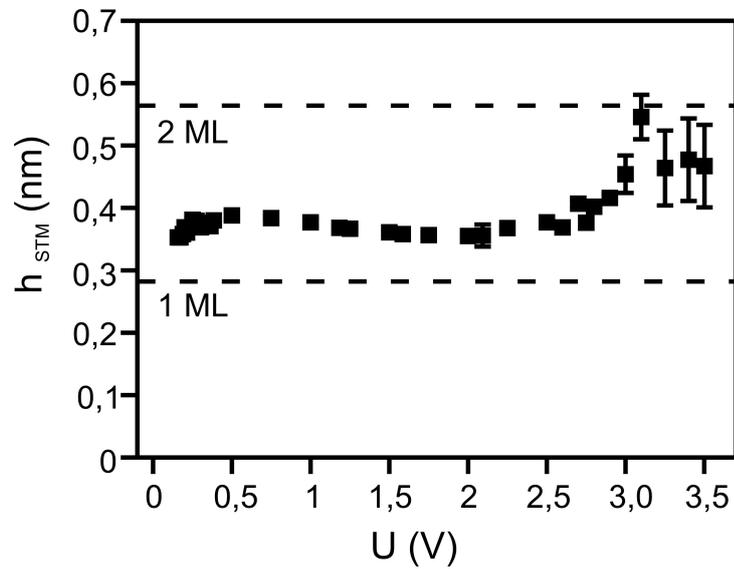


Abbildung 3.9.: Scheinbare Höhe h_{STM} der NaCl-Inseln in Abhängigkeit der Tunnelspannung. Die geometrische Höhe von einer und zwei Monolagen ist eingezeichnet.

störten Orbitalen für Pentazen⁶¹ und Methyl-Terrylene¹³⁴ auf NaCl/Cu(111) gezeigt hat. Daher stellen die NaCl-Inseln auf Ag(111) eine isolierende Schicht auch für die Adsorption von molekularen Schaltern dar.

4. Elektroneninduzierte Schaltprozesse in supramolekularen Strukturen: Anilinonitroazobenzol auf Au(111)

Azobenzole haben nicht nur in Lösung, sondern auch adsorbiert auf Metalloberflächen die geforderten Eigenschaften für einen molekularen Schalter (siehe Kapitel 2). Allerdings löst die elektroneninduzierte Manipulation in isolierten Azobenzolen neben der Isomerisierung auch die Diffusion der Moleküle aus.^{20,24} Zur Vermeidung dieser unerwünschten Nebenreaktion können die Moleküle an speziellen Adsorptionsplätzen²¹ oder anderen Molekülen^{22,100} fixiert werden. Jedoch hebt die Isomerisierung der immobilisierten Moleküle einen Molekülteil von der Oberfläche ab,^{21,22,100} sodass die Integration in elektronische Schaltungen erschwert wird.

Isolierte Aminonitroazobenzolmoleküle haben zwei planare Konfigurationen in Kontakt mit Metalloberflächen.^{20,24} Die *cis*-Konfiguration dieses Derivats wird aber dreidimensional, wenn man die Moleküle zur Unterdrückung der Diffusion an anderen Molekülen fixiert.²⁰ Wünschenswert wäre also ein Derivat, das auch nach der Fixierung zwischen zwei planaren Konfigurationen geschaltet werden kann. Wenn die Fixierung über Bindungen zu anderen Moleküle realisiert wird, können diese Moleküle zugleich als Kontakt zum molekularen Schalter fungieren und so eine elektronische Schaltung simulieren.

Die Bindung mehrerer gleicher Moleküle aneinander führt zur Ausbildung von supramolekularen Strukturen.^{55,147–149} Als supramolekulare Strukturen oder Supramoleküle werden Strukturen aus Molekülen bezeichnet, die durch schwache Wechselwirkungen, d. h. keine kovalenten Bindungen, zusammengehalten werden. In der Literatur wurden einige azobenzolbasierte Supramoleküle vorgestellt,^{25,114,118} in denen jedoch die Isomerisierung unterdrückt war²⁵ bzw. bisher noch nicht berichtet wurde.^{114,118} Allerdings ist kürzlich über einen Schaltvorgang in supramolekularen Strukturen aus Azopyridin, einem dem Azobenzol nah verwandten Molekül, berichtet worden.¹⁵⁰

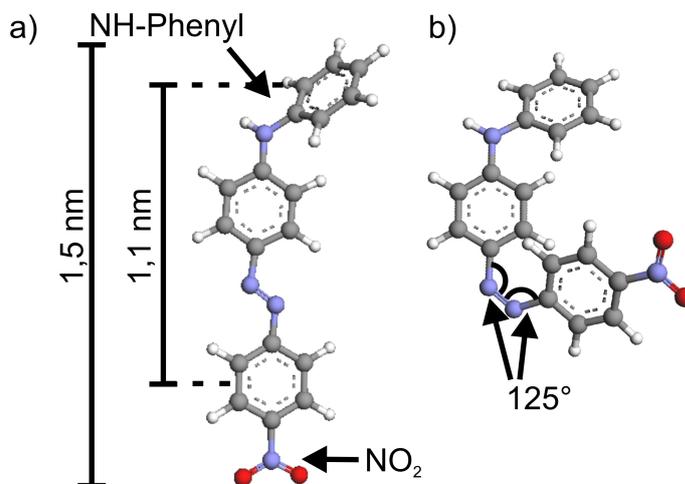


Abbildung 4.1.: Strukturmodell von 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol in der Gasphase. Das Azobenzolmolekül ist mit einer Anilino- (NH-Phenyl) und einer Nitrogruppe (NO₂) in *para*-Position substituiert. a) *Trans*-Konfiguration. b) *Cis*-Konfiguration. Beide C-N=N Bindungswinkel betragen 125°. Die Modelle wurden mit ArgusLab⁵⁸ berechnet (siehe Anhang A).

In diesem Kapitel werden supramolekulare Strukturen aus AnNA auf Au(111) vorgestellt, in denen ein zweidimensionaler Schaltprozess induziert werden kann. Nach der Vorstellung des Azobenzolderivats in Abschnitt 4.1 soll zunächst die Adsorption der Moleküle auf der Au(111) charakterisiert werden (Abschnitt 4.2). Die beiden planaren Konfigurationen, die den beiden Zuständen des molekularen Schalters entsprechen, werden in Abschnitt 4.2.1 und 4.2.2 beschrieben. Die Fixierung der Schaltermoleküle in den supramolekularen Strukturen wird in Abschnitt 4.2.3 gezeigt. Dabei soll auf die Bindungsverhältnisse (Abschnitt 4.2.3.1), die Chiralität der Moleküle (Abschnitt 4.2.3.2), die Integration der *cis**-Konfiguration (Abschnitt 4.2.3.3) und auf den Einfluß der Bindungen auf die elektronische Struktur der Moleküle (Abschnitt 4.2.3.4) eingegangen werden. Schließlich wird der eigentliche Schaltvorgang in Abschnitt 4.3 präsentiert und der Reaktionsmechanismus erläutert (Abschnitt 4.3.1). Das Kapitel schließt mit einer kurzen Zusammenfassung (Abschnitt 4.4).

4.1. 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol

4-Anilino-4'-Nitroazobenzol (AnNA, C₁₈H₁₄N₂O₂) ist ein Azobenzolderivat mit zwei funktionellen Gruppen, einer Nitro- (NO₂) und einer Anilinogruppe (NH-Phenyl) in *para*-Position (siehe Abbildung 4.1). Die elektrophile Nitrogruppe entzieht dem

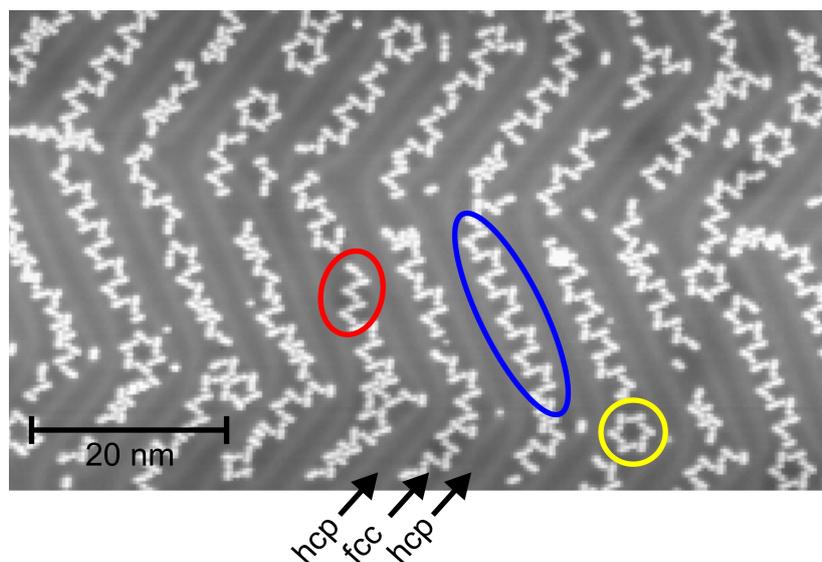


Abbildung 4.2.: Übersichtsbild nach der Präparation mit **Anilinonitroazobenzol auf Au(111)**. Es bilden sich drei verschiedene supramolekulare Strukturen: Sterne (gelber Kreis), Zick-Zack-Linien (rote Ellipse) und Burgzinnen-Linien (blaue Ellipse). Die Au(111)-Domänen alternieren wie mit hcp, fcc, hcp eingezeichnet (siehe Kapitel 3.2.1.2). Tunnelparameter: $I=160$ pA, $U=344$ mV, (85×50) nm².

π -System des Azobenzols Elektronen. Dadurch sind die Sauerstoffatome leicht negativ geladen und können so Wasserstoffbindungen akzeptieren. Die elektrophobe Anilino­gruppe kann hingegen als Donator einer Wasserstoffbindung agieren, da sie Elektronen an das π -System abgibt.

Im Gegensatz zum unsubstituierten Azobenzol (siehe Kapitel 2.1) weist die *trans*-Konfiguration von AnNA eine dreidimensionale Geometrie auf (siehe Abbildung 4.1.a), da aufgrund der sp^3 -Hybridisierung des Stickstoffatoms der Anilino­gruppe dessen Phenylring aus der Ebene der anderen Phenylringe gezwungen wird. Die *cis*-Konfiguration ist wie schon beim unsubstituierten Azobenzol dreidimensional (siehe Abbildung 4.1.b).

4.2. Adsorbierte AnNA-Moleküle

Bei der Adsorption der AnNA-Moleküle bei 250 K und einer Bedeckung von 0,1 Molekülen/nm² formen sich drei unterschiedliche supramolekulare Strukturen auf der Au(111)-Oberfläche: Sternstrukturen und zwei Arten von Linienstrukturen, Zick-Zack- und Burgzinnen-Linien (siehe Abbildung 4.2). Die genauen Präparationsbedin-



Abbildung 4.3.: STM-Bilder der supramolekularen Strukturen. a) Sterne. b) Zick-Zack-Linie. c) Burgzinnen-Linie. c* kennzeichnet die „gekrümmte“ Form und t die „längliche“ Form. Tunnelparameter: a) $I=310\text{ pA}$, $U=125\text{ mV}$. b) $I=42\text{ pA}$, $U=500\text{ mV}$. a) $I= 200\text{ pA}$, $U=500\text{ mV}$. a - c) $(10,7 \times 6,8)\text{ nm}^2$.

gungen finden sich in Kapitel 3.1.3. Alle drei Strukturen finden sich bevorzugt auf den fcc-Domänen der Au(111)-Herringbone-Rekonstruktion (siehe Kapitel 3.2.1.2). Die Linienstrukturen sind von den Solitonenwänden begrenzt und werden von diesen teilweise um die Ellbogen geleitet. Die Sterne finden sich meistens zwischen den Ellbogen der Solitonenwände. Dort ist die fcc-Domäne verbreitert, sodass sich ein Stern formen kann, ohne die Solitonenwände zu kreuzen. Die reguläre Breite der fcc-Domänen ist mit $3,8\text{ nm}$ zu klein, um einen gesamten Stern mit einem Durchmesser von 4 nm aufzunehmen. Im Gegensatz zu den fcc-Domänen sind die hcp-Domänen nahezu unbedeckt. Wenn sich dennoch Strukturen auf den hcp-Domänen finden, sind diese in der Regel an den Ellbogen der Herringbone-Rekonstruktion verankert. Nur vereinzelt finden sich kurze, nicht-verankerte Linien auf den freien hcp-Domänen. Diese Präferenz der fcc-Domänen ist typisch für organische Moleküle⁵⁵ und liegt in der unterschiedlichen elektronischen Potenziellandschaft der beiden Domänen¹³³ begründet.

Vor der weiteren Beschreibung der verschiedenen Strukturen werden nun die einzelnen Moleküle charakterisiert und ihre beiden Konfigurationen identifiziert. In allen drei Strukturen findet sich das gleiche Strukturmotiv wieder (siehe Abbildung 4.3): eine ellipsoide Erhebung mit einem einzelnen, nahezu runden Maximum. Am deutlichsten ist dies am linken Ende der Zick-Zack- bzw. der Burgzinnen-Linien in Abbildung 4.3.b bzw. c zu erkennen. Der Abstand dieser beiden Erhebungen von $(1,37 \pm 0,07)\text{ nm}$ (siehe Kapitel 4.2.1) entspricht annähernd der Gesamtlänge des Moleküls mit $1,5\text{ nm}$ (siehe Abbildung 4.1.a). Somit wird das Molekül durch diese zwei Erhebungen im STM-Bild dargestellt.

Allerdings gibt es zwei leicht unterschiedliche Formen des Moleküls: eine „längliche“ Form, die in Abbildung 4.3.c mit t gekennzeichnet ist und eine „gekrümmte“ Form, die mit c* markiert ist. Die beiden Formen unterscheiden sich in der relativen Position ihrer Maxima voneinander. Abbildung 4.4 zeigt Falschfarbenbilder der „länglichen“ (Abbildung 4.4.a) und der „gekrümmten“ Form (Abbildung 4.4.b). In

beiden Fällen sind die zwei Erhebungen des Moleküls sichtbar: das einzelne, nahezu runde Maximum und die ellipsoide Erhebung, die hier als Doppelerhebung aufgelöst wird. Der Winkel zwischen dem einzelnen Maximum und der Doppelerhebung beträgt $(169\pm 4)^\circ$ in der „länglichen“ Form und $(156\pm 3)^\circ$ in der „gekrümmten“ Form. Damit läßt sich als erste Hypothese die „längliche“ Form der länglichen *trans*-Konfiguration und die „gekrümmte“ Form der kompakten *cis*-Konfiguration zuordnen. Diese Zuordnung wird im Folgenden durch eine detaillierte Auswertung der STM-Bilder und eine Analyse der STS-Spektren bestätigt.

Die beiden Formen unterscheiden sich zusätzlich in ihrer relativen Häufigkeit. Die „längliche“ Form ist mit $(86\pm 4)\%$ aller Moleküle die dominierende Spezies. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die „längliche“ Form der *trans*-Konfiguration entspricht. In der Gasphase ist die *trans*-Konfiguration die energetisch stabile Form und daher die am häufigsten anzutreffende Konfiguration der Moleküle (siehe Kapitel 2.1). Durch das Heizen beim Verdampfen der Moleküle sollte der Anteil der *trans*-Moleküle sogar noch ansteigen, da die *cis*-Isomere durch thermische Aktivierung in *trans*-Isomere überführt werden können. Allerdings ist in seltenen Fällen die energetische Reihenfolge auf Metalloberflächen umgekehrt. So ist zum Beispiel die *cis*-Konfiguration von 4-Dimethylaminoazobenzol-4'-Sulfonsäure auf Au(111) die stabile Konfiguration.¹⁰⁹ Für AnNA bleibt jedoch die Häufigkeit der Isomere auf dem Au(111)-Substrat erhalten, wie die Zuordnung der „länglichen“ Form zur *trans*-Konfiguration und der „gekrümmten“ Form zu einer modifizierten *cis*-Konfiguration im Folgenden zeigt.

4.2.1. *trans*-Konfiguration

Die „längliche“ Form des Moleküls wird im STM-Bild als eine Doppelerhebung mit einem zusätzlichen, kleineren Maximum abgebildet (siehe Abbildung 4.4.a). Abbildung 4.4.c zeigt ein Höhenprofil entlang der Mittelpunkte der Maxima des Moleküls (schwarze Linie in Abbildung 4.4.a). Die Doppelerhebung im STM-Bild entspricht den Maxima A und B im Höhenprofil und das einzelne Maximum dem Maximum C. Die Gesamtlänge des Moleküls (von A nach C) beträgt $(1,37\pm 0,07)$ nm. Die beiden Maxima der Doppelerhebung (A und B) sind $(0,60\pm 0,03)$ nm voneinander entfernt. Dieser Abstand ist etwas kleiner als der zwischen den Maxima B und C ($(0,78\pm 0,07)$ nm). Alle drei Maxima haben eine scheinbare Höhe von (150 ± 10) pm, die in der Mitte der Doppelerhebung (zwischen A und B) auf (140 ± 10) pm und zwischen den Maxima B und C auf (110 ± 10) pm abfällt.

In der Gasphase ist die *trans*-Konfiguration nahezu planar, nur der Phenylring der Anilinogruppe steht aus der Ebene heraus (siehe Abbildung 4.1.a). Man erwartet

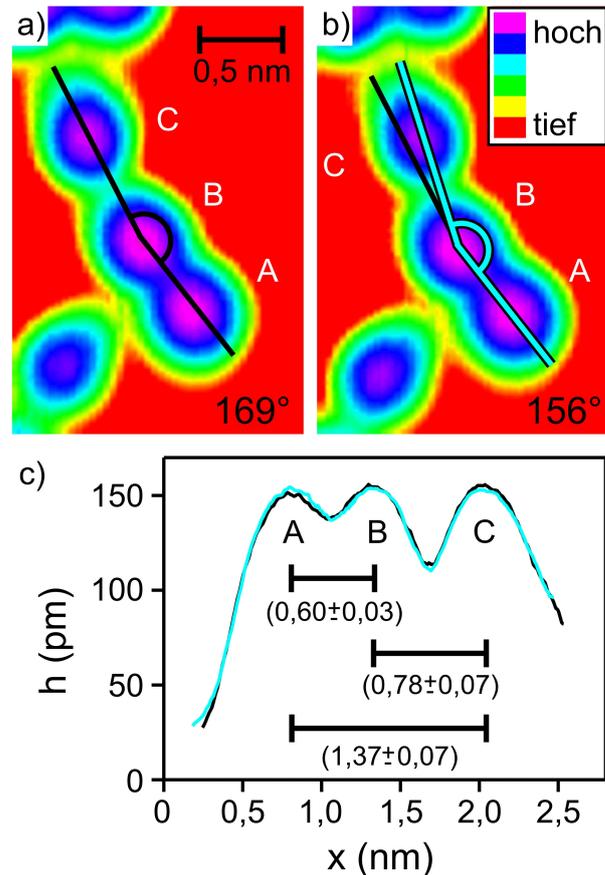


Abbildung 4.4.: Hoch aufgelöste STM-Bilder der beiden Formen. a) „Längliche“ Form. Der Winkel zwischen dem einzelnen Maximum und der Doppelerhebung beträgt $(169 \pm 4)^\circ$. b) „Gekrümmte“ Form. Der Winkel beträgt $(156 \pm 3)^\circ$. Zum Vergleich ist der Winkel der „länglichen“ Form eingezeichnet (schwarze Linie). c) Höhenprofil der Moleküle in der „länglichen“ Form (schwarz) und in der „gekrümmten“ Form (blaugrün) entlang der Linien in a und b. A und B entsprechen der ellipsoiden Erhebung in den STM-Bildern mit geringerer Auflösung und C dem einzelnen Maximum. Tunnelparameter: $I=310 \text{ pA}$, $U=125 \text{ mV}$, $(1,7 \times 2,6) \text{ nm}^2$.

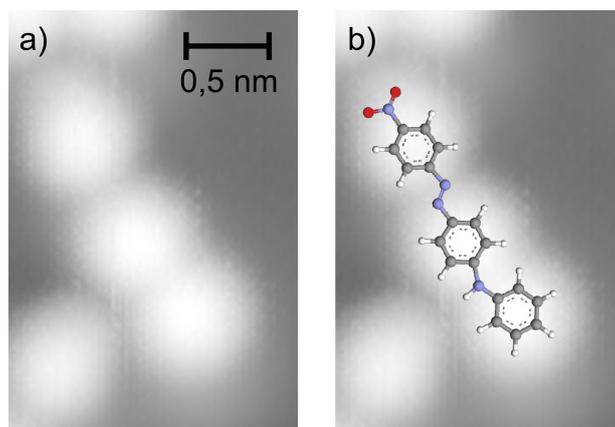


Abbildung 4.5.: Hoch aufgelöstes STM-Bild der *trans*-Konfiguration. a) STM-Bild der „länglichen“ Form. b) STM-Bild mit dem Strukturmodell der *trans*-Konfiguration. Tunnelparameter: $I=310$ pA, $U=125$ mV, $(1,7 \times 2,6)$ nm².

daher, dass das Molekül mit den Phenylringen des Azobenzolkerns parallel zur Oberfläche adsorbiert. So wird ein maximaler Überlapp des π -Elektronensystems mit den Elektronen der Oberfläche gewährleistet. Zusätzlich können so die Stickstoffatome der Azogruppe an die Metallatome binden.^{97–99} Diese Adsorptionsgeometrie wurde bereits für andere Azobenzole berichtet.^{20–22} Die Gesamtlänge des Moleküls in der Gasphase beträgt 1,5 nm und der Abstand der beiden äußeren Phenylringe 1,1 nm (siehe Abbildung 4.1.a). Dieser Abstand wird auf 1,2 nm vergrößert, wenn der Phenylring der Anilino­gruppe in die Ebene der Phenylringe des Azobenzolkerns gedreht wird. Damit entspricht der Abstand in etwa dem Abstand der beiden äußeren Maxima des Moleküls (A und C) von $(1,37 \pm 0,07)$ nm. Die Erhebungen im STM-Bild können dann wie für das unsubstituierte Azobenzol²¹ auf der gleichen Oberfläche den Phenylringen des Moleküls zugeordnet werden. Die gleiche Adsorptionsgeometrie der Phenylringe erklärt dann auch die gleiche scheinbare Höhe der Maxima in den STM-Bildern. Abbildung 4.5.b zeigt diese flache Molekülstruktur.

Das Verdrehen des Phenylrings der Anilino­gruppe aus seiner Gleichgewichtsposition kostet Energie, die durch die parallele Adsorption des π -Systems dieses Phenylrings, d. h. der Wechselwirkung mit den Substratelektronen, zur Verfügung gestellt werden könnte. Für eine detailliertere Betrachtung der Energieverhältnisse und eine Bestätigung der Adsorptionsgeometrie sind theoretische Berechnungen erforderlich, die auch die schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen berücksichtigen.^{97–99}

Es ist nicht eindeutig, welcher Phenylring welche Erhebung im STM-Bild verursacht, da alle drei die gleiche scheinbare Höhe haben. Der kleinere Abstand zwischen

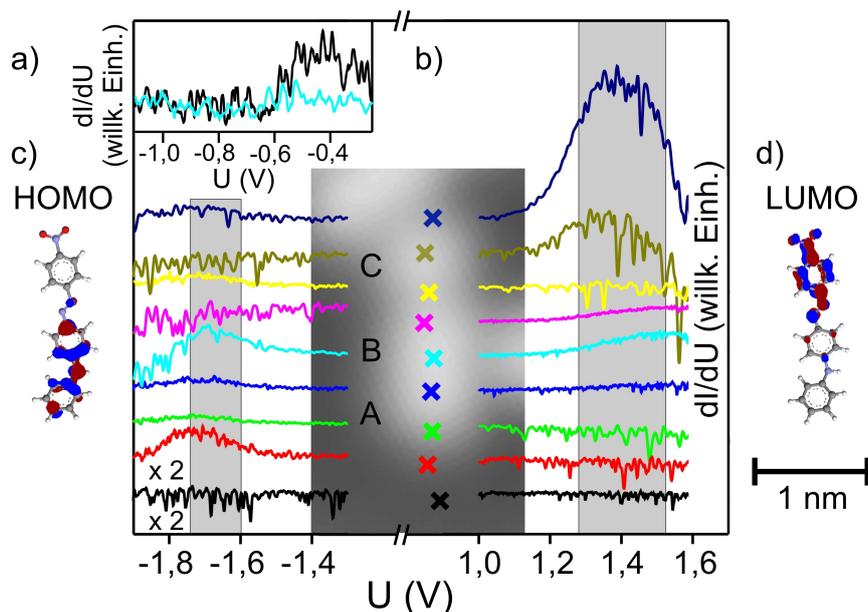


Abbildung 4.6.: Räumliche Verteilung der elektronischen Zustände. a) dI/dU -Spektren über der Mitte des Moleküls (blaugrün; Spitzenposition: blaugrünes Kreuz in b) und über der Oberfläche (schwarz). b) dI/dU -Spektren entlang der Molekülachse eines *trans*-Moleküls in der Sternstruktur (siehe STM-Bild). Tunnelparameter: $I=310$ pA, $U=125$ mV, $(1,7 \times 2,6)$ nm²). A, B und C entsprechen den Maxima im Höhenprofil des Moleküls (siehe Abbildung 4.4.c). Die Spektren sind horizontal verschoben. Grau hinterlegte Bereiche kennzeichnen die volle Breite bei halbem Maximum (FWHM - *engl.* full width half maximum) von fünf unabhängigen Messungen der Maxima-Positionen. a) und b) Lock-in-Parameter: $\nu=917$ Hz. $U_{mod}=26$ mV. Die Spektren sind 10-Punkt geglättet. c) HOMO und d) LUMO in der Gasphase. Die Orbitale skalieren mit dem STM-Bild in b). Die Berechnung erfolgte mit ArgusLab.⁵⁸

den Maxima der Doppelerhebung (A und B) als zwischen den Maxima B und C läßt vermuten, dass A zu dem Phenylring der Anilino-Gruppe gehört, der in der flachen Molekülstruktur einen kleineren Abstand zum angrenzenden Phenylring hat als die beiden anderen Phenylringe voneinander. Folglich entsprechen die vom Azobenzolkern stammenden Phenylringe dann den Maxima B und C im STM-Bild. Diese Zuordnung wird nun durch räumlich aufgelöste STS-Messungen bestätigt.

In STS-Messungen wird die energetische Position der Molekülorbitale bestimmt (siehe Kapitel 1.1.5). Für das unsubstituierte Azobenzol⁹⁷ und für Tetra-*tert*-butylazobenzol³⁶ wurde gezeigt, dass die Molekülorbitale durch die Adsorption auf dem Au(111)-Substrat nicht über die Fermi-Energie verschoben werden. Folglich ist zu er-

warten, dass auch für AnNA auf Au(111) der erste Zustand im positiven Spannungsbereich dem LUMO entspricht und der erste Zustand im negativen Spannungsbereich dem HOMO. Neben der Energie eines Orbitals kann auch dessen räumliche Verteilung bestimmt werden, wenn die STS-Spektren an verschiedenen Stellen des Moleküls aufgenommen werden. Abbildung 4.6.b zeigt STS-Spektren in den Spannungsbereichen von -1,9 bis -1,3 V und von 1,0 bis 1,6 V entlang der Molekülachse eines Moleküls in der Sternstruktur. Im fehlenden Spannungsbereich von -1,4 bis 1,0 V sind keine Zustände beobachtbar. Auch der Au(111)-Oberflächenzustand (siehe Kapitel 3.2.1.2) ist über dem Molekül nicht sichtbar (siehe Abbildung 4.6.a). Diese Unterdrückung des Oberflächenzustands deutet eine starke Molekül-Substrat-Wechselwirkung an.

Im positiven Spannungsbereich erkennt man über dem einzelnen Maximum (C) einen Zustand bei $(1,40 \pm 0,02)$ V (marineblaue und ockerfarbende Kurve in Abbildung 4.6.b), der über der Oberfläche (schwarze Kurve) und dem Rest des Moleküls nicht sichtbar ist. Dieser Zustand kann dem LUMO zugeordnet werden. In der Gasphase hat das LUMO die meiste Intensität an der Nitrogruppe und dem Phenylring neben der Nitrogruppe (siehe Abbildung 4.6.d), sodass das einzelne Maximum C im STM-Bild diesem Phenylring zugeordnet werden kann. Die Doppelerhebung (A und B) sollte dann dem Phenylring der Anilinogruppe und dem benachbarten Phenylring entsprechen. An diesem Stellen des Moleküls hat das HOMO die größte Intensität (siehe Abbildung 4.6.c), sodass man dort einen Zustand im negativen Spannungsbereich erwartet. Das STS-Spektrum zeigt tatsächlich nur in diesem Bereich des Moleküls einen Zustand, das HOMO, bei -1,67 V (rote und blaugrüne Kurve in 4.6.b). Die räumlich aufgelöste Tunnelspektroskopie bestätigt also die Zuordnung der Doppelerhebung (A und B) zum Phenylring der Anilinogruppe (A) und dem benachbarten Phenylring des Azobenzolkerns (B) und die Zuordnung des einzelnen Maximums (C) zum zweiten Phenylring des Azobenzolkerns.

Abbildung 4.5.b fasst die Interpretation der Moleküle in der „länglichen“ Form zusammen, indem ein STM-Bild zusammen mit dem Strukturmodell der oberflächenmodifizierten *trans*-Konfiguration gezeigt wird.

4.2.2. *cis**-Konfiguration

Nach der Identifizierung der „länglichen“ Form als *trans*-Konfiguration wird nun die „gekrümmte“ Form interpretiert, von der ein hoch aufgelöstes STM-Bild in Abbildung 4.4.b bzw. 4.7.a gezeigt ist. Der einzige Unterschied zur „länglichen“ Form ist der Winkel zwischen der Achse der Doppelerhebung (A und B) und dem einzelnen Maximum (C). Die scheinbaren Höhen und die Abstände der Maxima entsprechen denen der „länglichen“ Form (siehe Höhenprofil (blaugrün) in Abbildung 4.4.c).

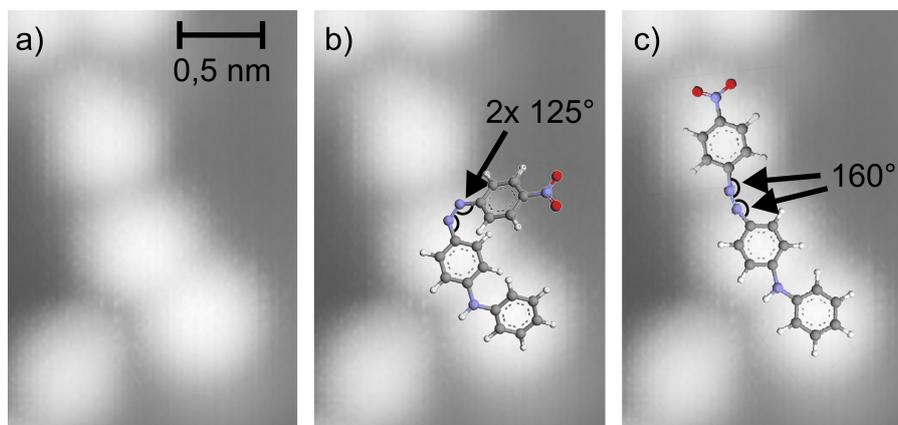


Abbildung 4.7.: Hoch aufgelöstes STM-Bild der *cis-Konfiguration.** a) STM-Bild der „gekrümmten“ Form. b) und c) STM-Bild mit dem Strukturmodell der b) *cis*-Konfiguration der Gasphase und c) der modifizierten *cis**-Konfiguration. Tunnelparameter: $I=310\text{ pA}$, $U=125\text{ mV}$, $(1,7 \times 2,6)\text{ nm}^2$.

Die Gesamtlänge des Moleküls (von A nach C) in der „gekrümmten“ Form beträgt $(1,38 \pm 0,09)\text{ nm}$.

Die intuitive Interpretation der „gekrümmten“ Form als *cis*-Konfiguration ist durch deren Dreidimensionalität nicht möglich (siehe Abbildung 4.7.b). Für Aminonitroazobenzol auf Au(111) wurde allerdings eine planare *cis*-Konfiguration beobachtet.^{20,24} Die in der Gasphase zur Dreidimensionalität der *cis*-Konfiguration führende sterische Abstoßung der Phenylringe (siehe Kapitel 2.1) wird durch eine Vergrößerung der beiden C-N=N Bindungswinkel von 125° in der Gasphase auf 150° an der Oberfläche vermieden, sodass beide Phenylringe in einer Ebene liegen können. Diese experimentelle Beobachtung wird durch DFT-Berechnungen bestätigt, die einen Bindungswinkel von 140° finden.^{16,21} Eine ähnliche Adsorptionsgeometrie erklärt auch die „gekrümmte“ Form von AnNA. Wenn die Zuordnung der Maxima im STM-Bild der „länglichen“ Form erhalten bleibt, ergibt sich die in Abbildung 4.7.c gezeigte Konfiguration. Die beiden C-N=N Bindungswinkel vergrößern sich von 125° in der Gasphase auf 160° in Kontakt mit der Oberfläche. Diese vergrößerten Bindungswinkel erlauben eine parallele Adsorption der Phenylringe des Azobenzolkerns. Auch der Phenylring der Anilingrouppe adsorbiert wie in „länglichen“ Form parallel zur Oberfläche. Folglich kann die „gekrümmte“ Form mit einer oberflächeninduzierten *cis*-Konfiguration identifiziert werden, die im Weiteren als *cis**-Konfiguration bezeichnet wird.

Die Energie zur Bildung der *cis**-Konfiguration, d. h. für das Verformen des Moleküls aus seiner in der Gasphase energetisch günstigen *cis*-Konfiguration, wird durch

die Adsorption bereitgestellt. Neben dem Überlapp des π -Systems des Moleküls mit den Oberflächenelektronen trägt die Wechselwirkung der funktionellen Gruppen mit der Oberfläche zur Bildung der *cis**-Konfiguration bei. Für Aminonitroazobenzol mit einer identischen und einer ähnlichen Seitengruppe auf Au(111) wurde die *cis**-Konfiguration durch starke Bindungen zwischen der Nitrogruppe und der Oberfläche erklärt.²¹ Da AnNA auch diese funktionelle Gruppe enthält, ist die Adsorption höchstwahrscheinlich die Hauptantriebskraft zur Bildung der *cis**-Konfiguration von AnNA auf Au(111).

Zusätzlich könnte die *cis**-Konfiguration auch durch die Bindungen in den supra-molekularen Strukturen stabilisiert werden. Dies kann aber experimentell nicht überprüft werden, da isolierte Moleküle, d. h. Moleküle ohne Bindungen zu benachbarten Molekülen, weder in der *cis*- noch in der *cis**-Konfiguration gefunden worden sind. Allerdings finden sich *cis**-Isomere an den Enden der Linienstrukturen, d. h. mit einem freien Ende ohne Bindungen, sodass die Bindung in den Strukturen nur eine kleine Rolle spielen kann. Außerdem existiert die *cis**-Konfiguration für Aminonitroazobenzol auf Au(111)^{20,24} auch für isolierte Moleküle. Folglich wird die Energie zur Bildung der *cis**-Konfiguration hauptsächlich durch die Adsorption bereitgestellt.

