

Freie Universität Berlin

Fachbereich Physik

# Schwingungsspektroskopische Untersuchung von molekularen Schaltprozessen auf Au(111)

Diplomarbeit



Matthias Koch

Februar 2009

Diese Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe von  
Prof. Dr. Martin Wolf an der Freien Universität Berlin.

Berlin, im Februar 2009

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Schaltermoleküle</b>	<b>5</b>
2.1	Azobenzol . . . . .	5
2.1.1	Elektronische Struktur . . . . .	7
2.1.2	Trans-Cis Isomerisierung . . . . .	7
2.1.3	Imin . . . . .	9
2.2	Trimethyl-6-Nitro-Spiropyran . . . . .	10
2.3	Molekulare Schalter auf Metalloberflächen . . . . .	12
2.4	3,3',5,5'-tetra-tert-Butyl-Imin . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>17</b>
3.1	HREELS . . . . .	17
3.1.1	HREELS-Spektrometer . . . . .	19
3.1.2	Mögliche Wechselwirkung mit der Oberfläche . . . . .	20
	Dipol-Streuung . . . . .	20
	Stoßstreuung . . . . .	22
3.1.3	Dipol-Dipol Wechselwirkung . . . . .	22
3.1.4	Klassifizierung der Schwingungsmoden . . . . .	26
3.2	Schwingungsspektrum . . . . .	26
3.2.1	3,3',5,5'-tetra-tert-Butyl-Imin . . . . .	27
3.2.2	Trimethyl-6-Nitro-Spiropyran . . . . .	29
3.3	Thermische Desorptionsspektroskopie . . . . .	30
3.4	Au(111)-Oberfläche . . . . .	32

<b>4</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>35</b>
4.1	UHV-System . . . . .	36
4.2	Probenhalter . . . . .	38
4.3	Probenpräparation der Au(111)-Oberfläche . . . . .	38
4.3.1	Präparation der Molekülschichten . . . . .	39
4.3.2	Lichtquellen . . . . .	39
4.4	Aufnahme eines HREELS-Spektrums . . . . .	39
4.5	Laserbestrahlung der Oberfläche . . . . .	39
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>41</b>
5.1	3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-Imin . . . . .	42
5.1.1	Thermische Desorptionsspektroskopie . . . . .	42
5.1.2	Adsorptionsgeometrie . . . . .	45
5.1.3	Thermische Untersuchungen . . . . .	45
5.1.4	Photoinduzierter Phasenübergang . . . . .	49
	1 Monolage TBI auf Au(111) . . . . .	49
	0,5 ML TBI auf Au(111) . . . . .	51
5.1.5	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	53
5.2	Spiropyran . . . . .	55
5.2.1	Thermische Desorptionsspektroskopie . . . . .	55
5.2.2	Adsorptionsgeometrie . . . . .	57
5.2.3	Thermische Untersuchungen . . . . .	61
5.2.4	Photoinduzierter Phasenübergang ausgehend von Phase A . . . . .	64
5.2.5	Photoinduzierter Phasenübergang ausgehend von Phase B . . . . .	66
5.2.6	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	68
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>71</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>75</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>79</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der Ringbewegung von Rotaxan . . . . .	2
1.2	HREELS-Spektrum von TBA auf Au(111) . . . . .	3
2.1	Schematische Darstellung von Azobenzol und Imin . . . . .	5
2.2	Schematische Darstellung von Azobenzol . . . . .	6
2.3	Kohn-Sham Orbitale von Azobenzol im trans-Zustand . . . . .	7
2.4	Schematische Darstellung der Isomerisierungsmechanismen . . . . .	8
2.5	Potentialdiagramm für die Isomerisierung . . . . .	8
2.6	Potentialdiagramm für die Isomerisierung . . . . .	9
2.7	Schematische Darstellung von Imin . . . . .	9
2.8	Imin im trans-Zustand . . . . .	10
2.9	Schematische Darstellung von Spiropyran . . . . .	11
2.10	Isomerisierung von Spiropyran . . . . .	12
2.11	STM-Aufnahme von Azobenzol-Derivaten auf Au(111) . . . . .	13
2.12	HREELS-Spektrum von TBA auf Au(111) . . . . .	14
2.13	STM-Aufnahme von zwei TBA cis-Isomeren auf Au(111) . . . . .	14
2.14	2PPE-Spektren von TBA auf Au(111) . . . . .	15
2.15	Wirkungsquerschnitt von der trans-zu-cis-Isomerisierung von TBA auf Au(111)	15
2.16	Anregungsmechanismus der Photoisomerisierung für TBA auf Au(111) . . .	16
2.17	Schematische Darstellung von TBI . . . . .	16
3.1	Energiebereiche der Hauptanregungen im HREELS-Spektrum . . . . .	18
3.2	Mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper . . . . .	18

3.3	HREELS-Spektrum von CO auf Cu(100) . . . . .	19
3.4	Schematischer Aufbau eines HREELS-Spektrometers . . . . .	20
3.5	Resultierendes Dipolmoment auf einer metallischen Oberfläche . . . . .	21
3.6	Schematische Darstellung der spekularen und off-spekularen Geometrie . . . . .	21
3.7	Elektronenstreuung an der Oberfläche . . . . .	23
3.8	Intensitätsverteilung dipolgestreuter Elektronen . . . . .	26
3.9	Schematische Darstellung ausgewählter Molekül-Schwingungsmoden . . . . .	27
3.10	Thermische Desorptionsspektren nullter, erster und zweiter Ordnung . . . . .	31
3.11	STM Aufnahme einer Au(111)-Oberfläche . . . . .	33
3.12	Herringbone-Struktur der Au(111)-Oberfläche . . . . .	33
4.1	Schematische Darstellung der Präparationskammer . . . . .	36
4.2	Schematische Darstellung der Messkammer . . . . .	37
4.3	Abbildung des Elektronenverlustspektrometers . . . . .	37
4.4	Abbildung des Probenhalters . . . . .	38
4.5	Abbildung des Strahlengangs . . . . .	40
5.1	RGA-Spektren: TBI . . . . .	42
5.2	Thermische Desorptionsspektren: TBI . . . . .	43
5.3	Spekulares und off-spekulares HREELS-Spektrum von 0,5 und 1 ML TBI auf Au(111) . . . . .	44
5.4	Spekulares HREELS-Spektrum von 1 ML TBI auf Au(111) nach kurzem Heizen auf verschiedene Temperaturen . . . . .	46
5.5	Spekulares HREELS-Spektrum von 0,5 ML TBI auf Au(111) nach kurzem Heizen auf verschiedene Temperaturen . . . . .	47
5.6	HREELS-Spektrum von 1 bzw. 0,5 ML TBI auf Au(111) nach Heizen auf 474 K . . . . .	48
5.7	Spekulares HREELS-Spektrum von 0,7 und 1 ML TBI auf Au(111) mit unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen . . . . .	49
5.8	HREELS-Spektrum von 1 ML TBI auf Au(111) nach Laserbeschuss mit 355 nm . . . . .	50
5.9	HREELS-Spektrum von 0,9 ML TBI auf Au(111) nach Laserbeschuss mit 405 nm . . . . .	50

5.10 HREELS-Spektrum von 0,5 ML TBI auf Au(111) nach Laserbeschuss mit 355 nm und 445 nm . . . . .	51
5.11 Relative Intensität der Markermode für 0,5 ML TBI auf Au(111) nach Laserbeschuss mit 355 nm und 445 nm . . . . .	51
5.12 HREELS-Spektrum von 0,5 ML TBI auf Au(111) nach Laserbeschuss mit 405 nm und Heizen auf 374 K . . . . .	52
5.13 Relative Intensität der Markermode für 0,5 ML TBI auf Au(111) nach Laserbeschuss mit 405 nm und Heizen auf 374 K . . . . .	53
5.14 Schematisches Energiediagramm für TBI auf Au(111) . . . . .	54
5.15 RGA-Spektren: Spiropyran . . . . .	55
5.16 Thermische Desorptionsspektren: Spiropyran . . . . .	56
5.17 HREELS-Spektrum einer Submonolage Spiropyran auf Au(111) nach Heizen auf 700 K . . . . .	56
5.18 STM Aufnahme von einer Submonolage Spiropyran auf Au(111) . . . . .	57
5.19 Spekulares und off-spekulares HREELS-Spektrum von 0,4 ML Spiropyran auf Au(111) . . . . .	58
5.20 Konfiguration von Spiropyran auf Au(111) . . . . .	59
5.21 HREELS-Spektrum einer Submonolage Spiropyran auf Au(111) nach kurzem Heizen auf verschiedene Temperaturen . . . . .	61
5.22 Relative Intensität der Markermode nach Heizen auf verschiedene Temperaturen . . . . .	62
5.23 Arrhenius-Plott und Ausgleichsgerade . . . . .	63
5.24 STM-Aufnahme einer Submonolage Spiropyran auf Au(111) . . . . .	63
5.25 HREELS-Spektrum einer Submonolage Spiropyran in Phase A auf Au(111) nach Laser-Beschuss mit 445 nm . . . . .	64
5.26 HREELS-Spektrum einer Submonolage Spiropyran in Phase A auf Au(111) nach Laser-Beschuss mit 532 nm . . . . .	65
5.27 HREELS-Spektrum einer Submonolage Spiropyran in Phase A auf Au(111) nach Laser-Beschuss mit 355 nm . . . . .	66
5.28 HREELS-Spektrum einer Submonolage Spiropyran in Phase B auf Au(111) nach Laser-Beschuss mit 355 nm . . . . .	67
5.29 HREELS-Spektrum einer Submonolage Spiropyran in Phase B auf Au(111) nach Laser-Beschuss mit 445 nm . . . . .	67
5.30 HREELS-Spektrum einer Submonolage Spiropyran in Phase B auf Au(111) nach Laser-Beschuss mit 532 nm . . . . .	68





# Tabellenverzeichnis

3.1	Übersicht der Schwingungsbanden für Imin . . . . .	28
3.2	Übersicht der Schwingungsbanden für Spiropyran . . . . .	30
4.1	Photonenzahl für unterschiedliche Laser und Beleuchtungsdauer . . . . .	40
5.1	Übersicht der Schwingungsbanden für TBI . . . . .	45
5.2	Übersicht der Schwingungsbanden für Spiropyran in Phase B . . . . .	59
5.3	Übersicht der Schwingungsbanden für Spiropyran in Phase A . . . . .	60



# Abkürzungsverzeichnis

**2PPE** Zwei-Photonen Photoemission

**amu** Atomare Masseneinheit

**CD-R** Compact Disc Recordable

**DFT** Dichtefunktionaltheorie

**EELS** Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie

**fcc** Kubisch flächenzentriert

**HOMO** Höchstes besetztes Molekülorbital

**HREELS** Hochaufgelöste Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie

**LUMO** Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital

**Mc** Trimethyl-6-Nitro-Spiropyran in offener gefärbter Merocyanin-Form

**ML** Monolage

**Nd:Yag** Neodymium-Yttrium-Aluminium-Granat

**QMS** Quadrupolmassenspektrometer

**Spiropyran** Trimethyl-6-Nitro-Spiropyran

**Sp** Trimethyl-6-Nitro-Spiropyran in geschlossener farblosen Form

**STM** Rastertunnelmikroskopie

**STS** Rastertunnelspektroskopie

**TBA** 3,3',5,5'-tetra-tert-Butyl-Azobenzol

**TBI** 3,3',5,5'-tetra-tert-Butyl-Imin

**TBS** 3,3',5,5'-tetra-tert-Butyl-Stilben

**TDS** Thermische Desorptions-Spektroskopie

**UHV** Ultrahochvakuum



# Kapitel 1

## Einleitung

In den nächsten Generationen elektronischer Bauteile werden funktionelle Moleküle eine immer größere Rolle spielen: Das Moore'sche Gesetz, nach dem sich alle 36 Monate die Anzahl der elektronischen Bauteile pro Quadratcentimeter verdoppelt [1], wird in naher Zukunft, nach über 40 Jahren Gültigkeit, von der herkömmlichen Elektronik nicht mehr erfüllt werden können.

Die sich ergebenden Probleme sind sowohl von technologischer als auch von fundamentaler Natur. So legt die Wellenlänge des bei der Lithographie zum Einsatz kommenden Lichts eine untere Grenze für die Größenordnung der fabrizierbaren Strukturen fest und verlangt eine komplett neue lithographische Technologie, wenn man zu Wellenlängen im tiefen UV-Bereich vordringen will [2, 3]. Je kleiner die Gate-Strukturen werden, um so größer wird auch der Einfluss von Diffusionsprozessen auf die Eigenschaften der Bauelemente. Zudem erfordern kleinere Strukturen immer dünnere Oxidschichten, weshalb man von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{HfO}_2$ , einem Material mit einer höheren Dielektrizitätskonstante, übergegangen ist.

Bei fortschreitend kleiner werdenden Abständen werden quantenmechanische Phänomene relevant. Insbesondere stellt dann der Tunneleffekt eine weitere Beschränkung dar. Elektronen bewegen sich im Stromkreis nicht mehr ausschließlich entlang einer Leiterbahn, sondern bekommen zunehmend die Möglichkeit zu tunneln, so dass zum Beispiel Krümmungen der Leiterbahn abgekürzt werden, anstatt in der vorgegebenen Bahn zu bleiben. Mit der variablen Bahnlänge variiert die Laufzeit, wodurch die stabile Taktfrequenz aufgebrochen wird, die aber zum zuverlässigen Betrieb eines Prozessors erforderlich ist.

Einen Ausweg erhofft man sich von der molekularen Elektronik. Da die Bauteile aus der atomaren Wechselwirkung einzelner Moleküle erzeugt werden, liegt deren Größe automatisch im Nanometer-Bereich. Eine molekulare Elektronik bietet die folgenden Vorteile [4]:

- Größe: Die Molekülgröße liegt im Nanometer-Bereich und ist somit Ressourcen schonend und kostenkünstiger.
- Herstellung: Es können intermolekulare Wechselwirkungen ausgenutzt werden, um gewünschte Strukturen aufzubauen (Selbstorganisation).
- Stereochemie: Moleküle können in unterschiedlich stabilen Konfigurationen auftreten, die durch äußere Anregung, wie z.B. einem Lichtpuls, variiert werden können.

- Synthese von Molekülen: Dies ermöglicht die Herstellung von maßgeschneiderten Molekülen, die z.B. unterschiedliche Transport- und Bindungseigenschaften aufweisen.

Zum Gebiet der molekularen Elektronik zählen optische Speicher [5], Dioden, Photovoltaik, Drähte [6] und molekulare Schalter, die eigentlichen Funktionen der Bauteile werden dabei von den Molekülen selbst ausgeführt.

Ein Beispiel für einen bereits in der CD-R (Compact Disc Recordable) kommerziell eingesetzten optischen Speicher ist Azobenzol [5, 7], welches durch seine Isomerie in zwei unterschiedlichen Zuständen auftritt. Es sind aber auch komplexere Systeme denkbar, die durch Moleküle realisiert werden können. Ein derzeit noch akademisches Modellsystem für eine molekulare Maschine ist Rotaxan, dessen Ringkomponente reversibel zwischen zwei Punkten bewegt werden kann [8–10] (siehe Abb. 1.1).

Eine andere Möglichkeit für eine lichtinduzierte Bewegung wurde von Ichimura et al. vorgestellt [11]: Olivenöltröpfchen werden auf einer methylierten Resorcin-Oberfläche abhängig von der eingestrahelten Frequenz nach rechts oder links bewegt.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit physisorbierten molekularen Schaltern auf Metalloberflächen, also Molekülen, die durch eine äußere Anregung zwischen zwei unterscheidbaren Zuständen schalten können. Im Einzelnen werden das Imin Derivat 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-Imin (TBI) und Trimethyl-6-Nitro-Spiropyran (Spiropyran) als Schaltermoleküle untersucht (siehe Kapitel 2). Es ist bekannt, dass Imin reversibel und nicht spontan in Lösung zwischen einem trans- und cis-Zustand isomerisiert [12, 13] nachdem es durch den externen Stimulus Licht angeregt worden ist. Für Spiropyran liegt ein Ringöffnungs-/Ringschluss-Mechanismus vor, der ebenfalls durch äußere Anregung, wie z.B. Licht, reversibel zwischen einer offenen und geschlossenen Strukturen wechselt [14–16]. Allerdings sind Moleküle in Lösung aufgrund der starken Diffusion nicht einzeln und auf Dauer adressierbar. Für eine spätere technologische Anwendung müssen die Moleküle auf einer Oberfläche verankert werden. Aufgrund der Inertheit von Gold wird in dieser Arbeit die Au(111)-Oberfläche gewählt.

Durch die Wechselwirkung des Moleküls mit der Oberfläche kann die Photoisomerisierung unterbunden werden, wie im Fall von reinem unsubstituiertem Azobenzol auf der

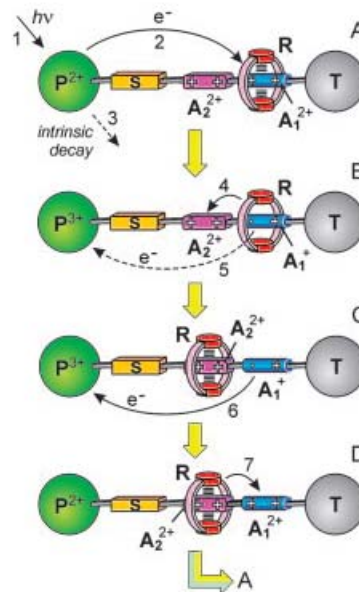


Abbildung 1.1: Photochemisch angeregte Ringbewegung, indem ein Elektron durch Licht vom  $*P^{2+}$  in den  $A_1^{2+}$  Zustand angeregt wird (A). Wird die Anregung beendet, geht  $A_1^{2+}$  in  $A_1^+$  über (B). Anschließend wandert der Ring durch Brown'sche Bewegung nach  $A_1^{2+}$ . Durch einen Elektronenrücktransfer ist  $A_1^+$  wieder in der Lage Elektronen aufzunehmen (C). Der Ring wechselt erneut von  $A_1^{2+}$  zu  $A_2^{2+}$  (D); von Ref. [8].

Au(111)-Oberfläche [18]. Eine mögliche Ursache ist die starke elektronische Kopplung des Moleküls an die Oberfläche, aber auch die sterische Hinderung kann die Photoisomerisierung unterdrücken. Ein weiteres Problem stellt die Reversibilität der Umwandlung dar, da auch diese nach Adsorption auf der Oberfläche nicht mehr vorausgesetzt werden kann. Durch das Anbringen von voluminösen Substituenten wie tert-butyl-Gruppen kann eine Entkopplung von der Oberfläche erreicht werden, sodass 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-Azobenzol (TBA) reversibel photoinduziert und thermisch aktiviert zwischen dem *trans*- und *cis*-Zustand geschaltet werden kann. Dies wurde bereits mittels Zwei-Photonen Photoemission (2PPE) [17], Tieftemperatur-Rastatunnelspektroskopie [18] und hochaufgelöste Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS) [19] nachgewiesen. Abbildung 1.2 zeigt exemplarische HREELS-Spektren nach der photoinduzierten und thermisch aktivierten Isomerisierung, die sich in reversiblen Änderungen in der Schwingungsstruktur widerspiegeln. Die dipolaktiven Schwingungen bei 696 und 879  $\text{cm}^{-1}$  liegen nicht in der Molekülebene und sind Torsionsmoden der Kohlenstoffatome in den Phenylringen. Die Intensitätsabnahme lässt also darauf schließen, dass sich die Phenylringe nach Beleuchtung aufstellen. Mit HREELS lässt sich daher nicht nur der Schaltprozess nachweisen, sondern auch dessen geometrischer Einfluss auf das Molekül. Für 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-Stilben (TBS) auf Au(111), bei dem die funktionelle Azo-Gruppe ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) des TBAs durch eine Alken-Gruppe ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) ersetzt ist, konnte im Gegensatz zu TBA keine Isomerisierung nachgewiesen werden.