Die elektronische Struktur des *cis**-Isomers ist in Abbildung 4.8 zusammen mit der des *trans*-Isomers dargestellt. Wie erwartet unterscheiden sich die STS-Spektren der beiden Isomere. Das LUMO, das für die *trans*-Konfiguration bei $(1,40 \pm 0,02)$ V liegt, befindet sich für die *cis**-Konfiguration bei 1,44 V (siehe Abbildung 4.8.a). Eine etwas größere Verschiebung ergibt sich für das HOMO (siehe 4.8.b). Während es für das *trans*-Isomer bei -1,67 V liegt, befindet es sich für die *cis**-Konfiguration bei 1,60 V.

Die Verschiebung für die beiden Orbitale ist mit 0,07 V für das HOMO und 0,04 V für das LUMO verglichen mit anderen Azobenzolen klein.^{21,36} So verschiebt sich beispielsweise das LUMO von Tetra-*tert*-butylazobenzol auf Au(111) um 0,3 V.³⁶ Allerdings bezieht sich diese Verschiebung wie auch die anderen Studien auf die dreidimensionale *cis*-Konfiguration, die sich stark in ihrer geometrischen Struktur von der planaren *trans*-Konfiguration unterscheidet. Die planare *cis**-Konfiguration weist hingegen nur kleinere Unterschiede in der geometrischen Struktur im Vergleich zur *trans*-Konfiguration auf, sodass auch nur kleinere Verschiebungen in der elektronischen Struktur erwartet werden. Zusätzlich hebt die Isomerisierung in die dreidimensionale *cis*-Konfiguration einen Teil des Moleküls von der Oberfläche ab. Diese fehlende Bindung zur Oberfläche verschiebt ebenfalls die energetische Position der Orbitale. Die Bedeutung einer Bindung für die Energie der Orbitale ist beispielhaft in Abbildung 4.8.b verdeutlicht. Für die *trans*-Konfiguration am Ende einer Burgzinnen-Linie, d. h. mit einem fehlenden Bindungspartner, verschiebt

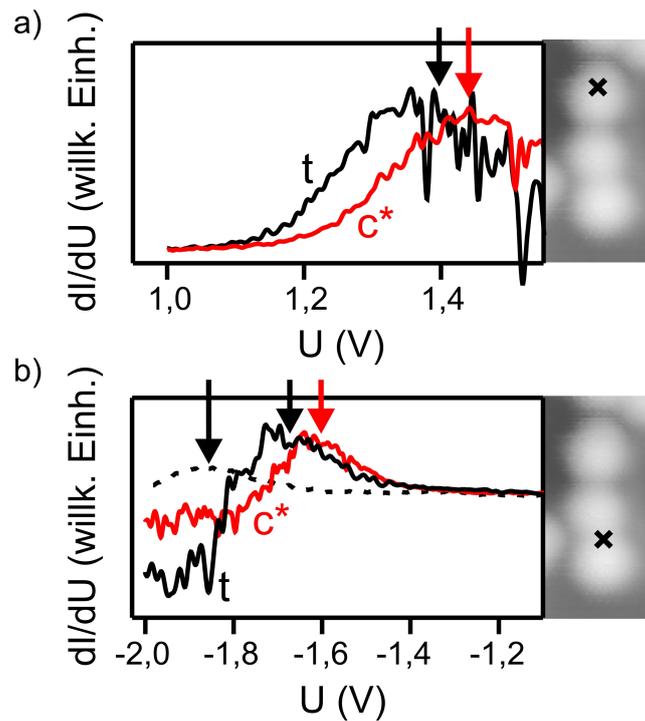


Abbildung 4.8.: dI/dU-Spektren der beiden Konfigurationen. Schwarz: Molekül in der *trans*-Konfiguration (mit t gekennzeichnet). Rot: Molekül in der *cis**-Konfiguration (mit c* gekennzeichnet). Beide Moleküle befinden sich in der Mitte einer Burgzinnen-Linie. Die Spektren sind 10-Punkt geglättet. Die Pfeile markieren die Positionen der Maxima, die mit Gauss-Fits an die Spektren bestimmt wurden. Die Spitzenposition während der Aufnahme der Spektren ist in den STM-Bildern mit einem Kreuz gekennzeichnet (Tunnelparameter: $I=310$ pA, $U=125$ mV, $(1,7 \times 2,6)$ nm²). a) Lock-in-Parameter: $\nu=626$ Hz. $U_{mod}=10$ mV. b) Gestrichelte, schwarze Linie: Molekül in der *trans*-Konfiguration, das sich am Ende einer Burgzinnen-Linie befindet. Lock-in-Parameter: $\nu=956$ Hz. $U_{mod}=10$ mV.

sich die Energie des LUMO um 0,18 V auf -1,85 V. Eine Diskussion dieser Verschiebung erfolgt in Kapitel 4.2.3.4, nachdem die Bindungsverhältnisse in den Strukturen vorgestellt worden sind. Auf jeden Fall ist diese Verschiebung aufgrund des fehlenden Bindungspartners größer als der Unterschied zwischen der *cis**- und der *trans*-Konfiguration. Zusammenfassend lässt sich die nur geringe Verschiebung der Orbitalenergien für die beiden Konfigurationen der AnNA-Moleküle durch die ähnliche geometrische Struktur und die ähnliche Bindung zur Oberfläche erklären.

4.2.3. Supramolekulare Strukturen

Nachdem die Adsorptionsgeometrie und die beiden, zweidimensionalen Konfigurationen der individuellen Moleküle identifiziert wurden, werden nun die verschiedenen supramolekularen Strukturen charakterisiert. Diese Strukturen sollen die Moleküle fixieren, um so einen nicht diffundierenden, molekularen Schalter zu realisieren. Für die Charakterisierung dieses Schalters wird ein genaues Verständnis der Bindungsverhältnisse der Moleküle benötigt.

Die Mehrzahl der Moleküle ($(60\pm 5)\%$) findet sich in den beiden Linienstrukturen, den Zick-Zack- und den Burgzinnen-Linien, und nur $(8\pm 3)\%$ in den Sternen. Während die Sterne isoliert auf der Oberfläche liegen, ändern die Linien oft ihre Form von der Zick-Zack- in die Burgzinnen-Linie und umgekehrt. Sie enden oftmals in kompakten Inseln aus Molekülen. Das freie Ende einer Linie ist immer die Anilino-Gruppe, wohingegen die Nitro-Gruppe immer an andere Moleküle oder Adsorbate bindet. Die Nitro-Gruppe ist also die reaktivere der beiden funktionellen Gruppen des Moleküls.

Die maximale Anzahl der Moleküle in einer Linie ist 18, während ein Stern sechs Moleküle enthält. Ein anderes organisches Molekül, Nitronaphthalin, bildet zirkuläre Strukturen, um ungesättigte Bindungen am Ende von linearen Strukturen zu vermeiden.⁵⁵ Die Bindungsverhältnisse in den Strukturen werden nun anhand von hoch aufgelösten STM-Bildern diskutiert.

4.2.3.1. Wasserstoffbindungen

Abbildung 4.9.a zeigt ein hoch aufgelöstes STM-Bild einer Sternstruktur zusammen mit den Strukturmodellen der Moleküle. Alle sechs Moleküle des Sterns befinden sich in der *trans*-Konfiguration. Dabei liegt die Nitro-Gruppe des einen Moleküls vor dem mittleren Phenylring (Maximum B im Höhenprofil in Abbildung 4.4.c) und dem Stickstoff der Anilino-Gruppe des anderen Moleküls, sodass die Sauerstoffatome der Nitro-Gruppe sich in direkter Nachbarschaft zu den Wasserstoffatomen des mittleren Phenylrings und des Stickstoffatoms des anderen Moleküls befinden. Der Abstand

der Sauerstoffe zu dem Kohlenstoff bzw. dem Stickstoff beträgt dabei etwa 0,35 nm, was dem typischen Abstand einer Wasserstoffbindung in supramolekularen Strukturen entspricht.¹⁴⁸ Daher sind Wasserstoffbindungen für die Bildung der Sterne verantwortlich, von denen zwei pro Molekül existieren. Ähnliche $\text{NO}_2 \cdots \text{H}$ -Bindungen sorgen für die Bildung von Merocyanin-Dimeren auf Au(111).¹⁵¹

Der Bindungstyp der Sterne mit zwei Wasserstoffbindungen zwischen der Nitrogruppe und dem mittleren Phenylring bzw. dem Stickstoffatom der Anilinogruppe wird im Folgenden als Bindungstyp I bezeichnet. Abbildung 4.10.a zeigt ein Modell ist des Bindungstyps I.

Obwohl auch wieder auf zwei Wasserstoffbindungen basierend, unterscheiden sich die Bindungspaare in den Zick-Zack-Linien von denen in den Sternen (siehe Abbildung 4.9.b). Die Nitrogruppe des einen Moleküls liegt vor der Anilinogruppe des nächsten Moleküls, d. h. die Sauerstoffe der Nitrogruppe befinden sich in unmittelbarer Nachbarschaft der Wasserstoffe des Phenylrings (Maximum A im Höhenprofil in Abbildung 4.4.c) und des Stickstoffs der Anilinogruppe. Es handelt sich wiederum um zwei Wasserstoffbindungen von 0,35 nm Länge. Dieser Bindungstyp wird im Folgenden als Typ II bezeichnet (siehe Modell in Abbildung 4.10.b).

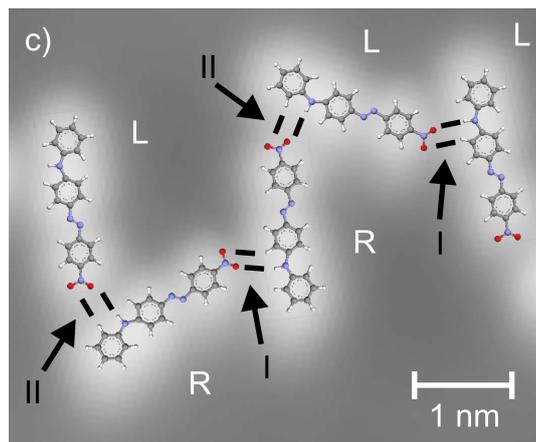
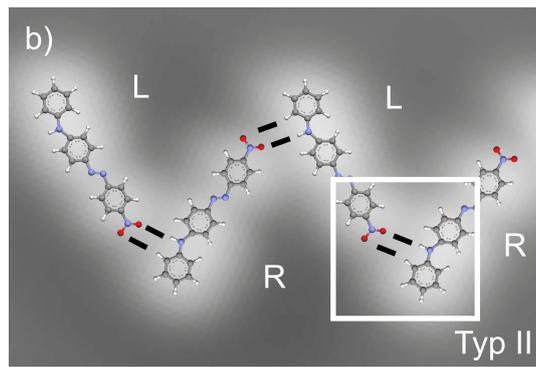
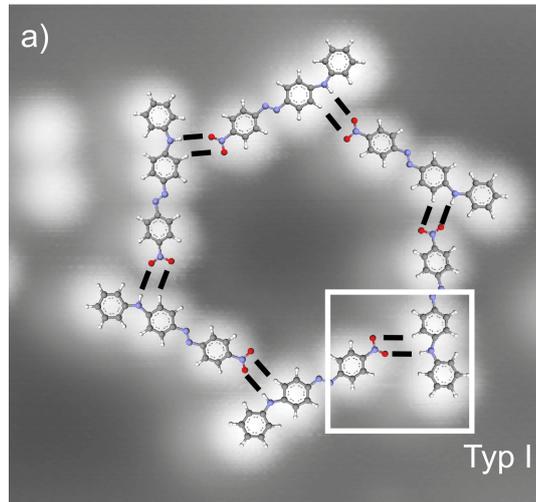
Die beiden Bindungstypen unterscheiden sich in der Position einer der beiden Wasserstoffbindungen. Im Bindungstyp I stammt eines der Wasserstoffe vom mittleren Phenylring (Maximum B), während im Bindungstyp II der Phenylring der Anilinogruppe (Maximum A) an der Bindung partizipiert. Der Wasserstoff, der an den Stickstoff der Anilinogruppe gebunden ist, nimmt in beiden Typen an der Bindung teil, da die N-H Gruppe ein stärkerer Protonendonator ist als die C-H Gruppe.¹⁵²

In den Burgzinnen-Linien alternieren die Bindungstypen I und II. Die Burgzinnen-Linie in Abbildung 4.9 startet auf der linken Seite mit Bindungstyp II, gefolgt von Typ I usw.

Die drei supramolekularen Strukturen unterscheiden sich also in ihren Bindungstypen. Die Sterne besitzen nur Bindungen des Typ I, die Zick-Zack-Linien nur Typ

Abbildung 4.9. : (Gegenüberliegende Seite)

Bindungen in den supramolekularen Strukturen. Schwarze Linien deuten Wasserstoffbindungen an. R und L kennzeichnen die Chiralität der Moleküle (siehe Kapitel 4.2.3.2). a) Stern-Struktur (mit R-Chiralität). Tunnelparameter: $I=310$ pA, $U=125$ mV, $(5,5 \times 5,2)$ nm². b) Zick-Zack-Linie. Tunnelparameter: $I=42$ pA, $U=500$ mV, $(5,5 \times 3,8)$ nm². c) Burgzinnen-Linie. I und II bezeichnen den Bindungstyp. Tunnelparameter: $I=200$ pA, $U=500$ mV, $(5,5 \times 4,5)$ nm².



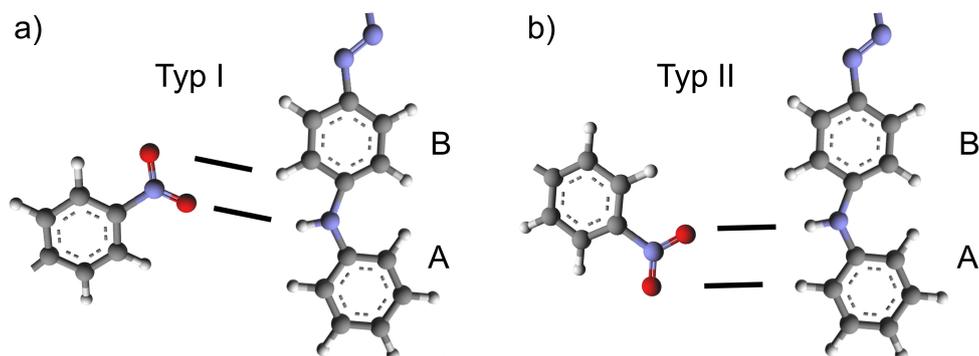


Abbildung 4.10.: Bindungstypen. a) Typ I. Die Bindungen formen sich zwischen der Nitrogruppe des einen Moleküls und dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom des mittleren Phenylrings des anderen Moleküls. b) Typ II. Die Nitrogruppe des einen Moleküls und das Stickstoffatom und das Kohlenstoffatom des äußeren Phenylrings des anderen Moleküls sind an der Bindung beteiligt. A und B kennzeichnen Maxima im Höhenprofil in Abbildung 4.4.c.

II und die Burgzinnen-Linie abwechselnd Typ I und II.

4.2.3.2. Oberflächeninduzierte Chiralität

Zur Erklärung des Auftretens zweier unterschiedlicher Bindungstypen wird nun das Prinzip der zweidimensionalen Chiralität (Händigkeit) eingeführt.^{55,149} Man bezeichnet ein Objekt als chiral, wenn sein Spiegelbild nicht durch Drehung mit dem Original zur Deckung gebracht werden kann, d. h. wenn es keine Drehspiegelachse besitzt. Aufgrund des Winkels zwischen der Doppelerhebung und dem einzelnen Maximum existieren beide Isomere in zwei Chiralitäten auf der Oberfläche (siehe Abbildung 4.11). Streng genommen handelt es sich nur um eine Prochiralität, d. h. die in der Gasphase achiralen Moleküle werden durch die Adsorption auf der Oberfläche chiral.¹⁵³ Ein Molekül wird als linkshändig (L) bezeichnet, wenn für ein Molekül, dessen Doppelerhebung nach unten weist, das einzelne Maximum links der Achse der Doppelerhebung liegt (siehe Abbildung 4.11.a). Entsprechend wird ein Molekül als rechtshändig (R) bezeichnet, wenn sich das einzelne Maximum auf der rechten Seite der Doppelerhebung befindet (Abbildung 4.11.b). In den Strukturmodellen spiegelt sich die Chiralität in der relativen Position der Nitrogruppe wider (siehe Abbildung 4.11.c). Ein linkshändiges Molekül, dessen Anilino-Gruppe nach unten zeigt, hat die Nitrogruppe zur Linken der unteren beiden Phenylringe. Für ein rechtshändiges Molekül befindet sich die Nitrogruppe zur Rechten der unteren beiden Phenylringe.

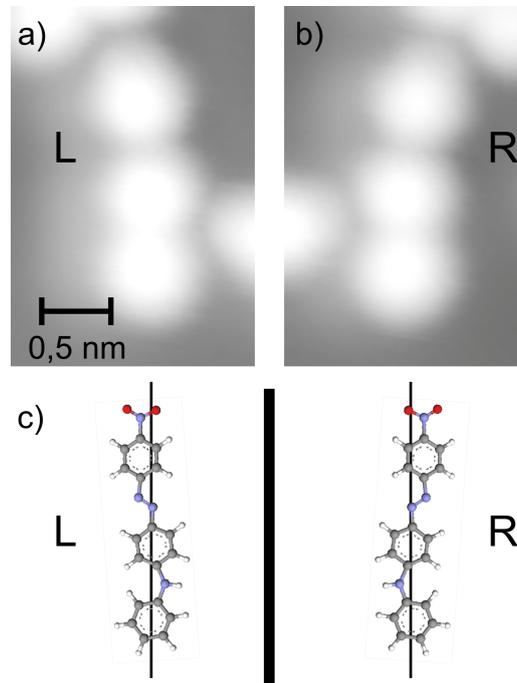


Abbildung 4.11.: Molekulare Chiralität. Hoch aufgelöste STM-Bilder der *trans*-Konfiguration in a) L-Chiralität (linkshändig) und b) R-Chiralität (rechtshändig). Tunnelparameter: $I=310$ pA, $U=125$ mV, $(1,5 \times 2,5)$ nm². c) Strukturmodelle der Moleküle in beiden Chiralitäten.



Abbildung 4.12.: Chiralität der Moleküle in den supramolekularen Strukturen. a) Zwei Sterne mit unterschiedlicher Chiralität. Der Stern mit L(R)-Chiralität besteht nur aus Molekülen in L(R)-Chiralität. b) Zick-Zack-Linie. c) Burgzinnen-Linie. Tunnelparameter: a) $I=310$ pA, $U=125$ mV. b) $I=42$ pA, $U=500$ mV. a) $I=200$ pA, $U=500$ mV. a-c) (85×50) nm².

Die Sterne existieren ebenfalls in zwei Chiralitäten, die sich in der Orientierung ihrer Moleküle unterscheiden. Ein Stern wird als linkshändig (L) bezeichnet, wenn die Doppelerhebung des oberen Moleküls nach links zeigt und als rechtshändig (R), wenn die Doppelerhebung des oberen Moleküls nach rechts weist (siehe Abbildung 4.12.a). Die Orientierung des oberen Moleküls spiegelt sich in den Orientierungen der anderen Moleküle im Stern wider. So besteht ein Stern mit L-Chiralität nur aus Molekülen mit L-Chiralität und ein Stern mit R-Chiralität nur aus Molekülen mit R-Chiralität. Die Bildung der Sterne führt also zu einer enantiomerischen Trennung, d. h. zu einer Trennung der Moleküle nach Chiralitäten.

Im Gegensatz zu den Sternen enthalten die Linienstrukturen beide Chiralitäten. So wechselt in den Zick-Zack-Linien die Chiralität nach jedem Molekül. Abbildung 4.12.b zeigt eine Zick-Zack-Linie, die von links nach rechts mit einem L-Molekül beginnt und dann mit einem R-Molekül fortgesetzt wird. Die Burgzinnen-Linie besteht ebenfalls aus einer racemischen Mischung von Molekülen, d. h. sie enthält den gleichen Anteil an Molekülen mit L- und R-Chiralität. Allerdings ändert sich die Chiralität erst nach jedem zweiten Molekül. So startet die Burgzinnen-Linie in Abbildung 4.12.c mit einem rechtshändigen Molekül, gefolgt von zwei linkshändigen Molekülen und dann schließen sich zwei rechtshändige Moleküle an.

Ein Vergleich der Chiralitäten mit den Bindungstypen ergibt einen direkten Zusammenhang zwischen diesen beiden Eigenschaften. In den Sternen mit seinen homochiralen Bindungen, d. h. alle Bindungspartner haben die gleiche Chiralität, findet sich nur der Bindungstyp I, während die heterochiralen Bindungen, d. h. jeder Bindungspartner hat die entgegengesetzte Chiralität, in den Zick-Zack-Linien nur den Bindungstyp II aufweisen. Der Zusammenhang zwischen der Chiralität und dem Bindungstyp wird durch die folgende Analyse der Burgzinnen-Linie bestätigt. Die Burgzinnen-Linie in Abbildung 4.9.c beginnt mit einem linkshändigen Molekül, das mittels Bindungstyp II an ein rechtshändiges Molekül gebunden ist. Das folgende rechtshändige Molekül schließt sich dann mit dem Bindungstyp I an. Die Sequenz der Chiralitäten ist L-R-R-L-L und die der Bindungstypen II-I-II-I. Wann immer zwei Moleküle mit der gleichen Chiralität aneinandergrenzen, handelt es sich um eine Bindung vom Typ I, während zwei Moleküle mit unterschiedlicher Chiralität immer den Bindungstyp II haben. Der Bindungstyp wird also durch die Chiralität bestimmt und folglich muß eine chirale Erkennung zwischen Molekülen stattfinden, d. h. die Moleküle „registrieren“ die Chiralität ihres Bindungspartners und gehen dann eine passende Bindung ein.

Der Prozess der chiralen Erkennung ist im Allgemeinen sehr komplex und geht über einen einfachen Schlüssel-Schloß-Mechanismus hinaus.¹⁵⁴ So sind kurzreichweitige

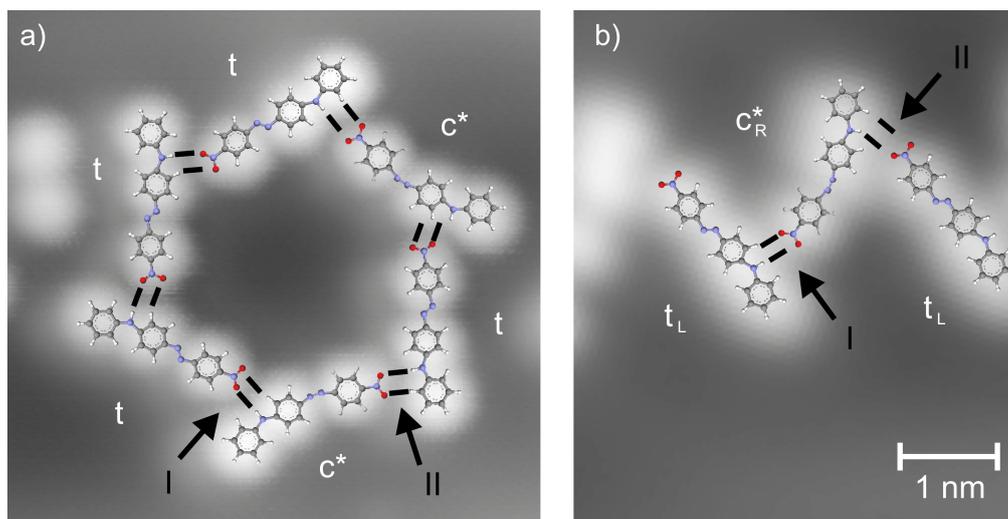


Abbildung 4.13.: Supramolekulare Strukturen mit *cis-Isomeren.** STM-Bilder mit Strukturmodellen der Moleküle. Schwarze Linien deuten Wasserstoffbindungen an. *t* und *c** bezeichnen Moleküle in der *trans*- und der *cis**-Konfiguration. I und II kennzeichnen den Bindungstyp und L und R die Chiralität. a) Stern mit zwei *cis**-Isomeren. Tunnelparameter: $I=310\text{ pA}$, $U=125\text{ mV}$, $(5,5 \times 5,2)\text{ nm}^2$. b) Zick-Zack-Linie mit einem *cis**-Isomer. Tunnelparameter: $I=38\text{ pA}$, $U=500\text{ mV}$, $(4,6 \times 5,2)\text{ nm}^2$.

Kräfte und dynamische, wechselseitige Konformationsanpassungen an der chiralen Erkennung beteiligt.¹⁵⁴ Für die Bildung der supramolekularen Strukturen sind die genauen Antriebskräfte schwierig zu bestimmen, da die Unterschiede zwischen den Bindungstypen eher klein sind. Einfache Molekül-Molekül-Wechselwirkungen alleine können die beobachteten Strukturen jedenfalls nicht erklären, da sowohl konglomerate (homochirale) als auch razemische (heterochirale) Strukturen unter den gleichen Bedingungen existieren. Also tragen vermutlich auch Molekül-Substrat-Wechselwirkungen, d. h. die Vermeidung der Adsorption auf den hcp-Domänen, zur chiralen Erkennung bei. Moleküle mit der passenden Chiralität werden in die Strukturen integriert, sodass die Strukturen auf den fcc-Domänen fortgesetzt werden können. Dabei spiegelt der Bindungstyp die Chiralität des Moleküls und seines Bindungspartners wider.

4.2.3.3. Strukturen mit *cis**-Isomeren

Die Moleküle kommen in den supramolekularen Strukturen in der *cis**-Konfiguration vor, ohne dass die Ordnung in den Strukturen verändert ist. Eine Burgzinnen-Linie und eine Zick-Zack-Linie mit einem *cis**-Isomer sind in Abbildung 4.3.c bzw. 4.13.b

dargestellt. Der Stern in Abbildung 4.13.a enthält zwei *cis**-Moleküle.

Da die *cis**-Konfiguration einen anderen Winkel zwischen der Doppelerhebung und dem einzelnen Maximum als die *trans*-Konfiguration aufweist (siehe Kapitel 4.2), muß die Bindung zum nächsten Molekül modifiziert sein, damit die Strukturen unverändert erhalten bleiben können. In der Sternstruktur hat das *cis**-Isomer den Bindungstyp II anstelle des Typ I (siehe Abbildung 4.13.a). Die Nitrogruppe des *cis**-Isomers bindet an das Stickstoffatom und den Phenylring der Anilino-Gruppe des benachbarten *trans*-Isomers. Am anderen Ende des *cis**-Isomers, d. h. an dessen Anilino-Gruppe bzw. mittlerem Phenylring (Maximum B im Höhenprofil in Abbildung 4.4.c), bleibt die Bindung unverändert vom Typ I.

Der Bindungstyp II ändert sich beim Einbau eines Moleküls in der *cis**-Konfiguration in den Typ I. Die Zick-Zack-Linie, die für *trans*-Isomere nur den Bindungstyp II aufweist, hat nun den Typ I, d. h. die Bindung erfolgt zwischen der Nitrogruppe des *cis**-Isomers und dem mittleren Phenylring (Maximum B im Höhenprofil in Abbildung 4.4.c) des angrenzenden *trans*-Isomers (siehe Abbildung 4.13.b). Am anderen Ende des *cis**-Moleküls bleibt unverändert eine Bindung von Typ II bestehen.

Verallgemeinert ändert sich also die Bindung an der Nitrogruppe des *cis**-Isomers von Typ I zu Typ II und umgekehrt, wenn dieser anstelle eines *trans*-Isomers in die Strukturen integriert wird. Die Planarität der *cis**-Konfiguration ermöglicht diese Integration ohne weitere Änderung an den Strukturen. Dies wäre für eine dreidimensionale *cis*-Konfiguration nicht möglich.

4.2.3.4. Einfluß der Bindung auf die elektronische Struktur

In Kapitel 4.2.2 wurde gezeigt, dass die elektronische Struktur des Moleküls sich durch die Bindung in den supramolekularen Strukturen verändert. Nachdem nun die intermolekularen Bindungen charakterisiert wurden, kann die beobachtete Verschiebung des LUMOs der *trans*-Konfiguration von 0,18 eV für ein Molekül am Ende einer Burgzinnen-Linie im Vergleich zu einem Molekül in der Mitte einer Linie erklärt werden. Der Grund liegt in der Reduzierung der Anzahl der Wasserstoffbindungen von 4 auf 2 für ein Molekül am Ende einer Linie. Der Einfluß der Wasserstoffbindungen auf die elektronische Struktur wurde exemplarisch für Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) auf Au(111) gezeigt.¹⁵⁵ Abhängig von der durchschnittlichen Länge der Wasserstoffbindungen in den einzelnen Domänen verschiebt sich dessen LUMO und LUMO+1 (zweitniedrigstes unbesetztes Molekülorbital) um jeweils 0,35 eV.¹⁵⁵ In Übereinstimmung mit dieser Beobachtung kann die Verschiebung des LUMOs von AnNA mit der reduzierten Anzahl der Wasserstoffbindungen erklärt werden.

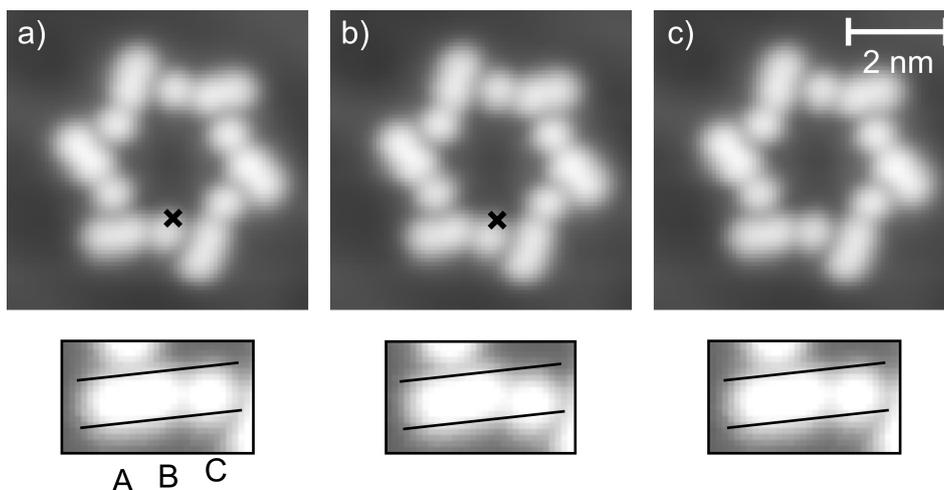


Abbildung 4.14.: Elektroneninduzierte Manipulation. Das Kreuz kennzeichnet die Spitzenposition während der Manipulationen mit 2,2 V, 0,5 nA für 0,25 s. a) Vor der Manipulation. b) Nach der Manipulation und vor der zweiten Manipulation. c) Nach der zweiten Manipulation. Die untere Reihe stellt eine 1,5-fache Vergrößerung des Moleküls dar, über dem die Manipulation ausgeführt wird. A, B und C markieren die Maxima im Höhenprofil des Moleküls (siehe Abbildung 4.4.c). Die schwarzen Linien kennzeichnen die Achse des Moleküls und sind in allen Bildern unverändert. Tunnelparameter: $I=100\text{ pA}$, $U=500\text{ mV}$, $(6,2 \times 6,2)\text{ nm}^2$.

4.3. Isomerisierung in den supramolekularen Strukturen

Bisher sind die beiden Konfigurationen der adsorbierten AnNA-Moleküle identifiziert, die den zwei stabilen Zuständen eines molekularen Schalters entsprechen, und die supramolekularen Strukturen charakterisiert, die den molekularen Schalter fixieren sollen. In diesem Abschnitt wird nun die Isomerisierung der Moleküle in den supramolekularen Strukturen untersucht. Dabei wird die elektroneninduzierte Manipulation (siehe Kapitel 1.1.6) als Trigger eingesetzt.

Abbildung 4.14.a zeigt einen Stern vor der elektroneninduzierten Manipulation mit einer Manipulationsspannung von 2,2 V und einem Manipulationsstrom von 0,5 nA für 0,25 s. Die Spitze wird während der Manipulation am Rande des einzelnen Maximums (Maximum C im Höhenprofil in Abbildung 4.4.c) eines Moleküls in der *trans*-Konfiguration positioniert (siehe Abbildung 4.14.a). Abbildung 4.14.b zeigt das Resultat dieser Manipulation. In der unteren Reihe von Abbildung 4.14 ist eine 1,5-fache Vergrößerung des manipulierten Moleküls dargestellt. Durch die Manipulation hat sich nur die Position des einzelnen Maximums (Maximum C) geändert. Der Rest des Moleküls und die anderen Moleküle im Stern bleiben hingegen unverändert. Aus den

Molekülstrukturen (siehe Abbildungen 4.5.b und 4.7.c) erkennt man, dass die Nitrogruppe und der angrenzende Phenylring (Maximum C) ihre Orientierung verändert haben und dass das Molekül nach der Manipulation die *cis**-Konfiguration besitzt. Die elektroneninduzierte Manipulation löst also eine *trans-cis**-Isomerisierung aus.

Eine zweite Manipulation mit den gleichen Parametern (Abbildung 4.14.c) kehrt diese Isomerisierung wieder um. Wie bei der ersten Manipulation ändert nur das einzelne Maximum seine Position, während die Doppelerhebung unverändert bleibt. Die molekulare Konfiguration entspricht exakt der Konfiguration vor der ersten Manipulation, d. h. das Molekül ist wieder in der *trans*-Konfiguration. Die reversible Isomerisierung von AnNA auf Au(111) ist also durch inelastisch tunnelnde Elektronen auslösbar.

Die Isomerisierung der Moleküle wird von einer Änderung des Bindungstyps begleitet. So ändert sich die Bindung in den Sternen von Typ I für eine *trans-trans*-Bindung zum Typ II für eine *cis*-trans*-Bindung. Der molekulare Schaltvorgang basiert also auf einer Kombination aus einer Isomerisierung und einer Änderung der Wasserstoffbindungen. Ein ähnlicher Schaltvorgang aus einer Änderung der Wasserstoffbindung jedoch ohne Isomerisierung wurde für Aminonitroazobenzol-Dimere auf Au(111) beobachtet.²⁰

Die Isomerisierung ist nicht nur reversibel, sondern auch wiederholbar.¹ So kann ein einzelnes Molekül über 300-mal geschaltet werden, ohne dass es Anzeichen von Alterung gibt.

Die Fixierung der Moleküle in den supramolekularen Strukturen unterdrückt effektiv die Diffusion der Moleküle, die kein einziges Mal beobachtet werden konnte.

Der gleiche umkehrbare und wiederholbare Schaltvorgang kann auch in den Linienstrukturen beobachtet werden. Dieser wurde jedoch nicht näher untersucht. Man erwartet allerdings keine Unterschiede zum Schaltvorgang in den Sternen, da die Moleküle in beiden Strukturen den Bindungstyp I und II aufweisen.