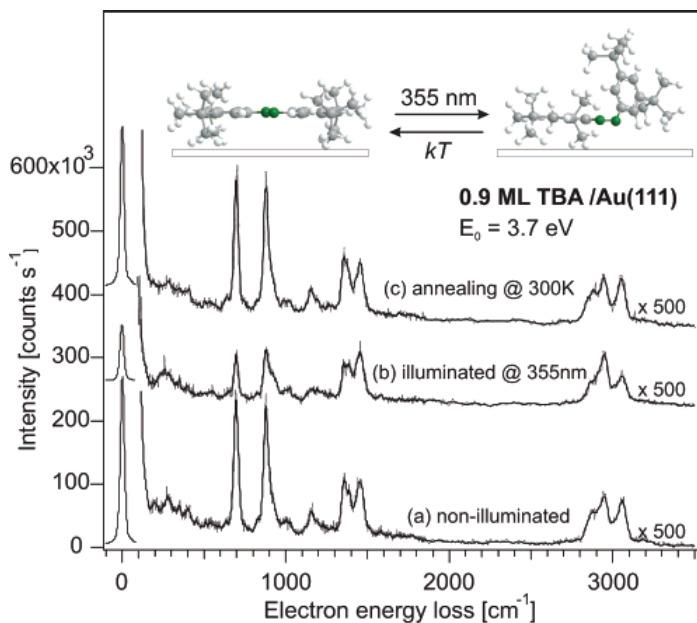


Abbildung 1.2: HREELS-Spektrum von TBA auf Au(111) vor und nach Beleuchtung bzw. thermischer Aktivierung; von Ref. [19].

Durch die Variation der funktionellen Gruppe lässt sich nicht nur die Geometrie des Moleküls ändern, sondern auch die Bindungsstärke und die elektronische Ankopplung zur Oberfläche können kontrolliert angepasst werden. Für das in der vorliegenden Arbeit untersuchte TBI ist die funktionelle Gruppe eine  $-\text{N}=\text{CH}-$  Einheit, d.h. eine Kombination von der Azo- und Alken-Komponente. Die Untersuchung von TBI stellt somit eine logische Weiterführung der vorhergehenden Experimente an TBA und TBS dar.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die möglichen Schalteigenschaften von TBI und Spiropyran auf Au(111) zu untersuchen. Als zentrales Messverfahren wird HREELS eingesetzt, das zu den schwingungsspektroskopischen Messtechniken zählt. Mit HREELS ist man in der Lage, die Orientierung von adsorbierten Molekülen bezüglich der jeweiligen Substratoberfläche zu bestimmen. Damit lässt sich sowohl die Adsorptionsgeometrie ermitteln als auch über reversible Änderungen in den Intensitäten der Schwingungsmoden ein möglicher Schaltprozess detektieren und die dazugehörige Konformationsänderung aufklären.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in fünf Abschnitte. Zu Beginn werden die molekularen Schalter Azobenzol, Imin und Spiropyran vorgestellt und der eigentliche Isomerisierungsprozess diskutiert. Anschließend werden die theoretischen Grundlagen zu HREELS eingeführt, wobei dieses Kapitel mit einer Besprechung der Schwingungsspektren von Imin und Spiropyran abgeschlossen wird. Im experimentellen Abschnitt wird das verwendete Instrumentarium besprochen. Nach der Behandlung der Grundlagen werden die Messergebnisse zu TBI und Spiropyran vorgestellt und ausgewertet. Mit der Zusammenfassung und einem kurzen Ausblick wird die Arbeit abgeschlossen.



# Kapitel 2

## Schaltermoleküle

Als Schaltermoleküle werden in dieser Arbeit 3,3',5,5'-tetra-tert-Butyl-Imin (TBI), ein Derivat von Imin, und Trimethyl-6-Nitro-Spiropyran (Spiropyran) untersucht. Für Imin wird in diesem Kapitel die Isomerisierung anhand von Azobenzol erläutert, das analog zu Imin in trans- und cis-Form existiert. Azobenzol wurde in den letzten Jahren intensivst untersucht und kann somit als ein Modellsystem fungieren. Des Weiteren ist die Struktur von Azobenzol sehr ähnlich zu Imin.

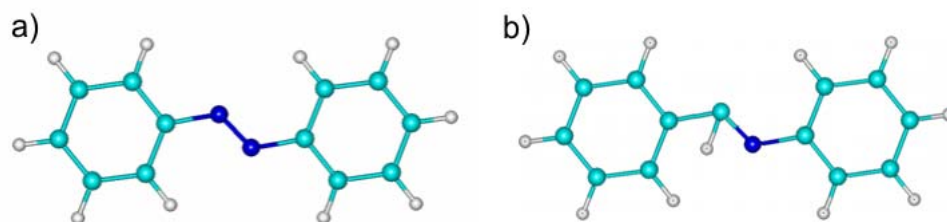


Abbildung 2.1: a) Azobenzol, b) Imin; Kohlenstoff: türkis, Wasserstoff: weiß, Stickstoff: blau.

Der Hauptunterschied zwischen Azobenzol und Imin besteht darin, dass ein Stickstoffatom durch eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Einheit ersetzt wurde (siehe Abb. 2.1). Dadurch unterscheidet sich der mögliche Isomerisierungsweg des Moleküls, wie im Unterkapitel Imin näher erläutert wird. Im Gegensatz zu Azobenzol und Imin liegt beim Spiropyran keine Isomerie vor, weshalb es gesondert besprochen wird. Spiropyran liegt in zwei strukturell verschiedenen Konfigurationen vor, die über einen Ring-Öffnungs-/Ring-Schluss-Mechanismus reversibel ineinander umgewandelt werden können.

### 2.1 Azobenzol

Azobenzol wurde bereits 1856 als 'gelblich-rothe krystallinische Blättchen' beschrieben [20]. Namensgebend ist die Azogruppe  $-N=N-$  mit dem charakteristischen Merkmal der Existenz zweier stabiler Konfigurationen: Die langgestreckte trans- und die gewinkelte cis-Konfiguration (siehe Abb. 2.2).

Das Schaltermolekül Azobenzol ist aus zwei Phenylringen aufgebaut, die über die Azogruppe gebunden sind: ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-C}_6\text{H}_5$ ). Die Stickstoffatome gehen dabei eine Doppelbindung ein, die um  $120^\circ$  bezüglich der N-C Bindung orientiert ist. Wie schon erwähnt, kann im elektronischen Grundzustand Azobenzol in zwei unterschiedlichen Konfigurationen auftreten. Die geometrische Struktur des trans-Zustandes wurde lange Zeit kontrovers diskutiert. Mit Hilfe von Elektronen-Streuung [21] wurde gezeigt, dass in Lösung die Phenylringe um  $30^\circ$  verdreht sind und nicht in einer Ebene liegen. Messungen mit Röntgenstrahlung [22] widerlegten dies und unterstützen einen planaren Zustand. Mit Letzterem stimmen auch zahlreiche theoretische Untersuchungen überein [23,24]. In der cis-Geometrie ist – im Gegensatz zum planaren trans-Aufbau – ein Phenylring aus der Ebene herausgedreht. Aufgrund der gewinkelten Form liegen die Phenylgruppen in cis-Konfiguration dichter beieinander, was zu stärkeren Abstoßungseffekten führt. Diese repulsiven Kräfte heben den cis-Zustand energetisch um  $0,6\text{ eV}$  [62] über die trans-Struktur.

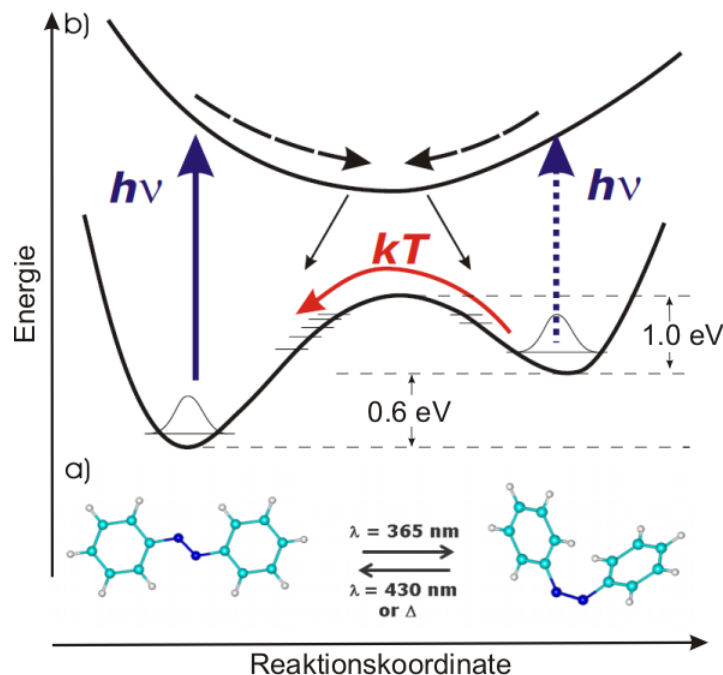


Abbildung 2.2: a) Potentialdiagramm von Azobenzol b) Struktur von Azobenzol, links im trans-Zustand, rechts im cis-Zustand; Kohlenstoff: türkis, Wasserstoff: weiß, Stickstoff: blau

Durch Einstrahlen von ultraviolettem Licht mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 365\text{ nm}$  wird eine Isomerisierungsreaktion induziert, bei der Azobenzol vom stabilen trans-Zustand in den metastabilen cis-Zustand übergeht [26]. Ein Rückschalten, also der Übergang von cis zu trans, ist durch Beleuchten im sichtbaren Bereich mit  $\lambda = 430\text{ nm}$  möglich [26]. Alternativ existiert eine thermische Rücktranslation von cis zu trans mit einer Aktivierungsenergie von  $1,0\text{ eV}$  (Abb. 2.2) [27]. Bedingt durch die strukturelle Änderung variiert auch das Dipolmoment von Azobenzol in Abhängigkeit von der Konfiguration. Für den cis-Zustand liegt es bei  $3,2\text{ D}$  (Debye) und ist senkrecht zur N=N-Achse, während es für das trans-Isomer verschwindet [28].

### 2.1.1 Elektronische Struktur

Die Phenylringe von Azobenzol sind  $sp^2$  hybridisiert, wobei die ungepaarten Elektronen in den Kohlenstoffatomen der Phenylringe die  $p_z$ -Orbitale besetzen. Des Weiteren sind die Phenylringe durch eine  $\sigma$ -Bindung an das entsprechende Stickstoffatom der Azo-Gruppe gebunden. Die Stickstoffatome sind ebenfalls  $sp^2$  hybridisiert, wobei die chemische Bindung über eine  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung zustande kommt. Der Abstand zwischen den beiden Stickstoffatomen der Azogruppe ist 1,24 Å im trans-Zustand bzw. 1,26 Å im cis-Isomer [28].

Die elektronische Struktur von Azobenzol in der Gasphase wurde von Saalfrank et al. mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet [28]. Zwei mögliche elektronische Anregungen, die die Isomerisierung von Azobenzol auslösen können, sind:  $S_1$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ) und  $S_2$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ). Die DFT-Berechnungen ergeben, dass sich das höchst besetzte Molekülorbital (HOMO) hauptsächlich aus den freien Stickstoff-Elektronenpaaren zusammensetzt. Das HOMO-1 bildet sich aus dem  $\pi$  Orbital der beiden Stickstoffatome. Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) besteht aus dem  $\pi^*$  Orbital des N=N-Rests und der  $p_z$ -Wellenfunktionen der Kohlenstoffatome. In Abb. 2.3 sind die drei Kohn-Sham Orbitale für die trans-Konfiguration von Azobenzol dargestellt. Der  $S_0 \rightarrow S_1$  Übergang für das trans-Isomer wird von einer Anregung von HOMO zu LUMO dominiert. Dem zweiten oben erwähnten Übergang von  $S_0 \rightarrow S_2$  liegt eine Anregung von HOMO-1 zu LUMO zugrunde.

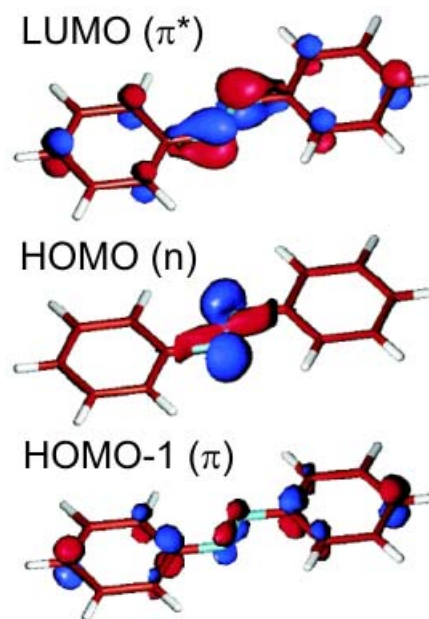


Abbildung 2.3: Kohn-Sham Orbitale von Azobenzol im trans-Zustand; von Ref. [28].

### 2.1.2 Trans-Cis Isomerisierung

In Lösung wird die trans-cis-Isomerisierung in der aktuellen Literatur anhand zweier Isomerisierungsmechanismen diskutiert: Inversion bzw. Rotation. Beide möglichen Übergänge sind in Abb. 2.4 dargestellt. Im Fall der Inversion wird ein Phenylring um einen Winkel von  $120^\circ$  um eine Achse senkrecht zur N=N-Bindung gedreht. Der komplette Isomerisierungsprozess vollzieht sich in der Molekülebene. Der Rotationsweg besteht aus einer  $180^\circ$  Drehung eines Phenylrings um die N=N-Achse, für die aber die Doppelbindung aufgebrochen werden muss. In diesem Fall erfolgt die Isomerisierung über eine Drehung aus der Molekülebene.

Im Grundzustand dominiert der Inversionsübergang [29–32]. Je nach Anregung unterscheidet sich aber die trans- zu cis-Quantenausbeute. Findet die Photoisomerie über die Anregung zu  $S_1(n \rightarrow \pi^*)$  statt, misst man eine Ausbeute von 0,20-0,36 [26, 33, 34], für  $S_2(\pi \rightarrow \pi^*)$  hingegen ist sie 0,09-0,20 [26, 33, 34].

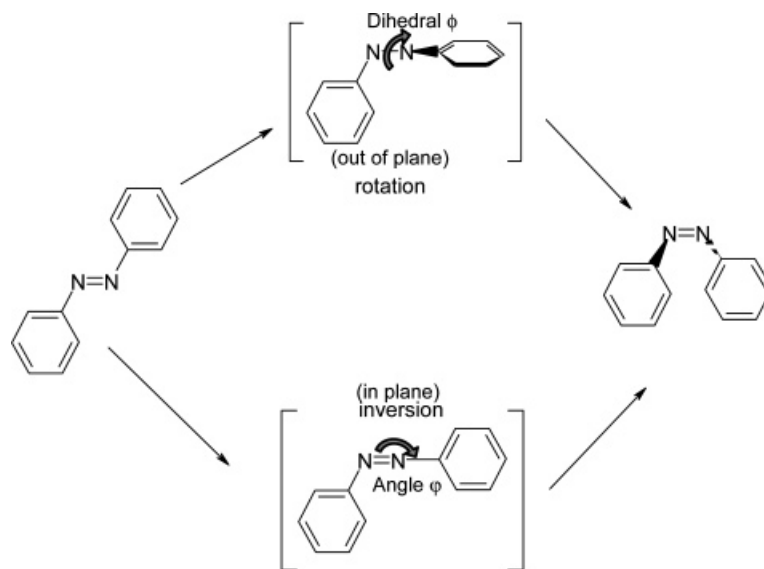


Abbildung 2.4: Trans-cis Isomerisierung durch Rotation (oben); Trans-cis Isomerisierung durch Inversion (unten); von Ref. [24].

Die Quantenausbeute über den Zustand  $S_1$  ist also deutlich größer als die von  $S_2$ . Die Differenz kann aber aufgehoben werden, indem man den Rotationsweg blockiert, wie z.B. mit Hilfe eines Kronenäthers [35], durch eine Cyclophan-Struktur [36] oder mit einer Cyclodextrin Cavität [37]. Man vermutet, dass der Mechanismus für die Isomerisierung von der Anregung,  $n \rightarrow \pi^*$  oder  $\pi \rightarrow \pi^*$ , abhängt. Fujino et al. zeigten durch zeitaufgelöste Ramanspektroskopie, dass die N=N Doppelbindung des  $S_1$  Zustandes nach vorheriger  $S_2$  Anregung erhalten bleibt, da sich die Frequenz der N=N Streckschwingung bezüglich  $S_0$  nicht ändert [38]. In einem weiteren Experiment konnten sie auch nachweisen, dass vom  $S_2$  Zustand kein Rotationsübergang stattfinden kann [39]. Diao et al. [40] schlagen deshalb vor, dass ein neuer Isomerisierungsweg nach Anregung in  $S_2$  geöffnet wird, der mehr trans- als cis-Zustände produziert, da die Quantenausbeute sinkt.

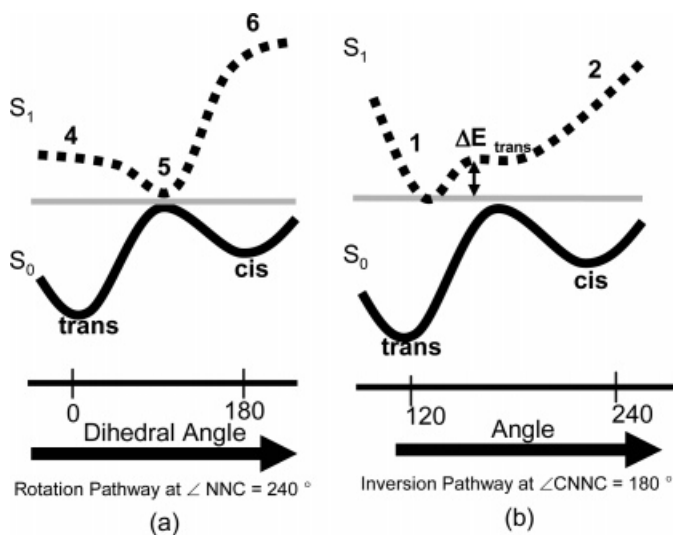


Abbildung 2.5: Potentialdiagramm für die Isomerisierung durch Rotation (links) und Inversion (rechts). Die Anregung erfolgt über den  $S_1$ -Zustand; von Ref. [24].

Theoretische Studien kommen zu dem Schluss, dass von  $S_1$  aus ein Rotationsübergang stattfindet, da dieser im Gegensatz zum Inversionsübergang von  $S_1$  barriereelos ist (siehe Abb. 2.5) [24,30,31,40].

Ein angeregter  $S_2$ -Zustand relaxiert innerhalb kurzer Zeit über den Inversionsweg nach  $S_1$ . Von dort aus werden dann mehrheitlich trans-Isomere produziert, die so energetisch günstiger erreichbar sind. Dies zeigt die Abb. 2.6. Dies erklärt somit die experimentell gemessene Differenz der trans-cis-Quantenausbeute, die durch die Blockade des Rotationsübergangs aufgehoben wird (siehe Abb. 2.6).

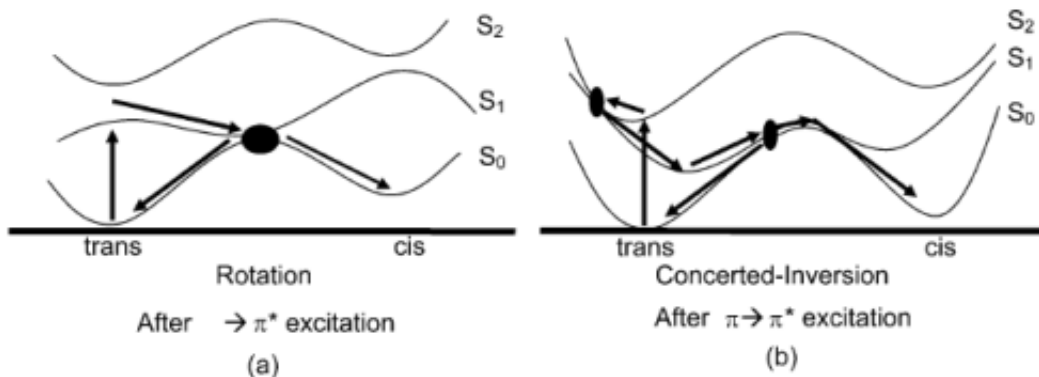


Abbildung 2.6: Potentialdiagramm für die Isomerisierung durch Rotation (links) und Inversion (rechts). Die Anregung erfolgt über den  $S_2$ -Zustand; von Ref. [24].

### 2.1.3 Imin

Imin ist Azobenzol strukturell sehr ähnlich, da nur ein Stickstoffatom der funktionellen Gruppe durch ein Kohlenstoff-Wasserstoff-Paar ersetzt wurde. Das Molekül setzt sich aus einem Anilinring und einem Benzylidenring zusammen, also  $C_6H_5-N=CH-C_6H_5$  anstelle von  $C_6H_5-N=N-C_6H_5$  (siehe Abb. 2.7).

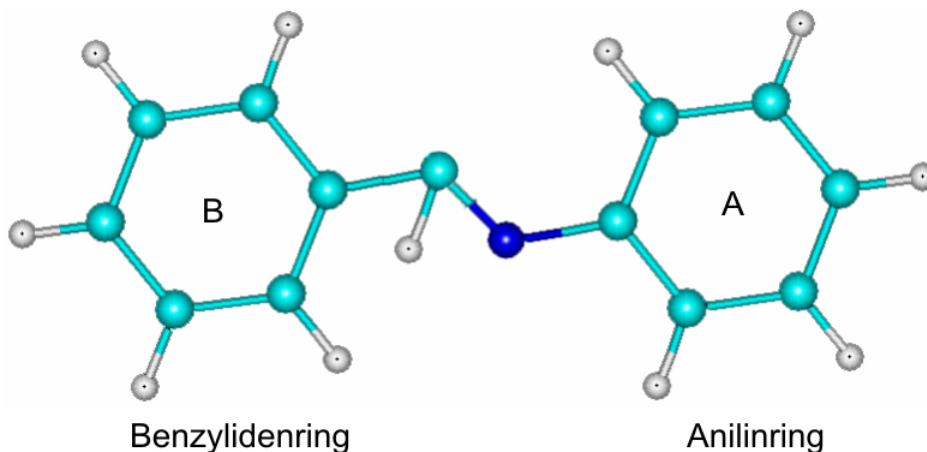


Abbildung 2.7: Imin im trans-Zustand; Kohlenstoff: türkis, Wasserstoff: weiß, Stickstoff: blau.

Dadurch wird aber die Konformation der Verbindung beeinflusst, da das Stickstoffatom im Unterschied zur CH-Gruppe zwei ungepaarte Elektronen besitzt. Imin ist im Gegensatz zu Azobenzol im trans-Zustand nicht planar. Dies wurde in der kondensierten Phase durch Röntgenbeugung [41] als auch in Lösung durch Ultraviolett-Spektroskopie gezeigt [42]. Gaenko et al. [43] sehen die zwei ungepaarten Elektronen des Stickstoffatoms als Ursache für die nicht-planare Form, da der Anilinring mit dem Stickstoffatom konjugiert.

Die Röntgenbeugungs-Untersuchungen ergeben, dass der Benzylidenring um  $\Theta_C = 10,3^\circ$  und Anilinring um  $\Theta_N = 55,2^\circ$  gedreht ist (siehe Abb. 2.8) [41]. Dieser Trend wird auch durch theoretische Untersuchungen bestätigt, die  $\Theta_C$  bei  $4,79^\circ$  und  $\Theta_N$  bei  $36,57^\circ$  finden [44]. Da Imin nur ein Stickstoffatom besitzt, kann die Isomerisierung auf der Seite des Kohlenstoffatoms nicht über den Inversions-, sondern nur über den Rotationsweg stattfinden. Die Ursache dafür ist die  $sp^4$  Hybridisierung des Kohlenstoffatoms. Für den Anilinring sind im Gegensatz dazu beide Wege möglich.

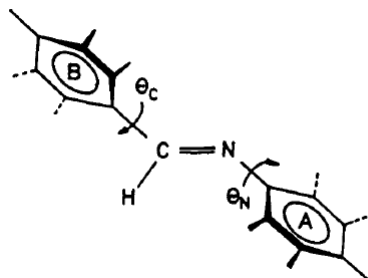


Abbildung 2.8: Imin im trans-Zustand; Benzylidenring (B); Anilinring (A); von Ref. [45].

Imin lässt sich durch Beleuchtung reversibel zwischen dem cis- und trans-Zustand schalten [13]. Die trans-zu-cis-Photoisomerisierung wird durch das Bestrahlen mit Licht von 313 nm aktiviert. Die Rückreaktion von cis zu trans erfordert Licht mit längerer Wellenlänge. Energetisch ist der cis-Zustand durch eine Barriere von 70 kJ/mol (0,73 eV) vom trans-Zustand getrennt [47] und wie für Azobenzol ist auch das cis-Isomer von Imin thermisch instabil. Die Aktivierungsenergie liegt, abhängig vom Lösungsmittel, zwischen 61,0 kJ/mol (0,63 eV) und 78,6 kJ/mol (0,81 eV) [47, 48]. Das cis-Isomer kann mittels Infrarot-Spektroskopie erst bei einer Temperatur kleiner als 173 K nachgewiesen werden [13]. Dies bestätigen auch die Messungen von Maeda et al., die einen cis-Zustand ab 176,85 K finden [49]. Gaenko et al. haben DFT-Berechnungen durchgeführt, um die Isomerisierungswege zu bestimmen [43], und finden, dass im Grundzustand die CNC-Inversion der bevorzugte Weg für den cis-trans-Übergang ist.

## 2.2 Trimethyl-6-Nitro-Spiropyran

Auch Trimethyl-6-Nitro-Spiropyran (Spiropyran) wird in der Literatur als potentielle optische Speichereinheit und Schalter untersucht [50–54], da es sich durch einen Ring-Öffnungs-/Ring-Schluss-Mechanismus zwischen der geschlossenen farblosen Form (Sp) und der offenen gefärbten Konfiguration (Mc für Merocyanin) umwandeln lässt.

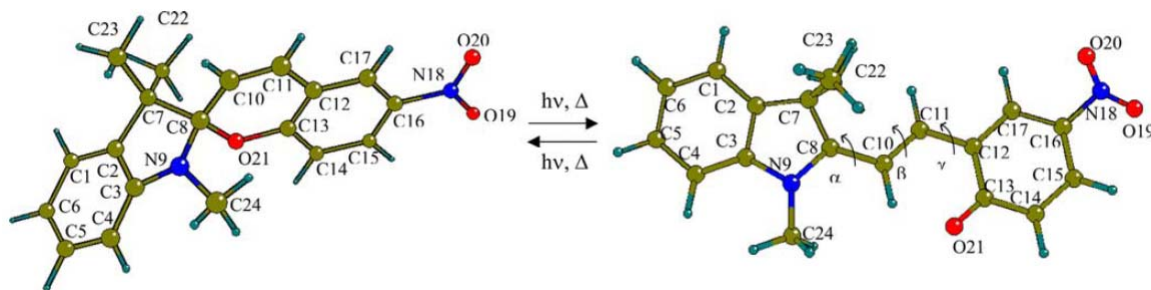


Abbildung 2.9: Trimethyl-6-Nitro-Spiropyran im geschlossenen (links) und offenen Zustand (rechts); von Ref. [55].

Beide Zustände sind in Abb. 2.9 dargestellt. Der Ring-Öffnungs-Prozess, also von Sp zu Mc, kann in Lösung durch Bestrahlung mit UV-Licht (z.B. 366 nm) aktiviert werden [15, 16]. Mit sichtbarem Licht kann wiederum der Ring geschlossen werden, so dass Mc in Sp übergeht [56]. Des Weiteren existiert ein thermischer Rückweg vom offenen Molekül zum geschlossenen thermisch stabilen Sp [56–59]. Spiropyran lässt sich aber auch thermisch von der geschlossenen in die offene Form schalten, indem die Probe auf 308 K erhitzt wird, wobei die Relaxationszeit je nach Lösungsmittel zwischen 25 und 400 s liegt [60].

Spiropyran besteht in der geschlossenen Form aus einem Indolinring, der über ein Kohlenstoffatom an ein Benzopyran, mit einer zusätzlichen  $\text{NO}_2$ -Gruppe, gebunden ist. In der offenen Mc-Struktur bricht die C–O Bindung und damit das Benzopyran auf, worauf das Indolin über zwei Kohlenstoffatome mit einem Nitropyran verknüpft ist. Für die Schwingungsspektroskopie ist gerade diese C–O Bande ein wichtiger Marker im Spektrum für die vorliegende Konfiguration. Die Geometrie von Spiropyran wird in geschlossener Form durch das Kohlenstoffatom bestimmt, welches tetrahedral  $\text{sp}^3$  hybridisiert ist. Deshalb wird eine orthogonale Orientierung zwischen der Indolin- und Benzopyran-Gruppe gefordert [58]. Mit der Ringöffnung entsteht eine planare Struktur, in der die  $\pi$ -Orbitale überlappen, so dass die Elektronen delokalisiert sind [58]. Das elektrische Dipolmoment verdoppelt sich von 5,4 D im geschlossenen Zustand auf 11,3 D für die Mc-Form [61]. Die Mc-Form weist einen zwitterionischen Charakter auf, da das Stickstoffatom N9 positiv und das Sauerstoffatom O21 negativ geladen ist [58, 62].

Merocyanin existiert aber in unterschiedlichen Konfigurationen, die in Abhängigkeit der Winkel N9-C8-C10-C11 ( $\alpha$ ), C8-C10-C11-C12 ( $\beta$ ) und C10-C11-C12-C13 ( $\gamma$ ) benannt werden.  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  werden abhängig vom Winkel jeweils mit trans oder cis bezeichnet und das gesamte Molekül mit einem Dreibuchstabencode für  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  mit z.B. CCC (für cis-cis-cis) oder CCT. Der Ring-Öffnungs-Mechanismus, indem Sp in Mc gewandelt wird, geschieht dabei nicht direkt, sondern in drei Schritten [61]. Zuerst formt sich ein CCC-Isomer, um anschließend in ein CTC-Isomer überzugehen. Erst danach bildet sich die energetisch günstigste TTC-Struktur, die den Endzustand darstellt (siehe Abb. 2.10). Die Aktivierungsenergie von Sp nach Mc beträgt laut Theorie 129 kJ/mol [61]. Die experimentellen Werte liegen abhängig vom Lösungsmittel zwischen 75 kJ/mol (0,77 eV) und 95 kJ/mol (0,98 eV) [60].

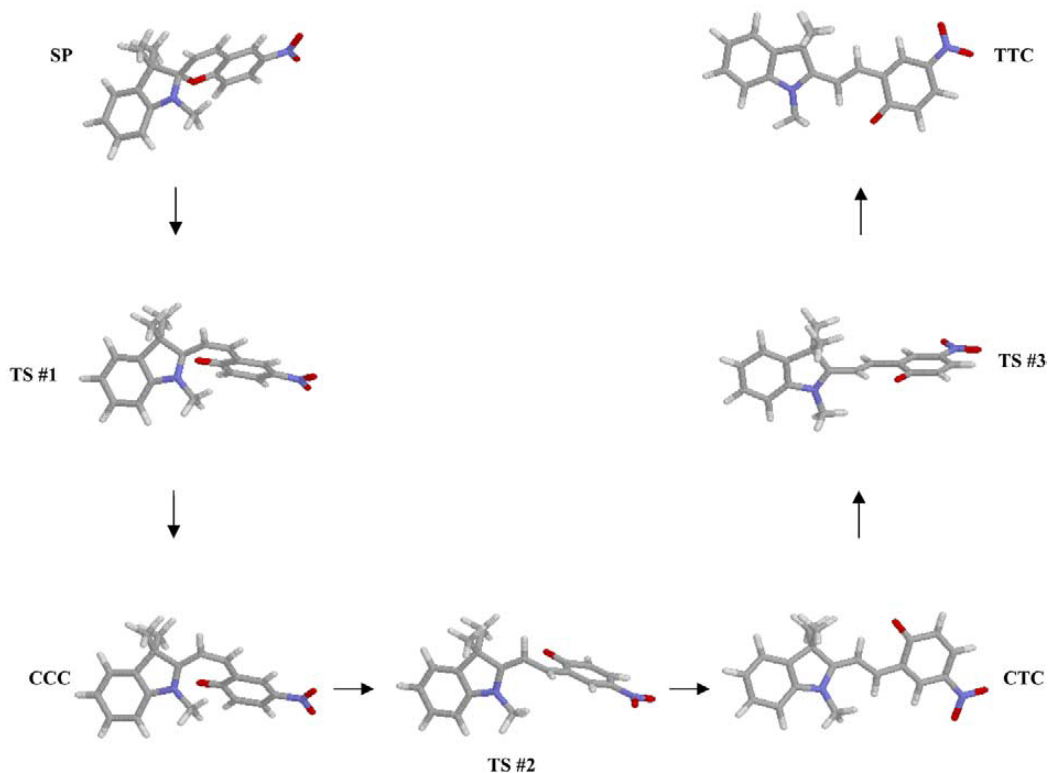


Abbildung 2.10: Isomerisierung von Trimethyl-6-Nitro-Spiropyran; von Ref. [55].

## 2.3 Molekulare Schalter auf Metalloberflächen

Von einem molekularen Schalter wird ganz allgemein verlangt, dass er in mindestens zwei unterschiedlichen elektronischen Zuständen vorkommt und diese stark an einem strukturellen Freiheitsgrad gekoppelt sind. Für die technologische Anwendung müssen von dem Schaltvorgang folgende Eigenschaften gefordert werden:

- Der Schaltvorgang darf nicht spontan ablaufen.
- Der Schaltvorgang muss reversibel sein.
- Ein Schalter muss chemisch stabil sein.
- Der Schalter muss einzeln adressierbar sein.

Die Photoisomerisierung von Azobenzol in Lösung ist bereits sehr gut untersucht und es werden bereits die ersten drei der oben erwähnten Punkte erfüllt. Der letzte Punkt fordert, dass molekulare Schalter individuell adressierbar sind. Deshalb müssen die Schaltermoleküle in zukünftigen technischen Anwendungen an einer Oberfläche verankert werden, damit es möglich ist, gezielt (genau) ein Molekül zwischen den beiden Zuständen reversibel zu schalten.



Durch die Wechselwirkung der Schaltermoleküle mit der Oberfläche kann die in Lösung mögliche Photoisomerisierung von Molekülen unterdrückt werden. Nach der Adsorption von TBA auf Au(111) ist die thermische Aktivierungsenergie für den cis-zu-trans-Isomerisierung von 1,0 eV in Cyclohexan-Lösung auf 0,240 eV abgefallen [63]. Dies zeigt die starke elektronische Kopplung des Moleküls mit dem Substrat. Um die Ankopplung von Azobenzol-Derivaten auf Au(111) mit dem Substrat zu untersuchen, wurde neben unsubstituiertem Azobenzol auch 4,4'-di-tert-Butyl-Azobenzol, ein Azobenzol-Derivat mit zwei tert-Butyl-Liganden, und ein vierbeiniges 3,3',5,5'-tetra-tert-Butyl-Azobenzol verwendet [18]. Die drei untersuchten Azobenzol-Derivate unterscheiden sich also nur in der Anzahl der angehängten tert-Butyl-Liganden, die als 'Beine' den Abstand zur Oberfläche vergrößern und damit mögliche Wechselwirkungen zwischen Molekül und Oberfläche verringern (siehe Abb. 2.11).

Azobenzol und 4,4'-di-tert-Butyl-Azobenzol ließen sich nicht durch Beleuchtung schalten, wobei sich für die ausbleibende Photoisomerisierung folgende Erklärungen anbieten:

- Sterische Hinderung: Die Isomerisierung wird durch molekulare Abstoßung unterbunden.
- Änderung der elektronischen Lebensdauer: Die Dauer der Photoisomerisierung ist länger, als die Lebensdauer des angeregten Zustands, so dass die Photoisomerisierung unterdrückt wird.
- Dissipative Kopplung mit der Oberfläche: Die Kopplung des Molekül mit der elektrochemischen Umgebung reduziert die Wahrscheinlichkeit für eine mögliche Photoisomerisierung.

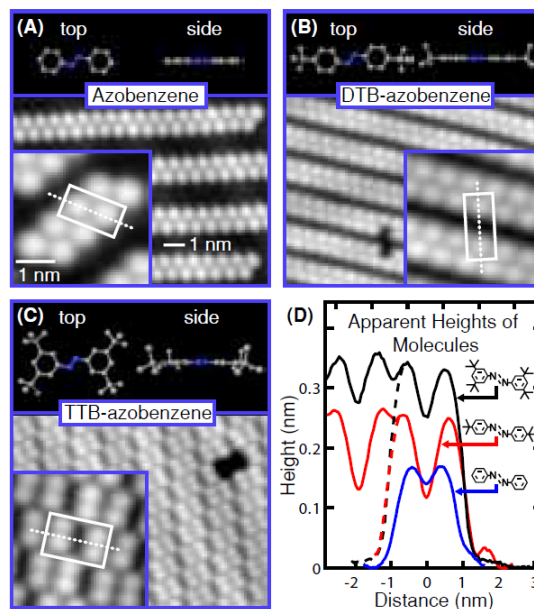


Abbildung 2.11: STM Aufnahme von Azobenzol-Derivaten auf Au(111): a) unsubstituiertes Azobenzol; b) 4,4'-di-tert-Butyl-Azobenzol; c) 3,3',5,5'-tetra-tert-Butyl-Azobenzol; d) zugehöriges Höhenprofil der drei Moleküle; von Ref. [18].

Sterische Effekte lassen sich als ein Platzproblem der Moleküle verstehen, die sich gegenseitig bei einem Schaltvorgang stören. Damit wird die Isomerisierung allgemein unterdrückt. In einer STM-Arbeit wurde aber ein von der STM-Spitze induzierter trans-cis-Übergang von Azobenzol beschrieben [64], was darauf hinweist, dass sterische Wechselwirkungen nicht dafür verantwortlich sind. Somit verbleiben nur die letzten beiden Punkte als Erklärung: Entweder ist die Lebensdauer des angeregten Zustands kürzer als der Schaltvorgang selbst, oder die Wahrscheinlichkeit für einen Isomerisierungsübergang an einer Oberfläche nimmt ab. Die genaue Ursache muss aber erst durch weitere Experimente geprüft werden.

Auch mittels Zwei-Photonen Photoemission (2PPE) [17] und HREELS [19] konnte für 3,3',5,5'-tetra-tert-Butyl-Azobenzol (TBA) auf Au(111) eine thermisch aktivierte und photoinduzierte Isomerisierung nachgewiesen werden. Die HREELS-Spektren von TBA sind in Abb. 2.12 gezeigt. Die Moden bei 696 und 879  $\text{cm}^{-1}$  sind Torsionsschwingungen der Phenylringe, deren Intensität mit der Planarität der Ringe bezüglich der Oberfläche korreliert ist (siehe Abschnitt 3.1.2). Daraus folgt, dass mit abnehmender Intensität die Phenylringe bezüglich der Oberfläche verkippt sind, sodass dieser Zustand dem cis-Zustand entspricht. Damit findet man den trans-Zustand, wie in Lösung, als thermisch stabil, während Laser-Einstrahlung bei 355 nm die Photoisomerisierung von trans- zu cis-Konfiguration induziert.