4.3.1. Reaktionsmechanismus

Um den Reaktionsmechanismus zu bestimmen, wird während der Manipulation der Tunnelstrom aufgezeichnet. Abbildung 4.15 zeigt den zeitlichen Verlauf des Tunnelstroms für eine Manipulation eines *trans*-Moleküls mit einer Tunnelspannung von 2,8 V und einem Tunnelstrom von 0,5 nA. Der Sprung in der Kurve in Abbildung 4.15 nach 0,15 s gibt den Zeitpunkt des Schaltens an, d. h. der *trans-cis**-Isomerisierung.

¹Eine Serie von Manipulationen ist online als Film verfügbar unter DOI:10.1039/B924488C.

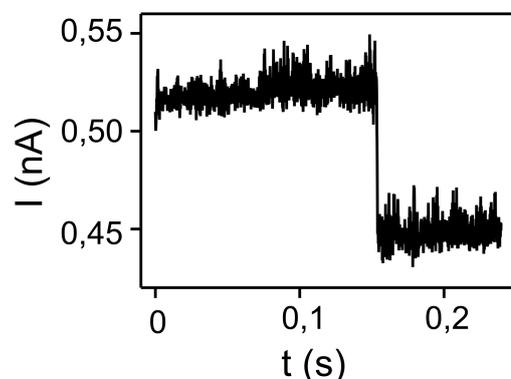


Abbildung 4.15.: Beispiele für Stromkurven während der Manipulation von der *trans*- in die *cis**-Konfiguration. Manipulationsspannung: 2,8 V.

Abbildung 4.16.a zeigt ein Histogramm der Zeitintervalle an, in denen das Molekül bei einer Manipulationsspannung von 2,8 V und einem Manipulationsstrom von 0,5 nA in der *trans*-Konfiguration verbleibt, bevor es in die *cis**-Konfiguration schaltet. Die Häufigkeiten der Zeitintervalle folgen einem exponentiellen Zerfall mit einer Lebensdauer τ von $(0,13 \pm 0,02)$ s. Diese Halbwertszeit kann in eine Reaktionsausbeute Y (*engl.* Yield) für eine feste Manipulationsspannung U und einen festen Manipulationsstrom I mittels $Y = e / (I\tau)$ umgerechnet werden. Dabei ist e die Ladung eines Elektrons.

Die Ausbeute der *trans-cis**-Isomerisierung in Abhängigkeit der Manipulationsspannung für einen Manipulationsstrom von 0,5 nA ist in Abbildung 4.16.c (rechte Achse) dargestellt. Es ergibt sich das erwartete Schwellwertverhalten (siehe Kapitel 1.1.6). Die Ausbeute steigt bei einem Schwellwert von $(2,58 \pm 0,05)$ V auf $(2,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-9} / e^{-}$. Der Schwellwert der *cis**-*trans*-Isomerisierung beträgt $(2,65 \pm 0,05)$ V (siehe Abbildung 4.16.b) und entspricht damit dem der *trans-cis**-Isomerisierung. Allerdings erreicht die Ausbeute der *cis**-*trans*-Isomerisierung $(12 \pm 3) \cdot 10^{-9} / e^{-}$ und ist damit fünfmal höher als für die *trans-cis**-Isomerisierung.

Das STS-Spektrum, das zwischen der Doppelerhebung und dem einzelnen Maximum der *trans*-Konfiguration gemessen wurde, d. h. in unmittelbarer Nähe zum Anregungspunkt der Manipulation, weist neben dem LUMO bei $(1,40 \pm 0,02)$ V einen weiteren Zustand bei ungefähr 2,9 V auf (siehe Abbildung 4.16.c, linke Achse). Dieser Zustand wird dem LUMO+1 zugeordnet. Der Schwellwert der *trans-cis**-Isomerisierung liegt somit im Anstieg dieses Zustandes. Die Isomerisierung wird daher durch eine temporäre Besetzung des LUMO+1 ausgelöst.

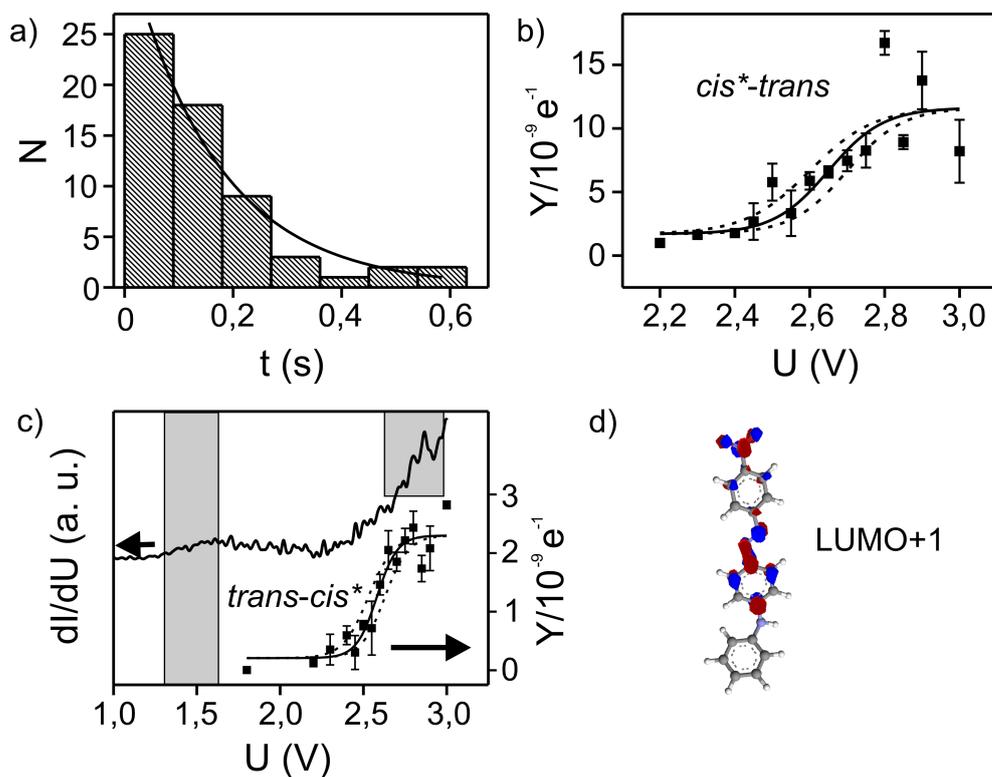


Abbildung 4.16.: Statistische Analyse der elektroneninduzierten Manipulation.

a) Histogramm der Zeiten, die das Molekül in der *trans*-Konfiguration verweilt, bevor es durch die Manipulation mit 2,8 V und 0,5 nA in die *cis**-Konfiguration schaltet. Die schwarze Linie repräsentiert den Fit eines exponentiellen Zerfalls mit $\tau=(0,13\pm 0,02)$ s. b) und c) Ausbeute Y als Funktion der Manipulationsspannung U . b) Manipulation von der *cis**- in die *trans*-Konfiguration. c) Manipulation von der *trans*- in die *cis**-Konfiguration. Linke Achse: dI/dU -Spektrum eines Moleküls in der *trans*-Konfiguration. Grau hinterlegte Bereiche markieren molekulare Zustände. Lock-in-Parameter: $\nu=626$ Hz. $U_{mod}=14$ mV. d) Zweitniedrigstes unbesetztes Molekülorbital (LUMO+1) in der Gasphase. Die Berechnung erfolgte mit ArgusLab.⁵⁸

Der Reaktionsmechanismus für die *cis**-*trans*-Isomerisierung ist vermutlich der gleiche wie für die *trans*-*cis**-Isomerisierung, da die beiden Schwellwerte identisch sind. Aufgrund der höheren Schaltwahrscheinlichkeit der *cis**-Konfiguration war es nicht möglich, ein STS-Spektrum der *cis**-Konfiguration in dem Spannungsbereich des LUMO+1 aufzunehmen. Da der energetische Unterschied des LUMOs für die beiden Konfigurationen aber nur 0,04 V beträgt (siehe Kapitel 4.2.2), ist die Verschiebung für das LUMO+1 vermutlich ähnlich klein. Folglich liegt der Schwellwert wieder im Bereich des LUMO+1, und daher wird auch die *cis**-*trans*-Isomerisierung von durch das LUMO+1 tunnelnde Elektronen ausgelöst.

Die *cis**-*trans*-Isomerisierung kann auch bei höheren Manipulationsströmen von 2 nA mit Manipulationsspannungen um 1,5 V induziert werden, allerdings mit sehr geringer Effizienz. Die Ausbeute ist nur im unteren $10^{-12}/e^-$ -Bereich. Da in diesem Energiebereich das LUMO der *cis**-Konfiguration (1,44 eV, siehe Kapitel 4.2.2) liegt, kann die *cis**-*trans*-Isomerisierung auch von durch das LUMO tunnelnde Elektronen ausgelöst werden. Dieser Reaktionsmechanismus wurde für die *trans*-*cis**-Isomerisierung während einer Manipulationsdauer von 320 s bei $I=2,5$ nA nicht beobachtet. Dies entspricht einer oberen Grenze für die Ausbeute von $2 \cdot 10^{-13}/e^-$.

Im Folgenden wird der Mechanismus der Isomerisierung diskutiert. Der hier beobachtete Schwellwert von $(2,58 \pm 0,05)$ eV ist deutlich größer als die Energiebarriere im Grundzustand für das *cis**-Isomer von AnNA gelöst in Cyclohexan (0,7 eV),¹⁵⁶ für das unsubstituierte *trans*-Azobenzol (2,0 eV) und für *trans*-Aminonitroazobenzol (1,4 eV) in der Gasphase⁸⁵ und für *trans*- und *cis*-Aminonitroazobenzol auf Au(111) (0,65 bzw. 0,64 eV).²⁰ Da der Schwellwert im Anstieg des LUMO+1 im STS-Spektrum liegt, wird die Isomerisierung durch eine temporäre Besetzung des LUMO+1 initiiert, d. h. durch eine temporäre negative Ionenresonanz. In der Gasphase erhöht die Bildung des Anions die Isomerisierungswahrscheinlichkeit.⁸⁵ Die Relaxierung des (photo-)angeregten Azobenzols erfolgt im Allgemeinen auf einer Sub-Pikosekunden-Zeitskala.⁹¹ Allerdings beträgt die Lebensdauer des Anion-Zustands auf einer Metalloberfläche nur einige Femtosekunden.⁸⁵ Daher startet die Anion-Formation nur die Bewegung der Nukleonen, während die eigentliche Isomerisierung nach der Relaxierung in den schwingungsangeregten Grundzustand passiert.⁸⁵

Von den beiden Reaktionswegen der Isomerisierung, der Rotation und der Inversion (siehe Kapitel 2), ist aufgrund des begrenzten Raumangebots – adsorbiert auf einer Oberfläche und gebunden in den supramolekularen Strukturen – die Inversion wahrscheinlicher, da sie einen geringeren Platzbedarf hat. Diesem Inversionsweg folgt auch für die Isomerisierung von AnNA in Lösung.¹⁵⁶

Die Frage stellt sich, warum die *trans*-*cis**-Isomerisierung nicht durch das Tunneln

durch die LUMO-Resonanz ausgelöst werden kann. Eine mögliche Erklärung könnte in der räumlichen Verteilung der Orbitale liegen, die sich für das LUMO (siehe Abbildung 4.6.d) und das LUMO+1 (siehe Abbildung 4.16.d) unterscheiden. Allerdings sind beide Orbitale auch an der Azogruppe lokalisiert, an der die Isomerisierung stattfindet. Das LUMO hat sogar eine höhere Intensität an dem Phenylring neben der Nitrogruppe, dem Ort der Anregung. Damit kann die nicht beobachtete Isomerisierung bei Anregung des LUMOs nicht durch die räumliche Verteilung dieses Orbitals erklärt werden. Der Grund für die unterdrückte Isomerisierung durch Anregung in das LUMO liegt stattdessen in einer nicht ausreichenden Anregungsenergie. Die gewonnene Anregungsenergie durch die Besetzung des LUMOs führt nach der Relaxierung zu einem schwingungsangeregten Grundzustand. Dabei kann die Schwingungsenergie maximal der Energie des LUMOs (1,40 eV) entsprechen. Für eine Isomerisierung muß diese Energie wenigstens der Höhe der Energiebarriere entsprechen, die wie folgt abgeschätzt werden kann: Die Energiebarriere für die thermische *cis-trans*-Isomerisierung von AnNA in Cyclohexan (0,7 eV)¹⁵⁶ kann als Schätzwert für die Barrierenhöhe auf der Oberfläche angesetzt werden. Für die stabilere *trans*-Konfiguration ist die Energiebarriere um die Energiedifferenz zwischen den beiden Konfigurationen höher (siehe Abbildung 2.3). In der Gasphase beträgt diese Energiedifferenz 0,7 eV für verschiedene Azobenzolderivate.⁸⁵ Wenn man eine ähnliche Differenz für adsorbierte Azobenzole annimmt, beträgt die Höhe der Energiebarriere für die *trans-cis**-Isomerisierung ungefähr 1,4 eV. Dieser Wert entspricht der Energie des LUMOs (1,40 eV). Der Energiegewinn durch die Besetzung des LUMOs könnte somit gerade nicht ausreichend sein, um die *trans-cis**-Isomerisierung auszulösen. Für die *cis*-trans*-Isomerisierung dagegen beträgt die Barrierenhöhe nur ungefähr 0,7 eV, was viel weniger als die Energie des LUMOs der *cis**-Konfiguration (1,44 eV) ist. Folglich kann die *cis*-trans*-Isomerisierung von durch das LUMO tunnelnde Elektronen ausgelöst werden.

Die Ausbeute der *trans-cis**-Isomerisierung der immobilisierten Moleküle von $(2,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-9} / e^{-}$ entspricht ungefähr der Ausbeute von isolierten Azobenzolmolekülen. So wurde für die *trans-cis*-Isomerisierung von Aminonitroazobenzol auf Au(111) eine Ausbeute von $(2 \pm 1) \cdot 10^{-9} / e^{-}$ gemessen.^{20, 157} Die Diffusion ist also keine Konkurrenzreaktion, sondern eine Nebenreaktion. Diese behindert jedoch die Isomerisierung, weil die Moleküle während der Manipulation unter der Spitze wegdiffundieren.

4.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die reversible Isomerisierung zwischen zwei planaren Konfigurationen von AnNA auf Au(111) vorgestellt. Die AnNA-Moleküle finden sich sowohl in einer *trans*-Konfiguration, die größtenteils der Gasphasen-Konfiguration entspricht als auch in einer oberflächeninduzierten, planaren *cis**-Konfiguration auf dem Au(111)-Substrat. Die in der Gasphase zur Dreidimensionalität der *cis*-Konfiguration führende Abstößung der Phenylringe wird auf der Oberfläche durch eine Vergrößerung der C-N=N-Bindungswinkel vermieden. Diese beiden planaren Isomere bilden drei supramolekulare Strukturen: enantiomerisch reine Sterne und racemische Zick-Zack- und Burgzinnen-Linien. Durch die Integration der Moleküle mit der passenden Chiralität formen sich die Strukturen so, dass diese auf der bevorzugten fcc-Domäne existieren. In den Strukturen binden die Moleküle über zwei Wasserstoffbindungen, die sich zwischen den Sauerstoffen der Nitrogruppe eines Moleküls und den Wasserstoffen des Phenylrings und des Stickstoffs des anderen Moleküls bilden. Es existieren zwei verschiedene Bindungstypen, die sich in der Position der Wasserstoffbindungen unterscheiden. Homochirale Bindungspartner binden mit dem Phenylring des Azobenzolkerns (Typ I) und heterochirale Paare über den Phenylring der Anilino-Gruppe (Typ II). Inelastisch durch das LUMO+1 tunnelnde Elektronen lösen die Isomerisierung zusammen mit einer Änderung des Bindungstyps aus.

AnNA auf Au(111) stellt also einen planaren, molekularen Schalter dar, der zur Unterdrückung der Diffusion in supramolekularen Strukturen fixiert ist. Dabei beeinträchtigt die Fixierung die Schaltwahrscheinlichkeit nicht. Die Planarität der beiden Konfigurationen vereinfacht die Integration des molekularen Schalter in größere Schaltungen.

Die gewünschten Eigenschaften, Fixierung und Zweidimensionalität in beiden Konfigurationen, konnten durch die geeignete Wahl der funktionellen Gruppen realisiert werden. Die Nitrogruppe mit ihrer starken Bindung zum Substrat führt zu einer planaren *cis**-Konfiguration.^{16,20,21} Zusätzlich kann diese Gruppe aufgrund ihrer Polarität als Protonenakzeptor in einer Wasserstoffbindung fungieren. Die zweite funktionelle Gruppe sollte daher ein Protonendonator sein, wie die Anilino-Gruppe. Für eine O...H-N- und eine O...H-C-Wasserstoffbindung ist die Fixierung schwach genug, um eine reversible und wiederholbare Isomerisierung zu ermöglichen, und zugleich stark genug, um die Diffusion zu unterdrücken.

5. Elektroneninduzierte Schaltprozesse auf Isolatoren: Aminonitroazobenzol auf NaCl/Ag(111)

Die Isomerisierung von Azobenzolen in Lösung ist seit langer Zeit bekannt (siehe Kapitel 2.1). Diese Fähigkeit macht Azobenzole zu einem idealen Kandidaten für einen molekularen Schalter. Die gewünschten Eigenschaften für einen molekularen Schalter, d. h. vor allem Bistabilität und Reversibilität, bleiben auch nach der Adsorption auf Metalloberflächen erhalten (siehe Kapitel 2.2 und 4). Allerdings werden elektronische Schaltungen in der Regel auf isolierenden Oberflächen oder Halbleitern aufgebaut, um Leckströme zu vermeiden. Diese Anforderung muß auch an eine zukünftige molekulare Elektronik gestellt werden. Der nächste Schritt auf dem Weg, einen molekularen Schalter aus Azobenzolen zu realisieren, ist daher das Studium der Adsorption und des Schaltverhaltens auf einem Isolator.

Das Modellsystem für Isolatoren sind dünne NaCl-Schichten (siehe Kapitel 3.2.2). Diese entkoppeln die elektronischen Zustände des Moleküls vom Metallsubstrat und sorgen damit für eine Isolierung des Moleküls. So konnten ungestörte Molekülorbitale mit dem STM abgebildet werden.^{61,134} Es wurde auch bereits ein molekularer Schalter auf dünnen NaCl-Schichten untersucht: die Tautomerisierung von Naphthalocyanin.¹⁷ Bei diesem Schaltprozess wechseln zwei Wasserstoffatome ihre Position innerhalb des Moleküls. Eine verglichen mit der Isomerisierung des Azobenzols kleine Änderung der molekularen Struktur.

Dieses Kapitel ist wie folgt organisiert: Nach einer kurzen Vorstellung des verwendeten Azobenzolderivats in Abschnitt 5.1 wird zunächst die Adsorption der Moleküle auf den NaCl-Inseln vorgestellt (Abschnitt 5.2). Die NaCl-Inseln selbst sind bereits in Kapitel 3.2.2.1 charakterisiert worden. Danach folgt die Beschreibung der *trans*-Isomere (Abschnitt 5.2.1) und der *cis*-Isomere (Abschnitt 5.2.2)). Eine kurze Diskussion der Dissoziationsprodukte wird in Abschnitt 5.2.3 gegeben, bevor dann die Bedeckung bestimmt wird (Abschnitt 5.2.4). Das Schalten der Moleküle durch die elektroneninduzierte Manipulation ist in Abschnitt 5.3 demonstriert, wobei der

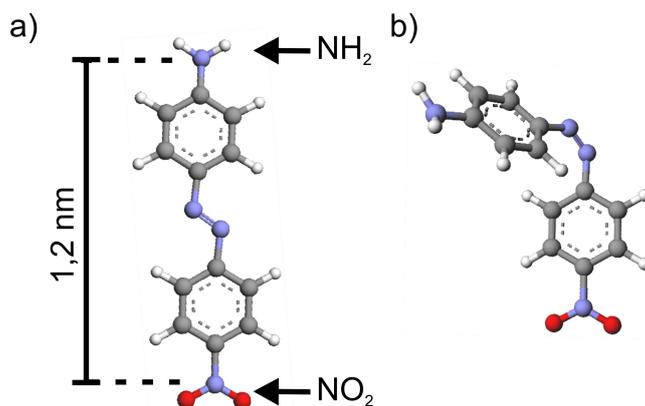


Abbildung 5.1.: Strukturmodell von 4-Amino-4'-Nitroazobenzol in der Gasphase. Das Azobenzolmolekül ist mit einer Amino- (NH_2) und einer Nitrogruppe (NO_2) in *para*-Position substituiert. a) *Trans*-Konfiguration. b) *Cis*-Konfiguration. Die Modelle wurden mit ArgusLab⁵⁸ berechnet (siehe Anhang A).

Reaktionsmechanismus in Abschnitt 5.3.1 bestimmt wird. Das Kapitel schließt mit einer kurzen Zusammenfassung in Abschnitt 5.4.

Die in diesem Kapitel gezeigten Messungen wurden gemeinsam mit Ali Safiei und Konrad Boom durchgeführt, die der Verfasser im Rahmen ihrer Diplom-¹⁴⁵ bzw. Bachelorarbeit¹⁵⁸ betreut hat.

5.1. 4-Amino-4'-Nitroazobenzol

4-Amino-4'-Nitroazobenzol (AmNA, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$) ist ein Azobenzolderivat mit zwei funktionellen Gruppen, einer Nitro- (NO_2) und einer Aminogruppe (NH_2) in *para*-Position (siehe Abbildung 5.1). Bei AmNA handelt es sich wie schon bei AnNA (siehe Kapitel 4.1) um ein sogenanntes Push-Pull-Azobenzol. Die elektrophile Nitrogruppe entzieht dem π -System Elektronen, während die elektrophobe Aminogruppe Elektronen an das π -System abgibt. Dadurch hat die Nitrogruppe eine leicht negative Partialladung und die Aminogruppe eine leicht positive.

Die beiden Konfigurationen des AmNAs entsprechen in ihrer Geometrie denen des unsubstituierten Azobenzols (siehe Kapitel 2). Die längliche *trans*-Konfiguration (siehe Abbildung 5.1.a) hat eine planare Struktur, wohingegen die kompakte *cis*-Konfiguration (siehe Abbildung 5.1.b) durch die sterische Abstoßung der Phenylringe dreidimensional ist.

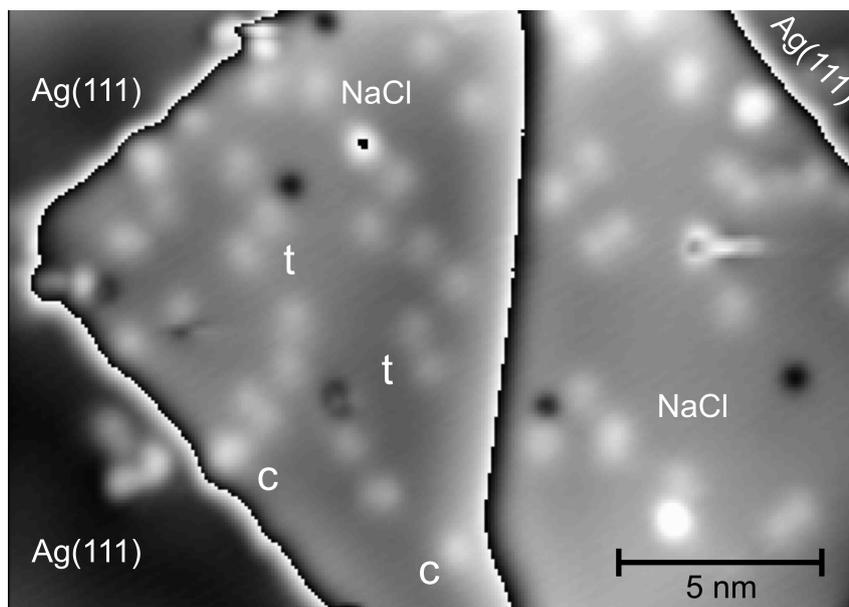


Abbildung 5.2.: Übersichtsbild nach der Adsorption von Aminonitroazobenzol auf NaCl/Ag(111) bei 17 K. t kennzeichnet *trans*-Isomere (siehe Abschnitt 5.2.1) und c *cis*-Isomere (siehe Abschnitt 5.2.2). Das STM-Bild hat einen zyklischen Kontrast, um die Moleküle auf beiden Seiten der vom NaCl überwachsenen Ag-Stufenkante sichtbar zu machen. Tunnelparameter: $I=33$ pA, $U=120$ mV, (21×15) nm².

AmNA wurde für die Untersuchungen auf dem Isolator ausgewählt, da dieses Azobenzolderivat auf Au(111) ein sehr robustes Schaltverhalten zeigt.^{20,24} Auf diesem Substrat existiert neben der *trans*-Konfiguration eine zweidimensionale *cis*-Konfiguration, entsprechend der *cis**-Konfiguration von AnNA auf demselben Substrat (siehe Kapitel 4). Im Gegensatz zu AnNA kann die Isomerisierung von AmNA auf Au(111) schon mit niedrigerenergetischen Elektronen bei 650 meV ausgelöst werden.²⁰ Dies könnte auf dem nur schwach wechselwirkenden NaCl ein entscheidender Vorteil sein, da bei niedrigeren Energien alternative Prozesse wie Diffusion oder Desorption nur in geringerem Maße auftreten sollten.

5.2. Adsorbierte AmNA-Moleküle

Nach der Adsorption der AmNA-Moleküle bei 17 K finden sich zusätzliche Erhebungen und Vertiefungen unterschiedlicher Größe auf den NaCl-Inseln (siehe Abbildung 5.2). Bei einer Bedeckung von $(0,18 \pm 0,02)$ Erhebungen/nm² auf dem NaCl sind (33 ± 9) % der Erhebungen in Paaren mit Abständen von 0,9 bis 1,5 nm gruppiert. Diese Doppelmaxima haben eine scheinbare Höhe von (47 ± 10) pm. Eine Angabe der

Bedeckung in Molekülen/nm² erfolgt nach der Identifizierung aller Erhebungen und Vertiefungen in Abschnitt 5.2.4. Weitere Details zu den Präparationsbedingungen der AmNA-Moleküle finden sich in Kapitel 3.1.3.

5.2.1. *Trans*-Konfiguration

Auf Metallen wird die *trans*-Konfiguration von Azobenzolen im STM in der Regel als ein Doppelmaximum abgebildet (siehe Kapitel 2.2). Für AmNA auf Au(111) haben diese Maxima einen Abstand von 1,05 nm und eine scheinbare Höhe von 100 pm.²⁰ Auf dem NaCl haben die paarkorrelierten Maxima allerdings einen Abstand von bis zu 1,5 nm, was bereits deutlich größer als das Molekül ist. So beträgt der Abstand der Endgruppen in der *trans*-Konfiguration nur 1,2 nm (siehe Abbildung 5.1.a). Dies und die große Schwankungsbreite im Abstand des Doppelmaximums deuten darauf hin, dass ein Teil der Doppelmaxima von dissoziierten Molekülen stammen könnte.

5.2.1.1. Elektroneninduzierte Diffusion der Doppelmaxima

Mithilfe der elektroneninduzierten Manipulation (siehe Kapitel 1.1.6) wird nun untersucht, bis zu welchem Abstand zwei Maxima eine Einheit bilden und damit ein nicht dissoziiertes Molekül repräsentieren. Dazu wird die Diffusion der Adsorbate ausgelöst. Wenn das Doppelmaximum zu einem dissoziierten Molekül gehört, sollten die Dissoziationsprodukte unabhängig voneinander diffundieren.

Abbildung 5.3 zeigt die Manipulation eines Doppelmaximums mit einem Abstand von 1,35 nm. Die Spitze wird zwischen den beiden Maxima positioniert, danach wird für 2,2 s eine Manipulationsspannung von 620 mV bei einem Strom von 60 pA angelegt. Als Resultat dieser Manipulation ist das Rechte der beiden Maxima nach rechts oben diffundiert, während das linke Maximum seine Position beibehält. Die beiden Maxima gehören also nicht zu einem intakten Molekül, sondern zu unabhängigen Adsorbaten, d. h. zu Dissoziationsprodukten der Moleküle.

Allerdings kann die elektroneninduzierte Manipulation auch die Dissoziation von Molekülen auslösen.^{73,74} Dies ist hier jedoch unwahrscheinlich, da Doppelmaxima mit einem Abstand kleiner als 1,2 nm bei den verwendeten Manipulationsspannungen nicht getrennt werden können.

Abbildung 5.4 zeigt ein Beispiel für ein Doppelmaximum mit 1,14 nm Abstand. Die Manipulation mit einer höheren Spannung (660 mV) und einem ähnlichen Strom (30 pA) führt zu einer Rotation der beiden Maxima. Die beiden Rotamere haben einen Winkel von 20° bzw. 40° zwischen der Achse des Doppelmaximums und der

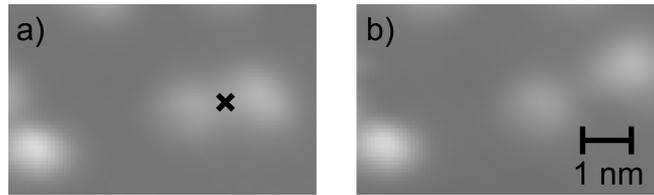


Abbildung 5.3.: Elektroneninduzierte Manipulation der dissoziierten Moleküle.

Die beiden Maxima haben einen Abstand von 1,35 nm. Die einzelne Erhebung am linken Bildrand ändert sich nicht und dient daher als Marker zur Identifizierung der Diffusion. a) Vor der Manipulation mit 620 mV und 60 pA für 2,2 s an der mit einem Kreuz markierten Stelle. b) Nach der Manipulation. Tunnelparameter: $I=33$ pA, $U=376$ mV. $(6,3 \times 3,9)$ nm².

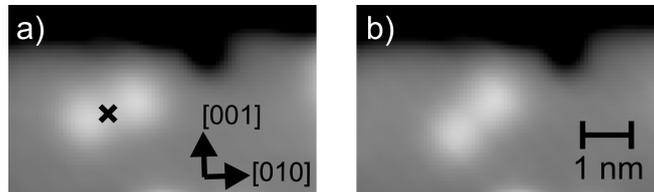


Abbildung 5.4.: Elektroneninduzierte Manipulation der beiden Rotamere. Das

Doppelmaximum hat einen Abstand von 1,14 nm. a) Vor der Manipulation an der mit einem Kreuz gekennzeichneten Stelle mit 660 mV und 30 pA für 1,4 s. b) Nach der Manipulation. Tunnelparameter: $I=30$ pA, $U=376$ mV. $(6,3 \times 3,9)$ nm².

[010]-Richtung des NaCl-Kristalls. Da die beiden Maxima sich gemeinsam bewegen, gehören sie zu einem Adsorbat, d. h. einem Molekül.

Bei Manipulationsspannungen von 660 mV konnte keine unabhängige Bewegung eines der beiden Maxima eines Doppelmaximums induziert werden, das einen Abstand kleiner als 1,2 nm hat. Das Doppelmaximum rotiert oder diffundiert in einer gemeinsamen Bewegung bzw. isomerisiert in die *cis*-Konfiguration (siehe Abschnitt 5.3). Folglich werden diese Doppelmaxima der *trans*-Konfiguration zugeordnet und alle Doppelmaxima mit einem Abstand größer als 1,2 nm zu dissoziierten Molekülen.

5.2.1.2. Detailbilder

Abbildung 5.5.a zeigt ein hoch aufgelöstes STM-Bild der *trans*-Konfiguration von AmNA auf NaCl. Die beiden Maxima haben hier einen Abstand von 1,10 nm und eine scheinbare Höhe von 42 pm (siehe Höhenprofil in Abbildung 5.5.e). Als Mittelwerte für 21 Moleküle ergibt sich ein Abstand von $(1,03 \pm 0,12)$ nm und eine scheinbare

Höhe von (47 ± 10) pm. Diese Werte werden für Tunnelspannungen bis zu 380 mV gemessen.

Der Abstand der beiden Maxima entspricht ungefähr dem Abstand der funktionellen Gruppen des Moleküls in der *trans*-Konfiguration, der in der Gasphase 1,2 nm beträgt (siehe Abbildung 5.1.a). Das Molekül adsorbiert also mit seiner Achse parallel zum NaCl-Substrat. Auf Metalloberflächen^{20,21} adsorbieren *trans*-Azobenzole ebenfalls mit ihrer Achse parallel zum Substrat. So ordnet sich das Molekül auf Metallen mit seinen Phenylringen parallel zum Substrat an, um die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen dem molekularen π -System und den Elektronen des Metalls zu maximieren.²⁰ Durch die isolierende Eigenschaft der NaCl-Schicht ist diese Wechselwirkung aber stark abgeschwächt. Dennoch wird auch für die Adsorption auf den NaCl-Inseln eine planare Adsorptionsgeometrie erwartet, da so alle drei reaktiven Stellen des Moleküls, die Amino-, die Nitro- und die Azogruppe (siehe ESP-Karte des Moleküls in Abbildung 1.5.b), in Kontakt mit der Oberfläche kommen. Auch auf Metallen wird ein Teil der Adsorptionsenergie durch eine Bindung der Azogruppe zu den Substratomen gewonnen.⁹⁷⁻⁹⁹ Auf dem NaCl ist das Molekül aber nur schwach gebunden, d. h. physisorbiert, wie die elektroneninduzierte Diffusion zeigt (siehe Abschnitt 5.3).

Der Abstand der beiden Maxima im STM-Bild ($(1,03 \pm 0,12)$ nm) entspricht annähernd denen der Stickstoffatome der Amino- und der Nitrogruppe (1,2 nm, siehe Abbildung 5.1.a). Die Maxima können daher diesen beiden Endgruppen zugeordnet werden (siehe Abbildung 5.5.b), wie es für ein schwach gebundenes Molekül erwartet wird (siehe Kapitel 1.1.4). Die Azogruppe, die ebenfalls eine hohe Intensität in der ESP-Karte besitzt, ist nicht als eigenes Maximum erkennbar. Durch die Überlagerung der beiden Maxima der Endgruppen könnte die Spitze nicht scharf genug sein, um diese als drittes Maximum aufzulösen. Auf Au(111) konnte die Azogruppe nur durch ein schwaches Maximum identifiziert werden.²⁰

Wie schon auf Au(111)²⁰ unterscheiden sich die beiden chemisch sehr unterschiedlichen, Substituenten im STM nicht. Überhaupt ähnelt das Erscheinungsbild des Moleküls auf NaCl weitestgehend dem auf Au(111) (siehe Abbildung 1.5.a). Auf diesem Substrat haben die Maxima einen Abstand von 1,05 nm.²⁰ Die scheinbare Höhe ist jedoch auf Au(111)²⁰ mit 100 pm fast doppelt so hoch wie auf NaCl.

Auch auf Ag(111) wird die *trans*-Konfiguration als Doppelmaximum abgebildet (siehe Abbildung 5.5.c). Da die NaCl-Inseln nicht die komplette Ag(111)-Oberfläche bedecken, finden sich auch Moleküle auf dem Metallsubstrat. Die scheinbare Höhe der Maxima auf Ag(111) ist mit 85 pm wie auf Au(111) deutlich größer als auf NaCl (siehe Höhenprofil in Abbildung 5.5.e). Der Abstand beträgt allerdings nur 0,7 nm.

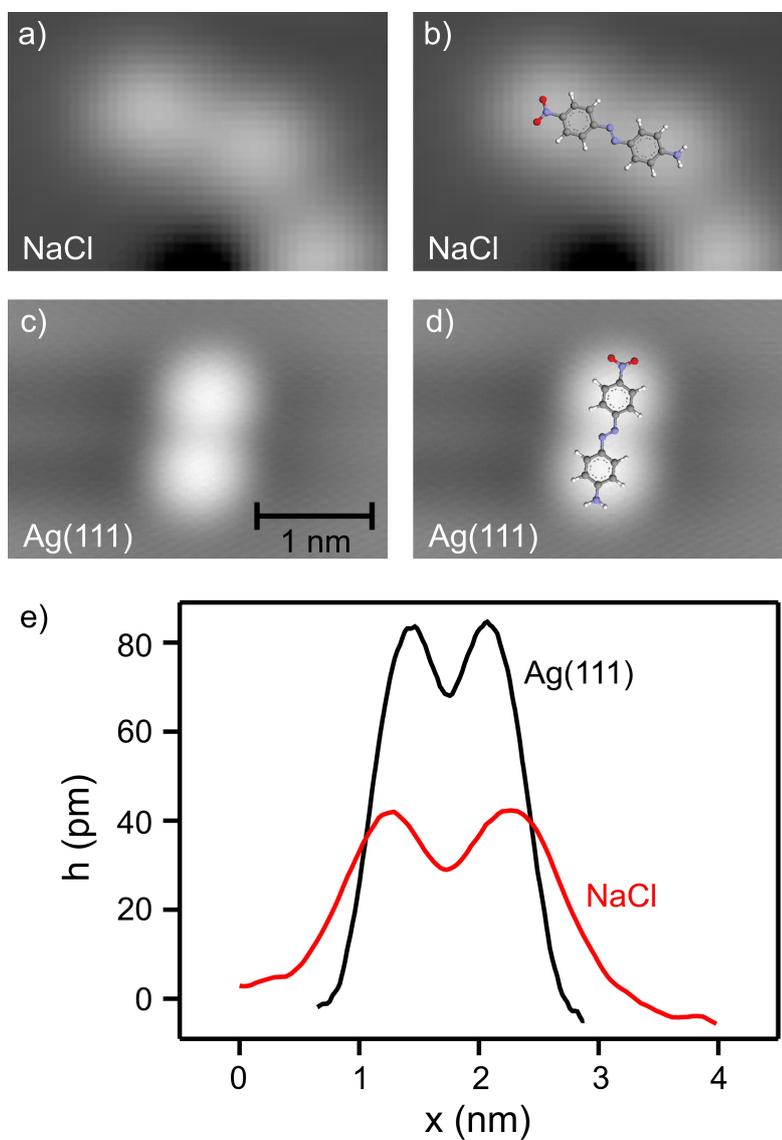


Abbildung 5.5.: *Trans*-Konfiguration auf a) NaCl/Ag(111) und c) Ag(111). b) und d) STM-Bild mit Strukturmodell der *trans*-Konfiguration auf b) NaCl/Ag(111) und d) Ag(111). Auf beiden Substraten wird das *trans*-Isomer durch zwei Erhebungen abgebildet. Die zusätzliche Erhebung am rechten unteren Bildrand in a) gehört nicht mehr zum Molekül. e) Höhenprofil entlang der Molekülachsen aus a) und b). Tunnelparameter: a) $I=57$ pA, $U=158$ mV. b) $I=30$ pA, $U=376$ mV. a) und b) $(3,3 \times 2,2)$ nm².

Die Intensität im STM-Bild liegt auf Ag(111) nicht mehr über den Endgruppen, sondern über den Phenylringen. Dass die Vorhersagen aus der ESP-Karte für AmNA auf Ag(111) nicht stimmen, läßt eine stärkere Bindung des Moleküls zu diesem Substrat vermuten. Im Umkehrschluss heißt dies jedoch auch, dass die NaCl-Inseln wie erwartet die Moleküle vom Metallsubstrat entkoppeln.

5.2.1.3. Bestimmung des Adsorptionsplatzes

Allerdings kann die NaCl-Schicht auf molekularer Ebene nicht als homogener Isolator betrachtet werden, da die atomare Struktur des NaCl-Gitters die Adsorption der Moleküle beeinflusst. So adsorbieren die Moleküle in zwei bestimmten Orientierungen auf dem NaCl: mit Winkeln von $(19\pm 5)^\circ$ und $(41\pm 3)^\circ$ zu einer der beiden, chemisch äquivalenten Kanten der NaCl-Inseln (siehe Kapitel 2). Die Orientierung der Moleküle kann durch die elektroneninduzierte Manipulation verändert werden (siehe Abbildung 5.4).

Der Grund für diese beiden Orientierungen liegt in der Wechselwirkung mit dem atomaren Gitter des NaCl. Abbildung 5.6.a zeigt eine NaCl-Insel in atomarer Auflösung. Dieses STM-Bild wurde mit einer funktionalisierten Spitze aufgenommen. Mit einer metallischen Spitze konnte keine atomare Auflösung ohne gleichzeitiges Verschieben der Moleküle erreicht werden. Die funktionalisierte Spitze erlaubt es jedoch, simultan die Chlorid-Ionen (siehe Kapitel 3.2.2.1) und die Moleküle abzubilden. Die Moleküle werden als ein Doppelmaximum mit einer kleinen Vertiefung auf jedem Maximum dargestellt.

Abbildung 5.6.b zeigt eine schematische Darstellung der Adsorptionsgeometrie für die beiden verschiedenen molekularen Orientierungen. Das Gitter und die Molekülpositionen stammen aus Abbildung 5.6.a. Die Winkel der Molekülachsen betragen hier 42° und 15° zur $[001]$ -Richtung. Die Darstellung verdeutlicht die Schwierigkeit der Moleküle, einen geeigneten Adsorptionsplatz zu finden. Für die elektronegative Nitrogruppe ist eine Adsorption in der Nähe der Na^+ -Kationen energetisch günstig, wohingegen die elektropositive Aminogruppe die Nähe der Cl^- -Anionen bevorzugen sollte. Die Gemeinsamkeit beider Moleküle ist jedoch die Position der Azogruppe, die damit den Adsorptionsplatz bestimmt. Dies wird durch die Adsorption von Dihydroxyazobenzol auf NaCl bestätigt (siehe Kapitel 6.2.1.1). Die Doppelbindung der Azogruppe befindet sich auf einem vierfachen Muldenplatz, d. h. zwischen zwei Kationen und zwei Anionen. Auf Metalloberflächen bestimmt ebenfalls die Azogruppe den Adsorptionsplatz. Die Doppelbindung adsorbiert in diesem Fall auf einem Brückenplatz, d. h. zwischen zwei Metallatomen.^{97–99}

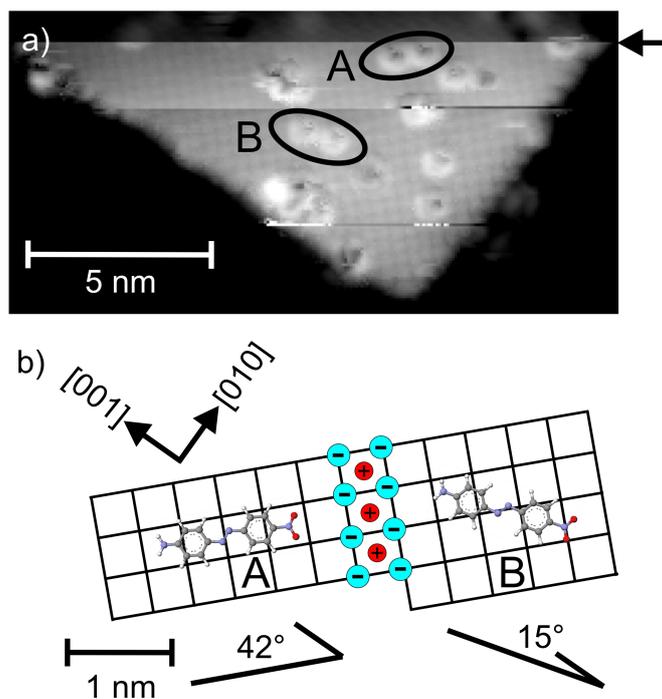


Abbildung 5.6.: Bestimmung des Adsorptionsplatzes. a) STM-Bild mit funktionalisierter Spitze. Die Spitze nimmt in der mit einem Pfeil gekennzeichneten Zeile ein Molekülteil auf, sodass im unteren Teil des Bildes die NaCl-Insel in atomarer Auflösung abgebildet wird. A und B kennzeichnen die beiden Rotamere der *trans*-Konfiguration. Tunnelparameter: $I=33\text{ pA}$, $U=120\text{ mV}$. $(17 \times 8)\text{ nm}^2$. b) Schematische Darstellung der Adsorptionsplätze der Moleküle. Das Gitter der Chlorid-Ionen (vgl. Kapitel 3.2.2.1) und die Molekülpositionen stammen aus a. Die Winkel geben die Orientierung der Molekülachse zur $[001]$ -Richtung des NaCl-Gitters an, d. h. zu einer der beiden unpolaren Richtungen. Die funktionellen Gruppen der AmNA-Moleküle können vertauscht sein, da sie im STM-Bild nicht unterscheidbar sind.

Die Fixierung der Azogruppe bestimmt also die Position der anderen Molekülteile. Die Nitrogruppe des Moleküls A in Abbildung 5.6 mit einer Orientierung von 42° befindet sich in der Nähe eines Na^+ -Kations, wie es aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung erwartet wird. Allerdings wird dadurch die Aminogruppe ebenfalls in die Nähe eines Kations gebracht. Für diese elektropositive Gruppe ist dies energetisch ungünstig. Auch für die zweite gefundene Orientierung von $(19 \pm 5)^\circ$ ergibt sich keine ideale Adsorptionsgeometrie (siehe Molekül B in Abbildung 5.6). Die Aminogruppe ist zwar wie erwartet in der Nähe eines Cl^- -Anions lokalisiert. Allerdings kann die Nitrogruppe dadurch nicht nahe einem Kation adsorbieren, sondern wird in eine energetisch ungünstige Position nahe einem Anion gezwungen.

Die Schwierigkeit der *trans*-Konfiguration, einen geeigneten Adsorptionsplatz zu finden, könnte die hohe Anzahl von dissoziierten Molekülen erklären. In Abschnitt 5.2.4 wird gezeigt, dass $(72 \pm 12)\%$ der Moleküle dissoziiert sind. Die zur Dissoziation benötigte Energie könnte durch die Vermeidung der Adsorption von Molekülteilen auf elektrostatisch ungünstigen Plätzen bereitgestellt werden. Allerdings wird in Kapitel 6.2 demonstriert, dass auch symmetrisch substituierte Azobenzole, d. h. ohne Partialladungen, auf den NaCl-Inseln dissoziieren. Somit muss es einen anderen Grund für die Dissoziation der Moleküle geben. Auf Titandioxid wird die Dissoziation von Azobenzol mit einem Ladungstransfer zwischen Molekül und dem ionischen Substrat erklärt, der zu einer Spaltung der Stickstoffdoppelbindung der Azogruppe führt.¹⁵⁹ Ein ähnlicher Mechanismus könnte auf dem ebenfalls ionischen NaCl zur Dissoziation der Moleküle führen.

5.2.2. *Cis*-Konfiguration

Nach der Adsorption der Moleküle auf dem NaCl finden sich neben den Doppelmaxima auch einzelne, leicht asymmetrische Erhebungen (siehe Abbildung 5.2). Diese ellipsoiden Maxima mit einer scheinbaren Höhe von (75 ± 15) pm machen $(9 \pm 7)\%$ aller Erhebungen aus. Abbildung 5.7.a zeigt ein hoch aufgelöstes STM-Bild dieses Maximums. Die scheinbare Höhe ist fast doppelt so hoch wie die der Doppelmaxima der *trans*-Konfiguration (siehe Höhenprofil entlang der längeren Halbachse in Abbildung 5.7.c). Dieses ellipsoide Maximum wird nun als *cis*-Konfiguration von AmNA auf NaCl identifiziert.

Auf Au(111) existiert nur eine zweidimensionale *cis*-Konfiguration von AmNA, die durch zwei Maxima im STM abgebildet wird.²⁰ Die *cis*-Konfiguration des unsubstituierten Azobenzols auf demselben Substrat wird allerdings durch eine ellipsoide Erhebung dargestellt,²¹ die dem hier beobachteten einzelnen Maximum entspricht. Diese Form wird mit einer dreidimensionalen *cis*-Konfiguration erklärt, bei der ein

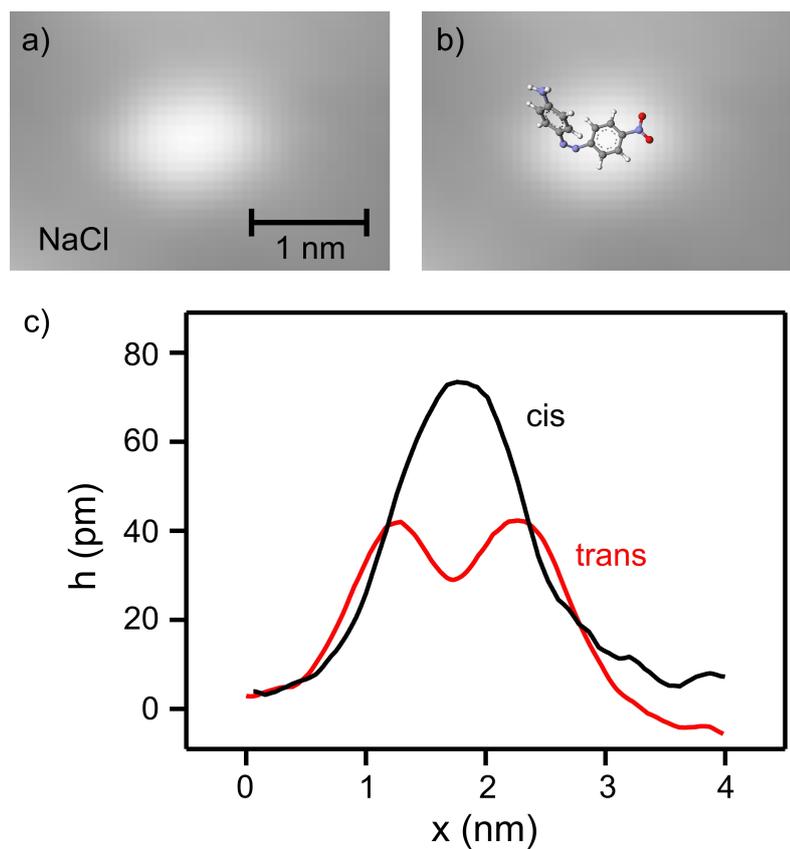


Abbildung 5.7.: *Cis*-Konfiguration auf NaCl/Ag(111). a) STM-Bild. b) STM-Bild mit Strukturmodell. c) Höhenprofil entlang der Molekülachse aus a. Zum Vergleich ist das Höhenprofil der *trans*-Konfiguration aus Abbildung 5.5 eingezeichnet. Tunnelparameter: $I=28$ pA, $U=120$ mV. $(3,3 \times 2,2)$ nm².

Phenyling parallel zum Substrat adsorbiert, während der zweite Phenyling ins Vakuum zeigt.²¹ Diese Konfiguration entspricht der *cis*-Konfiguration in der Gasphase sowohl des unsubstituierten Azobenzols als auch des AmNAs (siehe Kapitel 2.1 bzw. 5.1). Folglich repräsentiert das ellipsoide Maximum das *cis*-Isomer, das auf dem NaCl seine Gasphasen-Konfiguration beibehält.

Aus dem STM-Bild des *cis*-Isomers läßt sich aufgrund der größeren scheinbaren Höhe und der kürzeren lateralen Ausdehnung nur schließen, dass ein Molekülteil ins Vakuum zeigt, jedoch nicht welcher. Berechnungen mit der Dichtefunktionaltheorie^{97–99} und Messungen mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie¹²² zeigen, dass beide Isomere von Azobenzolen über die Azogruppe zu Metallsubstraten, inklusive Au(111), gebunden sind. Beim unsubstituierten Azobenzol zeigen dann entgegen obiger Interpretation beide Phenylinge ins Vakuum.^{97,98} *Cis*-AmNA ist vermutlich auch über die Azogruppe mit dem NaCl verbunden, da schon die Adsorption des *trans*-Isomers durch die Azogruppe bestimmt wird (siehe Abschnitt 5.2.1.3). Allerdings stellt die elektrostatische Wechselwirkung einer der beiden Endgruppen mit dem atomaren Gitter des NaCl eine zweite Bindungsstelle dar, sodass der entsprechende Phenyling wieder parallel adsorbieren könnte. Allerdings läßt sich nicht feststellen, welche der beiden funktionellen Gruppen Kontakt zum Substrat hat. Abbildung 5.7.b zeigt eine schematische Darstellung dieser Adsorptionsgeometrie.

5.2.3. Dissoziierte Moleküle

Vor den Manipulationsexperimenten zur Isomerisierung wird nun kurz auf die weiteren Adsorbate eingegangen, um die Adsorption von AmNA auf NaCl vollständig zu beschreiben. Von den Adsorbaten wurden bisher Doppelmaxima mit einem Abstand von $(1,03 \pm 0,12)$ nm der *trans*-Konfiguration, Doppelmaxima mit einem größeren Abstand den dissoziierten Molekülen und einzelne, ellipsoide Maxima mit einer scheinbaren Höhe von (75 ± 15) pm der *cis*-Konfiguration zugeordnet. Daneben finden sich aber noch einzelne Erhebungen mit unterschiedlichen scheinbaren Höhen und Vertiefungen auf den NaCl-Inseln (siehe Abbildungen 5.2 und 5.8.a).

(45 ± 9) % aller Erhebungen weisen die gleiche scheinbare Höhe und Form der Doppelmaxima auf, sind aber nicht in Paaren gruppiert. Bei diesen Erhebungen handelt es sich wahrscheinlich ebenfalls um Dissoziationsprodukte, die allerdings sehr weit voneinander weg diffundiert sind. Aufgrund dieses großen Abstands ist keine klare Paarkorrelation mehr erkennbar.

Die restlichen Erhebungen haben keine einheitliche Form und Höhe. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um Moleküle, die aufgrund der tiefen Präparationstemperatur nicht ihre bevorzugte Adsorptionsgeometrie erreichen konnten.

5.2.3.1. Vertiefungen

Neben den Erhebungen finden sich auch vereinzelt Vertiefungen auf dem NaCl, die ebenfalls erst nach der Präparation mit den Molekülen auftauchen. Diese Vertiefungen sind bei Tunnelspannungen über 376 mV mobil (siehe Abbildung 5.8.a). Durch das Rastern mit Spannungen größer als 3 V werden sie von den Inseln entfernt. Daher kann es sich nicht um Fehlstellen im NaCl-Gitter, sondern nur um Adsorbate handeln. Da sie auf der Ag(111)-Oberfläche nicht gefunden werden, können sie nicht aus Verunreinigungen der Knudsenzelle stammen, d. h. sie entstehen erst nach der Adsorption auf dem NaCl. Folglich muß es sich wie bei den Erhebungen um Dissoziationsprodukte der Moleküle handeln.

Es existieren zwei unterschiedliche Arten von Vertiefungen, die sich in ihrer Größe unterscheiden (siehe Abbildung 5.8.b und c). Bei einer Adsorptionstemperatur von 17 K gehören $(60 \pm 17) \%$ der Vertiefungen zu der größeren Spezies. Die Bedeckung der Vertiefungen beträgt $(0,022 \pm 0,005)/\text{nm}^2$ und ist damit zehnmal kleiner als die Bedeckung der Erhebungen.

Bei höheren Präparationstemperaturen (167 K) finden sich in der Mehrzahl Vertiefungen und mit $(17 \pm 14) \%$ nur noch vereinzelt Erhebungen (siehe Abbildung 5.8.b). Bei dieser Präparationstemperatur gehört die Mehrzahl der Vertiefungen mit $(65 \pm 11) \%$ wie schon bei tiefen Temperaturen zu der größeren Spezies. Diese sind bei Tunnelspannungen über 1 V nicht mehr abbildbar, während die kleinere Spezies bei Tunnelspannungen zwischen -1 und 1,5 V beobachtet werden kann (siehe Abbildung 5.8.c und d). Die höhere Präparationstemperatur führt aufgrund der höheren Energie der Moleküle zu einer nahezu vollständigen Dissoziation der Moleküle.

Da die Vertiefungen für das symmetrisch substituierte Azobenzolderivat DHA, d. h. ohne polare Endgruppen, nicht auftreten (siehe Kapitel 6.2), ist wahrscheinlich die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den partiell geladenen Endgruppen und dem Ionengitter des NaCl für diese Dissoziationsprodukte verantwortlich.

Die fehlende chemische Sensitivität des STMs erschwert die Identifizierung der Dissoziationsprodukte. Das Molekül dissoziiert aber vermutlich an den Stellen mit den schwächsten Bindungen, d. h. an den C-N-Bindungen mit einer Bindungsstärke von 3,2 eV.¹⁶⁰ Daher sollte ein Molekül also in maximal fünf Teile zerbrechen, von denen zwei, die beiden Phenylringe, identisch sind. Damit wären die vier wahrscheinlichen

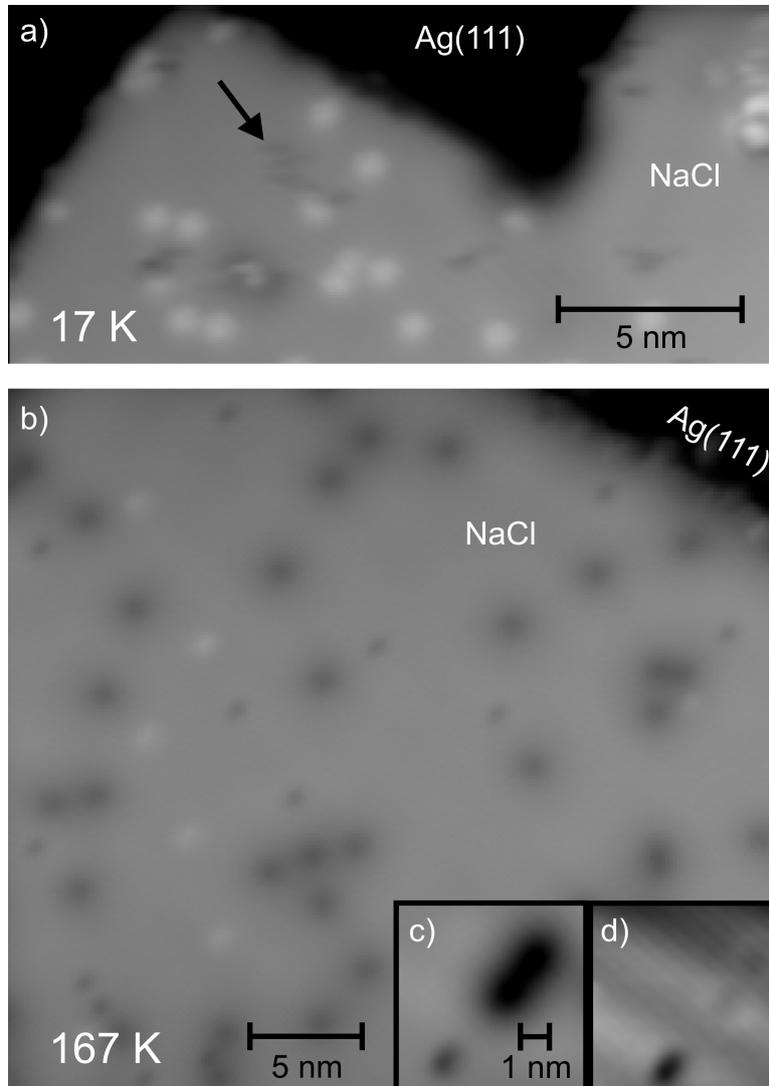


Abbildung 5.8.: Übersichtsbilder von Anilinonitroazobenzol auf NaCl/Ag(111) bei verschiedenen Präparationstemperaturen. a) 17 K. Die Vertiefungen sind bei höheren Tunnelspannungen mobil. Tunnelparameter: $I=30$ pA, $U=376$ mV, (21×10) nm². b) 167 K. Es finden sich zwei Typen von Vertiefungen und vereinzelte Erhebungen. Tunnelparameter: $I=33$ pA, $U=152$ mV, (34×32) nm². c) und d) STM-Bild einer kleineren und zwei größeren Vertiefungen mit c) 196 mV und d) 1000 mV. Tunnelparameter: $I=36$ pA, $(6,5 \times 6,5)$ nm².

Dissoziationsprodukte: die Nitro-, die Amino-, die Azogruppe und der Phenylring. Eine weitere mögliche Bruchstelle ist die Stickstoffdoppelbindung der Azogruppe, an der das unsubstituierte Azobenzol auf Titandioxid dissoziiert.¹⁵⁹

Damit gibt es insgesamt 6 wahrscheinliche Dissoziationsprodukte, aber nur 3 unterschiedliche Erscheinungen im STM-Bild, 2 Arten von Vertiefungen und einzelne Maxima. Auf TiO₂ werden die beiden N-Phenyl-Reste (C₆H₇N), die von der Dissoziation der Azogruppe stammen, im STM durch ein einzelnes Maximum abgebildet, das in Form und scheinbarer Höhe dem Doppelmaximum des intakten Moleküls entspricht. Daher repräsentieren die einzelnen Maxima vermutlich auch für AmNA auf NaCl an der Azogruppe dissoziierte Molekülreste, d. h. N-Phenyl-NO₂ und N-Phenyl-NH₂. Es müßte allerdings überprüft werden, ob diese chemisch sehr unterschiedlichen Gruppen wie für undissoziierte AmNA-Moleküle im STM gleich aussehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf eine weitere Identifizierung der Dissoziationsprodukte verzichtet. Diese Identifizierung könnte in Kontrollexperimenten geschehen, indem die wahrscheinlichen Dissoziationsprodukte einzeln auf die NaCl-Oberfläche aufgebracht werden und dann deren Erscheinungsbild im STM bestimmt wird. Eine andere Möglichkeit der Identifizierung wäre die Verwendung einer chemisch-sensitiven Methode wie etwa der Photoelektronenspektroskopie.

Für die weiteren Untersuchungen existieren genügend intakte Moleküle, die mit dem STM gezielt ausgewählt werden können.

5.2.4. Bestimmung der Bedeckung

Nachdem nun die Adsorption von DHA auf NaCl charakterisiert wurde, kann die Bedeckung der Moleküle auf dem NaCl bestimmt werden. Dabei ergibt sich allerdings die Schwierigkeit, dass die Moleküle zum Teil in eine unbekannte Zahl von Bruchstücken dissoziieren. Für eine Abschätzung der Bedeckung wird nun angenommen, dass die dissoziierten Moleküle in zwei Teile zerbrechen. Darauf deuten die Doppelmaxima mit einem Abstand größer als 1,2 nm hin. Alle einzelnen Erhebungen, die die Form und Höhe des Doppelmaximums haben, werden also als ein halbes Molekül gezählt. Die Vertiefungen werden ignoriert. Dadurch wird die Bedeckung um maximal 10 % unterschätzt, da die Bedeckung der Vertiefungen etwa ein Zehntel der Bedeckung der Maxima beträgt.

Damit ergibt sich folgende Statistik: Bei einer Bedeckung von $(0,10 \pm 0,01)$ Molekülen/nm² sind (12 ± 4) % der Moleküle *trans*-Isomere, (16 ± 5) % *cis*-Isomere und (72 ± 12) % dissoziiert.

In der Gasphase ist die *trans*-Konfiguration die thermodynamisch stabile Konfigu-

ration (siehe Kapitel 2.1). Durch das Heizen der Moleküle während des Verdampfungsvorgangs sollten eventuell noch vorhandene *cis*-Isomere in *trans*-Isomere überführt werden. Da auf dem NaCl beide Konfigurationen mit der gleichen Häufigkeit vorkommen, führt die Adsorption also zur Isomerisierung der Moleküle in die *cis*-Konfiguration. Die Manipulationsexperimente im folgenden Abschnitt zeigen, dass die Energiebarriere der *trans-cis*-Isomerisierung auf dem NaCl deutlich reduziert ist. Die Energie zur Überwindung der Isomerisierungsbarriere könnte durch die Vermeidung der Adsorption von Molekülteilen auf elektrostatisch ungünstigen Plätzen gewonnen werden (siehe Abschnitt 5.2.1.3). Da aber auch das symmetrisch substituierte Dihydroxyazobenzol (siehe Kapitel 6.2) mit einem gleichen Anteil in der *cis*-Konfiguration auf NaCl adsorbiert, könnte stattdessen ein Ladungstransfer zwischen NaCl und Molekül für die *trans-cis*-Isomerisierung verantwortlich sein (siehe Abschnitt 5.2.1). Generell erhöht die Bildung eines molekularen Anions die Isomerisierungswahrscheinlichkeit.⁸⁵ So kann die Isomerisierung von Azobenzolen in STM-Experimenten²¹ durch die temporäre Besetzung von Molekülorbitalen ausgelöst werden (siehe Kapitel 4.3).

5.3. Elektroneninduzierte Isomerisierung

Nachdem die Adsorption von AmNA auf den NaCl-Inseln charakterisiert und die beiden Konfigurationen identifiziert wurden, wird nun die Isomerisierung der Moleküle durch die elektroneninduzierte Manipulation (siehe Kapitel 1.1.6) ausgelöst. Abbildung 5.9 zeigt ein Beispiel einer solchen Manipulation. Die Spitze wird über der Azogruppe des Moleküls positioniert, da an dieser Stelle die Isomerisierung von AmNA auf Au(111) effektiv ausgelöst werden konnte.²⁰ Nach einer Manipulation mit 640 mV und 50 pA für 0,7s ist das Doppelmaximum der *trans*-Konfiguration (Abbildung 5.9.a) in das einzelne, leicht asymmetrische Maximum der *cis*-Konfiguration konvertiert (Abbildung 5.9.b). Eine weitere Manipulation mit 700 mV und 50 pA für 0,7s kehrt die Isomerisierung um (Abbildung 5.9.c), sodass das Molekül wieder in der *trans*-Konfiguration vorliegt. Eine dritte Manipulation mit 640 mV und 50 pA für 0,7s induziert wieder die *trans-cis*-Isomerisierung (Abbildung 5.9.d). Die reversible und wiederholbare Isomerisierung von Azobenzolen auf Isolatoren kann also mit inelastisch tunnelnden Elektronen ausgelöst werden und repräsentiert damit einen molekularen Schalter auf einem Isolator.

Neben der Isomerisierung wird wie auf Au(111)²⁰ gleichzeitig die Diffusion der Moleküle induziert (siehe Abbildung 5.9). Dies deutet auf eine schwache Bindung zum NaCl-Substrat hin.

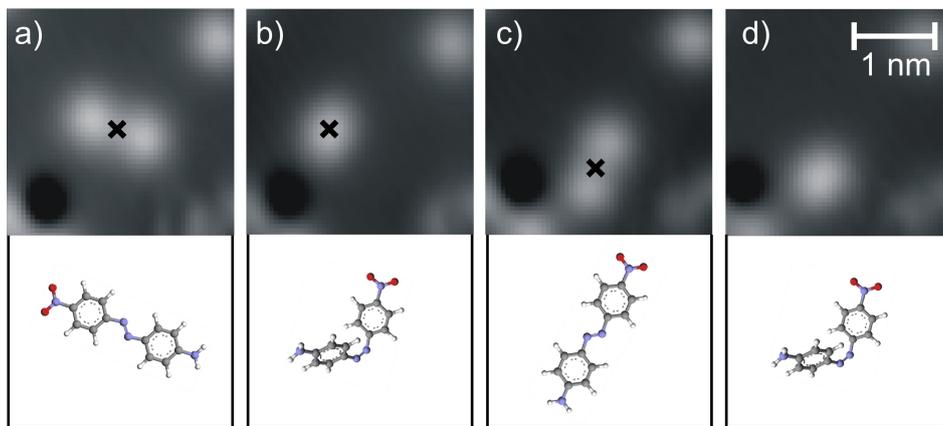


Abbildung 5.9.: Elektroneninduzierte Isomerisierung von AmNA auf NaCl/Ag(111). Obere Reihe: STM-Bilder der Manipulationen. Kreuze markieren die Spitzenposition während der Manipulation. Untere Reihe: Strukturmodelle der Moleküle stimmen in der Orientierung, nicht aber im Maßstab mit den STM-Bildern überein. Die Endgruppen können vertauscht sein. a) Vor der Manipulation mit 640 mV und 50 pA für 0,7 s. b) Nach der ersten und vor der zweiten Manipulation mit 700 mV und 50 pA für 0,7 s. c) Nach der zweiten und vor der dritten Manipulation mit 640 mV und 50 pA für 0,7 s. d) Nach der dritten Manipulation. Die einzelne Erhebung und die Vertiefung bleiben während den Manipulationen unverändert und dienen als Marker für die gleichzeitig induzierte Diffusion der Moleküle. Tunnelparameter: $I=33$ pA, $U=364$ mV. $(6,2 \times 3,3)$ nm².

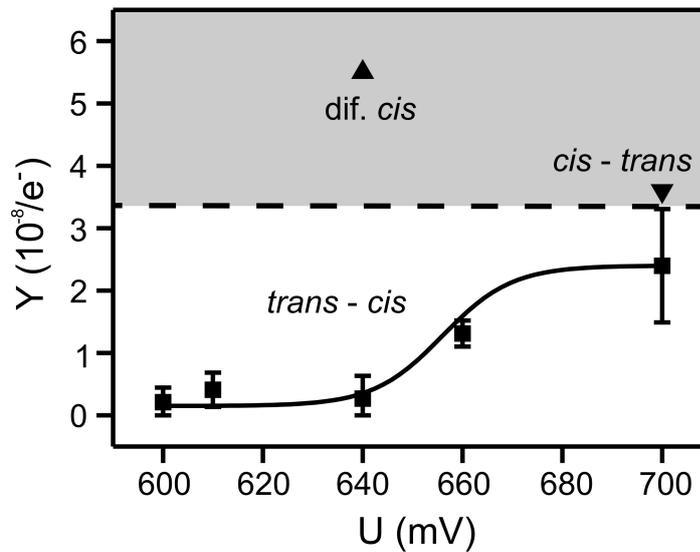


Abbildung 5.10.: Ausbeute Y der *trans-cis*-Isomerisierung als Funktion der Manipulationsspannung (Vierecke). Die schwarze Linie stellt einen Boltzmann-Fit der Daten dar. Zum Vergleich ist die Ausbeute der *cis-trans*-Isomerisierung bei einer Manipulationsspannung von 700 mV (nach unten zeigendes Dreieck) und für die Diffusion des *cis*-Isomers bei 640 mV eingezeichnet (nach oben zeigendes Dreieck).