Diese Ergebnisse werden durch 2PPE-Experimente bestätigt. Die Intensität des LUMO+n ist abhängig von der Konfiguration und nimmt mit dem cis-Zustand zu. Auch schiebt die Position des LUMOs für die cis-Struktur zu tieferen Energien bezüglich der Fermi-Energie  $E_F$ . Dieses Verhalten wurde sowohl durch 2PPE als auch durch Rastertunnelspektroskopie (STS) gefunden (siehe Abb. 2.13 und 2.14).

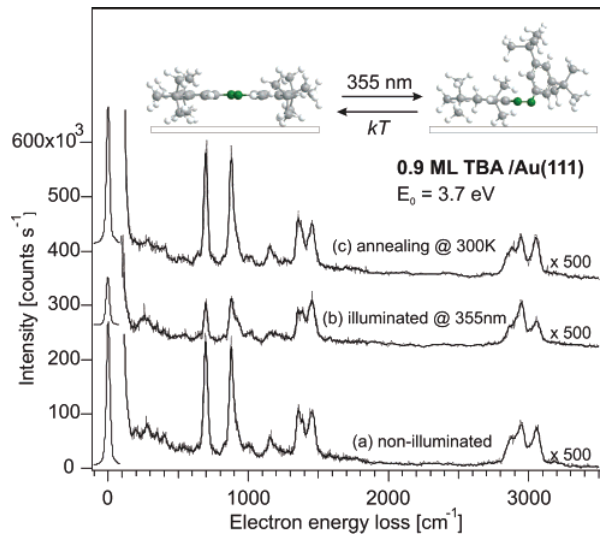


Abbildung 2.12: HREELS-Spektrum von TBA auf Au(111) vor und nach Beleuchtung bzw. thermischer Aktivierung; von Ref. [19].

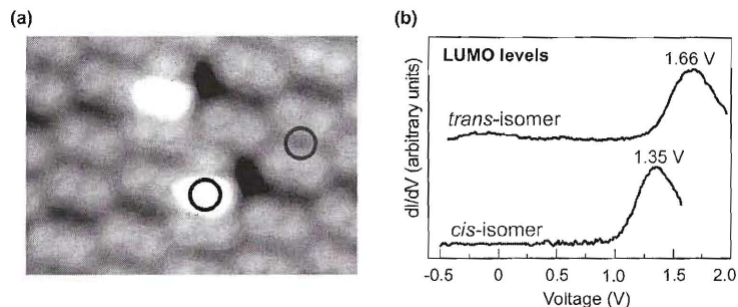


Abbildung 2.13: a) STM-Aufnahme von zwei TBA cis-Isomeren auf Au(111), die von TBA trans-Isomeren umringt sind; b)  $dI/dV$ -Spektren von trans- und cis-Isomer; von Ref. [65].

Um die Frage nach dem Anregungsmechanismus für die Photoisomerisierung zu klären, wurde mittels 2PPE der Wirkungsquerschnitt als Funktion der Photoenergie untersucht. Dieser ist in Abb. 2.15 dargestellt. Wie man sehen kann, ist der Wirkungsquerschnitt für Energien zwischen 2,2 eV und 4,4 eV nahezu konstant, während er unterhalb von 2,2 eV exponentiell abnimmt, bzw. oberhalb von 4,4 eV exponentiell zunimmt. Für Energien kleiner als 2 eV konnte kein Schalten von der trans- zur cis-Form detektiert werden. Um weitere Informationen über den Anregungsmechanismus zu erhalten, wird die elektronische Struktur von TBA auf Au(111) in die Diskussion miteinbezogen. Der energetische Abstand zwischen HOMO und LUMO ist mit 3,65 eV deutlich höher als die zum Schalten mindestens nötige Energie [63]. Des Weiteren kann kein resonantes Schaltverhalten beobachtet werden, weshalb die intramolekulare Anregung nicht für die Isomerisierung verantwortlich sein kann. Auch durch die Erzeugung einer Negativen-Ionen-Resonanz, d.h. die Population des LUMOs mit heißen Elektronen, lässt sich der Schaltprozess nicht verstehen. Denn der Wirkungsquerschnitt sollte mit der Energie zwischen 2,2 und 4,4 eV ansteigen und nicht nahezu konstant bleiben. Der Abfall unter 2,2 eV spricht ebenfalls dagegen, da das LUMO 1,85 eV über der Fermi-Energie liegt. Als Mechanismus für die Isomerisierung wurde die Erzeugung einer Positiven-Ionen-Resonanz vorgeschlagen.

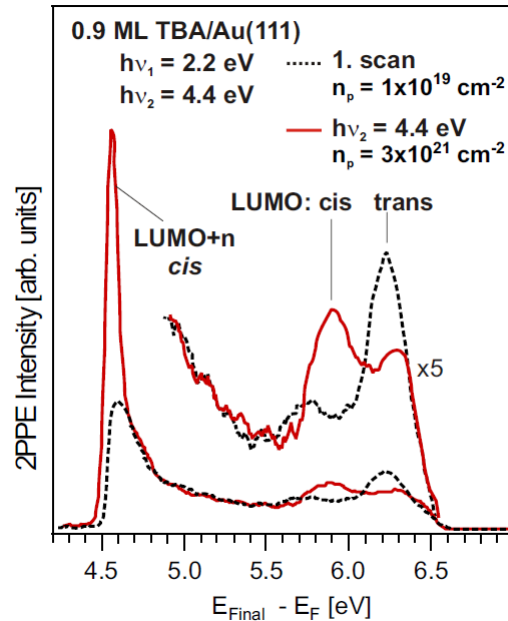


Abbildung 2.14: 2PPE-Spektren von TBA auf Au(111) vor und nach Laser-Bestrahlung; von Ref. [66].

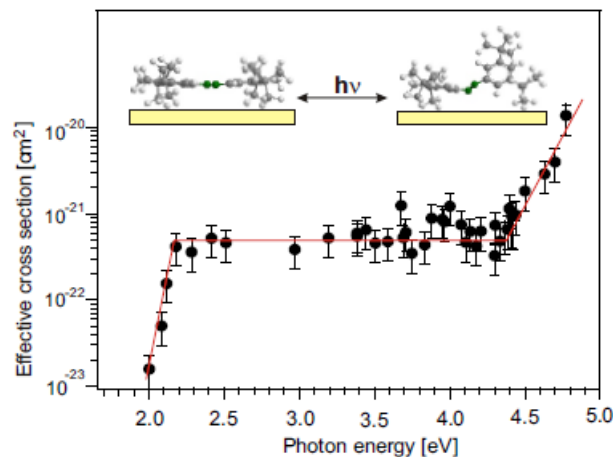


Abbildung 2.15: Wirkungsquerschnitt von der trans-zu-cis-Isomerisierung von TBA auf Au(111); von Ref. [63].

Dabei führt die Photoanregung zu Löchern im  $d$ -Band des Goldsubstrats, das bei 2,2 eV bezüglich  $E_F$  liegt. Diese Löcher relaxieren in die Oberkante des  $d$ -Bands, was einen anschließenden Ladungstransfer vom HOMO des Adsorbats nach sich zieht. Dies ist in Abb. 2.16 illustriert. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich das Verhalten von TBA adsorbiert auf Au(111) stark von dem freien Molekül in Lösung unterscheidet.

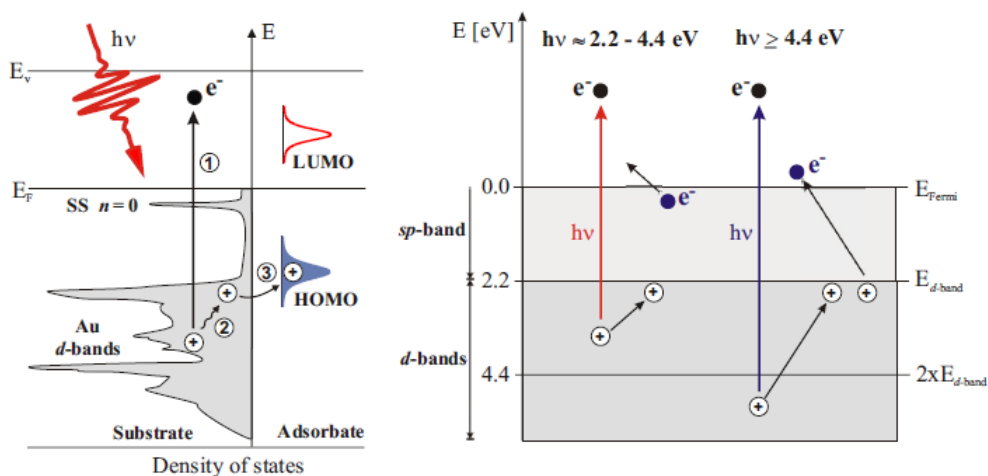


Abbildung 2.16: Möglicher Anregungsmechanismus der Photoisomerisierung für TBA auf Au(111); von Ref. [63].

## 2.4 3,3',5,5'-tetra-tert-Butyl-Imin

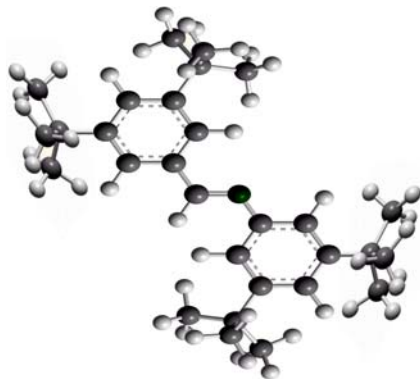


Abbildung 2.17: Modell eines 3,3',5,5'-tetra-tert-Butyl-Imin Moleküls; Kohlenstoff: grau, Wasserstoff: weiß, Stickstoff: grün.

Anstelle von Imin wird in der vorliegenden Arbeit 3,3',5,5'-tetra-tert-Butyl-Imin (TBI) untersucht. Durch die vier tert-Butyl-Liganden kann man – analog zu 3,3',5,5'-tetra-tert-Butyl-Azobenzol – eine elektronische Entkopplung von der Oberfläche erwarten und damit eventuell eine photoinduzierte Isomerisierung beobachten.

# Kapitel 3

## Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt vor allem auf der hochaufgelösten Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie, die zur Untersuchung der geometrischen Struktur von Molekülen auf Au(111) verwendet wird. Anschließend werden die Schwingungsanregungen der untersuchten Moleküle besprochen. Ein weiteres wichtiges Messverfahren, das ebenfalls in diesem Abschnitt besprochen wird, ist die thermische Desorptionsspektroskopie, die dazu verwendet wird, um den Bedeckungsgrad der Molekülschicht auf Au(111) zu bestimmen.

### 3.1 Hochaufgelöste Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie

Bei der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) erfolgt die Untersuchung einer Oberflächen mittels eines monochromatischen Elektronenstrahls. EELS, mit dem Gitterschwingungen, Adsorbatschwingungen sowie elektronische Übergänge detektiert werden können, gehört neben der Infrarot- und der Raman-Spektroskopie zu den schwingungsspektroskopischen Techniken. Es unterscheidet sich aber von Infrarot- und Raman-Spektroskopie durch die Art der Anregung. Im Fall von Infrarot- und Raman-Spektroskopie wird mittels Licht angeregt, wogegen für EELS Elektronen verwendet werden. Mit EELS können Anregungen im Bereich von 15 meV bis zu 1000 eV [67] detektiert werden. Damit lassen sich auch Adsorbat-Substrat-Moden messen, die im niederenergetischen Bereich liegen und somit für die Infrarot-Spektroskopie ( $4000\text{ cm}^{-1}$  -  $400\text{ cm}^{-1}$ ) unzugänglich sind. Hochaufgelöstes EELS (HREELS) ist ein Spezialfall von EELS, bei dem nur Anregungen im schwingungsaktiven Spektralbereich von 15-600 meV ( $4839\text{ cm}^{-1}$  -  $120\text{ cm}^{-1}$ ) erfolgen. Ein Überblick über den Energiebereich der Hauptanregungen, die einen Beitrag im EELS-Spektrum liefern, ist in Abb. 3.1 gegeben.

Die Verwendung von Elektronen anstelle von Photonen bringt weitere Vorteile mit sich: Elektronen haben eine sehr kurze freie Weglänge in Festkörpern, die sich berechnen lässt durch

$$\lambda_{kin} = \nu_{kin}\tau = \frac{\hbar k}{m}\tau \quad (3.1)$$

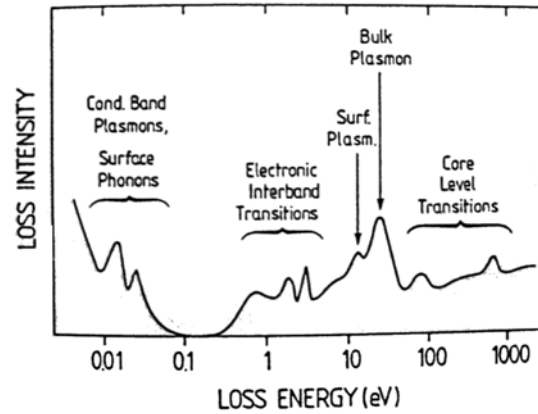


Abbildung 3.1: Überblick über Anregungen, die einen Beitrag im Elektronen-Energieverlust-Spektrum liefern; von Ref. [67].

$\nu_{kin}$  ist die Geschwindigkeit,  $\tau$  die mittlere Zeit zwischen zwei Kollisionen im Drude-Modell,  $\hbar$  das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum,  $k$  der Wellenvektor und  $m$  die Masse. Aufgrund der kurzen freien Weglänge haben Elektronen nur eine geringe Eindringtiefe, weshalb sie sich besonders für die Untersuchung von Oberflächen eignen. Licht besitzt eine viel größere Eindringtiefe, so dass nicht nur die Oberfläche sondern auch der Volumen-Teil einen Beitrag zum Meßsignal liefert. In Abb. 3.2 ist die mittlere freie Weglänge als Funktion der Elektronenenergie dargestellt.

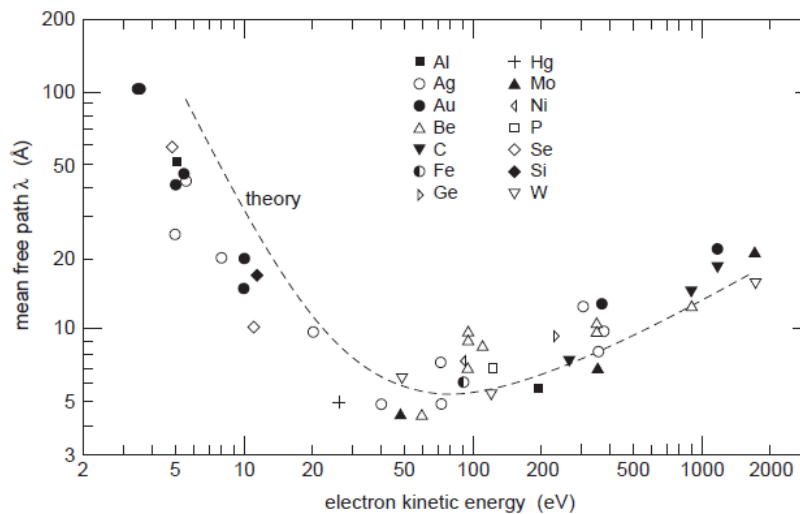


Abbildung 3.2: Mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper; von Ref. [69].

Das Prinzip der hochauflösenden Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie basiert auf einem monochromatischen Elektronenstrahl, der an der Probe gestreut wird. Anschließend werden die Elektronen energieaufgelöst mit einem Channeltron detektiert.

Aus dem Energieverlust der Elektronen lässt sich die Schwingungsenergie berechnen aus [68]:

$$E = E_0 - h\nu$$

$E$  ist die Energie der gestreuten Elektronen,  $E_0$  die Energie der einfallenden Elektronen und  $\nu$  die Frequenz der angeregten Schwingung, mit  $h$  als Plancksche Konstante. Damit die Probe durch den Elektronenbeschuss nicht aufgeladen wird, muss sie geerdet werden. Dadurch werden Elektronen in den Volumen-Teil gezogen, die die Messung nicht weiter beeinflussen. Für nachfolgende Untersuchungen wird ein monochromatischer Elektronenstrahl mit einer Energie im Bereich von 2–5 eV verwendet, sodass hauptsächlich Oberflächenphononen und Adsorbatschwingungen angeregt werden.

Exemplarisch wird das HREELS-Spektrum in Abb. 3.3 von CO auf Cu(100) diskutiert, indem die Anzahl der Elektronen pro Zeiteinheit über ihren Energieverlust aufgetragen ist. Bei  $0 \text{ cm}^{-1}$  liegt der elastische Peak, dessen Intensität der Anzahl von Elektronen entspricht, die ohne Energieverlust gestreut wurden. Die Halbwärtsbreite ist  $38 \text{ cm}^{-1}$ . Links und rechts vom elastischen Peak liegen die inelastisch gestreuten Elektronen (Energiegewinn bzw. Energieverlust), wobei in Abb. 3.3 nur die Intensität der mit Energieverlust gestreuten Elektronen aufgetragen ist. Die Mode bei  $346 \text{ cm}^{-1}$  ist eine Streckschwingung des chemisorbierten CO-Moleküls gegen die Oberfläche (Cu-C=O) [70] und die bei  $2091 \text{ cm}^{-1}$  ist eine symmetrische Streckschwingung [70] von CO.

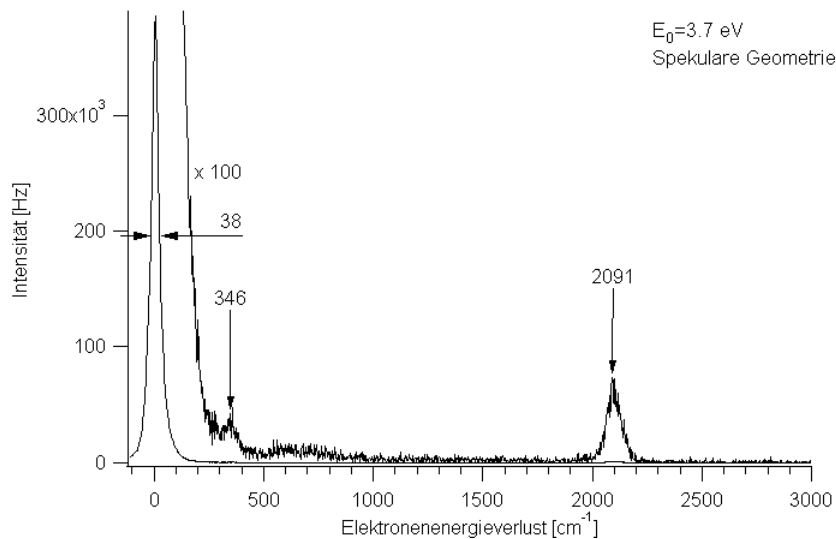


Abbildung 3.3: HREELS-Spektrum von CO auf Cu(100); von AG Wolf (FU-Berlin)

### 3.1.1 HREELS-Spektrometer

Das Spektrometer für die HREELS-Untersuchungen ist vom Ibach-Typ und besteht aus zwei Subsystemen, dem Monochromator und Analysator, beide mit einem Doppelpass-Durchgang aus zwei  $127^\circ$ -Deflektoren und dem Channeltron für die Elektronendetektion (Abb. 3.4).