5.3.1. Reaktionsmechanismus

Als Nächstes wird nun der energetische Schwellwert der Isomerisierung bestimmt. Abbildung 5.10 zeigt die Ausbeute Y als Funktion der Manipulationsspannung. Ab einem Schwellwert von (650 ± 10) mV steigt die Ausbeute der *trans-cis*-Isomerisierung auf $2,4 \cdot 10^{-8}/e^{-}$ an.

Für Spannungen unter dem Schwellwert der *trans-cis*-Isomerisierung wird zugleich die Diffusion der *trans*-Isomere mit einer ähnlichen Ausbeute ausgelöst. So beträgt bei 640 mV die Ausbeute der Diffusion $\approx 0,5 \cdot 10^{-8}/e^{-}$. Für größere Spannungen konnte keine Diffusion der *trans*-Isomere mehr beobachtet werden.

Die *cis-trans*-Isomerisierung kann unterhalb von 680 mV nicht induziert werden, stattdessen wird das *cis*-Isomer zur Diffusion angeregt. Erst ab 700 mV kann neben der Diffusion auch die *cis-trans*-Isomerisierung ausgelöst werden. Der genaue Schwellwert der *cis-trans*-Isomerisierung konnte aufgrund der starken Diffusion der *cis*-Isomere nicht bestimmt werden. Die Ausbeute der Diffusion beträgt bei 640 mV schon $\approx 5,5 \cdot 10^{-8}/e^{-}$ (siehe Abbildung 5.10). Dagegen hat die Ausbeute der *cis-trans*-Isomerisierung bei 700 mV nur einen Wert von $\approx 3,6 \cdot 10^{-8}/e^{-}$.

Die Isomerisierung konnte auch bei negativen Spannungen im Bereich von -650 mV

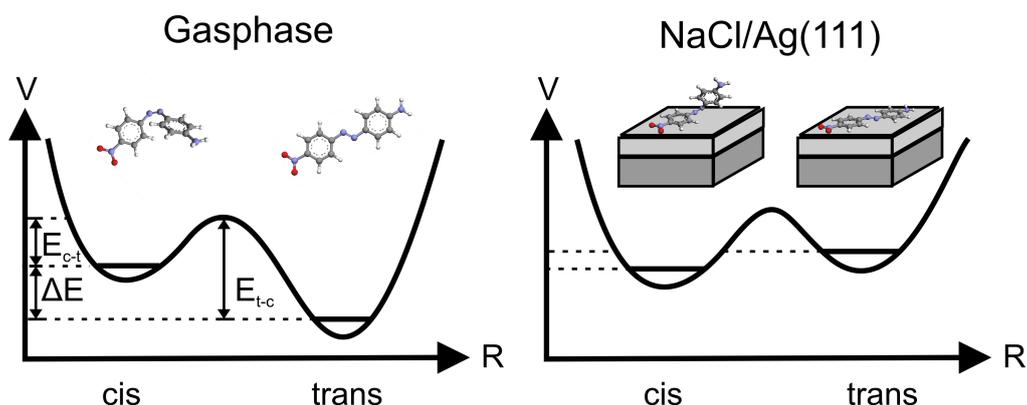


Abbildung 5.11.: Schematische Darstellung der Potenziallandschaft des Grundzustands von AmNA in der Gasphase^{18,89,93} und auf NaCl/Ag(111) entlang einer Reaktionskoordinate (vgl. Darstellung für Azobenzole in Abbildung 2.3). E_{t-c} bezeichnet die Energiebarriere für die *trans-cis*-Isomerisierung und E_{c-t} für die *cis-trans*-Isomerisierung. ΔE ist die Energiedifferenz der beiden Isomere.

ausgelöst werden. Diese Symmetrie des Schwellwertes bezüglich der Manipulationsspannung deutet auf eine Schwingungsanregung im Grundzustand der Moleküle hin (siehe Kapitel 1.1.6).

Ein Vergleich der energetischen Schwellwerte mit der elektronischen Struktur von adsorbierten Azobenzolen bestätigt diesen Mechanismus, da in diesem Energiebereich keine Molekülorbitale liegen. Photoemissionsmessungen haben die Orbitale von TBA auf Au(111) und Ag(111) bei über ± 1 eV gemessen.^{36,115} In diesem Bereich wurden auch die Orbitale des unsubstituierten Azobenzols²¹ und von AnNA (siehe Kapitel 4.2.1) auf Au(111) mit STS gemessen. Für AmNA in der Gasphase ergeben DFT-Berechnungen eine Bandlücke von 3,1 eV.^{85,161} Auch wenn die exakten Energiewerte aus DFT-Berechnungen eine große Unsicherheit aufweisen, ist die Bandlücke viel zu groß, um den Schwellwert von ± 650 meV zu erklären. Dagegen werden bei diesen Energien typischerweise molekulare Schwingungen ausgelöst.⁶⁵ Da die Energie schon zu groß für eine einfach angeregte Schwingung¹⁰² ist, sollte der Schwellwert der Energiebarriere zwischen den beiden Isomeren entsprechen. Die Differenz der Energiebarrieren E_{t-c} und E_{c-t} der beiden Isomerisierungsrichtungen entspricht dann der Energiedifferenz ΔE der beiden Isomere (siehe Abbildung 5.11). Tabelle 5.1 fasst die auf NaCl gemessenen Energiebarrieren und die Energiedifferenz zusammen. Da auf Ag(111) keine Manipulationsversuche unternommen wurden, sind zum Vergleich auch die Werte aus STM-Messungen auf Au(111)²⁰ und DFT-Berechnungen in der Gasphase⁸⁵ aufgelistet.

	E_{t-c} (meV)	E_{c-t} (meV)	ΔE (meV)
Gasphase ⁸⁵	1440	730	710
Au(111) ²⁰	650	≤ 640	≥ 10
NaCl	650 ± 10	≈ 700	≈ -50

Tabelle 5.1.: Isomerisierungsbarrieren E und energetische Differenz ΔE von AmNA in der Gasphase, auf Au(111) und auf NaCl. E_{t-c} und E_{c-t} sind die Barrieren für die *trans-cis*- bzw. die *cis-trans*-Isomerisierung. Die Werte in der Gasphase stammen aus quantenchemischen Berechnungen,⁸⁵ die für Au(111)²⁰ und für NaCl aus Messungen der Schwellwerte in STM-Manipulationen. Auf Au(111) ist die *cis*-Konfiguration zweidimensional.²⁰

Zunächst wird nun die Isomerisierung auf dem NaCl mit der auf der Au(111)-Oberfläche verglichen. Dabei ist allerdings zu beachten, dass sich die *cis*-Konfiguration auf beiden Substraten erheblich unterscheidet. Während die *cis*-Konfiguration auf dem NaCl der Konfiguration der Gasphase entspricht, ist diese auf dem Au(111)-Substrat zweidimensional. Trotz dieses Unterschieds ist die Barriere für die *trans-cis*-Isomerisierung auf beiden Substraten jedoch gleich (siehe Tabelle 5.1). Dagegen ist die Barriere für die *cis-trans*-Isomerisierung auf Au(111) mit 640 meV deutlich kleiner als auf NaCl mit 700 meV. Es überrascht nicht, dass die Konfiguration, die der Gasphase entspricht, stabiler ist als eine in die Planarität gezwungene. Allerdings ist erstaunlich, dass das *cis*-Isomer auf dem NaCl stabiler als das *trans*-Isomer ist. In der Gasphase ist das *trans*-Isomer stets das energetisch günstigere.

Diese Umkehrung der energetischen Reihenfolge der Isomere auf dem NaCl im Vergleich zur Gasphase (siehe Abbildung 5.11) liegt in der Schwierigkeit der *trans*-Konfiguration, mit beiden substitutionellen Gruppen energetisch günstig auf dem NaCl zu adsorbieren (siehe Abschnitt 5.2.1.3). Die elektrostatische Wechselwirkung destabilisiert dieses Isomer. Diese Destabilisierung, d. h. Anhebung der Energie, erklärt auch die im Vergleich zur Gasphase reduzierte Energiebarriere für die *trans-cis*-Isomerisierung, wohingegen die Barriere der *cis-trans*-Isomerisierung nahezu unverändert bleibt.

Neben der elektrostatischen Wechselwirkung gibt es scheinbar noch einen weiteren Grund für die verringerte Energiebarriere der *trans-cis*-Isomerisierung, da diese auch

auf Au(111) geringer ist als in der Gasphase. Generell verändert die Adsorption die relative energetische Lage der beiden Isomere und führt auf schwach wechselwirkenden Oberflächen zur einer Angleichung der Energien der beiden Isomere.⁹⁷⁻⁹⁹ Eine Angleichung der Energien wird auch für DHA auf NaCl beobachtet (siehe Kapitel 6.2.3).

Im Vergleich zur Isomerisierung auf Au(111) fällt auf, dass die Ausbeute auf Au(111) geringfügig höher als auf NaCl ist. Auf Au(111)²⁰ beträgt diese $\approx 7 \cdot 10^{-8}/e^-$ und auf NaCl $2,4 \cdot 10^{-8}/e^-$ (*trans-cis*-Isomerisierung) bzw. $\approx 3,6 \cdot 10^{-8}/e^-$ (*cis-trans*-Isomerisierung). Dies widerspricht der Erwartung. Auf dem NaCl sollte die Ausbeute deutlich größer sein als auf dem Metall, da die NaCl-Schicht die Moleküle vom Metallsubstrat entkoppelt und so alternative Relaxierungsmöglichkeiten, wie etwa die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren, unterdrückt. Allerdings beinhaltet die gemessene Ausbeute drei Schritte: Erstens interagieren nicht alle Elektronen, die von der Spitze ins Substrat fließen, mit dem Molekül. Dies zeigt sich in der scheinbaren Höhe der Moleküle im STM, die kleiner als deren wirkliche Höhe ist. Zweitens tunnelt von diesen Elektronen nur ein kleiner Prozentsatz inelastisch und regt so das Molekül an. Drittens isomerisiert nur ein Teil der angeregten Moleküle, während die Restlichen ihre Energie auf anderen Wegen ans Substrat abgeben, z. B. durch die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren im Metall. Nur der Anteil im letzten Schritt sollte aufgrund der Entkopplung der Moleküle vom Metall durch die NaCl-Schicht erhöht werden. Dagegen wird der Anteil der mit dem Molekül interagierenden Elektronen (1. Schritt) durch die NaCl-Schicht erniedrigt. Dies zeigt sich in der reduzierten scheinbaren Höhe der Moleküle auf dem NaCl im Vergleich zum Au(111)-Substrat (siehe Abschnitt 5.2.1.2). Dieser Unterschied in der scheinbaren Höhe besteht auch bei Spannungen von 750 mV, bei denen die Ausbeute gemessen wird. Unter der Annahme, dass sich die Wahrscheinlichkeit im zweiten Schritt nicht verändert, gleicht die Abnahme im ersten Schritt die Zunahme im dritten Schritt nahezu aus. Die Ausbeute auf beiden Substraten hat entgegen der Erwartung die gleiche Größenordnung.

5.4. Zusammenfassung

Mit diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die Isomerisierung von Azobenzolen auf Isolatoren ausgelöst werden kann. Inelastisch tunnelnde Elektronen aus der STM-Spitze induzieren die reversible Isomerisierung durch Schwingungsanregung im elektronischen Grundzustand der Moleküle. Die energetische Reihenfolge der beiden Isomere ist auf dem NaCl umgekehrt, d. h. das *cis*-Isomer ist stabiler als das *trans*-Isomer. Dies wird durch die elektrostatische Wechselwirkung der substitutionellen Gruppen

mit den Ionen des NaCl-Gitters qualitativ erklärt. Eine quantitative Beschreibung der Adsorption müßte jedoch auch die Wechselwirkung der aromatischen Phenylringe einschließen und erfordert modernste theoretische Berechnungen,⁹⁷⁻⁹⁹ die über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen.

AmNA auf NaCl stellt somit ein Modellsystem für einen molekularen Schalter auf einem Isolator dar. Allerdings löst die elektroneninduzierte Manipulation neben der Isomerisierung auch die Diffusion der Moleküle aus. Eine Fixierung der Moleküle in supramolekularen Strukturen, wie in Kapitel 4 auf Metalloberflächen gezeigt, könnte diese unerwünschte Nebenreaktion unterbinden, ohne dass die Schaltfähigkeit beeinträchtigt wird.

6. Photoneninduzierte Schaltprozesse auf Isolatoren: Dihydroxyazobenzol auf NaCl/Ag(111)

Bisher wurde in dieser Arbeit die reversible *trans-cis*-Isomerisierung von adsorbierten Azobenzolen mit Elektronen aus der STM-Spitze ausgelöst. Eigentlich sind Azobenzole aber für ihre Photoisomerisierung bekannt.^{18,19} In der flüssig-kristallinen Phase und in Lösung kann die reversible Isomerisierung durch Bestrahlung mit UV- bzw. sichtbarem Licht induziert werden (siehe Kapitel 2.1).

Für eine zukünftige Anwendung von Azobenzolen als molekularer Schalter brauchen die Moleküle eine Auflage, d. h. Kontakt zu einer Oberfläche. Allerdings können sich durch die Adsorption die Isomerisierungseigenschaften verändern (siehe Kapitel 2.2). So kann zum Beispiel das unsubstituierte Azobenzol auf Au(111) nicht mit Photonen geschaltet werden.²³ Durch den direkten Kontakt mit der Metalloberfläche betragen die Lebenszeiten der angeregten Zustände nur wenige Femtosekunden,⁸⁵ sodass sie unterhalb der typischen Isomerisierungszeiten von einigen Hundert Femtosekunden liegen.⁹¹ Diese reduzierten Lebenszeiten unterdrücken wahrscheinlich die Isomerisierung des unsubstituierten Azobenzols auf Au(111).

Folglich wurden Strategien entwickelt, um die elektronischen Zustände des Moleküls vom Metallsubstrat zu entkoppeln. Eine Möglichkeit ist, die Moleküle in selbst organisierten Monolagen (SAM, *engl.* self-assembled monolayer) aus isolierenden Molekülen zu binden.¹⁶²⁻¹⁶⁵ Allerdings adsorbieren die Moleküle dann senkrecht zur Oberfläche, was eine Implementierung in größere Schaltkreise im Rahmen der molekularen Elektronik erschwert.

Eine andere Idee zur Entkopplung der Moleküle ist ihre Funktionalisierung mit großen Endgruppen, die den photoaktiven Teil des Moleküls, d. h. die Azogruppe, in paralleler Geometrie von der Oberfläche abheben sollen. So konnte das mit vier *tert*-Butylgruppen funktionalisierte Azobenzolderivat TBA auf Au(111) mit Licht geschaltet werden.^{23,36,101-106} DFT-Berechnungen zeigen allerdings, dass trotz der großen Endgruppen die photochemisch aktive Azogruppe im gleichen Abstand zur

Oberfläche adsorbiert wie die des unsubstituierten Azobenzols.⁹⁹ Die Endgruppen sorgen damit nicht wie geplant für eine geometrische Entkopplung des Moleküls von der Oberfläche. Der genaue Einfluß der Endgruppen auf die Isomerisierung ist noch ungeklärt.⁹⁹ Außerdem handelt es sich bei der Isomerisierung von TBA auf Au(111) um keine direkte, d. h. intramolekulare, Isomerisierung.³⁶ Stattdessen erzeugen die eingestrahlenen Photonen Löcher im d-Band des Metalls, die durch Elektronen aus dem HOMO des Moleküls besetzt werden.³⁶ Dieser Ladungstransfer ist die eigentliche Ursache der Isomerisierung. Bisher konnte noch keine direkte, auf der Lichtabsorption der Moleküle basierende Isomerisierung von adsorbierten Azobenzolen beobachtet werden.

Eine weitere Strategie zur Entkopplung der Moleküle vom Metallsubstrat ist die Verwendung einer dünnen, isolierenden Zwischenschicht wie etwa einer NaCl-Schicht. Die Visualisierung von ungestörten Molekülorbitalen hat gezeigt, dass schon eine Doppellage NaCl die elektronischen Zustände des Moleküls effektiv vom Metall entkoppelt.^{61,134} Außerdem wächst NaCl sehr homogen und flach auf einer Reihe von Metallen und weist dabei nur wenige Defekte auf (siehe Kapitel 3.2.2.1). Dieser Ansatz einer Zwischenschicht ist also sehr flexibel für verschiedene Azobenzolderivate und andere organische Moleküle auf vielen (Metall-)substraten anwendbar.

Für die Untersuchungen der Photoisomerisierung wird Ag(111) als Substrat gewählt, da die Oberkante des d-Bandes bei ≈ -4 eV sehr tief liegt.³⁶ Damit können bei der für die Isomerisierung typischen Wellenlänge (365 nm; 3,4 eV) im Gegensatz zu Au(111) (Oberkante d-Bands $\approx -2,2$ eV)³⁶ keine Löcher im d-Band erzeugt werden, sodass eine substratvermittelte Isomerisierung wie bei TBA auf Au(111)³⁶ unmöglich ist. Eine Beschreibung des Wachstums von NaCl auf Ag(111) findet sich in Kapitel 3.2.2.1.

In Kapitel 5 wurde gezeigt, dass AmNA auf NaCl zu einem hohen Anteil dissoziativ adsorbiert. AmNA, als Vertreter der Push-Pull-Azobenzole, ist mit einer elektronenakzeptierenden Nitrogruppe und einer elektro-abgebenden Aminogruppe substituiert. Die Wechselwirkung dieser partiell geladenen Endgruppen mit dem Ionengitter des NaCl könnte die Ursache für die beobachtete Dissoziation sein. Um dies zu überprüfen, wird in diesem Kapitel ein symmetrisch substituiertes Azobenzol, Dihydroxyazobenzol (DHA), untersucht. Im Gegensatz zu den Push-Pull-Azobenzolen hat ein symmetrisch substituiertes Azobenzol zudem den Vorteil, dass die Adsorptionsmaxima der beiden Isomere in Lösung wie für unsubstituiertes Azobenzol bei unterschiedlichen Wellenlängen liegen und dass somit die Isomerisierung bei unterschiedlichen Wellenlänge ausgelöst wird^{18,166} (siehe Kapitel 2.1). Die Trigger der Hin- und Rückreaktion sollten sich also unterscheiden, sodass der Zustand des molekularen Schalters gezielt angesteuert werden kann.

Dieses Kapitel ist wie folgt organisiert: Nach einer kurzen Vorstellung des verwendeten Derivats in Abschnitt 6.1 wird zunächst die Adsorption der Moleküle auf den NaCl-Inseln beschrieben (Abschnitt 6.2). Dabei werden die *trans*- und *cis*-Konfigurationen in Abschnitt 6.2.1 bzw. 6.2.2 charakterisiert und die energetische Stabilität der beiden Konfigurationen auf dem NaCl verglichen (Abschnitt 6.2.3). Schließlich soll die wellenlängenabhängige Photoisomerisierung in Abschnitt 6.3 präsentiert werden. Dabei wird zunächst die Isomerisierung unter UV-Licht betrachtet (Abschnitt 6.3.1). Dann folgt die Beschreibung des Verhalten unter sichtbarem Licht in Abschnitt 6.3.2 und schließlich wird im Abschnitt 6.3.3 die Effizienz der Isomerisierung bestimmt. Das Kapitel schließt mit einer kurzen Zusammenfassung in Abschnitt 6.4.

6.1. 4,4'-Dihydroxyazobenzol

4,4'-Dihydroxyazobenzol (DHA, $C_{12}H_{10}N_2O_2$) ist ein Azobenzolderivat mit zwei Hydroxygruppen (OH) in *para*-Position (siehe Abbildung 6.1). Die beiden Konfigurationen des DHA entsprechen in ihrer Geometrie denen des unsubstituierten Azobenzols (siehe Kapitel 2). Die längliche *trans*-Konfiguration (siehe Abbildung 6.1.a) hat eine planare Struktur, wohingegen die kompakte *cis*-Konfiguration (siehe Abbildung 6.1.b) durch die sterische Abstoßung der Phenylringe dreidimensional ist.

6.2. Adsorbierte DHA-Moleküle

Abbildung 6.2 zeigt eine NaCl-Insel nach der Adsorption von DHA bei 17 K. Weitere Details zu den Präparationsbedingungen der DHA-Moleküle finden sich in Kapitel 3.1.3. Es finden sich zusätzliche Erhebungen auf den Inseln, von denen einige zu Paaren angeordnet sind. Diese Paare mit einem Abstand von $(1,31 \pm 0,08)$ nm und einer scheinbaren Höhe von (29 ± 5) nm repräsentieren die *trans*-Konfiguration (siehe Abschnitt 6.2.1). Einzelne, leicht asymmetrische Maxima mit einer scheinbaren Höhe von (41 ± 5) pm werden als *cis*-Konfiguration identifiziert (siehe Abschnitt 6.2.2).

Neben diesen den beiden Isomeren zugeordneten Maxima finden sich noch weitere Erhebungen mit der scheinbaren Höhe der Doppelmaxima. Diese haben jedoch einen größeren Abstand zum nächsten Maximum als die Maxima des Doppelmaximums der *trans*-Konfiguration bzw. liegen isoliert auf den NaCl-Inseln. Diese Erhebungen werden, wie schon für AmNA (siehe Kapitel 5.2.3), dissoziierten Molekülen zugeordnet. Vereinzelt finden sich auch Vertiefungen auf den NaCl-Inseln, die sich jedoch im Gegensatz zur Präparation mit AmNA (siehe Kapitel 5.2.3) nicht durch das Rastern

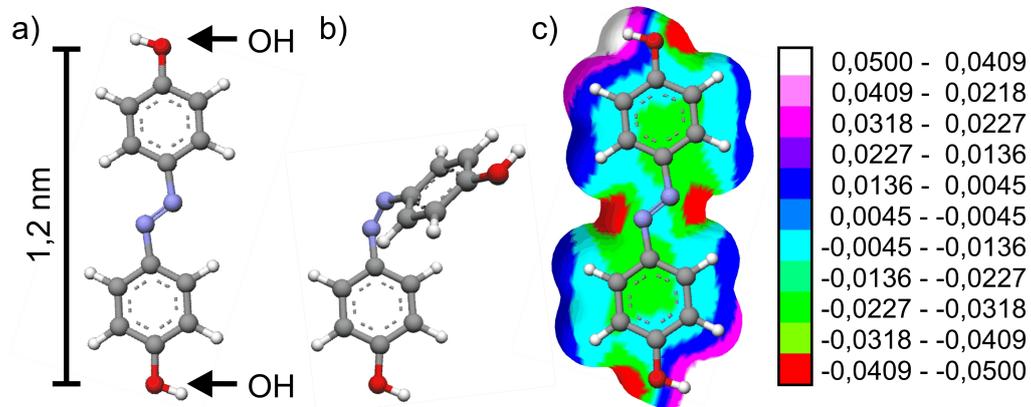


Abbildung 6.1.: Strukturmodell von 4,4'-Dihydroxyazobenzol in der Gasphase. Das Azobenzolmolekül ist mit zwei Hydroxygruppen (OH) in *para*-Position substituiert. a) *Trans*-Konfiguration. b) *Cis*-Konfiguration. c) ESP-Karte des *trans*-Isomers (siehe Kapitel 1.1.4). Die Werte der ESP-Karte sind in Hartree ($1\text{H} = 27,2\text{ eV}$) angegeben. Die Modelle wurden mit ArgusLab⁵⁸ berechnet (siehe Anhang A).

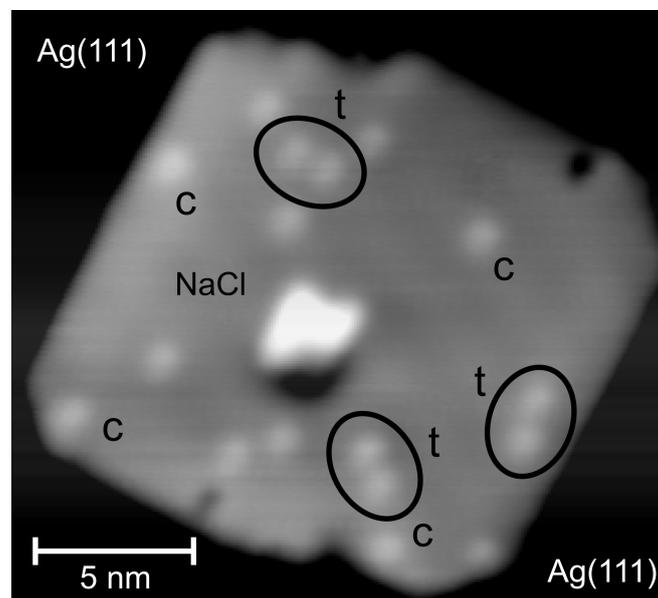


Abbildung 6.2.: Übersichtsbild nach der Adsorption von Dihydroxyazobenzol auf NaCl/Ag(111). *t* kennzeichnet *trans*-Isomere (siehe Abschnitt 6.2.1) und *c* *cis*-Isomere (siehe Abschnitt 6.2.2). Die helle Erhebung in der Mitte der NaCl-Insel ist das beginnende Wachstum der dritten NaCl-Lage. Tunnelparameter: $I=30\text{ pA}$, $U=306\text{ mV}$, $(22 \times 19)\text{ nm}^2$.

bei höheren Spannungen verschieben lassen. Es handelt sich also nicht um Adsorbate bzw. Dissoziationsprodukte, sondern um Fehlstellen im NaCl-Gitter.

Wenn man eine einzelne Erhebung mit der scheinbaren Höhe des Doppelmaximums als ein halbes Molekül zählt, ergeben sich folgende Häufigkeiten der adsorbierten Moleküle: Bei einer Bedeckung von $(0,030 \pm 0,005)$ Molekülen/nm² sind (14 ± 8) % der Moleküle *trans*-Isomere, (18 ± 8) % *cis*-Isomere und (68 ± 15) % dissoziiert.

Die *cis*-Konfiguration findet sich also mit der gleichen Häufigkeit auf dem NaCl wie die *trans*-Konfiguration. In der Gasphase dominiert die *trans*-Konfiguration (siehe Kapitel 2.1). Die Adsorption auf dem NaCl führt also wie für AmNA (siehe Kapitel 5.2.4) zu einer Isomerisierung in die *cis*-Konfiguration.

Neben der Isomerisierung hat die Adsorption auch die Dissoziation der Moleküle zur Folge. Die Moleküle dissoziieren mit der gleichen Häufigkeit wie AmNA (siehe Kapitel 5.2.4). Damit können die polaren Endgruppen des AmNAs nicht für die Dissoziation verantwortlich sein. Einzig die Vertiefungen, die bei AmNA fast 10 % aller Spezies ausmachen und für DHA nicht vorhanden sind, können durch die elektrostatische Wechselwirkung der partiell geladenen Endgruppen entstehen.

Die Ursache der Dissoziation ist also für die beiden Azobenzolderivate nicht die elektrostatische Wechselwirkung. Auf Titandioxid führt ein Ladungstransfer zwischen dem ionischen Substrat und dem Molekül zur Dissoziation der Moleküle.¹⁵⁹ Ein ähnlicher Ladungstransfer könnte auch auf dem ebenfalls ionischen NaCl zur Dissoziation führen. Dies könnte durch theoretische Berechnungen der Moleküle auf dem NaCl geklärt werden.

Dieser Ladungstransfer könnte auch die *trans-cis*-Isomerisierung während der Adsorption begünstigen, da für das molekulare Anion eine höhere Isomerisierungswahrscheinlichkeit erwartet wird.⁸⁵ So kann die temporäre Besetzung von Molekülorbitalen während STM-Manipulationen die Isomerisierung auslösen (siehe Kapitel 4.3).

6.2.1. *Trans*-Konfiguration

Die *trans*-Konfiguration von Azobenzolen auf Metalloberflächen^{20,21} und auf Isolatoren (siehe Kapitel 5.2.1) wird durch zwei Maxima gleicher scheinbarer Höhe mit einem Abstand von etwa 1 nm im STM abgebildet. Dieses Erscheinungsbild findet sich auch für die *trans*-Konfiguration von DHA auf NaCl/Ag(111). Abbildung 6.3.a zeigt ein hoch aufgelöstes STM-Bild des *trans*-Isomers. Das Doppelmaximum hat einen Abstand von 1,25 nm und eine scheinbare Höhe von 28 pm (siehe Höhenprofil in Abbildung 6.3.c). Als Mittelwerte, die für 22 Moleküle bestimmt wurden, ergeben sich ein Abstand von $(1,31 \pm 0,08)$ nm und eine scheinbare Höhe von (29 ± 5) pm. Für

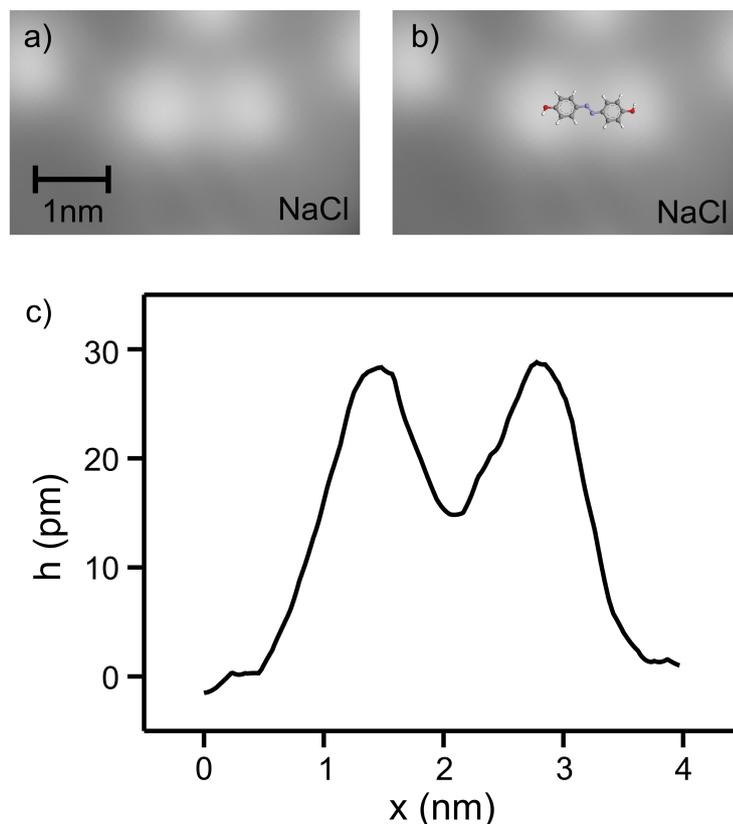


Abbildung 6.3.: *Trans*-Konfiguration von DHA auf NaCl/Ag(111). a) STM-Bild. b) STM-Bild mit Strukturmodell der *trans*-Konfiguration. c) Höhenprofil entlang der Molekülachse aus a. Tunnelparameter: a) $I=60$ pA, $U=306$ mV, $(4,8 \times 3,1)$ nm². b) $I=40$ pA, $U=300$ mV, $(4,8 \times 1,7)$ nm².

Tunnelspannungen bis 600 mV, bei denen die Moleküle noch stabil abgebildet werden können, verändert sich das STM-Bild der Moleküle nicht.

Der Abstand der beiden Maxima stimmt ungefähr mit dem Abstand der Hydroxygruppen überein, der in der Gasphase 1,2 nm beträgt (siehe Abbildung 6.1.a). Das Molekül adsorbiert daher mit seiner Achse parallel zum Substrat. Dabei ordnen sich die Phenylringe wie auf Metalloberflächen parallel zum Substrat an. Auf Metallen kommt es so zur van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen dem π -System des Moleküls und den Metallelektronen.²⁰ Diese Wechselwirkung ist auf dem isolierenden NaCl aber weitestgehend abgeschirmt. Zusätzlich binden Azobenzole über die Azogruppe ans Metall.^{97–99} Auch für AmNA auf NaCl bestimmt diese Gruppe die Adsorption (siehe Kapitel 5.2.1.3). Folglich sollten auch für DHA beide Stickstoffatome der Azogruppe direkten Kontakt zum NaCl haben, sodass die Phenylringe parallel zum Substrat adsorbieren.

Abbildung 6.3.b zeigt eine schematische Darstellung der Adsorptionsgeometrie zusammen mit dem STM-Bild. Die Maxima im STM-Bild werden wie erwartet durch die Endgruppen verursacht, die in der ESP-Karte (siehe Kapitel 1.1.4) die höchste negative Intensität haben (siehe Abbildung 6.1.c). Die Azogruppe wird wie für AmNA auf NaCl (siehe Kapitel 5.2.1) nicht als separates Maximum aufgelöst und ist nur durch die Intensität zwischen den beiden Maxima der Hydroxygruppen identifizierbar. Da die Vorhersagen der ESP-Karte stimmen, scheinen die Moleküle also nur schwach auf dem NaCl gebunden zu sein. Dies wird durch die Manipulationsexperimente bestätigt (siehe Abschnitt 6.2.3).

6.2.1.1. Bestimmung des Adsorptionsplatzes

Der Adsorptionsplatz der Moleküle auf dem NaCl kann aus STM-Bildern der NaCl-Inseln in atomarer Auflösung bestimmt werden. Allerdings konnte mit einer metallischen Spitze keine atomare Auflösung der NaCl-Inseln erzielt werden, ohne dass gleichzeitig die Moleküle verschoben werden. Eine durch die Aufnahme eines Adsorbats funktionalisierte Spitze bildet jedoch simultan das Gitter der Chlorid-Ionen (siehe Kapitel 3.2.2.1) und die Moleküle ab (siehe Abbildung 6.4.a). Die *trans*-Isomere werden mit dieser Spitze als ein Doppelmaximum mit einer Vertiefung auf jedem Maximum abgebildet.

Aus dem atomar aufgelösten STM-Bild kann eine schematische Darstellung der Adsorptionsgeometrie von DHA auf NaCl gewonnen werden. Abbildung 6.4.b zeigt das Gitter der Chlorid-Ionen zusammen mit zwei Molekülen. Die Gemeinsamkeit beider Moleküle ist die Position ihrer Azogruppe. Diese Gruppe adsorbiert zwischen zwei Na^+ -Kationen und zwei Cl^- -Anionen auf einem vierfachen Muldenplatz. Diesen Adsorptionsplatz nimmt auch die Azogruppe von AmNA ein (siehe Kapitel 5.2.1.3). Auf Metallen bestimmt ebenfalls die Azogruppe die Adsorption, indem sie auf einem Brückenplatz an zwei Metallatomen bindet.⁹⁷⁻⁹⁹

Im Gegensatz zur Adsorption von AmNA findet sich für DHA keine bevorzugte Orientierung der Molekülachsen. Diese sind für DHA gleichmäßig über alle Winkel verteilt. Die unpolaren Endgruppen des DHA können sich frei auf dem Ionengitter des NaCl orientieren, während die polaren Endgruppen des AmNA versuchen, einen elektrostatisch günstigen Platz auf dem Gitter einzunehmen (siehe Kapitel 5.2.1.3).

6.2.2. *Cis*-Konfiguration

Nach der Identifizierung der *trans*-Konfiguration wird nun die Erscheinungsform der *cis*-Konfiguration im STM-Bild diskutiert. Sie wird als ein einzelnes, leicht asym-

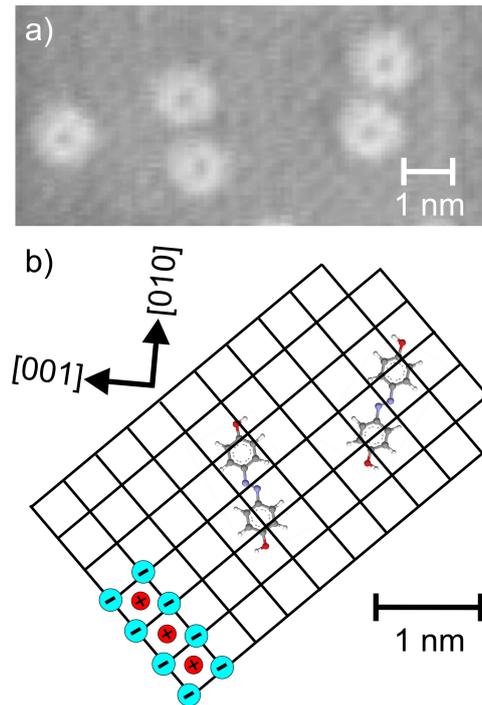


Abbildung 6.4.: Bestimmung des Adsorptionsplatzes der *trans*-Konfiguration.

a) STM-Bild mit funktionalisierter Spitze, die die NaCl-Insel in atomarer Auflösung abbildet. Die atomare Korrugation des NaCl-Gitters ist in $[011]$ -Richtung deutlich sichtbar, wohingegen sie in $[0\bar{1}1]$ -Richtung nur schwach erkennbar ist. Tunnelparameter: $I=28$ pA, $U=193$ mV. $(9,8 \times 4,6)$ nm². b) Schematische Darstellung des Adsorptionsplatzes der Moleküle. Das Gitter der Chlorid-Ionen (vgl. Kapitel 3.2.2.1) und die Molekülpositionen stammen aus a.

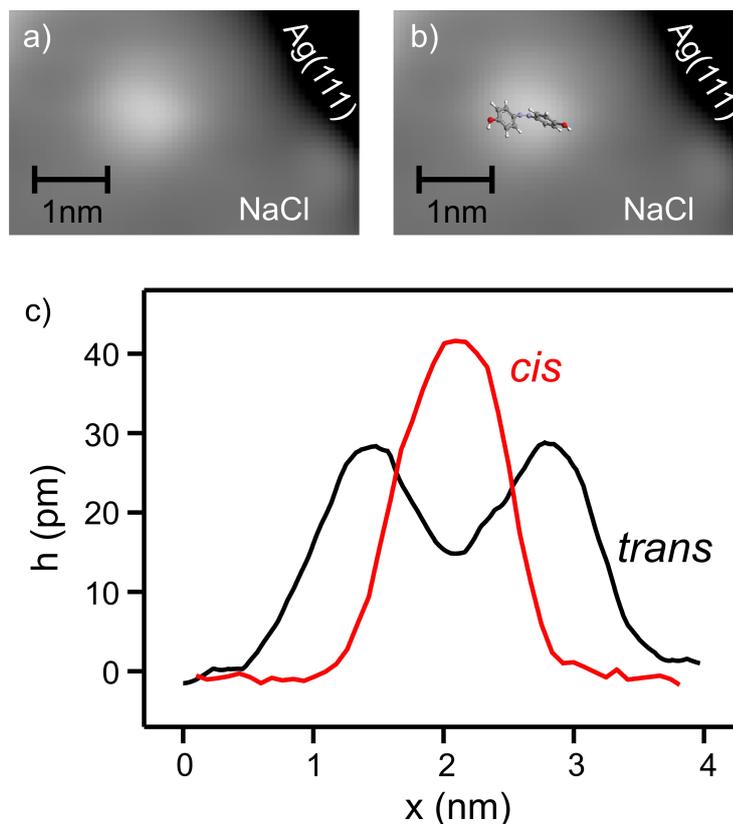


Abbildung 6.5.: *Cis*-Konfiguration auf NaCl/Ag(111). a) STM-Bild. b) STM-Bild mit Strukturmodell. c) Höhenprofil entlang der Molekülachse aus a. Zum Vergleich ist das Höhenprofil der *trans*-Konfiguration aus Abbildung 6.3 eingezeichnet. Tunnelparameter: $I=60$ pA, $U=306$ mV. $(4,8 \times 3,1)$ nm².

metrisches Maximum mit einer scheinbaren Höhe von (41 ± 5) pm abgebildet. Abbildung 6.5.a bzw. c zeigt ein hoch aufgelöstes STM-Bild dieses Maximums und das Höhenprofil entlang der längeren Halbachse des Maximums. Die scheinbare Höhe, die hier 41 pm beträgt, ist deutlich größer als die des Doppelmaximums der *trans*-Konfiguration. Die Zuordnung dieses einzelnen, ellipsoiden Maximums zur *cis*-Konfiguration wird durch die elektroneninduzierte Manipulation in Abschnitt 6.2.3 und durch die Bestrahlungsexperimente in Abschnitt 6.3 bestätigt.

Die *cis*-Konfiguration des unsubstituierten Azobenzols auf Au(111)²¹ und von AmNA auf NaCl/Ag(111) (siehe Kapitel 5.2.2) wird ebenfalls durch ein einzelnes, leicht asymmetrisches Maximum dargestellt, dessen scheinbare Höhe größer als die der entsprechenden *trans*-Konfiguration ist. Diese Form wird mit einer dreidimensionalen Molekülgeometrie erklärt, bei der ein Molekülteil ins Vakuum zeigt. Diese dreidimensionale Geometrie entspricht der *cis*-Konfiguration in der Gasphase sowohl des unsubstituierten Azobenzols und des AmNAs als auch des DHAs (siehe Abbildung

6.1.b). Folglich kann das ellipsoide Maximum mit der *cis*-Konfiguration identifiziert werden, die auf dem NaCl ihre Gasphasen-Konfiguration beibehält.

Aus den STM-Bildern läßt sich nicht schließen, welcher Molekülteil ins Vakuum zeigt. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass die Azogruppe direkten Kontakt zur Oberfläche hat und damit nicht ins Vakuum zeigt. Auf Metallen bilden die beiden Stickstoffatome der Azogruppe eine kovalente Bindung zum Metall aus.⁹⁷⁻⁹⁹ Die Azogruppe hat auch für AmNA direkten Kontakt zum NaCl (siehe Kapitel 5.2.2). Die Adsorption der *trans*-Konfiguration von DHA wird ebenfalls durch diese Gruppe bestimmt (siehe Abschnitt 6.2.1.1). Wenn die Azogruppe des *cis*-Isomers also in Richtung Oberfläche zeigt, müssen die beiden Phenylringe mit den Hydroxygruppen wie für das unsubstituierte Azobenzol^{97,98} ins Vakuum zeigen. Dass eine mit beiden Phenylringen ins Vakuum zeigende *cis*-Konfiguration im STM als ein Maximum abgebildet wird, wurde unter anderem für Di-*meta*-cyanoazobenzol auf Cu(100) gezeigt.¹⁰⁷ Im Gegensatz zu AmNA (siehe Kapitel 5.2.2) gibt es bei DHA keine partiell geladenen Endgruppen, die an das NaCl binden könnten und somit einen der beiden Phenylringe wieder in eine parallele Adsorptionsgeometrie bringen könnten. Abbildung 6.5.b zeigt eine schematische Darstellung der Adsorptionsgeometrie.

6.2.2.1. Bestimmung des Adsorptionsplatzes

Wie schon für die *trans*-Konfiguration (siehe Abschnitt 6.2.1.1) kann der Adsorptionsplatz für die *cis*-Konfiguration aus STM-Bildern in atomarer Auflösung der NaCl-Inseln gewonnen werden. In Abbildung 6.6.a werden mit einer funktionalisierten Spitze gleichzeitig die Chlorid-Ionen des NaCl-Gitters (siehe Kapitel 3.2.2.1) und die Moleküle aufgelöst. Die *cis*-Isomere werden als ein Maximum mit einer kleinen Vertiefung in der Mitte abgebildet.

Abbildung 6.6.b zeigt schematisch die aus dem STM-Bild abgeleiteten Adsorptionsplätze der Moleküle. Die Position der Azogruppe ist für beide Moleküle gleich. Sie befindet sich wie schon für das *trans*-Isomer (siehe Abschnitt 6.2.1.1) auf einem vierfachen Muldenplatz, d. h. zwischen zwei Kationen und zwei Anionen. Damit bestimmt die Azogruppe den Adsorptionsplatz nicht nur der *trans*, sondern auch der *cis*-Konfiguration.

6.2.3. Potenziallandschaft des Grundzustands

Nachdem die Adsorption der beiden Konfigurationen von DHA auf NaCl charakterisiert wurde, wird nun mithilfe der elektroneninduzierten Manipulation (siehe Kapitel 1.1.6) die Isomerisierung zwischen den beiden Konfigurationen ausgelöst. So kann die

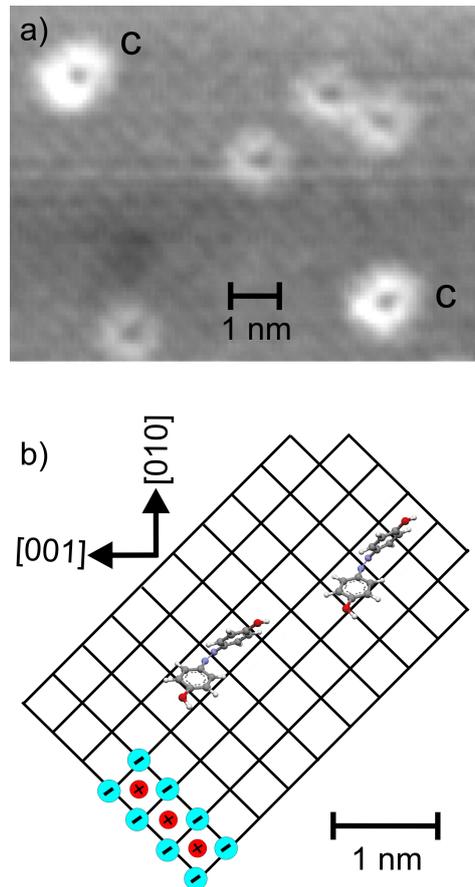


Abbildung 6.6.: Bestimmung des Adsorptionsplatzes der *cis*-Konfiguration.

a) STM-Bild mit funktionalisierter Spitze, die die NaCl-Insel in atomarer Auflösung abbildet. Die atomare Korrugation des NaCl-Gitters ist in $[0\bar{1}1]$ -Richtung deutlich sichtbar, wohingegen sie in $[010]$ -Richtung nur schwach erkennbar ist. c kennzeichnet die *cis*-Isomere. Tunnelparameter: $I=28$ pA, $U=193$ mV. $(9,8 \times 7,3)$ nm². b) Schematische Darstellung des Adsorptionsplatzes der Moleküle. Das Gitter der Chlorid-Ionen (vgl. Kapitel 3.2.2.1) und die Molekülpositionen stammen aus a).

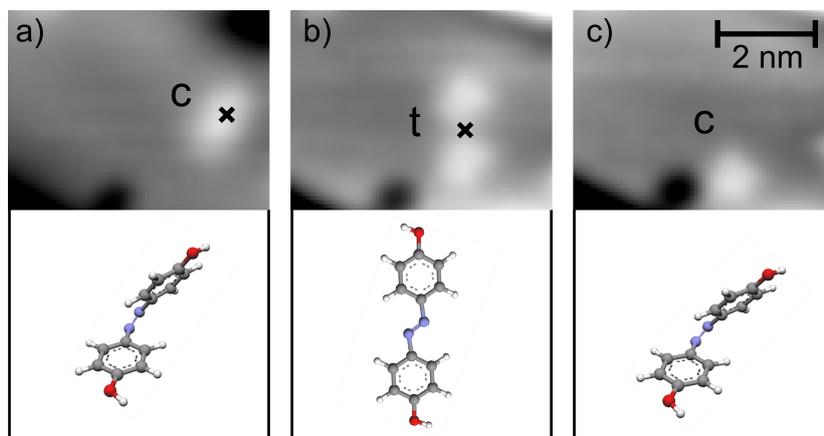


Abbildung 6.7.: Elektroneninduzierte Isomerisierung von DHA auf NaCl/Ag(111). Obere Reihe: STM-Bilder der Manipulation. Kreuze markieren die Spitzenposition während der Manipulation. Untere Reihe: Strukturmodelle der Moleküle stimmen in der Orientierung, nicht aber im Maßstab mit den STM-Bildern überein. a) Vor der ersten Manipulation mit -800 mV, 100 pA für 2 s. b) Nach der ersten und vor der zweiten Manipulation mit gleichen Parametern. c) Nach der zweiten Manipulation. Tunnelparameter: $I=30$ pA, $U=306$ mV. $(5,3 \times 4,1)$ nm².

relative Stabilität der beiden Isomere untersucht werden. Abbildung 6.7 zeigt ein Beispiel für die elektroneninduzierte Manipulation von DHA auf NaCl. Die Spitze wird über der *cis*-Konfiguration positioniert (siehe Abbildung 6.7.a). Nach einer Manipulation mit -800 mV und 100 pA für 2 s ist das ellipsoide Maximum der *cis*-Konfiguration in das Doppelmaximum der *trans*-Konfiguration konvertiert (Abbildung 6.7.b). Eine weitere Manipulation mit gleichen Parametern kehrt die Reaktion um (Abbildung 6.7.c). Das Molekül ist wieder in der *cis*-Konfiguration. Die reversible Isomerisierung von DHA auf NaCl kann also mit inelastisch tunnelnden Elektronen ausgelöst werden.

Neben der Isomerisierung löst die Manipulation wie für AmNA (siehe Kapitel 5.3) gleichzeitig auch die Diffusion der Moleküle aus (siehe Abbildung 6.7). DHA ist also nur schwach auf dem NaCl gebunden.

Die Isomerisierung kann in beide Richtungen mit Spannungen über 800 mV in beiden Polaritäten ausgelöst werden. Aufgrund der gleichzeitig induzierten Diffusion wurde auf eine genaue Bestimmung des Schwellwertes verzichtet, der aber mit $\approx \pm 800$ mV abgeschätzt werden kann. Der Schwellwert ist damit im selben Bereich wie für AmNA auf NaCl (siehe Kapitel 4.3.1). Tabelle 6.1 faßt die Schwellwerte zusammen.

Der bezogen auf die Polarität symmetrische Schwellwert deutet auf eine Schwingungs-

	E_{t-c} (meV)	E_{c-t} (meV)	ΔE (meV)
DHA/Gasphase	? ($\approx 700 - 1300$)	? ($\approx 1400 - 2000$)	> 0 (≈ 700)
DHA/NaCl	≈ 800	≈ 800	≈ 0
AmNa/NaCl	650 ± 10	≈ 700	≈ -50

Tabelle 6.1.: Schwellwerte bzw. Isomerisierungsbarrieren E und energetische Differenz ΔE von DHA und AmNA (siehe Kapitel 4.3.1) auf NaCl. E_{t-c} und E_{c-t} sind die Barrieren für die *trans-cis*- bzw. die *cis-trans*-Isomerisierung. Die Werte in der Gasphase sind typische Werte für Azobenzole,⁸⁵ da für DHA keine Berechnungen vorliegen.

anregung im Grundzustand des Moleküls hin (siehe Kapitel 1.1.6). Der Schwellwert entspricht wie für AmNA auf NaCl (siehe Kapitel 4.3.1) der Höhe der Energiebarriere zwischen den beiden Isomeren (siehe Abbildung 6.8), die mit ≈ 800 meV gut mit den gemessenen Werten für AmNA auf NaCl (siehe Kapitel 4.3.1 bzw. Tabelle 6.1) und auf Au(111)²⁰ und den theoretischen Erwartungen für die *trans-cis*-Barriere für verschiedene Azobenzolderivate in der Gasphase übereinstimmt.⁸⁵

Da das *trans*-Isomer in der Gasphase das energetisch stabilere Isomer ist (siehe Abbildung 6.8), ist die *trans-cis*-Barriere in der Gasphase höher als die *cis-trans*-Barriere. Auf dem NaCl ist die Barriere jedoch für beide Richtungen gleich groß, sodass die beiden Isomere auf dem NaCl gleich stabil sind. Die Adsorption führt also zu einer Angleichung der Energien der beiden Isomere. Diese Angleichung ergibt sich auch für Azobenzole auf Metallen,^{20,97-99} und für AmNA auf NaCl wurde sogar eine Umkehrung der energetischen Reihenfolge beobachtet (siehe Kapitel 4.3.1).

6.3. Photoisomerisierung

Bisher wurde die Adsorption von DHA auf NaCl charakterisiert. Neben dissoziierten Molekülen finden sich die Moleküle sowohl in der *trans*- als auch in der *cis*-Konfiguration, die energetisch gleich stabil sind. In diesem Abschnitt wird nun untersucht, ob die adsorbierten Moleküle noch die Fähigkeit zur Photoisomerisierung

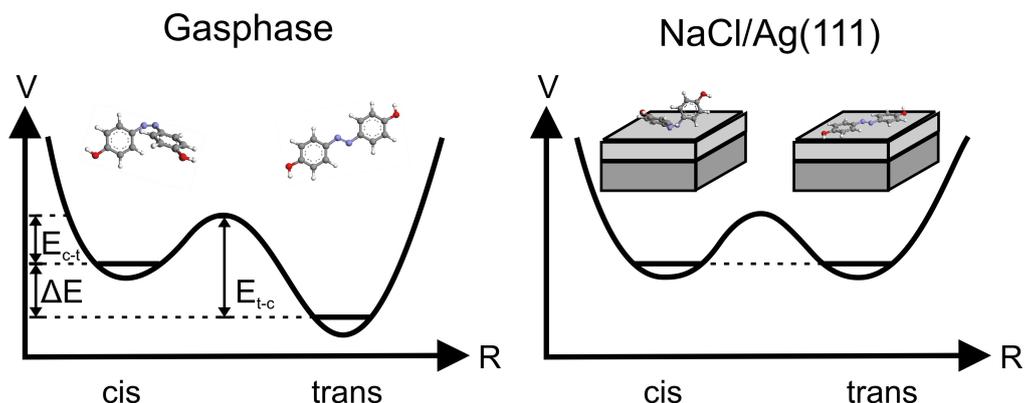


Abbildung 6.8.: Schematische Darstellung der Potenziallandschaft des Grundzustands von DHA in der Gasphase^{18,89,93} und auf NaCl/Ag(111) entlang einer Reaktionskoordinate R (vgl. Darstellung für Azobenzole in Abbildung 2.3). E_{t-c} bezeichnet die Energiebarriere für die *trans-cis*-Isomerisierung und E_{c-t} für die *cis-trans*-Isomerisierung. ΔE ist die Energiedifferenz der beiden Isomere.

besitzen. Dazu werden die Moleküle auf dem NaCl mit Licht einer Quecksilberdampf- lampe bestrahlt (siehe Kapitel 1.2.3). Für die wellenlängenabhängigen Messungen werden zwei Filter verwendet: ein UV-Filter mit Transmission bei (365 ± 10) nm und ein Vis-Filter (*engl.* visual light) mit Transmission im sichtbaren Bereich, d. h. zwischen 380 und 800 nm. Die Spektren der Filter sind in Abbildung 6.9 dargestellt.

Die Experimente mit der Quecksilberdampf- lampe werden wie folgt durchgeführt: Zunächst wird ein STM-Bild der zu untersuchenden Stelle auf der Probe aufgenommen. Danach wird die STM-Spitze so weit wie möglich von der Probe und vom einfallenden Licht wegbewegt (abhängig von der Rasterposition etwa 500 nm horizontal und 150 nm vertikal), um eine Abschattung der Probenstelle zu vermeiden. Danach wird die Probe für bis zu 18 Stunden bestrahlt, währenddessen wird die Temperatur der Probe aufgezeichnet. Die Temperatur steigt mit den verwendeten Filtern, die beide keine Transmission im Infrarot-Bereich haben, auf bis zu 10 K. Nach einer Wartezeit von etwa einer Stunde, um die Temperaturdrift und den „creep“ der Piezobewegung auszugleichen, wird die Stelle erneut mit dem STM abgerastert, um Veränderungen durch die Bestrahlung zu detektieren.

6.3.1. Bestrahlung mit UV-Licht

Abbildung 6.10 zeigt STM-Bilder, die vor (Abbildung 6.10.a, c und e) und nach einer Bestrahlung (Abbildung 6.10.b, d und f) der Probe mit UV-Licht für 18 h bei einer Leistungsdichte von 80 mW cm^{-2} aufgenommen wurden. In Abbildung 6.10.a ist ein

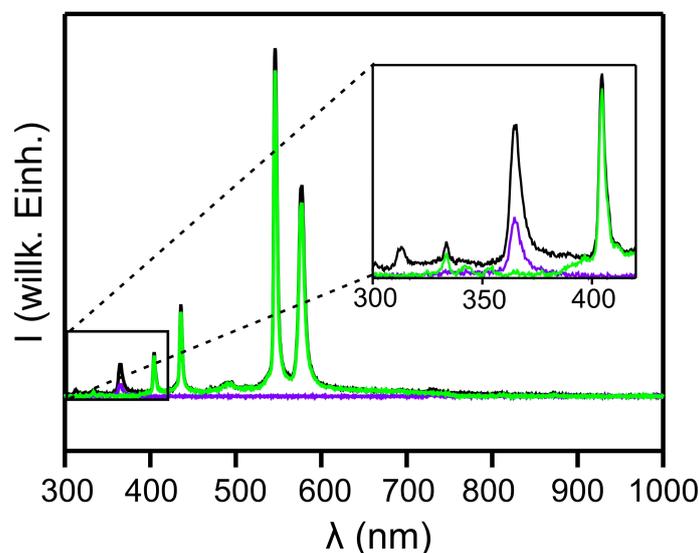


Abbildung 6.9.: Spektrum der Quecksilberdampflampe für Wellenlängen λ von 300 bis 1000 nm am Ort der Probe (siehe Kapitel 1.2.3). Schwarz: ohne Filter. Violett: UV-Filter. Grün: Vis-Filter. Der Ausschnitt zeigt eine Vergrößerung des Wellenlängenbereichs von 300 bis 420 nm.

größerer Ausschnitt einer NaCl-Insel mit drei *trans*-Isomeren abgebildet. Nach der Bestrahlung (Abbildung 6.10.b) kann die gleiche Stelle auf der Oberfläche wieder gefunden werden. Die Doppelmaxima von zwei der drei *trans*-Isomere sind jeweils in ein einzelnes, leicht asymmetrisches Maximum mit einer größeren scheinbaren Höhe konvertiert, d. h. das Molekül ist in die *cis*-Konfiguration isomerisiert. Abbildung 6.10.c und d zeigen ein weiteres Beispiel für die *trans-cis*-Isomerisierung ist in höherer Auflösung. Auch die *cis-trans*-Isomerisierung kann mit UV-Licht ausgelöst werden (siehe Abbildung 6.10.e und f). Das einzelne, ellipsoide Maximum der *cis*-Konfiguration konvertiert durch die Bestrahlung in das Doppelmaximum der *trans*-Konfiguration.

6.3.1.1. Reaktionsmechanismus

Das Bestrahlungsexperiment mit UV-Licht demonstriert die Fähigkeit der adsorbier- ten DHA-Moleküle zur lichtinduzierten Isomerisierung. Als Nächstes wird die Frage geklärt, ob die Isomerisierung wie in Lösung von der Lichtabsorption der Moleküle ausgelöst wird. Neben der direkten Photoisomerisierung könnte es auch zu einer substratvermittelten oder thermischen Isomerisierung kommen (siehe Abbildung 6.11). Diese beiden Mechanismen lösen die Isomerisierung von TBA auf Au(111) aus.³⁶

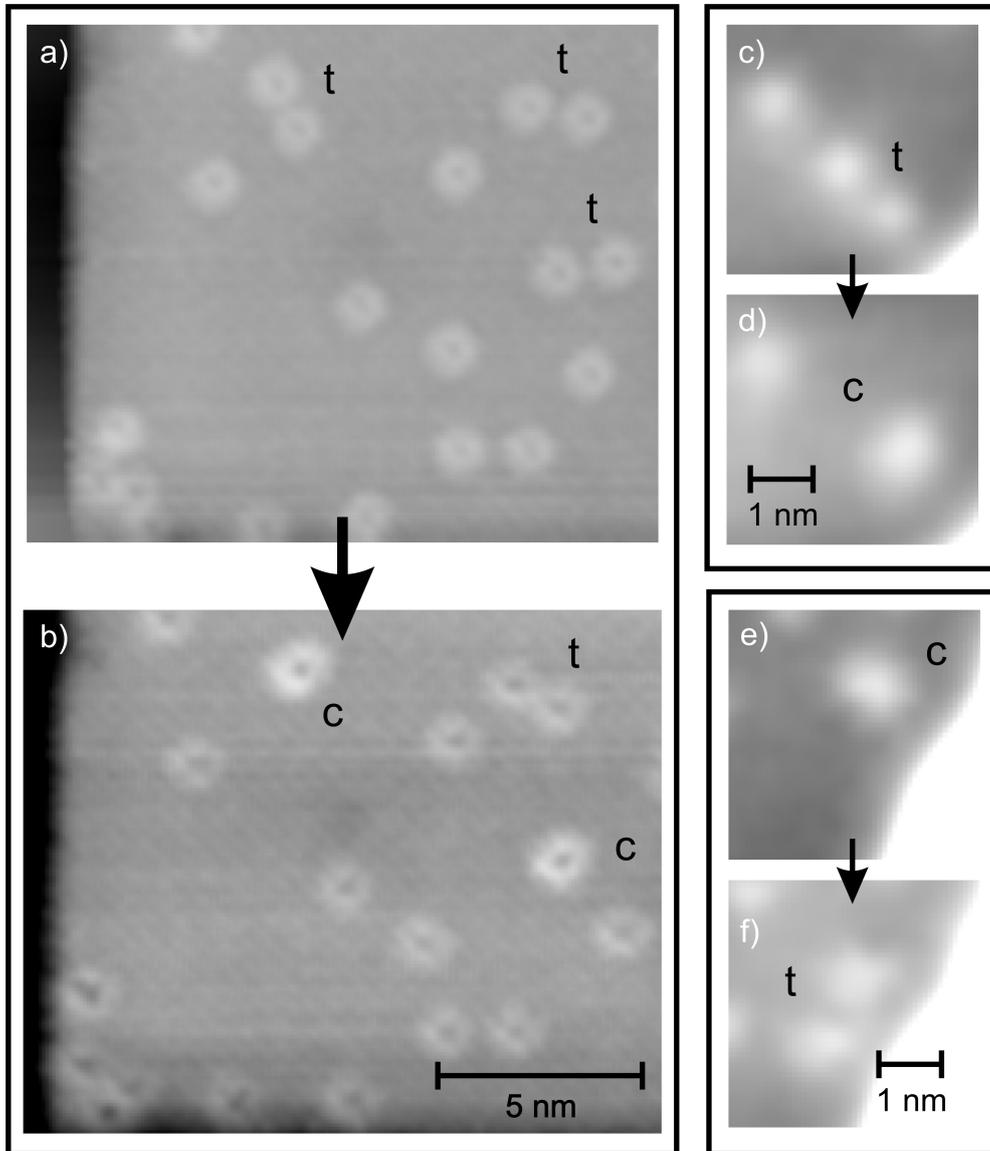


Abbildung 6.10.: Photoisomerisierung von DHA auf NaCl/Ag(111). a) und b) STM-Bilder mit funktionalisierter Spitze. c-f) Hoch aufgelöste STM-Bilder mit metallischer Spitze. a), c) und e) Vor der Bestrahlung mit UV-Licht für 18h. b), d) und f) Nach der Bestrahlung. t bezeichnet *trans*-Isomere und c *cis*-Isomere. Tunnelparameter: a) und b) $I=28$ pA, $U=193$ mV. (15×13) nm². c-f) $I=26$ pA, $U=196$ mV. $(4,1 \times 4,1)$ nm².

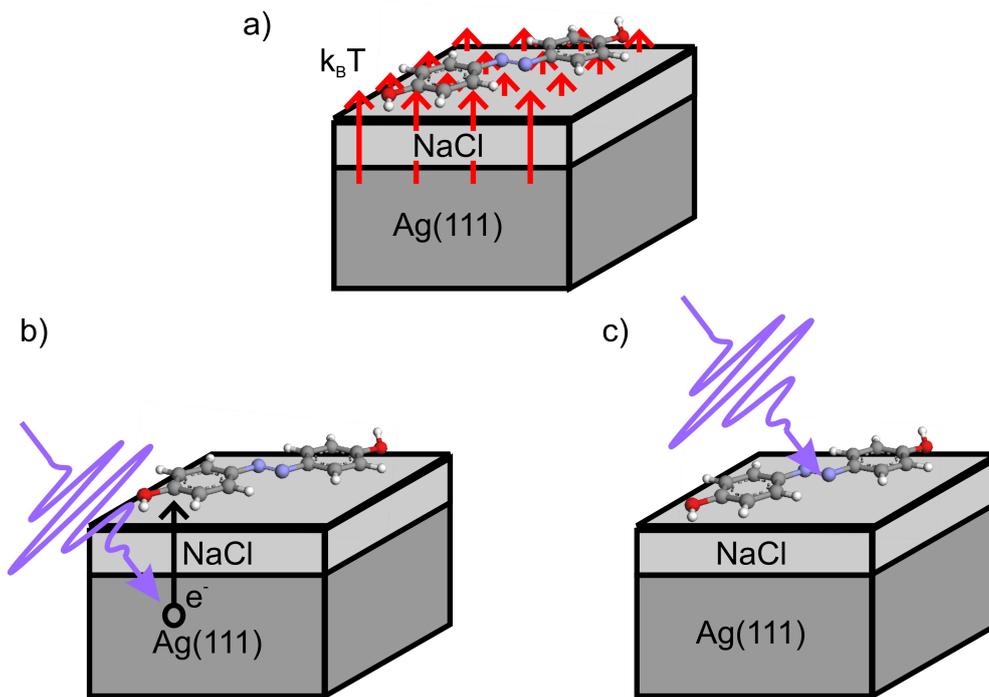


Abbildung 6.11.: Mögliche Reaktionsmechanismen der Isomerisierung. a) Thermische Isomerisierung. Die Bestrahlung heizt das Substrat, das thermische Energie an das Molekül abgibt. b) Indirekte, d. h. substratvermittelte Isomerisierung. Die Bestrahlung regt Elektronen aus dem Substrat an, die einen Ladungstransfer auslösen und so die Isomerisierung initiieren. c) Direkte, d. h. intramolekulare Isomerisierung. Das Licht wird direkt vom Molekül absorbiert und induziert so die Isomerisierung.

Eine thermische Isomerisierung kann aufgrund der folgenden Argumentation ausgeschlossen werden: Während der Bestrahlung steigt die Temperatur der Probe um weniger als 5 K, d. h. auf 10 K. Dies entspricht einer thermischen Energie von unter einem Millielektronenvolt. In den Manipulationsexperimenten (siehe Abschnitt 6.2.3) wurde die Energiebarriere der Isomerisierung mit ≈ 800 meV bestimmt. Die thermische Energie ist also weit unterhalb dieser Barriere und kann damit die Isomerisierung nicht auslösen. Zusätzlich wurde in einem Kontrollexperiment die Probe mit Infrarotlicht für 18 h auf 10 K geheizt, ohne dass irgendwelche Veränderungen, insbesondere Isomerisierungen, beobachtet wurden.

Eine indirekte, d. h. substratvermittelte Isomerisierung ist aufgrund der NaCl-Schicht sehr unwahrscheinlich. Diese isolierende Schicht entkoppelt die Moleküle effektiv vom Metallsubstrat.^{61,134} Die vom UV-Licht erzeugten Photoelektronen müssten also die NaCl-Schicht durchtunneln. Bei einer Dicke von 0,56 nm ist die Tunnelwahrscheinlichkeit von angeregten Elektronen bzw. Löchern vom Metallsubstrat zum Molekül aber vernachlässigbar. Außerdem reicht die Energie der Photonen (365 nm; 3,4 eV) nicht aus, um Elektronen aus dem Ag(111) d-Band mit einer Bandkante von ≈ -4 eV³⁶ anzuregen. Dieser Prozess initiierte die (substratvermittelte) Isomerisierung von TBA auf Au(111), dessen d-Band schon bei $\approx -2,2$ eV beginnt.³⁶ Ein weiteres Argument gegen eine substratvermittelte Isomerisierung wird nach der Diskussion der Bestrahlungsexperimente mit sichtbarem Licht gegeben (siehe Abschnitt 6.3.2).

Folglich wird die Isomerisierung durch eine direkte Lichtabsorption des Moleküls ausgelöst. Als Nächstes wird die Anregungswellenlänge des UV-Lichts mit dem Absorptionsspektrum der Moleküle verglichen. Abbildung 6.12 zeigt ein Absorptionsspektrum des *trans*-Isomers von DHA in Ethanol. Mit unserem experimentellen Aufbau ist es nicht möglich, ein Absorptionsspektrum der adsorbierten Moleküle aufzunehmen. Generell erwartet man eine Verschiebung der Absorptionsbanden im Vergleich zur Gasphase bzw. Lösung, da sich die Energie der molekularen Zustände durch die Adsorption verschiebt.⁹⁷ Allerdings ergibt sich für ein chemisorbiertes Azobenzol-derivat in der *trans*-Konfiguration auf Ag(111) nur eine leichte Rotverschiebung.¹⁶⁷ Deshalb sollten sich für ein schwach gebundenes Molekül wie DHA auf NaCl nur geringfügige Veränderungen ergeben.

Die Wellenlänge des UV-Filters (365 nm) stimmt mit dem $\pi\pi^*$ -Absorptionsmaximum überein (siehe Abbildung 2.1). Das UV-Licht regt das Molekül also in den S_1 -Zustand an und löst so die Isomerisierung aus. Der Reaktionsmechanismus stimmt daher mit dem in der Gasphase überein (siehe Kapitel 2), d. h. die Isomerisierung von DHA auf NaCl wird durch eine direkte Lichtabsorption des Moleküls induziert.