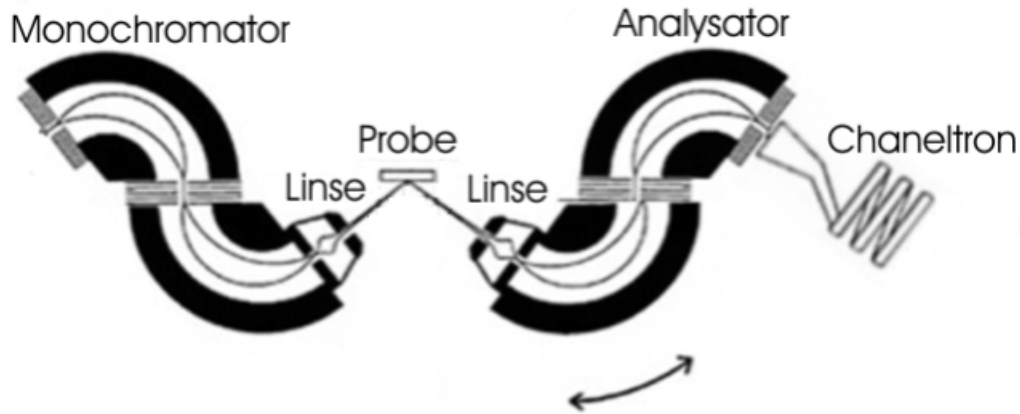


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau eines HREELS-Spektrometers.

Der Monochromator ist, wie der Name schon sagt, für die Erzeugung des monochromatischen Elektronenstrahls zuständig. Er diskriminiert die von einer Wolfram-Kathode emittierten Elektronen nach der Energie. Dies wird durch das Anlegen einer Potentialdifferenz zwischen Außen- und Innenseite des Monochromators erreicht, wodurch ein radiales elektrisches Feld erzeugt wird. In der Regel wird dafür an die innere Wand ein positives und an die äußere ein negatives Potential angelegt, weshalb nur noch Elektronen mit einer von der angelegten Potentialdifferenz bestimmten Energie durchgelassen werden. Anschließend wird der monochromatische Elektronenstrahl auf eine gewünschte Energie  $E_0$  beschleunigt und auf die Probe fokussiert. Nach dem Streuprozess werden die Elektronen mit Hilfe des Analysators, analog zum Monochromator, nach deren Energie diskriminiert. Diese Elektronen werden dann mit dem Channeltron detektiert. Die Auflösung des Spektrums wird dabei durch die Halbwertsbreite des elastischen Peaks bestimmt, die bei den hier vorgestellten Messungen in der Regel kleiner als  $33 \text{ cm}^{-1}$  ist. Da elastisch gestreute Elektronen keinen Energieverlust erfahren, ist ihr Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel.

### 3.1.2 Mögliche Wechselwirkung mit der Oberfläche

Der monochromatische Elektronenstrahl reagiert hauptsächlich über zwei Wechselwirkungen mit der Oberfläche: Die Dipol-Streuung und die Stoßstreuung. Der Vollständigkeit wegen sei noch die resonante Streuung erwähnt, in der durch Elektroneneinfang eine Schwingung angeregt wird. Diese ist aber vor allem für Moleküle in der Gasphase wichtig, weshalb sie hier nicht weiter besprochen wird [68].

#### Dipol-Streuung

Die Dipol-Streuung ist mit einem ungefähren Wirkungsquerschnitt von  $60 \text{ \AA}$  eine weitreichende Wechselwirkung, der die Coulomb-Kraft zugrunde liegt. Das einfallende Elektron wechselwirkt mit dem Dipolmoment des Adsorbats und regt dieses zu Schwingungen an.



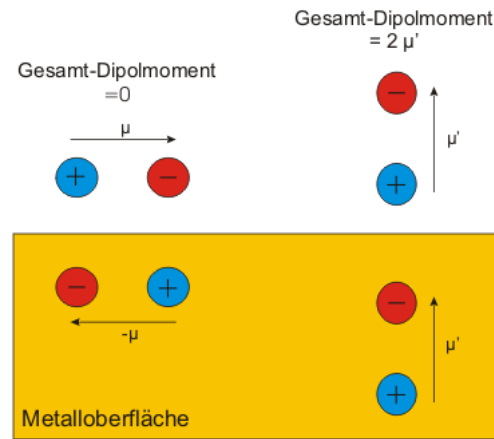


Abbildung 3.5: Ein Dipolmoment senkrecht zur metallischen Oberfläche wird verdoppelt, im Gegensatz dazu verschwindet ein paralleles Dipolmoment.

Im Fall einer metallischen Oberfläche werden aber nur zur Substratoberfläche senkrecht liegende Dipolmomente angeregt. Wie Abb. 3.5 zeigt, werden die parallelen Dipolmomente des Moleküls ausgelöscht (bzw. in Realität stark abgeschwächt). Das liegt daran, dass in der metallischen Oberfläche gerade ein vom Betrag gleich großes aber entgegengesetzt gerichtetes Bilddipolmoment induziert wird. Zur Oberfläche senkrechte Dipolmomente werden im Gegensatz dazu durch die Bildladungen verdoppelt, wie in Abb. 3.5 schematisch dargestellt ist.

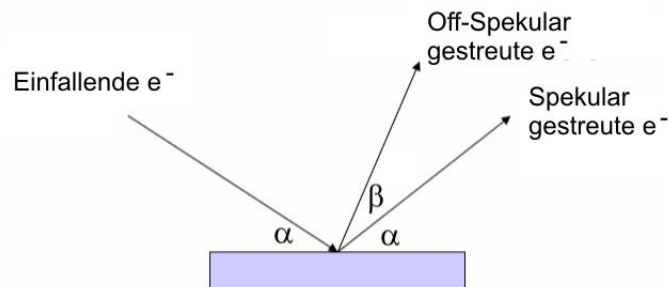


Abbildung 3.6: Streuung von Elektronen an Oberflächen: ist der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel des Elektronenstrahls, spricht man von spekulär gestreuten Elektronen, ansonsten sind sie off-spekular.

Dass nur Schwingungen angeregt werden können, die ein Dipolmoment senkrecht zu einer metallischen Oberfläche haben, lässt sich ausnützen, um auf deren mögliche Orientierung rückschließen zu können. Die Intensität einer dipolaktiven Schwingung ist stark winkelabhängig, wie in Abschnitt 3.1.3 gezeigt wird. Die höchste Zählrate wird gemessen, wenn Monochromator und Analysator den selben Winkel ( $\alpha$ ) bezüglich der Probe haben, weil dann nur Elektronen detektiert werden, für die der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel ist. Dies wird auch spekulär gestreut genannt. Als off-spekular wird in dieser Arbeit eine Abweichung von  $90^\circ$  zu der spekulären Orientierung bezeichnet (siehe Abb. 3.6).

## Stoßstreuung

Die Reichweite der Stoßstreuung beträgt nur wenige Ångstrom, da das einfallende Elektron an den Schalen-Elektronen der Probe oder des Absorbats streut. Aufgrund des geringen Wechselwirkungsbereichs findet ein starker Impulsaustausch statt, der gleichzeitig zu kurzwelligen Anregungen führt. Als Folge davon ist die Intensität der stoßgestreuten Elektronen nur geringfügig vom Ausfallswinkel ( $\beta$ ) abhängig (siehe Abb. 3.6). Im Gegensatz zur Dipol-Streuung sind die detektierbaren Moden der Stoßstreuung weitgehend unabhängig von ihrer Orientierung bezüglich der Metalloberfläche, so dass sowohl laterale als auch senkrechte Schwingungen angeregt werden können. Dies hängt ebenfalls mit der kurzen Reichweite der Stoßstreuung zusammen, da sich das Elektron so nah am Oberflächenatom befindet, dass die Wechselwirkung mit der abschirmenden Bildladung vernachlässigbar klein ist [70]. Analog zur Ramanspektroskopie ist es dem Elektron aber auch möglich, Energie von einer bereits angeregten Schwingung aufzunehmen. In der Literatur wird die Stoßstreuung teilweise auch so definiert, dass sie jede Wechselwirkung beschreibt, unabhängig von der Art, solange sie winkelunabhängig ist. Damit werden auch Streuprozesse höherer Ordnung hinzugefügt.

### 3.1.3 Dipol-Dipol Wechselwirkung

Dieser Abschnitt der Arbeit erklärt, warum die Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen einfallendem Elektron und adsorbiertem Molekül stark winkelabhängig ist [71]. Es wird angenommen, dass die Wechselwirkung zwischen den Molekülen, die auf einer ebenen Oberfläche adsorbiert sind, vernachlässigt werden kann. Die Anregungsenergie der Schwingung ist dabei  $\hbar\Omega$ . Das Molekül selbst sitzt im Ursprung, wobei die Oberfläche in der  $xy$ -Ebene liegt. Das elektrische Feld, welches durch das Elektron bei  $x$  und seiner Bildladung an der Stelle  $\vec{x}' = [\vec{x} - 2\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{x})]$  erzeugt wird, lässt sich beschreiben, mit  $\vec{n}$  als Einheitsvektor in  $z$ -Richtung, als:

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{e\vec{x}}{|\vec{x}|^3} - \frac{e(\vec{x} - 2\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{x}))}{|\vec{x}'|^3} \right) = \frac{e}{2\pi\epsilon_0} \vec{n} \frac{\vec{n} \cdot \vec{x}}{|\vec{x}|^3} \quad (3.2)$$

$e$  ist die Elementarladung und  $\epsilon_0$  ist die Permittivität des Vakuums. Der Hamiltonoperator ist

$$H = -\vec{\mu}\vec{E}, \quad (3.3)$$

wobei  $\vec{\mu}$  das Dipolmoment des Moleküls ist. Die Wahrscheinlichkeit für eine Schwingungsanregung lässt sich nun über die Fermis Goldene Regel berechnen, wofür aber zuerst der stationäre Zustand für  $H = 0$  benötigt wird, der dem Fall einer Oberfläche frei von Molekülen entspricht.

Man nimmt an, dass sich das Elektron innerhalb eines Zylinders mit einem Radius von 1 mm in Richtung Oberfläche bewegt, wie in Abb. 3.7 dargestellt ist. Die makroskopische Zylindergröße ermöglicht es, den Impuls nach der Heisenbergschen Unschärferelation fast genau zu bestimmen, so dass sich die Wellenfunktion des Elektrons mit  $\vec{k}$  als Wellenvektor schreiben lässt:

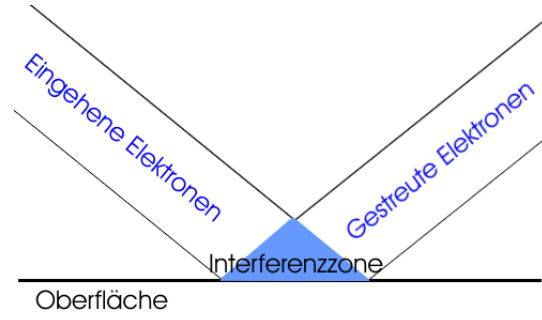


Abbildung 3.7: Elektronenstreuung an der Oberfläche.

$$\Psi_k = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i(\vec{k}\vec{x} - \omega t)}. \quad (3.4)$$

Ein spekulär gestreutes Elektron, welches ebenfalls in einem Zylinder mit einem Radius von 1 mm die Oberfläche verlässt, hat die Wellenfunktion

$$\Psi'_k = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i(\vec{k}'\vec{x} - \omega t + \varphi)} \quad (3.5)$$

mit  $\vec{k}' = \vec{k} - 2\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{k})$  und  $\varphi$  als Phase.

Obwohl die Wellenfunktion in der Nähe der Oberfläche nicht durch eine ebene Welle beschrieben werden kann, ist dies aber aufgrund der großen Reichweite der Coulomb-Wechselwirkung vernachlässigbar. Die gesamte Wellenfunktion, in der einfallende Elektronen mit den ausgehenden interferieren, ist demnach:

$$\Phi_k = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} (e^{i\vec{k}\vec{x}} + e^{i(\vec{k}'\vec{x} + \varphi)}) e^{-i\omega t} \quad (3.6)$$

Für einen Einfallswinkel  $\alpha$  zwischen der Normalen und dem Elektronenstrahl wird nun die Stoßzahl pro Zeiteinheit  $I$  beschrieben durch:

$$I = |\Psi_{k_0}|^2 \frac{p_0}{m} \cos\alpha = \frac{p_0}{(2\pi)^3 m} \cos\alpha. \quad (3.7)$$

$p_0$  ist der Impuls des Elektrons im Zustand  $\Psi_{k_0}$ . Die Übergangsrate  $\dot{P}$ , dass ein Molekül von  $|A\rangle$  nach  $|B\rangle$  durch ein Elektron angeregt wird, welches von  $\Phi_{k_0}$  in  $\Phi_{k_1}$  übergeht, ist nach der Fermis Goldenen Regel gegeben durch:

$$\dot{P} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle B\Phi_{k_1} | H | A\Phi_{k_0} \rangle|^2 \delta(\Omega + \omega_1 - \omega_0). \quad (3.8)$$

Um den Wirkungsquerschnitt zu berechnen, wird nun über alle Endzustände des Elektrons integriert und anschließend durch  $I$  geteilt. Dafür werden aber nur Elektronen berücksichtigt, die sich in der Interferenzzone befinden, da nur diese das Molekül anregen können.

$$\sigma = \frac{2\pi}{\hbar I} \int d\Omega_{k_1} dk_1 k_1^2 |\langle B\Phi_{k_1} | H | A\Phi_{k_0} \rangle|^2 \frac{\delta(k_1 - \sqrt{k_0^2 - 2m\Omega/\hbar})}{\hbar^2 k_1/m} \quad (3.9)$$

$$= \frac{m^2 (2\pi)^4 p_1}{\hbar^4 \cos\alpha p_0} \int d\Omega_{k_1} |\langle B\Phi_{k_1} | H | A\Phi_{k_0} \rangle|^2 \quad (3.10)$$

Mit  $p_1 = \hbar k_1$  und  $k_1 = \sqrt{k_0^2 - 2m\Omega/\hbar}$ .

Damit lässt sich nun die Ableitung von  $\sigma$  schreiben als

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m\mu e}{\pi\epsilon_0\hbar^2}\right)^2 \frac{p_1}{p_0} \frac{1}{\cos\alpha} |2\pi^2 \langle \Phi_{k_1} | \frac{z}{|\vec{x}|^3} | \Phi_{k_0} \rangle|^2, \quad (3.11)$$

mit  $\mu = \langle A | \mu_z | B \rangle$ .

Durch Umformen erhält man:

$$\langle \Phi_{k_1} | \frac{z}{|\vec{x}|^3} | \Phi_{k_0} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{z \geq 0} d^3x \frac{z}{|\vec{x}|^3} (e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}_1) \cdot \vec{x}} + e^{i(\vec{k}'_0 - \vec{k}'_1) \cdot \vec{x}} + e^{i[(\vec{k}'_0 - \vec{k}_1) \cdot \vec{x} + \varphi]} + e^{i[(\vec{k}_0 - \vec{k}'_1) \cdot \vec{x} - \varphi]}). \quad (3.12)$$

Dies lässt sich weiter vereinfachen, mit Hilfe von

$$\int_{z \geq 0} d^3x \frac{z}{|\vec{x}|^3} e^{i\vec{a} \cdot \vec{x}} = \frac{2\pi}{a^2} (a_{||} + ia_{\perp}), \quad (3.13)$$

welches vier Mal angewendet werden muss.

$$\vec{a}_1 = \vec{k}_0 - \vec{k}_1 \quad (3.14)$$

$$\vec{a}_2 = \vec{k}'_0 - \vec{k}'_1 \quad (3.15)$$

$$\vec{a}_3 = \vec{k}'_0 - \vec{k}_1 \quad (3.16)$$

$$\vec{a}_4 = \vec{k}_0 - \vec{k}'_1 \quad (3.17)$$

Daraus folgt:

$$a_1 = a_2 = a \quad (3.18)$$

$$a_{1\parallel} = a_{2\parallel} = a_{\parallel} \quad (3.19)$$

$$a_{1\perp} = -a_{2\perp} = a_{\perp} \quad (3.20)$$

$$a_3 = a_4 = b \quad (3.21)$$

$$a_{3\parallel} = a_{4\parallel} = b_{\parallel} \quad (3.22)$$

$$a_{3\perp} = -a_{4\perp} = b_{\perp} \quad (3.23)$$

So dass sich schreiben lässt:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{k_1} | \frac{z}{|\vec{x}|^3} | \Phi_{k_0} \rangle &= \frac{1}{(2\pi)^2} \left( \frac{1}{a^2} (a_{\parallel} + ia_{\perp}) + \frac{1}{a^2} (a_{\parallel} - ia_{\perp}) \right) \\ &+ \frac{1}{b^2} (b_{\parallel} + ib_{\perp}) e^{i\varphi} + \frac{1}{b^2} (b_{\parallel} - ib_{\perp}) e^{-i\varphi} \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{a_{\parallel}}{a^2} + \frac{b_{\parallel}}{b^2} \cos\varphi - \frac{b_{\perp}}{b^2} \sin\varphi \right)^2. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Damit schreibt sich die Ableitung des Wirkungsquerschnitt als

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{m\mu e}{\pi\epsilon_0\hbar^2} \right)^2 \frac{p_1}{p_0 \cos\alpha} \frac{1}{a^2} \left( \frac{a_{\parallel}}{a^2} + \frac{b_{\parallel}}{b^2} \cos\varphi - \frac{b_{\perp}}{b^2} \sin\varphi \right)^2. \quad (3.25)$$

Für nur kleine Abweichungen vom Einfallswinkel gilt:

$$\frac{a_{\parallel}}{a^2} \gg \frac{b_{\parallel}}{b^2}, \frac{b_{\perp}}{b^2}, \quad (3.26)$$

sodass

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{m\mu e}{\pi\epsilon_0\hbar^2} \right)^2 \frac{p_1}{p_0 \cos\alpha} \frac{1}{a^2} \left( \frac{a_{\parallel}}{a^2} \right)^2. \quad (3.27)$$

In Abb. 3.8 ist der Wirkungsquerschnitt über die Winkelabweichung der ausgehenden Elektronen von der spekularen Position dargestellt. Innerhalb eines Winkels von  $2^\circ$  fällt die Intensität fast auf Null ab und damit der Einfluss der Dipol-Dipol Wechselwirkung. Für die Berechnung wird hier ein einfallender Elektronenstrahl von 3 eV angenommen, was in der Größenordnung der Elektronenenergie in den durchgeführten Experimente liegt.

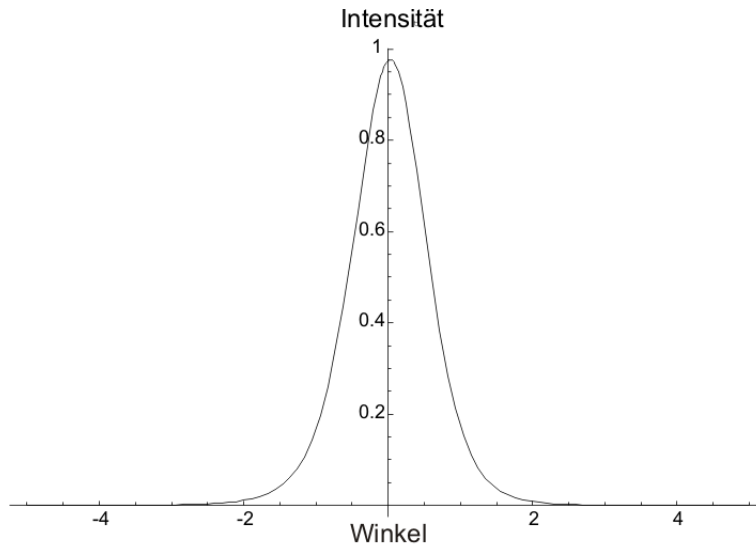


Abbildung 3.8: Intensitätsverlauf dipolgestreuter Elektronen.

### 3.1.4 Klassifizierung der Schwingungsmoden

Im folgenden werden die wichtigsten und für diese Arbeit relevanten Schwingungsmoden vorgestellt. Die einfachste Schwingung ist die Streckerschwingung (stretching mode:  $\nu$ ), welche eine eindimensional entgegengesetzte Bewegung zweier Atome beschreibt. Für lineare Moleküle ist die Spreizschwingung (bending mode:  $\delta$ ) eine zweidimensionale Bewegung der Atome. Erst für nichtlineare Moleküle kann man zwischen einer Spreizschwingung in der Molekülebene (in plane) und einer Spreizschwingung aus der Molekülebene heraus (out of plane) unterscheiden. Daneben gibt es noch weitere Deformationsmoden wie die Biegeschwingung (rocking mode:  $r$ ), die Torsionsschwingung (twisting mode:  $\tau$ ) und die Kippschwingung (wagging mode:  $w$ ), die zusammen mit der Streck- und Spreizschwingung in Abb. 3.9 illustriert sind.

## 3.2 Schwingungsspektrum

Um aus den Schwingungsspektren auf die Geometrie der Moleküle rückschließen zu können, muss man einzelne Schwingungsmoden angeregten Atomgruppen zuordnen. Für die Zuordnung werden aus der Literatur bekannte, zum Teil theoretische, Ergebnisse mit experimentellen Daten verglichen. Je nachdem, ob die Schwingung dipolaktiv oder stoßgestreut ist, lässt sich die Lage der Atomgruppe bezüglich der Oberfläche bestimmen. Denn dipolaktive Schwingungen müssen für eine metallische Oberfläche senkrecht bzw. nahezu senkrecht zur Oberfläche liegen, damit sich ein effektives Dipolmoment ergibt (siehe Kapitel 3.1.2). In den folgenden zwei Abschnitten werden die wesentlichen Ergebnisse für Imin und Spiropyran aus der Literatur zusammengefasst.

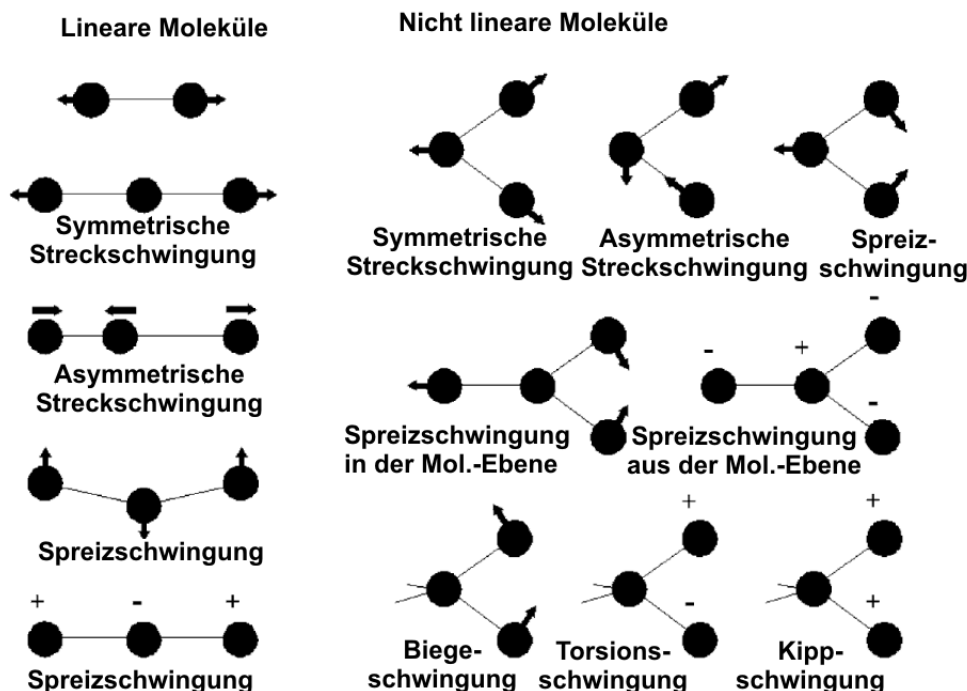


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung ausgewählter Molekül-Schwingungsmoden; von Ref. [72].

### 3.2.1 3,3',5,5'-tetra-tert-Butyl-Imin

Imin ist, wie schon erwähnt wurde, nicht planar. Für theoretische Berechnungen ist dies aber vernachlässigbar, weil dies für die Ergebnisse nur eine Abweichung von  $5 \text{ cm}^{-1}$  bedeutet [73], aber der Rechenaufwand durch die Planarität erheblich verringert wird.

Zur Bestimmung der Geometrie der Phenylringe können die Streckschwingungen  $\nu(C-Ph)$  und  $\nu(N-Ph)$  bzw. die Spreizschwingungen  $\delta(C-Ph)$  und  $\delta(N-Ph)$  herangezogen werden. Nach der Literatur sollte die Spreizschwingung zwischen Stickstoff und Phenylring  $\delta(N-Ph)$  bei  $879 \text{ cm}^{-1}$ , und die zugehörige Streckschwingung  $\nu(N-Ph)$  bei  $1199 \text{ cm}^{-1}$  [73] liegen. Die Kohlenstoff-Phenylring Spreizschwingung  $\delta(C-Ph)$  ist bei  $766 \text{ cm}^{-1}$  [73], während die Streckschwingung  $\nu(C-Ph)$  bei  $1170 \text{ cm}^{-1}$  [73] liegt. Beide Streckschwingungen befinden sich aber im selben Bereich, sodass eine mögliche Unterscheidung zwischen den beiden Phenylringen unwahrscheinlich ist. Schwingungen der Phenylringe, die nicht in der Molekülebene liegen, finden sich bei  $692$  [45],  $696$  [19],  $750$  [45] und  $879 \text{ cm}^{-1}$  [19]. Eine komplette Übersicht ist in Tabelle 5.1 gegeben.

$\text{cm}^{-1}$	Schwingung
$275^d$	$\tau$ (CC), Ph
$299^d$	$\tau$ (CC), Ph, $\delta$ (CN)
$352^d$	$\delta_{as}$ (CC3), t-Butyl
$403^d$	$\tau$ (CC), Ph
$451^d$	$\delta$ (CC3), t-Butyl
$543^d$	$\delta$ (CC) Ph, $\tau$ (CC), Ph

$\text{cm}^{-1}$	Schwingung
692 <sup>a)</sup>	Ringvibration <sup>op</sup>
696 <sup>d)</sup>	$\tau$ (CC), Ph
750 <sup>a)</sup>	Ringvibration <sup>op</sup>
765 <sup>b)</sup>	$\delta^{op}$ (Ph)
766 <sup>b)</sup>	$\delta$ (C-Ph)
879 <sup>d)</sup>	$\tau$ (CC), Ph
879 <sup>b)</sup>	$\delta$ (N-Ph)
921 <sup>d)</sup>	$\delta^{op}$ (CH),Ph, $\delta$ (CC),Ph
972 <sup>a)</sup>	$\delta^{op}$ (CH), Imin
975 <sup>b)</sup>	$\delta^{op}$ (CH), Imin
1008 <sup>d)</sup>	$\nu$ (CC),Ph
1170 <sup>b)</sup>	$\nu$ (C-Ph)
1189 <sup>d)</sup>	$\nu$ (N-Ph)
1190 <sup>f)</sup>	$\nu$ (N-Ph)
1193 <sup>e)</sup>	$\nu$ (N-Ph)
1199 <sup>b)</sup>	$\nu$ (N-Ph)
1233 <sup>e)</sup>	$\nu$ (C-Ph)
1240 <sup>f)</sup>	$\nu$ (C-Ph)
1316 <sup>b)</sup>	Ringvibration
1331 <sup>b)</sup>	Ringvibration
1359 <sup>d)</sup>	$\delta$ (HCH)(CH3)
1366 <sup>b)</sup>	$\delta$ (CH), Imin
1370 <sup>a)</sup>	$\delta$ (CH), Imin
1453 <sup>d)</sup>	$\delta_{as}$ (HCH),CH3, $\nu$ (CC),Ph
1568 <sup>e)</sup>	$\nu$ (CC), Benzylidenring
1570 <sup>e)</sup>	$\nu$ (CC), Anilinring
1584 <sup>e)</sup>	$\nu$ (CC), Anilinring
1597 <sup>e)</sup>	$\nu$ (CC), Benzylidenring
1635 <sup>b)</sup>	$\nu$ (C=N)
1638 <sup>e)</sup>	$\nu$ (C=N)
1627 <sup>e)</sup>	$\nu$ (C=N)
1630 <sup>f)</sup>	$\nu$ (C=N)
2879 <sup>d)</sup>	$\nu_s$ (CH),CH3
2906 <sup>e)</sup>	$\nu$ (CH)
2951 <sup>d)</sup>	$\nu_{as}$ (CH),CH3
3000 – 3085 <sup>a)</sup>	$\nu$ (CH), Ph

Tabelle 3.1: Übersicht der Schwingungsbanden für Imin;  $s$  = symmetrisch,  $as$  = asymmetrische,  $\nu$  = Streckschwingung,  $\delta$  = Spreizschwingung,  $\tau$  = Torsion,  $Ph$  = Phenylring;  $op$  = aus der Molekülebene; a) [45], b) [73], c) [43], d) [19], e) [74], f) [75]



### 3.2.2 Trimethyl-6-Nitro-Spiropyran

Wie schon für Imin wird hier eine Übersicht der Schwingungsbanden von Trimethyl-6-Nitro-Spiropyran (Spiropyran) gegeben, wobei aber nicht nur Spiropyran aufgelistet ist, sondern auch Indolin, Benzopyran, Benzol und Nitropyran, da diese gute Vergleichswerte geben können.

Um auf die Geometrie von Spiropyran zu schließen, kann man die symmetrische und asymmetrische Streckschwingungen von  $\text{NO}_2$  bei 1335 bzw. 1510  $\text{cm}^{-1}$  auswerten [78]. Des Weiteren ist die Spiropyranbande  $\nu(\text{OCN})$  bei 954  $\text{cm}^{-10}$  für die jeweilige Konformation sehr aussagekräftig [14], da sie in der Mc-Form nicht auftreten sollte. Die Spreizschwingungen der C–H Gruppe aus der Molekülebene wird bei 757  $\text{cm}^{-1}$  erwartet [61]. Damit lässt sich auf die Lage der Phenylringe im Spiropyran rückschließen, da diese, falls dipolaktiv, nur auftreten, wenn die Phenylringe zur Oberfläche parallel sind. Genauso sollte die Streckschwingung der C–N Gruppe bei 1278  $\text{cm}^{-1}$  Aufschluss über die Orientierung des Indolins geben [79]. Eine Gesamtübersicht findet sich in Tabelle 3.2.

$\text{cm}^{-1}$	Spiropyran	Nitrobenzol	Benzopyran	Benzol
269			$\tau_{butt}^b$ $\tau(\text{CC})^b, \delta(\text{C} - \text{H})^b$	
335			$\tau(\text{CC})^b$	
392		Ringvibration <sup>a</sup> , $\nu(\text{CN})^a$		
436		$\delta^{op}(\text{CCC})^a$		
442			$\tau(\text{CC})^b, \delta(\text{C} - \text{H})^b$	
506			$\tau(\text{CC})^b, \delta(\text{CH})^b$	
532		$\delta(\text{NO}_2)^a$		
648			$\delta(\text{CC})^b$	
748	Ringvibration (Benzol) <sup>f</sup>			
757	$\delta^{op}(\text{CH})^d$			
820			$\delta(\text{CC})^b, \delta(\text{CH})^b$	
852		$\delta(\text{NO}_2)^a$		
859			$\nu(\text{CO})^b, \nu(\text{CC})^b$	
875			$\tau(\text{CC})^b, \delta^{op}(\text{CH})^b$	
924				$\nu(\text{CH})^g$
938			$\tau(\text{CC})^b, \delta^{op}(\text{CH})^b$ $\delta(\text{CH})^b$	
946			$\nu(\text{CC})^b, \delta(\text{CC})^b$ $\delta(\text{CH})^b$	
954	$\nu(\text{OCN})^c$			
1021		$\delta^{op}(\text{CH})^a$		
1037	$\delta(\text{CCN})^d$			
1089	$\delta(\text{HCC})^d$			
1090	$\delta_s^{op}(\text{CH})^f$			
1108			$\nu(\text{CO})^b, \nu(\text{CC})^b, \delta(\text{CC})^b$	
1118			$\nu(\text{CC})^b, \nu(\text{CO})^b$	

cm <sup>-1</sup>	Spiropyran	Nitrobenzol	Benzopyran	Benzol
1123	$\delta_{as}^{op}(CH)^f$			
1150				$\delta(CH)^g, \delta(CC)^g$
1158			$\delta(CH)^b, \nu(CH)^b$	
1213	$\delta(HCC)^d$			
1237	$\nu(CO)^f$			
1273	$\nu(=CO)^e$			
1276	$\nu(N-Ph)^e$			
1278	$\nu(CN)^f$			
1296	$\nu(NCH_3)^e$			
1297	$\nu(CN)^f$			
1334	Ringvibration (Indolin) <sup>d</sup>			
1335	$\nu(NO_2)^e$			
1347		$\nu(NO_2)^a$		
1365				$\nu(CH)^g$
1466	$\delta_{as}(CH_3)^f$			
1480	$\nu(CHC)^d$			
1495				Ringvibration <sup>g</sup>
1510	$\nu_{as}(NO_2)^e$			
1523		$\nu_{as}(NO_2)^a$		
1617	$\nu_{as}(CC)^d$			
1655	$\nu(CC)^e$			

Tabelle 3.2: Übersicht der Schwingungsbanden für Spiropyran; *s* = symmetrisch, *as* = asymmetrische,  $\nu$  = Streck-schwingung,  $\delta$  = Spreizschwingung,  $\tau$  = Torsion, *Ph* = Phenylring; *op* = aus der Molekülebene;  $\tau_{butt}$  = Torsionsmode zwischen den beiden Ringen im Benzopyran ; a) [76], b) [77], c) [14], d) [61], e) [78], f) [79], g) [80]

### 3.3 Thermische Desorptionsspektroskopie

Mit Hilfe der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) ist es möglich, den Bedeckungsgrad des Adsorbats auf der Oberfläche zu bestimmen. Dazu wird die Intensität einer für das Molekül oder ein Molekülfragment charakteristischen Massenzahl mit dem Quadrupolmassenspektrometer als Funktion der Proben temperatur aufgezeichnet. Typische Heizraten liegen in der Größenordnung von 0,4 K/s. Die Desorptionsrate lässt sich beschreiben durch [81]:

$$-\frac{dN_{\text{ads}}}{dt} = A_{\text{R}} N_{\text{ads}}^n \quad (3.28)$$

$N_{\text{ads}}$  ist die Anzahl der Adsorbatmoleküle auf der Oberfläche,  $A_{\text{R}}$  die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aus der Arrhenius-Gleichung und  $n$  die Reaktionsordnung.

$$A_R = Ae^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (3.29)$$

wobei  $E_d$  die Aktivierungsenergie der Desorption ist,  $A$  der präexponentieller Faktor und  $R$  die universelle Gaskonstante. Setzt man 3.29 in 3.28 ein, erhält man die Polanyi-Wigner-Gleichung:

$$-\frac{dN_{\text{ads}}}{dt} = AN_{\text{ads}}^n e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (3.30)$$

$A$  und  $n$  kann nun aus einer gemessenen Kurve bestimmt werden, so dass  $E_d$  berechnet werden kann. Die lineare Heizrate ist nun mit der Desorptionsrate verknüpft durch:

$$-\frac{dN_{\text{ads}}}{dT} = -\frac{dT}{dt} \frac{dN_{\text{ads}}}{dT} \quad (3.31)$$

Mit Einsetzen von 3.30:

$$-\frac{dN_{\text{ads}}}{dT} = \frac{dT}{dt} AN_{\text{ads}}^n e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (3.32)$$

Diese Gleichung kann man nun verwenden, um die gemessenen Desorptionskurven auszuwerten.

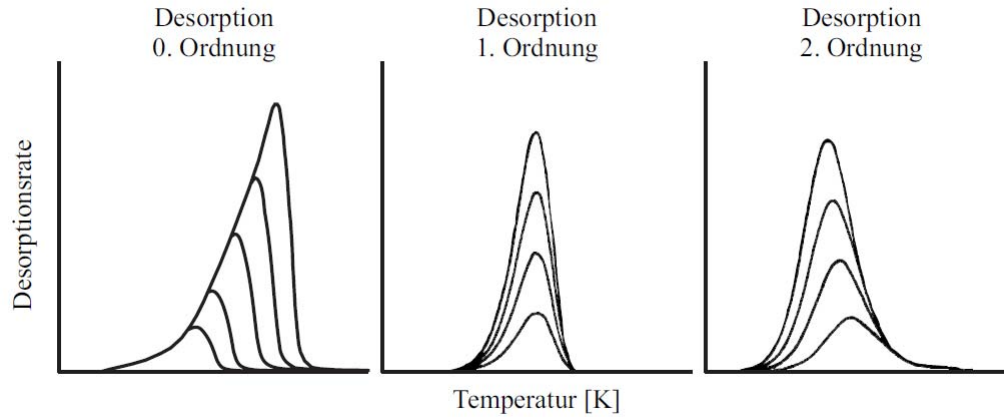


Abbildung 3.10: ]

Thermische Desorptionsspektren für die nullte, erste und zweite Ordnung mit linearer Heizrate; von Ref. [82].

Für  $n = 0$  findet eine Desorption nullter Ordnung statt. Die Gleichung reduziert sich zu

$$-\frac{dN_{\text{ads}}}{dT} = \frac{dT}{dt} Ae^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (3.33)$$

Die Desorptionsrate ist somit unabhängig von der Bedeckung (Abb. 3.10) und die Anstiegsflanke für alle Bedeckungen gleich. Die Temperatur mit der maximalen Desorptionsrate  $T_{\max}$  schiebt mit steigender Bedeckung zu höheren Temperaturen und die Kurve sinkt nach  $T_{\max}$  schlagartig auf Null. Dieses Verhalten kann z.B. einer Multilage zugeordnet werden, von der man erwartet, dass der Anstieg nicht mehr von der Bedeckung abhängt, aber  $T_{\max}$  mit der Multilagendicke zunimmt.

Für  $n = 1$  lässt sich 3.32 schreiben als

$$-\frac{dN_{\text{ads}}}{dT} = \frac{dt}{dT} AN_{\text{ads}}^1 e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (3.34)$$

Wie man sehen kann, ist  $T_{\max}$  unabhängig von der Bedeckung. Die Peakform ist asymmetrisch und unterscheidet sich kaum für unterschiedliche Bedeckungen. Die Abb.3.10 zeigt dies für verschiedene Bedeckungen, an denen man auch sehen kann, dass das Peakmaximum immer bei derselben Temperatur auftritt. Physikalisch stimmt dies u.a. mit der Desorption von einzelnen Atomen überein, die unabhängig von ihren nächsten Nachbarn sind.

Für  $n = 2$  wird 3.32 zu

$$-\frac{dN_{\text{ads}}}{dT} = \frac{dt}{dT} AN_{\text{ads}}^2 e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (3.35)$$

Die maximale Bedeckung ist mit  $T_{\max}$  verknüpft welches mit steigender Bedeckung sinkt (siehe Abb 3.10). Die Peakform ist dabei sehr symmetrisch für unterschiedliche Bedeckungen. Allgemein lässt sich sagen, dass  $T_{\max}$  mit höherer Ordnung abnimmt. Physikalisch kann dieses Verhalten z.B. durch einen Bedeckungsgrad kleiner als eine Monolage erklärt werden. Denn mit wachsender Adsorbatsdichte, nimmt auch die abstoßende Wechselwirkung zwischen den Molekülen zu (z.B. Dipol-Dipol-Wechselwirkung). Dadurch wird die Bindungsenergie gesenkt und damit auch die Desorptionstemperatur.

### 3.4 Au(111)-Oberfläche

Als Substrat wird aufgrund seiner Reaktionsträgheit das Edelmetall Gold verwendet. Man erhofft sich daraus, dass man so die Wechselwirkung zwischen der adsorbierten Molekülschicht und dem Substrat verringern kann.

Gold weist eine kubisch flächenzentrierte (fcc) Struktur auf [84], mit einer Gitterkonstante von 0,408 nm und einem Abstand der nächsten Nachbarn von  $a/\sqrt{2} = 2,88 \text{ \AA}$  [84]. Im Experiment wird ein Goldkristall mit (111)-Oberfläche verwendet. Die Höhe der Monolagenstufe beträgt  $a/\sqrt{3} = 2,36 \text{ \AA}$  [84].