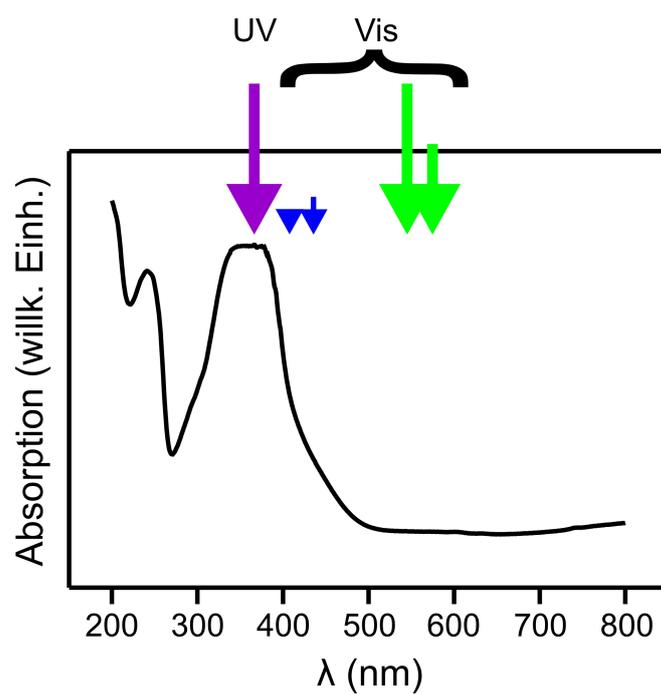


Abbildung 6.12.: Absorptionsspektrum der *trans*-Moleküle in Ethanol. Konzentration: 0,1 mol/l. Das Absorptionsspektrum wurde von Dipl.-Chem. A. Schaate, AG Prof. P. Behrens, Institut für Anorganische Chemie, LU Hannover, gemessen. Der violette Pfeil kennzeichnet die transmittierte Wellenlänge (365 nm) des UV-Filters. Blaue und grüne Pfeile markieren die Hauptlinien im Spektrum des Vis-Filters, deren Intensität mit der Größe der Pfeile skaliert (siehe Abbildung 6.9).

Tabelle 6.2: Leistungsdichten der verwendeten Filter am Ort der Probe.

Filter	Leistungsdichte (mW cm ⁻²)
UV	80
Vis	440

In 13 Stunden isomerisieren (50 ± 17)% und in 15 Stunden (70 ± 15)% der *trans*-Isomere. Nach 18 Stunden sind mit (80 ± 20)% fast alle *trans*-Isomere in *cis*-Isomere umgewandelt. Die angegebenen Fehler sind statistische Fehler von insgesamt über 30 beobachteten Photoisomerisierungen. Die Wahrscheinlichkeit für die *cis-trans*-Isomerisierung ist deutlich kleiner. Nach 18 Stunden sind erst etwa 5% der *cis*-Isomere umgewandelt. Durch die Bestrahlung mit UV-Licht kann die Isomerisierung also nahezu selektiv in eine Richtung, d. h. von *trans* nach *cis*, betrieben werden.

Diese Bevorzugung der *trans-cis*-Isomerisierung unter UV-Licht tritt auch in Lösung auf (siehe Kapitel 2.1). Sie wird mit einem reduzierten Absorptionsvermögen der $\pi\pi^*$ -Bande des *cis*-Isomers erklärt.^{18,89} Leider liegt kein Absorptionsspektrum des *cis*-Isomers von DHA vor. Man kann aber davon ausgehen, dass auch für DHA das *cis*-Isomer in diesem Energiebereich schwächer als das *trans*-Isomer absorbiert. Dieses geringe Absorptionsvermögen erklärt die geringere Effizienz der *cis-trans*-Isomerisierung für das adsorbierte DHA.

6.3.2. Bestrahlung mit sichtbarem Licht

In Lösung kann die *cis-trans*-Isomerisierung effektiv mit sichtbarem Licht ausgelöst werden (siehe Kapitel 2.1). Im Gegensatz dazu konnten nach der Bestrahlung der Probe mit sichtbarem Licht für 12 Stunden bei einer Leistungsdichte von 440 mW cm^{-2} keine Veränderungen festgestellt werden. Die eingestrahlte Photonendosis nach 12 h mit dem Vis-Filter ($\approx 5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-2}$) ist aufgrund der höheren Leistungsdichte (siehe Tabelle 6.2) größer als die für 18 h mit dem UV-Filter ($\approx 1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-2}$). Dennoch bleiben alle *cis*-Isomere unverändert. Ebenso konnte mit sichtbarem Licht keine *trans-cis*-Isomerisierung ausgelöst werden.

Die Unterdrückung der Isomerisierung bei der Bestrahlung mit sichtbarem Licht bestätigt, dass es sich bei der UV-lichtinduzierten Isomerisierung nicht um einen substratvermittelten Prozess handeln kann. Sowohl die Energie von Photoelektronen des sichtbaren Lichts (Hauptlinie bei 545 nm; 2,3 eV) als auch des UV-Lichts (365 nm; 3,4 eV) ist nach dem Durchtunneln der NaCl-Schicht ausreichend, um die

unbesetzten Molekülorbitale zu erreichen. Die ersten unbesetzten Orbitale von Azobenzolen werden bei Energien von 1 bis 2 eV erwartet.^{21,36,115} Wenn es sich also um eine substratvermittelte Isomerisierung handeln würde, müßte auch die Bestrahlung mit sichtbarem Licht die Isomerisierung auslösen können. Das Experiment zeigt aber das Gegenteil.

Die fehlende *trans-cis*-Isomerisierung bei der Bestrahlung mit sichtbarem Licht kann mit dem Absorptionsspektrum des *trans*-Isomers erklärt werden (siehe Abbildung 6.12). Im Wellenlängenbereich des Vis-Filters hat das *trans*-Isomer keine Absorptionsbande, sodass das Licht nicht absorbiert werden und damit auch keine Isomerisierung auslösen kann.

Das *cis*-Isomer dagegen hat in Lösung eine Absorptionsbande im sichtbaren Wellenlängenbereich (siehe Kapitel 2.1). Diese Absorption führt dann auch zur Isomerisierung in die *trans*-Konfiguration. Prinzipiell kann die Photoisomerisierung für adsorbierte *cis*-Isomere ausgelöst werden, wie die Bestrahlung mit UV-Licht gezeigt hat. Die *cis-trans*-Isomerisierung ist also nicht durch eine sterische Hinderung auf der Oberfläche oder durch eine verkürzte Lebenszeit des angeregten Zustands unterdrückt. Somit müssen sich für die *cis*-Isomere die Absorptionsspektren in der Lösung und an der Oberfläche unterscheiden.

Experimentell ist es mit unserem Aufbau nicht möglich, ein Absorptionsspektrum der adsorbierten *cis*-Moleküle aufzunehmen. Allerdings kann die Potenziellandschaft des Grundzustands (siehe Kapitel 6.2.3) einen Hinweis liefern, warum die *cis-trans*-Isomerisierung mit sichtbarem Licht nicht ausgelöst werden kann. Abbildung 6.13 zeigt die Potenziellandschaft des Grundzustands S_0 zusammen mit der des ersten angeregten Zustands S_1 aus der Gasphase.^{18,89,93} Wenn der S_1 -Zustand sich durch die Adsorption nicht verändert, ist der energetische Abstand vom Grundzustand zum ersten angeregten Zustand für beide Isomere gleich. Also können beide Isomere mit der gleichen Wellenlänge, d. h. mit UV-Licht, angeregt werden. Die Energie des sichtbaren Lichts ist daher nicht ausreichend, um die *cis-trans*-Isomerisierung auszulösen. Diese eindimensionale Betrachtung der Isomerisierung kann das Ausbleiben der Isomerisierung unter der Bestrahlung mit sichtbarem Licht qualitativ erklären.

6.3.3. Effizienz der Isomerisierung

Neben der unterdrückten Isomerisierung unter sichtbarem Licht verändern sich auch die Isomerisierungseigenschaften unter UV-Licht für adsorbierte Moleküle. Der photostationäre Zustand unter UV-Bestrahlung, der einen Anteil von *cis*-Isomeren von $0,84 \pm 0,10$ aufweist, wird nach einer Bestrahlzeit von etwa 18 Stunden erreicht. Dies

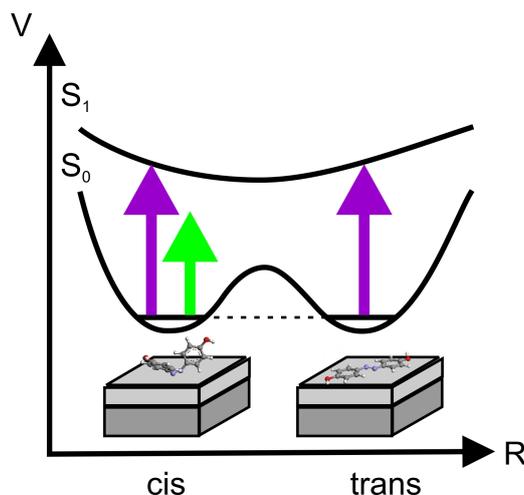


Abbildung 6.13.: Schematische Darstellung der Potenziellandschaft von DHA auf NaCl/Ag(111). Die Potenziellandschaft des Grundzustands S_0 wurde aus Manipulationsexperimenten bestimmt (siehe Abschnitt 6.2.3). Der erste angeregte Zustand S_1 stammt aus der Gasphase.^{18, 89, 93} Die Länge der Pfeile deutet schematisch die Energie der Photonen an. Violett: UV-Filter. Grün: Vis-Filter.

entspricht einer Photonendosis von fast 10^{22} cm^{-2} . In der Lösung wird typischerweise nur eine Photonendosis von 10^{18} cm^{-2} benötigt, um den photostationären Zustand zu etablieren.¹⁰⁴ An der Oberfläche wird also eine um vier Größenordnungen höhere Dosis benötigt, d. h. die Adsorption reduziert die Effizienz der Isomerisierung dramatisch.

Die Schaltwahrscheinlichkeit hängt im Wesentlichen von drei Faktoren ab: dem optischen Absorptionsvermögen, der Lebenszeit des angeregten Zustands und der sterischen Hinderung. Die Lebenszeit des angeregten Zustands sollte nahezu unverändert bleiben, da die NaCl-Schicht die Moleküle effektiv vom Metall entkoppelt.^{61, 134} Das Absorptionsvermögen verändert sich allerdings durch die Adsorption, wie die unterdrückte *cis-trans*-Isomerisierung bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht gezeigt hat. Ob die sterische Hinderung durch den Kontakt zur Oberfläche zusätzlich zur Reduzierung der Isomerisierungseffizienz beiträgt, kann durch die vorliegenden Experimente nicht bestimmt werden. Dazu werden Absorptionsspektren der adsorbierten Moleküle benötigt.

Auch wenn die Isomerisierung von TBA auf Au(111) substratvermittelt ist³⁶ und damit einen anderen Schaltmechanismus besitzt, können die Schalteffizienzen verglichen werden. Für TBA auf Au(111)¹⁰⁴ beträgt die benötigte Photonendosis 10^{23} cm^{-2} und ist somit zehnmal größer als für DHA auf NaCl. Für TBA reduziert zusätzlich der

direkte Kontakt zur Metalloberfläche, d. h. eine verkürzte Lebenszeit des angeregten Zustands, die Schalteffizienz. Das Konzept der Adsorption der Azobenzole auf Isolatorschichten führt also zu einer effizienteren Photoisomerisierung.

6.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die direkte, d. h. auf der Lichtabsorption der Moleküle beruhende Photoisomerisierung von adsorbierten Azobenzolen demonstriert. Das Azobenzolderivat DHA adsorbiert auf den NaCl-Inseln auf Ag(111) sowohl in der *trans*- als auch in der *cis*-Konfiguration, die auf dem NaCl gleich stabil sind. Die Adsorption verändert nicht nur die energetische Stabilität der Isomere, sondern beeinflusst auch das Absorptionsvermögen und damit die Isomerisierungseigenschaften der Moleküle. Die *trans-cis*-Isomerisierung kann wie in Lösung durch die Bestrahlung mit UV-Licht ausgelöst werden. Allerdings ist die Isomerisierungseffizienz an der Oberfläche um vier Größenordnungen kleiner als in Lösung. Das UV-Licht löst mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit auch die *cis-trans*-Isomerisierung aus.

Die Bestrahlung mit sichtbarem Licht führt weder wie in der Lösung zur *cis-trans*-Isomerisierung noch zur *trans-cis*-Isomerisierung. Diese Unterdrückung der Isomerisierung wird durch die identische Grundzustandsenergie der beiden Isomere im Bild einer eindimensionalen Potenziallandschaft veranschaulicht. Eine genauere Erklärung erfordert eine zweidimensionale Berechnung der Potenziallandschaft, d. h. entlang der Reaktionskoordinate der Inversion und Rotation (siehe Kapitel 2.1), des Grund- und der angeregten Zustände der adsorbierten Moleküle.

DHA auf NaCl stellt somit ein Modellsystem für einen molekularen Schalter auf einem Isolator dar, der mittels Photonen zwischen seinen beiden Zuständen geschaltet werden kann. Allerdings konnte der Schaltvorgang bisher nur in einer Richtung (*trans-cis*) effizient ausgelöst werden. Durch eine Variation der Endgruppen sollte in weiteren Untersuchungen geklärt werden, ob das Rückschalten effizienter und vor allem mit einer anderen Wellenlänge als das Hinschalten realisiert werden kann. Ein möglicher Kandidat wäre das in Kapitel 5 untersuchte Azobenzolderivat AmNA, bei dem auf dem NaCl die *cis*-Konfiguration stabiler als die *trans*-Konfiguration ist. Somit sollte entgegen der Isomerisierung in Lösung die *cis-trans*-Isomerisierung mit längeren Wellenlängen als die *trans-cis*-Isomerisierung ausgelöst werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden verschiedene Azobenzolderivate auf Metall- und Isolatoroberflächen aufgebracht und im Hinblick auf eine mögliche Verwendung als molekularer Schalter untersucht. Die Isomerisierung kann dabei auf allen untersuchten Substraten mit der elektroneninduzierten Manipulation ausgelöst werden, auch wenn die Reaktionsmechanismen und Schwellwerte sich teilweise deutlich unterscheiden (siehe Tabelle 7.1) und nicht aus den Gasphaseneigenschaften ableitbar sind.

Zunächst wurde Anilinonitroazobenzol auf einem Au(111)-Substrat adsorbiert, um das Schaltverhalten in supramolekularen Strukturen zu studieren. Auf der Oberfläche bilden sich drei verschiedene supramolekulare Strukturen: enantiomerisch reine Sterne und racemische Zick-Zack- und Burgzinnen-Linien. Die Bildung dieser wasserstoffgebundenen Strukturen wird durch die Chiralität der Moleküle und der Wechselwirkung mit dem Substrat bestimmt. Innerhalb der Strukturen finden sich die Moleküle in zwei planaren Konfigurationen: in einer der Gasphase entsprechenden *trans*-Konfiguration und in einer oberflächeninduzierten *cis**-Konfiguration. Die in der Gasphase zur Dreidimensionalität der *cis*-Konfiguration führende Abstoßung der Phenylringe wird auf der Oberfläche durch eine Aufweitung der C-N=N-Bindungswinkel überwunden. Inelastisch tunnelnde Elektronen aus der STM-Spitze lösen durch eine temporäre Besetzung des LUMO+1 die Isomerisierung der adsorbierten Moleküle aus, die mit einer Änderung der Position der Wasserstoffbindungen verbunden ist. Durch die Planarität der beiden Konfigurationen kann die Isomerisierung stattfinden, ohne dass die supramolekularen Strukturen zerstört werden. Die Effizienz der Isomerisierung wird dabei nicht durch die Bindung in den supramolekularen Strukturen beeinträchtigt. Anilinonitroazobenzol in supramolekularen Strukturen auf Au(111) stellt also ein Modellsystem für einen nicht-diffundierenden und in beiden Zuständen planaren, molekularen Schalter dar.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde das Schaltverhalten von Azobenzolen auf Isolatoroberflächen untersucht. Als erstes Molekül wurde Aminonitroazobenzol auf Natriumchlorid-Inseln auf Ag(111) adsorbiert. Die Moleküle finden sich sowohl in der *trans*- als auch in der *cis*-Konfiguration, die beide den Konfigurationen in der Gasphase entsprechen, auf dem Natriumchlorid. Inelastisch tunnelnde Elektronen aus der

	Mechanismus	U_{t-c} (meV)	U_{c-t} (eV)
AnNA/Au(111)	LUMO+1	2580 ± 50	2650 ± 50
AmNA/NaCl	S_0	650 ± 10	≈ 700
DHA/NaCl	S_0	≈ 800	≈ 800

Tabelle 7.1.: Isomerisierungsmechanismus und -schwellwerte U von Anilinonitroazobenzol (AnNA) auf Au(111), Aminonitroazobenzol auf NaCl/Ag(111) und Dihydroxyazobenzol (DHA) auf NaCl/Ag(111). Bei der *cis*-Konfiguration von AnNA auf Au(111) handelt es sich um eine planare *cis**-Konfiguration, während die anderen beiden Moleküle dreidimensionale *cis*-Isomere haben. S_0 und LUMO+1 bedeuten inelastisches Tunneln im Grundzustand bzw. durch das LUMO+1.

STM-Spitze induzieren bei mehreren Hundert Elektronenvolt die reversible Isomerisierung durch Schwingungsanregung im Grundzustand der Moleküle. In Umkehrung der Reihenfolge in der Gasphase ist das *cis*-Isomer auf dem Natriumchlorid stabiler als das *trans*-Isomer, da das *trans*-Isomer nur mit einer der beiden polaren Endgruppen energiegewinnend auf dem Ionengitter des Natriumchlorid absorbieren kann. Aufgrund der Festlegung des Adsorptionsplatzes durch die Azogruppe und der Planarität der *trans*-Konfiguration haben aber beide Endgruppen Kontakt zum Substrat, sodass dieses Isomer destabilisiert ist. Auf molekularer Ebene kann das Natriumchlorid also nicht als homogener Isolator betrachtet werden.

Als zweites Beispiel für die Adsorption auf Isolatoren wurde das nicht polare Dihydroxyazobenzol auf Natriumchlorid-Inseln auf Ag(111) studiert. Ohne die polaren Endgruppen führt die Adsorption der Moleküle zu einer Angleichung der Energie der beiden Isomere. Die Adsorption an sich hat also einen drastischen Einfluß auf die Potenziallandschaft des Grundzustands. Wiederum kann die Isomerisierung im Grundzustand des Moleküls durch inelastisch tunnelnde Elektronen ausgelöst werden. Die Schwellwerte liegen dabei wie für Aminonitroazobenzol bei mehreren Hundert Elektronenvolt (siehe Tabelle 7.1).

Neben Elektronen wurden auch Photonen als Trigger der Isomerisierung von Dihydroxyazobenzol auf Natriumchlorid-Inseln auf NaCl genutzt. Das UV-Licht wird dabei direkt von den Molekülen absorbiert und induziert wie in Lösung die *trans-cis*-

Isomerisierung. Allerdings ist die Effizienz an der Oberfläche um vier Größenordnungen kleiner als in Lösung, was durch sterische Hinderung an der Oberfläche oder ein reduziertes Absorptionsvermögen der adsorbierten Moleküle erklärt werden kann. Um diese beiden Mechanismen zu unterscheiden, werden Absorptionsspektren der Moleküle an der Oberfläche benötigt. Die *cis-trans*-Isomerisierung wird ebenfalls, wenn auch mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit als die *trans-cis*-Isomerisierung, durch UV-Licht ausgelöst. Dagegen führt die Bestrahlung mit sichtbarem Licht zu keinen Veränderungen der Moleküle. Die Energie des sichtbaren Lichts reicht aufgrund der veränderten Potenziallandschaft nicht mehr aus, um wie in Lösung die *cis-trans*-Isomerisierung zu induzieren.

Zusammenfassend haben Azobenzole ihr hohes Potenzial für die Anwendung als molekularer Schalter bestätigt. Die Isomerisierung von adsorbierten Azobenzolen lässt sich mit Elektronen und auf Isolatoren auch mit Photonen auslösen. Allerdings verändert die Adsorption die Moleküleigenschaften erheblich, sodass eine Vorhersage des Schaltverhaltens aus Erkenntnissen in der Gasphase oder in Lösung nur schwer möglich ist.

Für ein umfassendes Bild sind daher noch weitere Untersuchungen gerade auf Isolatoren nötig. So führt die Adsorption auf ionischen Isolatoren wie Natriumchlorid aufgrund eines Ladungstransfers zur Dissoziation eines Großteils der Moleküle. Um dies zu verhindern, sollte die Adsorption auf nicht-ionischen Isolatoren wie etwa organischen Materialien untersucht werden.

Für die Photoisomerisierung sollten neben dem Substrat auch die funktionellen Gruppen der Azobenzole variiert werden, um die *cis-trans*-Isomerisierung effektiver auslösen zu können. Idealerweise sollten die beiden Richtungen der Isomerisierung mit unterschiedlichen Wellenlängen induziert werden, damit die Moleküle gezielt in eine Konfiguration geschaltet werden können. Dazu wird ein Azobenzolderivat benötigt, bei dem die Isomere energetisch nicht gleich stabil sind. Ein möglicher Kandidat wäre Aminonitroazobenzol, dessen Photoisomerisierung bisher nicht untersucht wurde. In diesem Zusammenhang könnten zweidimensionale Berechnungen der Potenziallandschaft, d. h. entlang der Rotations- und Inversionskoordinate, des Grund- und der angeregten Zustände der adsorbierten Moleküle den genauen Reaktionsmechanismus klären.

Ein weitere Herausforderung ist die Unterbindung der Diffusion der Moleküle auf Natriumchlorid bei der elektroneninduzierten Manipulation. Wie auf Metallen gezeigt, könnten dazu supramolekulare Strukturen als Fixierung der Moleküle dienen.

Auch für auf Metallen adsorbierte Azobenzole sind noch weitere Fragen zu klären. Ein Azobenzolmolekül könnte mit der STM-Spitze kontaktiert werden, um den Un-

terschied in der Leitfähigkeit zwischen den beiden Isomeren zu messen. Dabei könnte das so kontaktierte Moleküle während der Leitfähigkeitsmessung mit Licht geschaltet werden.

Insgesamt gesehen bleiben adsorbierte Azobenzole, aber auch andere Schaltermoleküle wie z. B. Diarylethane ein spannendes Forschungsfeld, auf dem noch viele grundlegende Erkenntnisse zu gewinnen sind. So ist zum Beispiel die Kontaktierung der molekularen Schalter noch nicht geklärt. Bis zur technischen Realisierung einer molekularen Elektronik ist es daher noch ein weiter Weg.

A. Berechnung der Molekülstrukturen

Die in dieser Arbeit gezeigten Strukturen der Moleküle in der Gasphase werden mit dem Freeware-Programm ArgusLab⁵⁸ berechnet, das auf Algorithmen aus der numerischen Quantenchemie basiert. Für diese semi-empirischen Berechnungen werden zwei verschiedene Modelle, das Austin-Modell 1 (AM1)¹⁶⁸ und das parametrisierte Modell 3 (PM3),^{169,170} verwendet.

Zunächst jedoch wird die geometrische Struktur der Moleküle unter Verwendung eines universellen Kraftfeldes (UFF - *engl.* universal force field)¹⁷¹ innerhalb der molekularen Mechanik voroptimiert. Diese einfache, aber sehr schnelle Berechnung liefert noch ungenaue Strukturen, die als Ausgangspunkt für die semi-empirischen Berechnungen dienen.

Diese semi-empirischen, quantenchemischen Berechnungen basieren auf den Hartree-Fock-Gleichungen, die in einem Variationsverfahren die Gesamtenergie des System von oben annähern und über die Wellenfunktionen die geometrische Struktur des Moleküls liefern. Um den rechnerischen Aufwand zu verringern, werden in den quantenchemischen Berechnungen die Anzahl der Basisfunktionen reduziert und einige weitere Näherungen gemacht, die durch eine Parametrisierung an empirische Daten angepaßt werden. Die beiden hier verwendeten Modelle basieren auf der NDDO- (*engl.* Neglect of Diatomic Differential Overlap) Methode, die die Überlappintegrale zwischen zwei Elektronen verschiedener Atome vernachlässigt.

Die beiden verwendeten Modelle, AM1 und PM3, unterscheiden sich in der Anzahl der verwendeten Funktionen für die Modellierung der Kernabstoßung und den numerischen Werten der Parameter. Während im AM1 vor allem Werte aus spektroskopischen Messungen verwendet werden, werden im PM3 zunächst die Parameter selbst optimiert.

Die mit beiden Modellen optimierten Strukturen unterscheiden sich nur geringfügig im Abstand einzelner Atome. Diese Abweichungen sind geringer als die Auflösung des STMs.^{56,57}

Die in dieser Arbeit gezeigten Strukturen sind aus verschiedenen Startgeometrien mit beiden Modellen optimiert worden, um ein globales Minimum in der Energie

zu finden. Dabei ist das Konvergenzkriterium, dass sich die Gesamtenergie zweier Durchläufe um weniger als 10^{-7} Hartree ($2,72 \cdot 10^{-6}$ eV) unterscheidet.

A.1. ESP-Karten

Die optimierte, geometrische Struktur der Moleküle dient als Ausgangspunkt zur Berechnung der Karten der Verteilung des elektrostatischen Potentials auf den Isoflächen der Elektronendichte (ESP-Karten). Das elektrostatische Potential an einem Punkt (x,y,z) ist gegeben durch das elektrostatische Potential einer imaginären positiven Testladung (+1) am Punkt (x,y,z) und der Ladungsverteilung des Moleküls, d. h. der positiven Atomrümpfe und der Elektronen in allen Molekülorbitalen. Wenn die Testladung von einer Stelle des Moleküls angezogen wird, d.h das Potential negativ ist, handelt es sich um elektronenreiche Stellen des Moleküls. An diesen Stellen des Moleküls finden bevorzugt nukleophile Reaktionen statt, d. h. die Elektronen sind leicht zu einem positiv geladenen Reaktionspartner verschiebbar. Physikalisch gesprochen handelt es sich um Regionen mit einer hohen dielektrischen Konstante.

Die Kontur einer ESP-Karte wird durch die Elektronendichte in Elektron pro bohr³ (e/B^3 , $1 B=0.0529$ nm) vorgegeben, während der Wert, d. h. die Farbe, der ESP-Karte durch das elektrostatische Potential bestimmt wird.

Für den Vergleich mit den STM-Bildern werden ESP-Karten mit einer Elektronendichte von $0,001 e/b^3$ verwendet,^{56,57} die dem Abstand der STM-Spitze über dem Molekül von etwa 1 nm ($\approx 20 B$) entspricht. In der Chemie wird üblicherweise eine Elektronendichte von $0,002 e/b^3$ verwendet, um die reaktiven Stellen eines Moleküls zu bestimmen. Die verwendete Elektronendichte ist bereits am äußersten Rand der Elektronenwolken. In diesem Bereich unterscheiden sich die ESP-Karten für verschiedene Elektronendichten allerdings kaum voneinander.

Literaturverzeichnis

- [1] G. E. Moore, *Cramming more components onto integrated circuits*, Electronics Magazine **38**, (1965).
- [2] *Nanoelectronics and Information Technology*, Hrsg. R. Waser (Wiley VCH, Weinheim, 2003).
- [3] J. V. Barth, G. Costantini und K. Kern, *Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces*, Nature **437**, 671 (2005).
- [4] C. Joachim, J. K. Gimzewski und A. Aviram, *Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices*, Nature **408**, 541 (2000).
- [5] A. Aviram und M. A. Ratner, *Molecular Rectifiers*, Chem. Phys. Lett. **29**, 277 (1974).
- [6] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin und J. M. Tour, *Conductance of a Molecular Junction*, Science **278**, 252 (1997).
- [7] S. J. van der Molen und P. Liljeroth, *Charge transport through molecular switches*, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 133001 (2010).
- [8] G. Wald, *The Molecular Basis of Visual Excitation*, Nature **219**, 800 (1968).
- [9] W. Gärtner, *The Light Shall Show the Way - Or: The Conformational Changes of the Retinal Chromophore in Rhodopsin upon Light Activation*, Angew. Chem. Int. Ed. **40**, 2977 (2001).
- [10] 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*, Science **310**, 1006 (2005).
- [11] *Molecular Switches*, Hrsg. B. L. Feringa (Wiley VCH, Weinheim, 2001).
- [12] J. K. Gimzewski und C. Joachim, *Nanoscale Science of Single Molecules Using Local Probes*, Science **283**, 1683 (1999).
- [13] Z. J. Donhauser, B. A. Mantoosh, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monnell, J. J. Stapleton, D. W. Price Jr., A. M. Rawlett, D. L. Allara, J. M. Tour und P. S. Weiss, *Conductance Switching in Single Molecules Through Conformational Changes*, Science **292**, 2303 (2001).
- [14] F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon und C. Joachim, *Conformational Changes of Single Molecules Induced by Scanning Tunneling Microscopy Manipulation: A Route to Molecular Switching*, Phys. Rev.

- Lett. **86**, 672 (2001).
- [15] X. H. Qui, G. V. Nazin und W. Ho, *Mechanisms of Reversible Conformational Transitions in a Single Molecule*, Phys. Rev. Lett. **93**, 196806 (2004).
- [16] K. Morgenstern, *Isomerization Reactions on Single Adsorbed Molecules*, Acc. Chem. Res. **42**, 213 (2009).
- [17] P. Liljeroth, J. Repp und G. Meyer, *Current-Induced Hydrogen Tautomerization and Conductance Switching of Naphthalocyanine Molecules*, Science **317**, 1203 (2007).
- [18] H. Rau, in *Photochromism Molecules and Systems*, Hrsg. H. Dürr und H. Bouas-Laurent (Elsevier Science BV, Amsterdam, 2003).
- [19] N. Tamai und H. Miyasaka, *Ultrafast Dynamics of Photochromic Systems*, Chem. Rev. **100**, 1875 (2000).
- [20] J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K.-H. Rieder und K. Morgenstern, *Reversible cis-trans Isomerization of a Single Azobenzene Molecule*, Angew. Chem. Int. Ed. **45**, 603 (2006).
- [21] 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*, Phys. Rev. Lett. **96**, 156106 (2006).
- [22] M. Alemani, M. V. Peters, S. Hecht, K.-H. Rieder, F. Moresco und L. Grill, *Electric Field-Induced Isomerization of Azobenzene by STM*, J. Am. Chem. Soc. **128**, 14446 (2006).
- [23] M. J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D. A. Strubbe, J. M. J. Fréchet, D. Trauner, S. G. Louie und M. F. Crommie, *Reversible Photomechanical Switching of Individual Engineered Molecules at a Metallic Surface*, Phys. Rev. Lett. **99**, 38301 (2007).
- [24] J. Henzl, M. Mehlhorn und K. Morgenstern, *Amino-nitro-azobenzene dimers as a prototype for a molecular-level machine*, Nanotechn. **18**, 495502 (2007).
- [25] S. Selvanathan, M. V. Peters, J. Schwarz, S. Hecht und L. Grill, *Formation and manipulation of discrete supramolecular azobenzene assemblies*, Appl. Phys. A **93**, 247 (2008).
- [26] L. J. Page und E. H. Hygh, *Calculation of Energy Bands in Alkali Halides*, Phys. Rev. B **1**, 3472 (1970).
- [27] S. Fölsch, *Elektronenspektroskopische Untersuchungen zur H₂O-Adsorption auf der NaCl(100)-Oberfläche*, Dissertation, Universität Hannover (1991).
- [28] R. Bennewitz, V. Barwich, M. Bammerlin, C. Loppacher, M. Guggisberg, A. Baratoff, E. Meyer und H.-J. Güntherodt, *Ultrathin films of NaCl on Cu(111): a LEED and dynamic force microscopy study*, Surf. Sci. **428**, 289 (1999).

- [29] W. Hebenstreit, J. Redinger, Z. Horozova, M. Schmid, R. Podloucky und P. Varga, *Atomic resolution by STM on ultra-thin films of alkali halides: experiment and local density calculations*, Surf. Sci. **424**, L321 (1999).
- [30] S. Fölsch, A. Helms, S. Zöphel, J. Repp, G. Meyer und K.-H. Rieder, *Self-Organized Patterning of an Insulator-on-Metal System by Surface Faceting and Selective Growth: NaCl/Cu(211)*, Phys. Rev. Lett. **84**, 123 (2000).
- [31] J. Repp, S. Fölsch, G. Meyer und K.-H. Rieder, *Ionic Films on Vicinal Metal Surfaces: Enhanced Binding due to Charge Modulation*, Phys. Rev. Lett. **86**, 252 (2001).
- [32] J. Kramer, C. Tegenkamp und H. Pfnür, *The growth of NaCl on flat and stepped silver surfaces*, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 6473 (2003).
- [33] J. Repp, G. Meyer und K.-H. Rieder, *Snell's Law for Surface Electrons: Refraction of an Electron Gas Imaged in Real Space*, Phys. Rev. Lett. **92**, 36803 (2004).
- [34] H.-C. Ploigt, C. Brun, M. Pivetta, F. Patthey und W.-D. Schneider, *Local work function changes determined by field emission resonances: NaCl/Ag(100)*, Phys. Rev. B **76**, 195404 (2007).
- [35] C. Bombis, F. Ample, L. Lafferentz, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim und L. Grill, *Single Molecular Wires Connecting Metallic and Insulating Surface Areas*, Angew. Chem. Int. Ed. **48**, 9966 (2009).
- [36] S. Hagen, P. Kate, F. Leyssner, D. Nandi, M. Wolf und P. Tegeder, *Excitation mechanism in the photoisomerization of a surface-bound azobenzene derivative: Role of the metallic substrate*, J. Chem. Phys. **129**, 164102 (2008).
- [37] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [38] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *Tunneling through a controllable vacuum gap*, Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982).
- [39] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *7 x 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*, Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983).
- [40] F. Schwabl, *Quantenmechanik*, 5. Aufl. (Springer-Verlag, Berlin, 1998).
- [41] J. Bardeen, *Tunnelling from a Many-Particle Point of View*, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [42] J. Nicol, S. Shapiro und P. H. Smith, *Direct Measurement of the Superconducting Energy Gap*, Phys. Rev. Lett. **5**, 461 (1960).
- [43] J. Tersoff und D. R. Hamann, *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
- [44] J. Tersoff und D. R. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).

- [45] P. Sautet und C. Joachim, *Electronic transmission coefficient for the single-impurity problem in the scattering-matrix approach*, Phys. Rev. B **38**, 12238 (1988).
- [46] P. Sautet und C. Joachim, *Calculation of the benzene on rhodium STM images*, Chem. Phys. Lett. **185**, 23 (1991).
- [47] W. A. Hofer, *Challenges and errors: interpreting high resolution images in scanning tunneling microscopy*, Prog. Surf. Sci. **71**, 147 (2003).
- [48] J. B. Pendry, A. B. Prêtre und B. C. H. Krutzen, *Theory of the scanning tunnelling microscope*, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 4313 (1991).
- [49] T. N. Todorov, G. A. D. Briggs und A. P. Sutton, *Elastic quantum transport through small structures*, J. Phys.: Condens. Matter **5**, 2389 (1993).
- [50] J. Nieminen, S. Lahti, S. Paavilainen und K. Morgenstern, *Contrast changes in STM images and relations between different tunneling models*, Phys. Rev. B **66**, 165421 (2002).
- [51] J. Nieminen, E. Niemi und K.-H. Rieder, *Interference between competing tunneling channels and chemical resolution of STM*, Surf. Sci. Lett. **552**, L47 (2004).
- [52] E. Niemi und J. Nieminen, *Molecular reorientation in assembled CO structures and contrast inversion in STM*, Chem. Phys. Lett. **397**, 200 (2004).
- [53] P. H. Lippel, R. J. Wilson, M. D. Miller, C. Wöll und S. Chiang, *High-Resolution Imaging of Copper-Phthalocyanine by Scanning-Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. **62**, 171 (1989).
- [54] V. M. Hallmark, S. Chiang, K.-P. Meinhart und K. Hafner, *Observation and calculation of internal structure in scanning tunneling microscopy images of related molecules*, Phys. Rev. Lett. **70**, 3740 (1993).
- [55] M. Böhringer, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, R. Berndt, F. Mauri, A. De Vita und R. Car, *Two-Dimensional Self-Assembly of Supramolecular Clusters and Chains*, Phys. Rev. Lett. **83**, 324 (1999).
- [56] H. Gawronski, J. Henzl, V. Simic-Milosevic und K. Morgenstern, *Using a chemical concept for reactivity for the interpretation of STM images of physisorbed molecules*, Appl. Surf. Sci. **253**, 9047 (2007).
- [57] H. Gawronski und K. Morgenstern, *Erratum to Using a chemical concept for reactivity for the interpretation of STM images of physisorbed molecules [Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 9047 - 9053]*, Appl. Surf. Sci. **255**, 7109 (2009).
- [58] M. Thomson, *ArgusLab*, ArgusLab 4.0, Planaria Software, LCC, Seattle, WA, www.arguslab.com (2006).
- [59] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra und A. P. Fein, *Electronic Structure of the Si(111)2 x 1 Surface by Scanning-Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett.

- 57, 2579 (1986).
- [60] G. V. Nazin, X. H. Qiu und W. Ho, *Visualization and Spectroscopy of a Metal-Molecule-Metal Bridge*, *Science* **302**, 77 (2003).
- [61] J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojković, A. Gourdon und C. Joachim, *Molecules on Insulating Films: Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 26803 (2005).
- [62] B. C. Stipe, M. A. Rezaei und W. Ho, *Single-Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy*, *Science* **280**, 1732 (1998).
- [63] H. Gawronski, M. Mehlhorn und K. Morgenstern, *Imaging Phonon Excitation with Atomic Resolution*, *Science* **319**, 930 (2008).
- [64] R. S. Becker, J. A. Golovchenko und B. S. Swartzentruber, *Tunneling Images of Germanium Surface Reconstructions and Phase Boundaries*, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2678 (1985).
- [65] W. Ho, *Single-molecule chemistry*, *J. Chem. Phys.* **117**, 11033 (2002).
- [66] H. Ueba, *Motions and Reactions of Single Adsorbed Molecules Induced by Vibrational Excitations with STM*, *Surf. Rev. Lett.* **10**, 771 (2003).
- [67] D. M. Eigler und E. K. Schweizer, *Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope*, *Nature* **344**, 524 (1990).
- [68] J. A. Stroscio und D. M. Eigler, *Atomic and Molecular Manipulation with the Scanning Tunneling Microscope*, *Science* **254**, 1319 (1991).
- [69] G. Meyer, L. Bartels, S. Zöphel, E. Henze und K.-H. Rieder, *Controlled Atom by Atom Restructuring of a Metal Surface with the Scanning Tunneling Microscope*, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1512 (1997).
- [70] F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon und C. Joachim, *Low temperature manipulation of big molecules in constant height mode*, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 306 (2001).
- [71] T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, B. N. J. Persson und H. Ueba, *Lateral Hopping of Molecules Induced by Excitation of Internal Vibration Mode*, *Science* **295**, 2055 (2002).
- [72] B. C. Stipe, M. A. Rezaei und W. Ho, *Coupling of Vibrational Excitation to the Rotational Motion of a Single Adsorbed Molecule*, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1263 (1998).
- [73] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson und B. I. Lundqvist, *Single-Molecule Dissociation by Tunneling Electrons*, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4410 (1997).
- [74] K. Morgenstern und K.-H. Rieder, *Dissociation of water molecules with the scanning tunneling microscope*, *Chem. Phys. Lett.* **358**, 250 (2002).
- [75] J. I. Pascual, N. Lorente, Z. Song, H. Conrad und H.-P. Rust, *Selectivity in*

- vibrationally mediated single-molecule chemistry*, Nature **423**, 525 (2003).
- [76] V. Simic-Milosevic, M. Mehlhorn, K.-H. Rieder, J. Meyer und K. Morgenstern, *Electron Induced Ortho-Meta Isomerization of Single Molecules*, Phys. Rev. Lett. **98**, 116102 (2007).
- [77] G. E. Poirier, *Molecule-Dependent Quantum Yield in Photon Emission Scanning Tunneling Microscopy of Mixed Amphiphile Monolayers on Au(111)*, Phys. Rev. Lett. **86**, 83 (2001).
- [78] G. Meyer, *A simple low-temperature ultrahigh-vacuum scanning tunneling microscope capable of atomic manipulation*, Rev. Sci. Instrum. **67**, 2960 (1996).
- [79] *LT-STM*, CreaTec Fischer & Co. GmbH, Erligheim.
- [80] *MicroVision Plus*, MKS, Andover, USA.
- [81] *UHV Evaporator EFM 3/4*, Omicron NanoTechnology GmbH, Taunusstein.
- [82] *Organic Material Effusion Cell with integrated Water Cooling*, Dr. Eberl MBE-Komponenten GmbH, Weil der Stadt.
- [83] K. Besocke, *An easily operable scanning tunneling microscope*, Surf. Sci. **181**, 145 (1987).
- [84] J. P. Ibe, P. P. Bey Jr., 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*, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 3570 (1990).
- [85] 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*, J. Phys. Chem. B **110**, 16337 (2006).
- [86] A. Noble, *Zur Geschichte des Azobenzols und des Benzydins*, Ann. Chem. Pharm. **98**, 253 (1856).
- [87] G. S. Hartley, *The Cis-form of Azobenzene*, Nature **140**, 281 (1937).
- [88] G. S. Hartley, *The cis-form of azobenzene and the velocity of the thermal cis -> trans-conversion of azobenzene and some derivatives*, J. Chem. Soc. 633 (1938).
- [89] T. Nägele, R. Hoche, W. Zinth und J. Wachtveitl, *Femtosecond photoisomerization of cis-azobenzene*, Chem. Phys. Lett. **272**, 489 (1997).
- [90] T. Fujino und T. Tahara, *Picosecond Time-Resolved Raman Study of trans-Azobenzene*, J. Phys. Chem. A **104**, 4203 (2000).
- [91] 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*, J. Am. Chem. Soc. **125**, 8098 (2003).
- [92] C.-W. Chang, Y.-C. Lu, T.-T. Wang und E. W.-G. Diao, *Photoisomerization*

- Dynamics of Azobenzene in Solution with S_1 Excitation: A Femtosecond Fluorescence Anisotropy Study*, J. Am. Chem. Soc. **126**, 10109 (2004).
- [93] S. Monti, G. Orlandi und P. Palmieri, *Features of the Photochemically Active State Surface of Azobenzene*, Chem. Phys. **71**, 87 (1982).
- [94] P. Cattaneo und M. Persico, *An ab initio study of the photochemistry of azobenzene*, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 4739 (1999).
- [95] T. Ishikawa, T. Noro und T. Shoda, *Theoretical study of the photoisomerization of azobenzene*, J. Chem. Phys. **115**, 7503 (2001).
- [96] E. W.-G. Diau, *A New Trans-to-Cis Photoisomerization Mechanism of Azobenzene on the $S_1(n, \pi^*)$ Surface*, J. Phys. Chem. A **108**, 950 (2004).
- [97] E. McNellis, J. Meyer, A. D. Baghi und K. Reuter, *Stabilizing a Molecular Switch at Solid Surfaces: A Density-Functional Theory Study of Azobenzene at Cu(111), Ag(111), and Au(111)*, Phys. Rev. B **80**, 35414 (2009).
- [98] E. McNellis, J. Meyer und K. Reuter, *Azobenzene at coinage metal surfaces: Role of dispersive van der Waals interactions*, Phys Rev B **80**, 205414 (2009).
- [99] E. McNellis, C. Bronner, J. Meyer, M. Weinelt, P. Tegeder und K. Reuter, *Azobenzene versus 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-azobenzene (TBA) at Au(111): Characterizing the role of spacer groups*, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 6404 (2010).
- [100] C. Dri, M. V. Peters, J. Schwarz, S. Hecht und L. Grill, *Spatial periodicity in molecular switching*, Nature Nanotechnol. **3**, 649 (2008).
- [101] S. Hagen, F. Leyssner, D. Nandi, M. Wolf und P. Tegeder, *Reversible Switching of tetra-tert-butyl-Azobenzene on a Au(111) Surface Induced by Light and Thermal Activation*, Chem. Phys. Lett. **444**, 85 (2007).
- [102] L. Óvári, M. Wolf und P. Tegeder, *Reversible Changes in the Vibrational Structure of Tetra-tert-butylazobenzene on a Au(111) Surface Induced by Light and Thermal Activation*, J. Phys. Chem. C **111**, 15370 (2007).
- [103] S. Hagen, P. Kate, M. V. Peters, S. Hecht, M. Wolf und P. Tegeder, *Kinetic analysis of the photochemically and thermally induced isomerization of an azobenzene derivative on Au(111) probed by two-photon photoemission*, Appl. Phys. A **93**, 253 (2008).
- [104] M. J. Comstock, N. Levy, J. Cho, L. Berbil-Bautista, M. F. Crommie, D. A. Poulsen und J. M. J. Fréchet, *Measuring reversible photomechanical switching rates for a molecule at a surface*, Appl. Phys. Lett. **92**, 123107 (2008).
- [105] L. Óvári, J. Schwarz, M. V. Peters, S. Hecht, M. Wolf und P. Tegeder, *Reversible isomerization of an azobenzene derivative adsorbed on Au(111): Analysis using vibrational spectroscopy*, Int. J. Mass Spectrom. **277**, 223 (2008).
- [106] N. Levy, M. J. Comstock, J. Cho, L. Berbil-Bautista, A. Kirakosian, F. Lauter-

- wasser, D. A. Poulsen, J. M. J. Fréchet und M. F. Crommie, *Self-Patterned Molecular Photoswitching in Nanoscale Surface Assemblies*, Nano Lett. **9**, 935 (2009).
- [107] N. Henningsen, R. Rurali, K. J. Franke, I. Fernández-Torrente und J. I. Pascual, *Trans to cis isomerization of an azobenzene derivative on a Cu(100) surface*, Appl. Phys. A **93**, 241 (2008).
- [108] M. Alemani, S. Selvanathan, F. Ample, M. V. Peters, K.-H. Rieder, F. Moresco, C. Joachim, S. Hecht und L. Grill, *Adsorption and Switching Properties of Azobenzene Derivatives on Different Noble Metal Surfaces: Au(111), Cu(111), and Au(100)*, J Chem Phys C **112**, 10509 (2008).
- [109] J. Henzl, T. Bredow und K. Morgenstern, *Irreversible isomerization of the azobenzene derivate Methyl Orange on Au(111).*, Chem. Phys. Lett. **435**, 278 (2007).
- [110] J. Dokić, M. Gothe, J. Wirth, M. V. Peters, J. Schwarz, S. Hecht und P. Saalfrank, *Quantum Chemical Investigation of Thermal Cis-to-Trans Isomerization of Azobenzene Derivatives: Substituent Effects, Solvent Effects, and Comparison to Experimental Data*, J. Phys. Chem. A **113**, 6763 (2009).
- [111] G. Mercurio, E. R. McNellis, I. Martin, S. Hagen, F. Leyssner, S. Soubatch, J. Meyer, M. Wolf, P. Tegeder, F. S. Tautz und K. Reuter, *Structure and Energetics of Azobenzene on Ag(111): Benchmarking Semiempirical Dispersion Correction Approaches*, Phys. Rev. Lett. **104**, 36102 (2010).
- [112] A. Kirakosian, M. J. Comstock, J. Cho und M. F. Crommie, *Molecular commensurability with a surface reconstruction: STM study of azobenzene on Au(111)*, Phys. Rev. B **71**, 113409 (2005).
- [113] M. J. Comstock, J. Cho, A. Kirakosian und M. F. Crommie, *Manipulation of azobenzene molecules on Au(111) using scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. B **72**, 153414 (2005).
- [114] J. A. Miwa, S. Weigelt, H. Gersen, F. Besenbacher, F. Rosei und T. R. Linderoth, *Azobenzene on Cu(110): Adsorption Site-Dependent Diffusion*, J. Am. Chem. Soc. **128**, 3164 (2006).
- [115] P. Tegeder, S. Hagen, F. Leyssner, M. V. Peters, S. Hecht, T. Klamroth, P. Saalfrank und M. Wolf, *Electronic structure of the molecular switch tert-butyl-azobenzene adsorbed on Ag(111)*, Appl. Phys. A **88**, 465 (2007).
- [116] N. Henningsen, K. J. Franke, I. Fernández-Torrente, G. Schulze, B. Priewisch, K. Rück-Braun, J. Dokić, T. Klamroth, P. Saalfrank und J. I. Pascual, *Inducing the rotation of a single phenylene ring with tunneling electrons*, J. Phys. Chem. C **111**, 14843 (2007).
- [117] N. Henningsen, K. J. Franke, G. Schulze, I. Fernández-Torrente, B. Priewisch,

- K. Rück-Braun und J. I. Pascual, *Active Intramolecular Conformational Dynamics Controlling the Assembly of Azobenzene Derivatives at Surfaces*, ChemPhysChem **9**, 71 (2008).
- [118] Y. Wang, X. Ge, G. Schull, R. Berndt, C. Bornholdt, F. Koehler und R. Herges, *Azo Supramolecules on Au(111) with Controlled Size and Shape*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 4218 (2008).
- [119] M. Piantek, J. Miguel, M. Bernien, C. Navío, A. Krüger, B. Priewisch, K. Rück-Braun und W. Kuch, *Adsorption of carboxymethylester-azobenzene on copper and gold single crystal surfaces*, Appl. Phys. A **93**, 261 (2008).
- [120] M. Piantek, J. Miguel, A. Krüger, C. Navío, M. Bernien, D. K. Ball, K. Hermann und W. Kuch, *Temperature, Surface, and Coverage-Induced Conformational Changes of Azobenzene Derivatives on Cu(001)*, J. Phys. Chem. C **113**, 20307 (2009).
- [121] F. Leyssner, S. Hagen, L. Óvári, J. Dokić, P. Saalfrank, M. V. Peters, S. Hecht, T. Klamroth und P. Tegeder, *Photoisomerization Ability of Molecular Switches Adsorbed on Au(111): Comparison between Azobenzene and Stilbene Derivatives*, J. Chem. Phys. C **114**, 1231 (2010).
- [122] R. Schmidt, S. Hagen, D. Brete, R. Carley, C. Gahl, J. Dokić, P. Saalfrank, S. Hecht, P. Tegeder und M. Weinelt, *On the electronic and geometrical structure of the trans- and cis-isomer of tetra-tert-butyl-azobenzene on Au(111)*, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 4488 (2010).
- [123] R. R. Babu, S. Kumaresan, N. Vijayan, M. Gunasekaran, R. Gopalakrishnan, P. Kannan und P. Ramasamy, *Growth of 4,4'-dihydroxyazobenzene (DHAB) and its characterization*, J. Cryst. Growth **256**, 387 (2003).
- [124] C. S. Rondestvedt Jr., *Synthesis of 4-Aminodiphenylamine and Its Relatives*, J. Org. Chem. **42**, 1786 (1977).
- [125] E. Nölting und F. Binder, *Zur Kenntniss der Diazoamidverbindungen*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 3004 (1887).
- [126] C. Kittel, *Physique de l'état solide* (Dunod, Paris, 1998).
- [127] W. Shockley, *On the Surface States Associated with a Periodic Potential*, Phys. Rev. **56**, 317 (1939).
- [128] O. Jeandupeux, L. Bürgi, A. Hirstein, H. Brune und K. Kern, *Thermal damping of quantum interference patterns of surface-state electrons*, Phys. Rev. B **59**, 15926 (1999).
- [129] 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*, Phys. Rev. B **42**, 9307 (1990).

- [130] N. Takeuchi, C. T. Chan und K. M. Ho, *Au(111): A theoretical study of the surface reconstruction and the surface electronic structure*, Phys. Rev. B **43**, 13899 (1991).
- [131] S. Narasimhan und D. Vanderbilt, *Elastic stress domains and the herringbone reconstruction on Au(111)*, Phys. Rev. Lett. **69**, 1564 (1992).
- [132] J. Kröger, L. Limot, H. Jensen, R. Berndt und P. Johansson, *Stark effect in Au(111) and Cu(111) surface states*, Phys. Rev. B **70**, 33401 (2004).
- [133] L. Bürgi, H. Brune und K. Kern, *Imaging of Electron Potential Landscapes on Au(111)*, Phys. Rev. Lett. **89**, 176801 (2002).
- [134] C. J. Villagomez, T. Zambelli, S. Gauthier, A. Gourdon, C. Barthes, S. Stojkovic und C. Joachim, *A local view on hyperconjugation*, Chem. Phys. Lett. **450**, 107 (2007).
- [135] M. Straumanis und A. Ievins, *Die Gitterkonstanten des NaCl und des Steinsalzes*, Z. Phys. A **102**, 353 (1936).
- [136] C. Schwennicke, J. Schimmelpfennig und H. Pfnür, *Morphology of thin NaCl films grown epitaxially on Ge(100)*, Surf. Sci. **293**, 57 (1993).
- [137] 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*, Phys. Rev. B **54**, 7705 (1996).
- [138] 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*, Phys. Rev. B **62**, 2074 (2000).
- [139] F. E. Olsson, M. Persson, J. Repp und G. Meyer, *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of NaCl overlayers on the stepped Cu(311) surface: Experimental and theoretical study*, Phys. Rev. B **71**, 75419 (2005).
- [140] C. Bombis, N. Kalashnyk, W. Xu, E. Lægsgaard, F. Besenbacher und T. R. Linderoth, *Hydrogen-Bonded Molecular Networks of Melamine and Cyanuric Acid on Thin Films of NaCl on Au(111)*, Small **5**, 2177 (2009).
- [141] M. E. Cañas-Ventura, W. Xiao, P. Ruffieux, R. Rieger, K. Müllen, H. Brune und R. Fasel, *Stabilization of bimolecular islands on ultrathin NaCl films by a vicinal substrate*, Surf. Sci. **603**, 2294 (2009).
- [142] W. Hebenstreit, M. Schmid, J. Redinger, R. Podloucky und P. Varga, *Bulk Terminated NaCl(111) on Aluminum: A Polar Surface of an Ionic Crystal?*, Phys. Rev. Lett. **85**, 5376 (2000).
- [143] L. Ramoino, M. von Arx, S. Schintke, A. Baratoff, H.-J. Güntherodt und T. Jung, *Layer-selective epitaxial self-assembly of porphyrins on ultrathin insulators*, Chem. Phys. Lett. **417**, 22 (2006).

- [144] J. Repp, *Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an Adsorbaten auf Metall und Isolatoroberflächen*, Dissertation, Freie Universität Berlin (2002).
- [145] A. Safiei, *Tunnelelektroneninduzierte Schaltprozesse von Amino-Nitro-Azobenzolen auf NaCl bedecktem Silber(111)*, Diplomarbeit, Leibniz Universität Hannover (2008).
- [146] H. Hövel, B. Grimm und B. Reihl, *Modification of the Shockley-type surface state on Ag(1 1 1) by an adsorbed xenon layer*, Surf. Sci. **477**, 43 (2001).
- [147] M. Vladimirova, M. Stengel, A. De Vita, A. Baldereschi, M. Böhringer, K. Morgenstern, R. Berndt und W.-D. Schneider, *Supramolecular self-assembly and selective step decoration on the Au(111) surface*, Europhys. Lett. **56**, 254 (2001).
- [148] J. V. Barth, *Molecular Architectonic on Metal Surfaces*, Annu. Rev. Phys. Chem. **58**, 375 (2007).
- [149] J. A. A. W. Elemans, S. Lei und S. De Feyter, *Molecular and Supramolecular Networks on Surfaces: From Two-Dimensional Crystal Engineering to Reactivity*, Angew. Chem. Int. Ed. **48**, 7298 (2009).
- [150] Y. Wang, X. Ge, G. Schull, R. Berndt, H. Tang, C. Bornholdt, F. Koehler und R. Herges, *Switching Single Azopyridine Supramolecules in Ordered Arrays on Au(111)*, J. Am. Chem. Soc. **132**, 1196 (2010).
- [151] M. Piantek, G. Schulze, M. Koch, K. J. Franke, F. Leyssner, A. Krüger, C. Navío, J. Miguel, M. Bernien, M. Wolf, W. Kuch, P. Tegeder und J. I. Pascual, *Reversing the Thermal Stability of a Molecular Switch on a Gold Surface: Ring-Opening Reaction of Nitrospiropyran*, J. Am. Chem. Soc. **131**, 12729 (2009).
- [152] T. Steiner, *The Hydrogen Bond in the Solid State*, Angew. Chem. Int. Ed. **41**, 48 (2002).
- [153] M. Parschau, S. Romer und K.-H. Ernst, *Induction of Homochirality in Achiral Enantiomorphous Monolayers*, J. Am. Chem. Soc. **126**, 15398 (2004).
- [154] M. Lingenfelder, G. Tomba, G. Costantini, L. C. Ciacchi, A. De Vita und K. Kern, *Tracking the Chiral Recognition of Adsorbed Dipeptides at the Single-Molecule Level*, Angew. Chem. Int. Ed. **46**, 4492 (2007).
- [155] J. Kröger, H. Jensen, R. Berndt, R. Rurali und N. Lorente, *Molecular orbital shift of perylenetetracarboxylic-dianhydride on gold*, Chem. Phys. Lett. **438**, 249 (2007).
- [156] S. Kobayashi, H. Yokoyama und H. Kamei, *Substituent and solvent effects on electronic absorption spectra and thermal isomerization of push-pull-substituted cis-azobenzenes*, Chem. Phys. Lett. **138**, 333 (1987).
- [157] J. Henzl, *Tunnelelektroneninduzierte Schaltprozesse von Azobenzolen auf*

- Au(111)*, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (2005).
- [158] K. Boom, *Azobenzole auf Silber und dünnen NaCl-Schichten*, Bachelor-Arbeit, Leibniz Universität Hannover (2009).
- [159] S.-C. Li und U. Diebold, *Reactivity of TiO₂ Rutile and Anatase Surfaces toward Nitroaromatics*, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 64 (2010).
- [160] F. Neufingerl, *Chemie 1. Allgemeine und anorganische Chemie* (Bildungsverlag EINS, Troisdorf, 2006).
- [161] G. Füchsel, *Private Kommunikation*, (2010).
- [162] K. Ichimura, S.-K. Oh und M. Nakagawa, *Light-Driven Motion of Liquids on a Photoresponsive Surface*, *Science* **288**, 1624 (2000).
- [163] S. Yasuda, T. Nakamura, M. Matsumoto und H. Shigekawa, *Phase Switching of a Single Isomeric Molecule and Associated Characteristic Rectification*, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 16430 (2003).
- [164] G. Pace, V. Ferri, C. Grave, M. Elbing, C. von Hänisch, M. Zharnikov, M. Mayor, M. A. Rampi und P. Samorì, *Cooperative light-induced molecular movements of highly ordered azobenzene self-assembled monolayers*, *PNAS* **104**, 9937 (2007).
- [165] A. S. Kumar, T. Ye, T. Takami, B.-C. Yu, A. K. Flatt, J. M. Tour und P. S. Weiss, *Reversible Photo-Switching of Single Azobenzene Molecules in Controlled Nanoscale Environments*, *Nano Lett.* **8**, 1644 (2008).
- [166] K. G. Yager und C. J. Barrett, *Novel photo-switching using azobenzene functional materials*, *J. Photochem. Photobiol., A* **182**, 250 (2006).
- [167] H. Liang, H. Tian und R. L. McCreery, *Normal and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Nitroazobenzene Submonolayers and Multilayers on Carbon and Silver Surfaces*, *Appl. Spectrosc.* **61**, 613 (2007).
- [168] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy und J. J. P. Stewart, *AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model*, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
- [169] J. J. P. Stewart, *Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method*, *J. Comput. Chem.* **10**, 209 (1989).
- [170] J. J. P. Stewart, *Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications*, *J. Comput. Chem.* **10**, 221 (1989).
- [171] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III und W. M. Skiff, *UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations*, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10024 (1992).

Abbildungsverzeichnis

1.1. Schematische Darstellung des Modus des konstanten Stroms	2
1.2. Eindimensionale, rechteckige Potenzialbarriere	3
1.3. Tunnelgeometrie in der Tersoff-Hamann-Theorie	5
1.4. Tunnelvorgang bei der Abbildung von Molekülen	7
1.5. ESP-Karten	8
1.6. Tunnelspektroskopie	9
1.7. Schematische Darstellung des inelastischen Tunnelvorgangs	11
1.8. Anwendungsschema der elektroneninduzierten Manipulation	12
1.9. Anregungsprozesse bei der elektroneninduzierten Manipulation	13
1.10. UHV-Kammer	15
1.11. Moleküleinlaß	16
1.12. STM-Kopf	18
1.13. Justage der Quecksilberdampflampe	20
2.1. Das Azobenzolmolekül	22
2.2. Konfigurationen des Azobenzols mit den zwei Isomerisierungswegen	23
2.3. Potenziallandschaft des Azobenzols	24
3.1. Untersuchte Azobenzolderivate.	29
3.2. Massenspektrum von Dihydroxyazobenzol	31
3.3. fcc(111)-Oberflächen	33
3.4. Au(111)-Herringbone-Rekonstruktion	35
3.5. NaCl-Kristall	36
3.6. STM-Aufnahmen von NaCl(100) auf Ag(111)	37
3.7. Höhenprofil einer NaCl-Insel	38
3.8. Höhenprofil der über die Silberstufenkante gewachsenen NaCl-Insel	39
3.9. Scheinbare Höhe h_{STM} der NaCl-Inseln	41
4.1. Strukturmodell von 4-Anilino-4'-Nitroazobenzol	44
4.2. Übersichtsbild Anilinonitroazobenzol auf Au(111)	45
4.3. STM-Bilder der supramolekularen Strukturen	46
4.4. Hoch aufgelöste STM-Bilder der beiden Formen	48

4.5. Hoch aufgelöstes STM-Bild der <i>trans</i> -Konfiguration	49
4.6. Räumliche Verteilung der elektronischen Zustände	50
4.7. Hoch aufgelöstes STM-Bild der <i>cis</i> *-Konfiguration	52
4.8. dI/dU-Spektren der beiden Konfigurationen	54
4.9. Bindungen in den supramolekularen Strukturen	56
4.10. Bindungstypen	58
4.11. Molekulare Chiralität	59
4.12. Chiralität der Moleküle in den supramolekularen Strukturen	59
4.13. Strukturen mit <i>cis</i> *-Isomeren	61
4.14. Elektroneninduzierte Manipulation	63
4.15. Stromkurven während der Manipulation	65
4.16. Statistische Analyse der elektroneninduzierten Manipulation	66
5.1. Strukturmodell von 4-Amino-4'-Nitroazobenzol	72
5.2. Übersichtsbild von Aminonitroazobenzol auf NaCl/Ag(111)	73
5.3. Elektroneninduzierte Manipulation der dissoziierten Moleküle	75
5.4. Elektroneninduzierte Manipulation der beiden Rotamere.	75
5.5. <i>Trans</i> -Konfiguration.	77
5.6. Bestimmung des Adsorptionsplatzes.	79
5.7. <i>Cis</i> -Konfiguration auf NaCl/Ag(111).	81
5.8. Übersichtsbilder bei verschiedenen Temperaturen	84
5.9. Elektroneninduzierte Isomerisierung.	87
5.10. Ausbeute der <i>trans-cis</i> -Isomerisierung.	88
5.11. Potenziallandschaft des Grundzustands von AmNA	89
6.1. Strukturmodell von 4,4'-Dihydroxyazobenzol	96
6.2. Übersichtsbild von Dihydroxyazobenzol auf NaCl/Ag(111)	96
6.3. <i>Trans</i> -Konfiguration von DHA.	98
6.4. Adsorptionsplatz der <i>trans</i> -Konfiguration.	100
6.5. <i>Cis</i> -Konfiguration von DHA auf NaCl/Ag(111).	101
6.6. Adsorptionsplatz der <i>cis</i> -Konfiguration.	103
6.7. Elektroneninduzierte Isomerisierung.	104
6.8. Potenziallandschaft des Grundzustands von DHA	106
6.9. Spektrum der Quecksilberdampflampe	107
6.10. Photoisomerisierung.	108
6.11. Mögliche Reaktionsmechanismen der Isomerisierung.	109
6.12. Absorptionsspektrum der <i>trans</i> -Moleküle in Ethanol.	111
6.13. Potenziallandschaft von DHA auf NaCl/Ag(111)	114

Tabellenverzeichnis

3.1. Präparationsbedingungen der Azobenzolmoleküle	30
5.1. Isomerisierungsbarrieren und energetische Differenz	90
6.1. Isomerisierungsbarrieren und energetische Differenz auf NaCl	105
6.2. Leistungsdichten der verwendeten Filter	112
7.1. Isomerisierungsmechanismus und -schwellwerte	118

akademischer Lebenslauf

Jörg Henzl

geboren am 25. August 1978 in Köln

- 11.2005 - 07.2010 **Leibniz Universität Hannover**
wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik,
Abteilung ATMOS bei Prof. Dr. Morgenstern
- 10.1999 - 07.2005 **Freie Universität Berlin**
Diplomstudiengang Physik
Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Rieder
„Tunnelelektroneninduzierte Schaltprozesse von Azobenzolen auf
Gold(111)“
- 09.2001 - 06.2002 **Université Louis Pasteur Straßburg**
Licence de Physique
- 08.1989 - 06.1998 **Comenius-Gymnasium Datteln**
Abitur

Publikationen

wissenschaftliche Artikel

- J. Henzl, A. Schaate, B. Ufer, P. Behrens und K. Morgenstern, *Direct Photoisomerization of a Dye Molecule in Contact with an Insulating Surface*, eingereicht.
- M. Barzanik, J. Henzl, R. Czajka und K. Morgenstern, *Photoisomerization of a physisorbed azobenzene*, eingereicht.

- J. Henzl und K. Morgenstern, *An electron induced two-dimensional switch made of azobenzene derivatives anchored in supramolecular assemblies*, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 6035 (2010).
- A. Safiei, J. Henzl und K. Morgenstern, *Isomerization of an Azobenzene Derivative on a Thin Insulating Layer by Inelastically Tunneling Electrons*, Phys. Rev. Lett **104**, 216102 (2010).
- J. Henzl und K. Morgenstern, *Contribution of the Surface State to the Observation of the Surface Kondo Resonance*, Phys. Rev. Lett. **98**, 266601 (2007).
- J. Henzl, M. Mehlhorn und K. Morgenstern, *Amino-nitro-azobenzene dimers as a prototype for a molecular-level machine*, Nanotechn. **18**, 495502 (2007).
- J. Henzl, T. Bredow und K. Morgenstern, *Irreversible isomerization of the azobenzene derivate Methyl Orange on Au(111)*, Chem. Phys. Lett. **435**, 278 (2007).
- H. Gawronski, J. Henzl, V. Simic-Milosevic und K. Morgenstern, *Using a chemical concept for reactivity for the interpretation of STM images of physisorbed molecules*, Appl. Surf. Sci. **253**, 9047 (2007).
- J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K.-H. Rieder und K. Morgenstern, *Reversible cis-trans Isomerization of a Single Azobenzene Molecule*, Angew. Chem. Int. **45**, 603 (2006).

- J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K.-H. Rieder und K. Morgenstern, *Reversible cis-trans-Isomerisierung eines einzelnen Azobenzol-Moleküls*, *Angew. Chem.* **118**, 617 (2006).
- K.-H. Rieder, G. Meyer, F. Moresco, K. Morgenstern, S.-W. Hla, J. Repp, M. Alemani, L. Grill, L. Gross, M. Mehlhorn, H. Gawronski, V. Simic-Milosevic, J. Henzl, K. F. Braun, S. Foelsch und L. Bartels, *Force induced and electron stimulated STM manipulations: Routes to artificial nanostructures as well as to molecular contacts, engines and switches*, *J. Phys. Conf. Ser.* **19**, 175 (2005).

Konferenzbeiträge

- J. Henzl und K. Morgenstern, *Switching processes of azobenzene derivatives on surfaces observed by scanning tunneling microscopy*, International Workshop on in situ characterization of near-surface processes, Eisenerz, Österreich (2010), Vortrag.
- J. Henzl und K. Morgenstern, *Light-induced isomerization of an azobenzene derivative on an insulating surface*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg (2010), Vortrag.
- J. Henzl und K. Morgenstern, *STM investigations of an electron induced switching process in azobenzene-based structures*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden (2009), Vortrag.
- J. Henzl, H. Gawronski, M. Mehlhorn und K. Morgenstern, *Electron induced switching of azobenzene derivatives on metal surfaces observed by scanning tunneling microscopy*, Jahrestreffen des COST-Programms „Electron Controlled Chemical Lithography“, Lissabon, Portugal (2008), Poster.
- J. Henzl, H. Gawronski, M. Mehlhorn, K. Morgenstern und K.-H. Rieder, *Reversible isomerization of an individual photochrome molecule by tunneling electrons*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin (2005), Vortrag.

Danksagung

Zuerst bedanke ich mich bei Prof. Dr. Karina Morgenstern für die Möglichkeit, diese Doktorarbeit in ihrer Arbeitsgruppe durchführen zu können, und für ihre hervorragende Betreuung dabei. Sie hatte stets ein offenes Ohr für meine Probleme und ihre Hinweise und Erklärungen waren unersetzlich.

Prof. Dr. Jascha Repp danke ich für seine Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.

Mein besonderer Dank gilt Ali Safiei und Konrad Boom, die im Rahmen ihrer Diplom- bzw. Bachelorarbeit ein Teil der Messungen zu dieser Arbeit durchgeführt haben. Mit ihren Ideen, Kommentaren und Fragen haben sie erheblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Für die gute Zusammenarbeit bedanke ich mich bei Sarah Heidorn und allen anderen Mitarbeitern und Gästen des TT-STM-Labors. Ohne ihren Einsatz würde „unser“ STM nicht funktionieren.

Natürlich gilt mein Dank auch allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Morgenstern, insbesondere Fatih Kalkan, Carsten Sprowski, Christopher Zaum, Dr. Heiko Gawronski und Dr. Michael Mehlhorn, für die gute Arbeitsatmosphäre. Sie standen immer mit Rat und Tat zur Hilfe, wenn diese benötigt wurde.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Pfnür danke für das gute Klima im Institut und während gemeinsamer Seminare und Ausflüge.

Das Team der Feinwerkstatt und der Elektronik hat bei manchen technischen Problemen schnell und gut Hilfe geleistet.

Heike Kahrs und Elke Trolp danke ich für ihre Hilfe bei manchen bürokratischen Problemen und natürlich für die gute Atmosphäre.

Bei Dipl.-Chem. Andreas Schaate, Dr. Boris Ufer und Prof. Dr. Peter Behrens bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und für die Synthese der Azobenzolmoleküle. Insbesondere Andreas danke ich für die Beantwortung vieler chemischer Fragen und natürlich für das Absorptionsspektrum von DHA.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und natürlich Anke.