Durch die Rekonstruktion der Au(111) wird üblicherweise keine ausgedehnte hexagonale Struktur der Oberfläche beobachtet. Bei Raumtemperatur findet man eine  $(22 \times \sqrt{3})$ -Überstruktur, die sogenannte Herringbone-Struktur. In der  $(22 \times \sqrt{3})$ -Überstruktur teilen sich 23 Atome 22 Gitterplätze, die aus Platzmangel aus der Ebene verschoben sind. Es

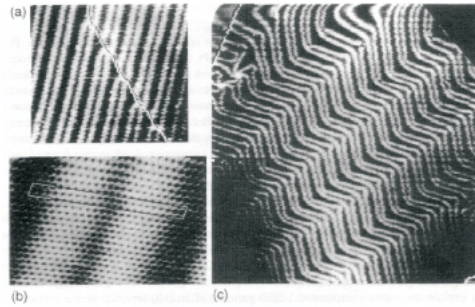


Abbildung 3.11: STM Aufnahme einer Au(111)-Oberfläche; von Ref. [85].

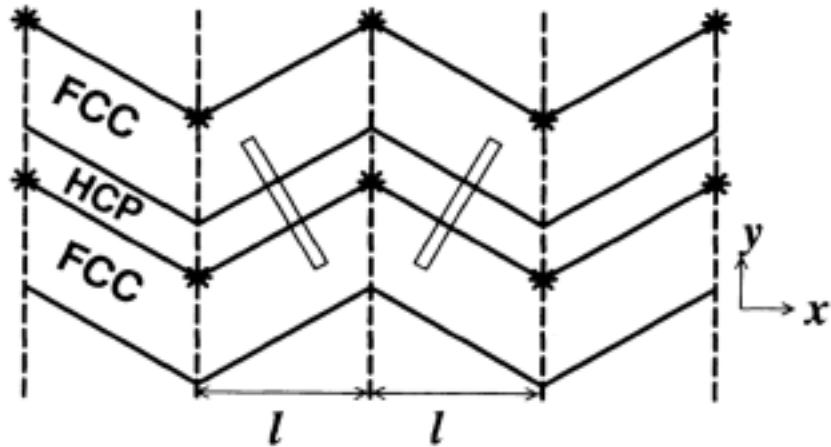


Abbildung 3.12: Herringbone-Struktur der Au(111)-Oberfläche; von Ref. [83].

treffen abwechselnd hcp und fcc Gitterstrukturelemente aufeinander, welche durch Solitonenwände, die aus ausweichenden Atomen gebildet sind, begrenzt werden.

Die reale Herringbone-Rekonstruktion der Au(111) weist drei möglichen Orientierungen der  $(22 \times \sqrt{3})$ -Oberflächenstruktur auf. Wenn zwei unterschiedliche Orientierungen aufeinander treffen, ändert sich auch die Richtung der Solitonenwand, wodurch sich der charakteristische Zick-Zack-Aufbau bildet.



# Kapitel 4

## Experimenteller Aufbau

Sämtliche Experimente wurden im Ultrahochvakuum (UHV,  $p < 3 \times 10^{-10}$ ) durchgeführt. Dadurch war ein beachtlicher Teil der Arbeit die Pflege des UHVs. Die Gründe, warum der Aufwand betrieben wird, im UHV zu messen, werden im Folgenden geschildert.

Für die Untersuchung molekularer Schalter auf Oberflächen muss garantiert werden, dass sich während der Messung die Oberfläche nicht ändert. Die Anzahl der Gasmoleküle, die pro Sekunde auf die Oberfläche treffen, lässt sich berechnen durch

$$R = \frac{dN}{dt} = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} = 2.635 \frac{P}{\sqrt{MT}} 10^{22} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1},$$

wobei  $M$  das Molekulargewicht,  $T$  die Temperatur in Kelvin,  $P$  der Druck in mbar ist. In folgender Tabelle sind die Auftreffraten  $R$  für eine Temperatur von 300 K bei  $10^{-6}$  mbar angegeben:

Molekül	$M$ [amu]	$R$ [ $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]
H <sub>2</sub>	2	$1.1 \cdot 10^{15}$
H <sub>2</sub> O	18	$3.6 \cdot 10^{14}$
CO	28	$2.9 \cdot 10^{14}$
O <sub>2</sub>	32	$2.7 \cdot 10^{14}$
CO <sub>2</sub>	44	$2.3 \cdot 10^{14}$

Bei Annahme eines Haft-Koeffizienten von 1, wächst die Bedeckung der Oberfläche etwa um  $10^{14}$ – $10^{15}$  mbar Moleküle pro Sekunde, was ungefähr der Molekülzahl einer Monolage entspricht. Damit lässt sich abschätzen, dass die Messung deutlich weniger als eine Sekunde dauern darf, um eine unkontaminierte Oberfläche über den gesamten Messzeitraum garantieren zu können. Bei einem Druck von  $10^{-10}$  mbar sind es bereits 10000 s, also etwa drei Stunden. Die freie Weglänge im UHV beträgt mehrere Meter, die sich berechnen lässt durch

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2\pi\xi^2 P}}.$$

$\xi$  ist der Moleküldurchmesser. Unter UHV-Bedingungen ist es daher sehr unwahrscheinlich, dass Moleküle in der Gasphase miteinander stoßen.

## 4.1 UHV-System

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem HREELS-Spektrometer durchgeführt. Die UHV-Aufbau besteht dabei aus der Präparationskammer und der Messkammer, die das HREELS-Spektrometer beherbergt. Damit die Messkammer während der Probenpräparation nicht kontaminiert wird, sind beide Bereiche durch ein Ventil von einander getrennt. Die Präparationskammer ist im Rahmen dieser Arbeit um ein Transfersystem mit Loadlock erweitert worden. Dies ermöglicht die Untersuchung von nass-chemisch präparierten Proben ohne ein Belüften mit anschließendem Ausheizen der Kammer. Für den Umbau musste der Verdampfer eine Ebene tiefer positioniert werden. Zusätzlich wurde noch ein von außen bewegbarer Schraubenschlüssel eingebaut, um durch das Anziehen zweier Schrauben im UHV einen sicheren Halt der Probe zu gewährleisten, da das HREELS durch ein Verrutschen der Probe sehr leicht beschädigt werden kann. Außerdem wurde ein neuer *xyz*-Manipulator eingebaut, mit dem ein größerer *xy*-Bereich abgefahren werden kann.

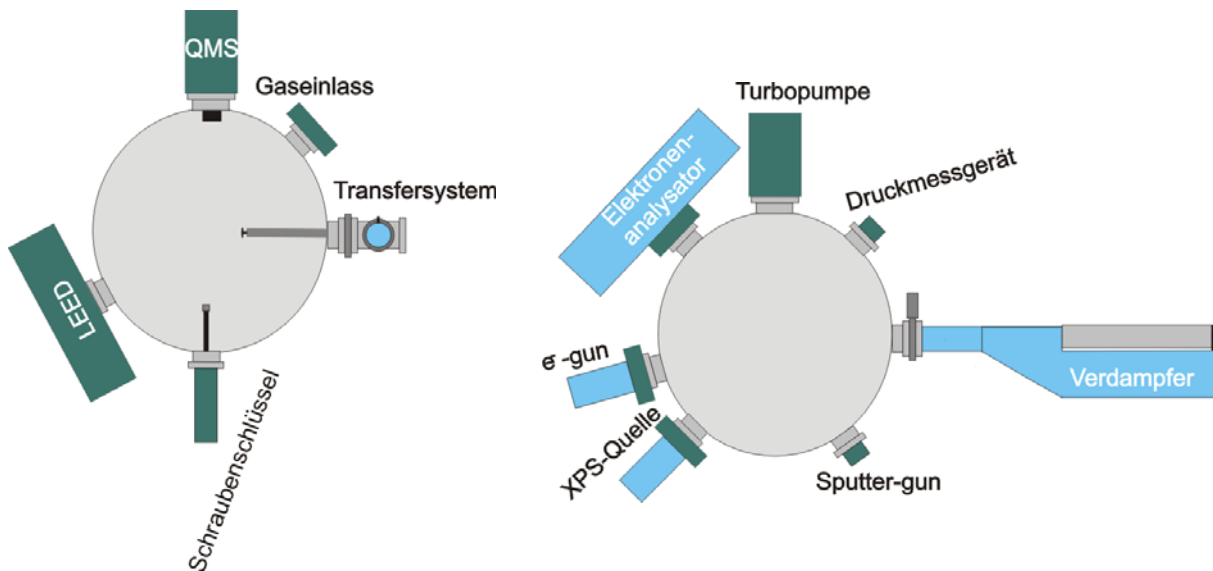


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der zwei Ebenen der Präparationskammer.

Die Präparationskammer ist in der Abb. 4.1 schematisch dargestellt. Das UHV wird dabei von einer Turbomolekular-Pumpe (Pfeiffer, TMU521P) erzeugt, die von einer Turbo-Drage-Pumpe (Pfeiffer, TMU071P) mit Membran-Pumpe vorgepumpt wird. Die Messkammer besitzt zusammen mit der Titansublimations-Pumpe eine Ionengetter-Pumpe (Varian) und wird zusätzlich noch über die Präparationskammer mitgepumpt. Das Vakuum im Transfer-Verdampfer-System wird, ebenso wie das Gaseinlass-System, über jeweils eine eigene Turbo-Drage-Pumpe (Pfeiffer, TMU071P) erzeugt, welche ebenfalls eine Membran-Pumpe als Vorstufe besitzt.



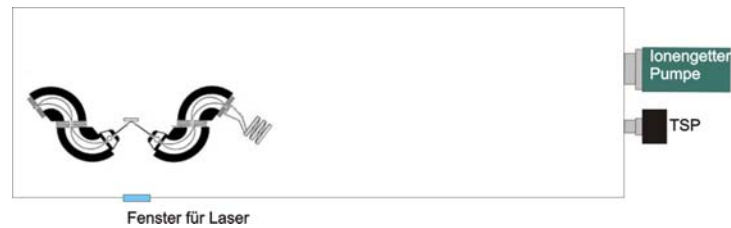


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Messkammer.

In der Präparationskammer befindet sich ein Balzers-Quadrupolmassenspektrometer (QMS), eine Röntgenquelle (Fisions/VG Microtech) und eine Elektronenkanone. Zusätzlich befindet sich ein Verdampfer (Eigenbau) in der mittleren Ebene, welcher zum Aufdampfen der Moleküle verwendet wird.

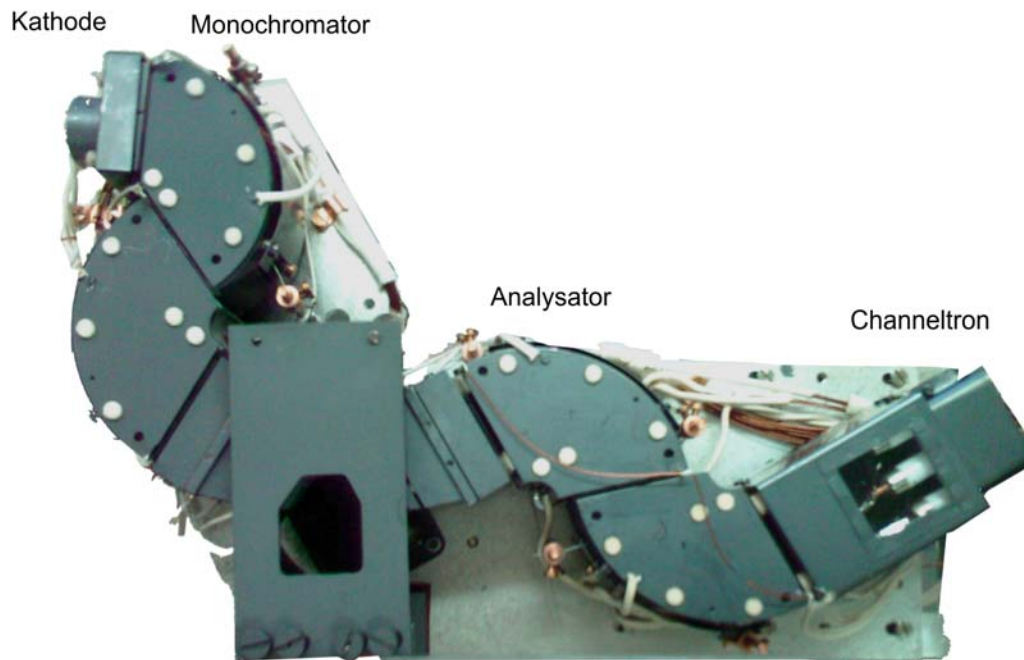


Abbildung 4.3: Elektronenverlustspektrometer, mit dem die schwingungsspektroskopischen Messungen durchgeführt wurden.

In der Messkammer befindet sich ein HREELS-Spektrometer vom Ibach-Typ (siehe Abb. 4.3) mit dem der Großteil der Messergebnisse aufgenommen wurden. Das HREELS ist umgeben von einem Schutzschild aus  $\mu$ -Metall, durch den es weitgehend magnetisch abgeschirmt ist.

## 4.2 Probenhalter

Der Probenhalter befindet sich am Manipulator und kann das Probenschiffchen aufnehmen, auf dem der Goldkristall über eine Heizzuleitung aus Tantal montiert ist. Die Tantaldrähte dienen außerdem als thermischer Kontakt zum Kühlen der Probe. Um zu garantieren, dass der Strom durch den Goldkristall fließt, sind beide Beine des Probenhalters und des Probenschiffchens durch Saphirscheiben isoliert, die aber trotzdem gute thermische Ankopplung gewährleisten. Der Probenhalter selbst ist aus Kupfer, das sowohl eine hohe elektrische als auch eine gute thermische Leitfähigkeit aufweist. Der angelegte Strom wird dabei über einen PID-Regler und die Spannungsversorgung (Delta Elektronik 3545) gesteuert. Die Temperatur der Probe wird über ein Typ-K Thermoelement bestimmt, welches über eine Bohrung direkt am Kristall kontaktiert ist.

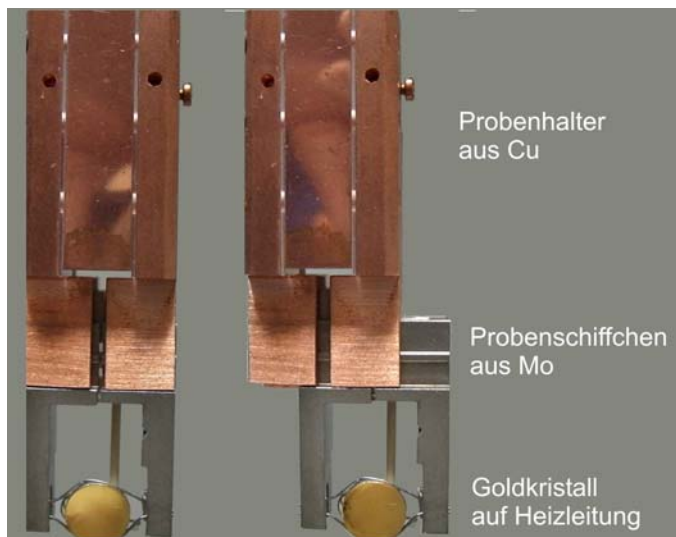


Abbildung 4.4: Abbildung des Probenhalters.

Wie in Abb. 4.4 dargestellt, lässt sich das Probenschiffchen seitwärts in den Probenhalter schieben. Damit die Probe im Probenhalter nicht verrutscht, wird sie durch zwei Schrauben auf der Rückseite fixiert. Ein Probenwechsel erfolgt mit Hilfe einer Transferstange, die das Probenschiffchen zwischen Präparationskammer und Loadlock befördert. Mit Hilfe eines flüssig Stickstoff Kryostaten ist es möglich den Goldkristall auf ca. 120 K zu kühlen. Der Kryostat ist am Manipulator befestigt, mit dem er innerhalb eines Bereichs von  $50 \times 50 \text{ mm}^2$  bewegt und um  $360^\circ$  gedreht werden kann.

## 4.3 Probenpräparation der Au(111)-Oberfläche

Für die Untersuchung von Adsorbaten, muss zuerst eine definierte und homogene Goldoberfläche geschaffen werden. Dazu wird der Goldkristall kurz auf 800 K erhitzt und anschließend durch Beschuss mit Argon-Ionen gereinigt. Argon wird der Kammer über ein Gaseinlass-System zugeführt, mit einer Ionen-Kanone ionisiert und unter einem Einfallswinkel von  $45^\circ$  auf die Oberfläche beschleunigt. Der Kammerdruck liegt während des Sput-

tervorgangs bei ca.  $2 \times 10^{-6}$  mbar und der gemessene Ionenstrom zwischen Probe und Kammer (Erde) beträgt  $2.3 \mu\text{A}$ . Nach 45 min Sputtern wird die Probenoberfläche geglättet, indem sie für weitere 45 min bei 800 K getempert wird.

### 4.3.1 Präparation der Molekülschichten

Die Präparation der Molekülschichten geschieht mit Hilfe eines Verdampfers, der über ein Ventil von der Präparationskammer getrennt ist. Das Teilsystem wird über eine Turbo-Drag Pumpe mit einer Membranpumpe als Vorstufe gepumpt. Der Verdampfer besteht aus einem Tantal-Tiegel, der an einem  $z$ -Hub angebracht ist, mit dem er sich 20 cm in die Kammer geschoben werden kann. Der Tiegel ist von einer mit Kapton isolierten Kupfer-Drahtwinde umwickelt, die zum Heizen verwendet wird. Die Verdampfungstemperatur wird dabei mit einem Typ-K Thermoelement bestimmt, welches zwischen Tiegel und Transferstange geklemmt ist. Um die Aufdampfzeit zu kontrollieren, ist vor der Tiegelöffnung noch eine kleine drehbare Metallblende (Shutter) angebracht, mit der der Molekülstrahl unterbrochen werden kann.

### 4.3.2 Lichtquellen

Die Probe wird mit einem Quanta Ray GCR-150 Neodymium-Yttrium-Aluminium-Granat (Nd:Yag) Laser der Firma Spectra Physics beleuchtet. Die Wellenlänge des Lasers beträgt 1064 nm mit einer Repetitionsrate von 10 Hz. Durch einen Frequenzverdoppler bzw. -verdreifacher erzeugt man Laserstrahlen von 532 nm und 355 nm mit einer Pulsdauer von 6 ns. Des Weiteren kommen noch zwei kontinuierlich emittierende Laserdioden mit 405 bzw. 445 nm zum Einsatz.

## 4.4 Aufnahme eines HREELS-Spektrums

Für die Aufnahme eines HREELS-Spektrums wird die Probentemperatur während der gesamten Messung konstant bei 120 K gehalten. Die Messung wird mit der Software HREELS Plus von PHS durchgeführt, die auch dazu verwendet wird, die Potentiale des HREELS festzulegen. Bei der Aufnahme eines Spektrums unterscheidet man zwischen der spekularen und off-spekularen Orientierung. Im Fall der spekularen Orientierung haben Monochromator und Analysator den selben Winkel bezüglich der Probenebene, sodass nur Elektronen mit gleichem Einfallswinkel und Ausfallswinkel detektiert werden. Off-spekular bedeutet für alle nachfolgenden Messungen eine Abweichung von  $9^\circ$  zur spekularen Geometrie. Dies ermöglicht die Unterscheidung zwischen den verschiedenen oben diskutierten Anregungsmechanismen (Dipol- und Stoßstreuung) und somit Information über die molekulare Orientierung des Adsorbats zu erhalten.

## 4.5 Laserbestrahlung der Oberfläche

Durch einen einfachen Strahlengang von zwei Blenden und einigen Spiegeln wird der gewünschte Laserstrahl auf die Probe fokussiert. Das Beleuchten der Probe geschieht dabei

im HREELS, sodass die Messposition dafür nicht geändert werden muss. In Abb. 4.5 ist der Strahlengang dargestellt. Die Spotgröße auf dem Goldkristall ist dabei ca.  $0.25 \text{ cm}^2$ .

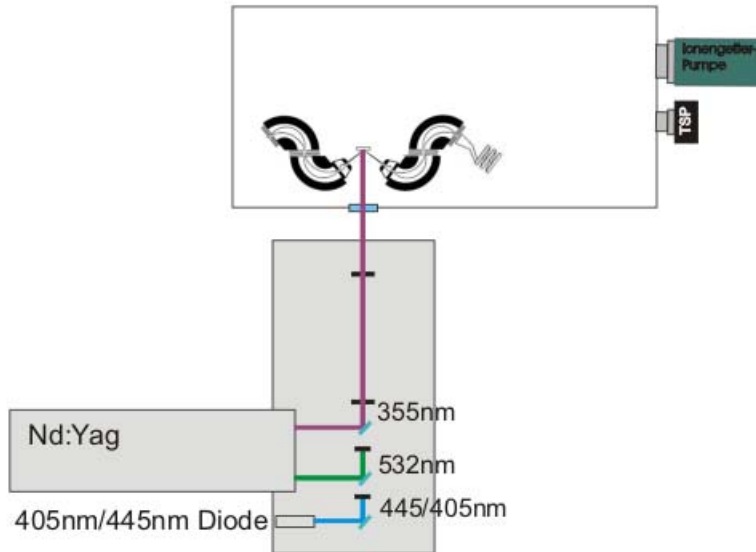


Abbildung 4.5: Darstellung des Strahlengangs bei Laserbestrahlung: durch mehrere Klappspiegel lässt sich die Wellenlänge des Laserlichts auswählen.

Die Anzahl der Photonen bei der Beleuchtungsdauer  $D$ , der Leistung  $P$  und der Wellenlänge  $\lambda$  berechnet sich zu

$$N = \frac{P}{h\nu} = \frac{P}{hc} \lambda.$$

Die für die nachfolgenden Untersuchung interessanten Photonenzahlen pro  $\text{cm}^2$  sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Wellenlänge	Leistung	Beleuchtungsdauer	Photonen pro $\text{cm}^2$
355 nm	50 mW	2 min	$1.07 \cdot 10^{19}$
355 nm	50 mW	10 min	$5.37 \cdot 10^{19}$
355 nm	50 mW	30 min	$1.61 \cdot 10^{20}$
355 nm	50 mW	45 min	$2.41 \cdot 10^{20}$
405 nm	50 mW	45 min	$2.75 \cdot 10^{20}$
445 nm	50 mW	30 min	$2.02 \cdot 10^{20}$
445 nm	50 mW	45 min	$3.03 \cdot 10^{20}$
532 nm	50 mW	30 min	$2.41 \cdot 10^{20}$
532 nm	50 mW	45 min	$3.62 \cdot 10^{20}$

Tabelle 4.1: Photonenzahl für unterschiedliche Laser und Beleuchtungsdauer.

# Kapitel 5

## Ergebnisse und Diskussion

Als potentielle Kandidaten für molekulare Schalter werden im Rahmen dieser Arbeit 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-Imin (TBI) und Trimethyl-6-Nitro-Spiropyran (Spiropyran) nach Adsorption auf Au(111) mittels HREELS untersucht. Um die Wechselwirkung der Moleküle mit der Umgebung zu unterdrücken, werden alle Messungen im UHV bei einem Druck  $< 3 \times 10^{-10}$  mbar durchgeführt. Die Bedeckung der Moleküle wird zuvor mit der thermischen Desorptionsspektroskopie geeicht, sodass in anschließenden Untersuchungen definierte Schichtdicken durch Variation der Aufdampfzeit oder durch gezielte Desorptions bei Heizen der Probe präpariert werden können.

HREELS, welches zu den schwingungsspektroskopischen Methoden gehört, ist geeignet, die geometrische Struktur von Molekülen zu detektieren. Dabei wird ausgenutzt, dass die dipolaktiven Adsorbatschwingungen eine nicht verschwindende Komponente des Dipolmoments senkrecht zum metallischen Substrat besitzen müssen. Dadurch lässt sich sowohl die Adsorptionsgeometrie bestimmen, als auch ein eventueller Schaltprozess nachweisen. Da bei einem molekularen Schalter per Definition die Isomerisierung bzw. der Ring-Öffnungs-/Ring-Schluss-Mechanismus mit einer Änderung der räumlichen Struktur einhergeht, wirkt sich dies auch auf die Intensitätsverteilung des gemessenen HREELS-Spektrums aus und erlaubt somit Rückschlüsse auf die Form der Moleküle nach erfolgreichem Schalten.

Für Induzierung des Schaltvorgangs muss dem System Energie hinzugefügt werden. Um den stabilen Zustand des Moleküls zu bestimmen, wird zuerst die thermische Anregung untersucht. Das Hauptaugenmerk liegt aber auf dem lichtinduzierten Schalten. Als Lichtquellen werden zwei kontinuierlich emittierende Laser-Dioden bei 405 und 445 nm, sowie ein gepulster Nd:Yag-Laser verwendet, der bei 355 und 532 nm emittiert.

## 5.1 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-Imin

Imin lässt sich in Lösung durch Bestrahlung bei einer Wellenlänge von 313 nm reversibel vom trans- in den cis-Zustand schalten. Beleuchten bei größeren Wellenlängen bewirkt ein Rückschalten von cis zu trans [13]. Die vier tert-Butyl-Gruppen, um die TBI gegenüber unsubstituiertem Imin erweitert ist, dienen dazu, das Molekül von der Oberfläche zu entkoppeln. Damit erhofft man sich, wie in den Grundlagen erwähnt, eine mögliche Unterdrückung der Photoisomerisierung aufgrund der Wechselwirkung mit dem Substrat zu verhindern.

### 5.1.1 Thermische Desorptionsspektroskopie

Um den Grad der Bedeckung, also die 'Schichtdichte' von TBI auf Au(111), zu bestimmen, wird die Methode der thermischen Desorptionsspektroskopie angewandt. Da das verwendete Quadrupolmassenspektrometer (QMS) nur Moleküle und Fragmente bis zu 100 amu (Atomare Masseneinheit) detektieren kann und das TBI eine molekulare Masse von 555 amu aufweist, muss die Massezahl eines Fragments von TBI bestimmt werden, dessen Intensität mit der TBI-Konzentration in der Kammer zusammenhängt. Die Auswahl des Fragments erfolgt mit Hilfe der Restgasanalyse (RGA). Dafür nimmt man zwei RGA-Spektren auf. Ein Spektrum wird bei geschlossenem Ventil zum Verdampfer aufgezeichnet, ein weiteres bei geöffnetem Ventil. Der Verdampfer ist während der Messung auf der Verdampfertemperatur von 358 K, wobei der Kammerdruck von  $3 \times 10^{-10}$  auf  $2 \times 10^{-9}$  mbar ansteigt. Die gewonnenen RGA-Spektren sind in Abb. 5.1 dargestellt.

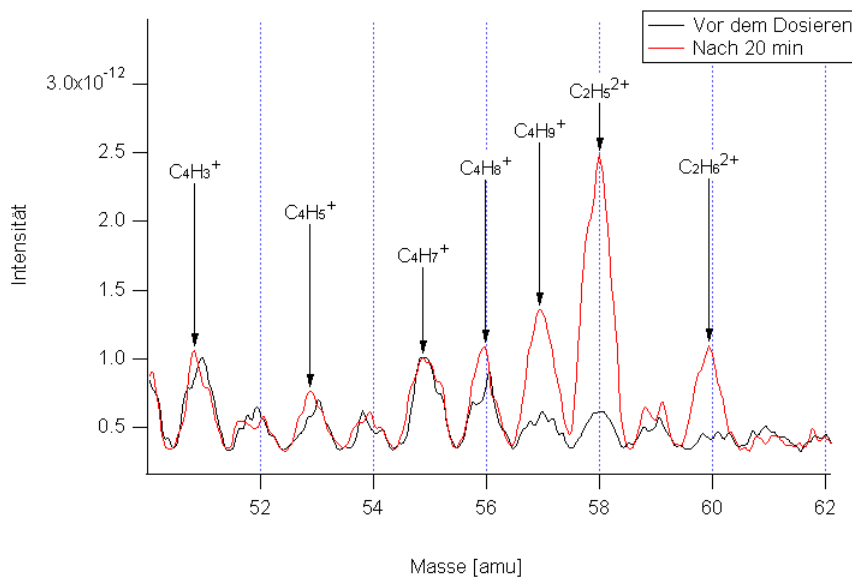


Abbildung 5.1: RGA-Spektrum vor und nach dem Öffnen des Ventils zum TBI-Verdampfer, bei einer Verdampfertemperatur von 358 K.

Aus den Intensitätsunterschieden in beiden Spektren können Fragmente identifiziert werden, die durch das Dosieren von TBI vermehrt vorkommen: z.B. das Ion bei der Massezahl von 57 amu, das sich einem ionisierten tert-Butyl-Liganden ( $C_4H_9^+$ ) zuordnen lässt.

Zur Kallibrierung des Bedeckungsgrades werden nun thermische Desorptionsspektren bei 57 amu und unterschiedlichen Dosierzeiten aufgezeichnet. Für die Dosierung von TBI wird die Au(111) Oberfläche senkrecht zum Verdampfer positioniert, der wiederum auf 358 K erhitzt wird. Die Goldoberfläche ist währenddessen auf 211 K gekühlt. Die thermischen Desorptionsspektren für unterschiedliche Bedeckungsdichten zeigt Abb. 5.2. Für die Zuordnung der Schichtdichte wird der Flächeninhalt von  $\beta$  und  $\gamma$  im Multilagenspektrum als Referenz für 1 Monolage (ML) genommen. Mit zunehmender Dosierung wächst der Peak  $\gamma$  bei 525 K. Für 0,3 ML liegt das Peakmaximum bei 511 K, für 0,7 ML bei 480 K. Mit wachsender Bedeckung schiebt das Peakmaximum zu tieferen Werten, was zusammen mit der symmetrischen Peakform für ein Desorptionsverhalten zweiter Ordnung spricht. Die Abnahme der Desorptionstemperatur lässt sich durch repulsive Kräfte, wie z.B. die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, zwischen den Molekülen erklären. Bei einer Bedeckung von 0,7 ML ist  $\gamma$  in Sättigung und ein weiteres Feature,  $\beta$ , entsteht, das bei 380 K desorbiert.  $\alpha$  wird dem Multilagenpeak zugeordnet, dessen Position mit dem Bedeckungsgrad zu höheren Temperaturen schiebt. Dies entspricht einem Desorptionsverhalten nullter Ordnung.

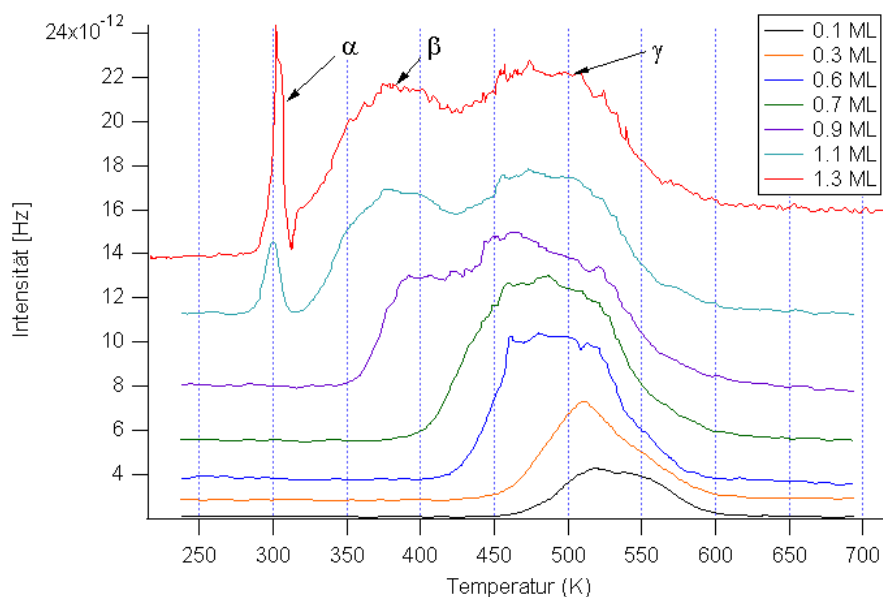


Abbildung 5.2: TDS der Masse 57 amu von TBI auf Au(111) als Funktion der Bedeckung.

Eine mögliche Erklärung für die Doppel-Peakstruktur  $\beta$ ,  $\gamma$  und den damit verbundenen verschiedenen Bindungsstärken ist die Isomerie von TBI. Da TBI in zwei Konfigurationen vorliegt, könnten diese mit einer unterschiedlichen Bindungsstärke an die Oberfläche koppeln und deshalb auch bei verschiedenen Temperaturen desorbieren. An diesem Bild ist aber unklar, warum sich zuerst die Geometrie von Peak  $\gamma$  komplett ausbilden muss, bevor es in einer zweiten Form (Peak  $\beta$ ) adsorbieren kann, weshalb diese Interpretation der Spektren eher unwahrscheinlich ist. In einer alternativen Erklärung entsprechen die Peaks  $\beta$  und  $\gamma$  zusammen einer komprimierten Monolage. Durch den abnehmenden Molekülabstand wird die Bindungsstärke der Moleküle an der Oberfläche durch eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den Molekülen abgesenkt. Dadurch verringert sich auch die Desorptionstemperatur, so dass zusätzlich der Peak  $\beta$  entstehen kann.

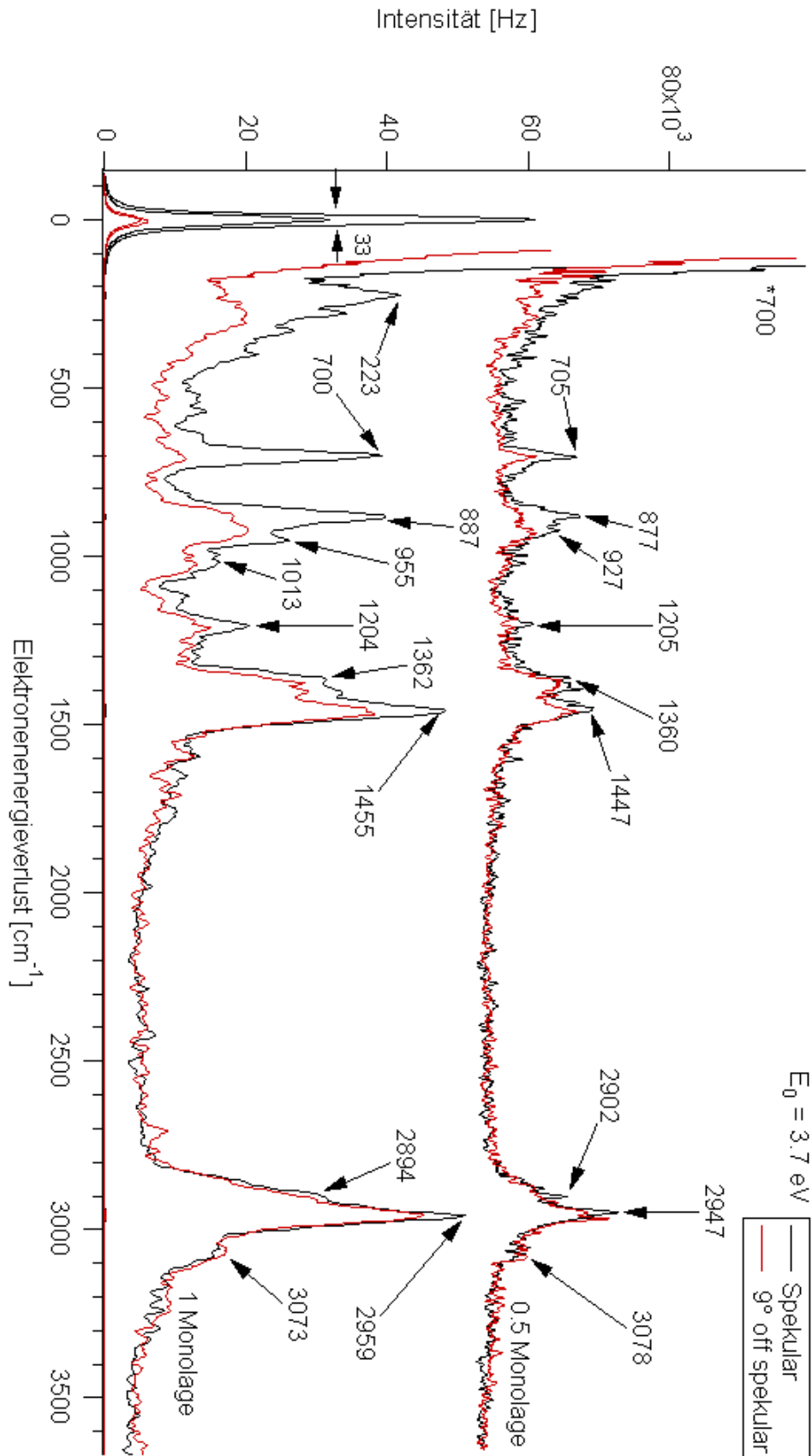


Abbildung 5.3: Spekulares und off-spekulares HREELS-Spektrum von 0,5 und 1 ML TBI auf Au(111) bei 120 K; Adsorptionstemperatur = 211 K.



### 5.1.2 Adsorptionsgeometrie

Durch die Eichung des Bedeckungsgrades mit Hilfe der thermischen Desorptionsspektroskopie ist man nun in der Lage, kontrolliert gewünschte Bedeckungen von TBI auf Au(111) herzustellen, welche dann mit HREELS untersucht werden. Abbildung 5.3 zeigt ein spekulares und ein off-spekulares HREELS-Spektrum für 0,5 und 1 ML. Beide Proben wurden bei einer Kristalltemperatur von 211 K dosiert. Durch den Vergleich der Intensitäten im spekularen und off-spekularen Spektrum kann man sehen, dass die Schwingungen bei 705 und 877  $\text{cm}^{-1}$  (bei einer Dosierung von 0,5 ML) eindeutig dipolaktiv sind, während die Moden bei 3000  $\text{cm}^{-1}$ , aber auch bei 1360 und 1447  $\text{cm}^{-1}$ , stoßgestreut werden. Dies ist sowohl für 1 ML als auch für 0,5 ML der Fall.

$\text{cm}^{-1}$	Schwingung
223	$\tau(CC), Ph^d$
705	Ringvibration ( $op$ ) <sup>a</sup> ; $\tau(CC)^d, Ph$
877	$\tau(CC)^d, Ph, \delta(N - Ph)^d, Ph$
927	$\delta^{op}(CH)^d, Ph, \delta(CC)^d, Ph$
1013	$\nu(CC), Ph^d$
1205	$\nu(C - Ph)^{b,d,e,f}; \nu(N - Ph)^{b,e,f}$
1360	$\delta(CH), Imin^{a,b}; \delta(HCH), CH3^d$
1447	$\delta_{as}(HCH), CH3^d, \nu(CC), Ph^d$
2902	$\nu(CH)$
2947	$\nu(CH), CH_3^d, \nu(CH)^c$
3000-3085	$\nu(CH)^a, Ph$

Tabelle 5.1: Übersicht der Schwingungsbanden für TBI;  $s$  = symmetrisch,  $as$  = asymmetrische,  $\nu$  = Streckschwingung,  $\delta$  = Spreizschwingung,  $\tau$  = Torsion,  $Ph$  = Phenylring;  $op$  = aus der Molekülebene; a) [45], b) [73], c) [43], d) [19], e) [74], f) [75], g)

Die Anregung bei 705  $\text{cm}^{-1}$  kann einer Torsionsmode der Kohlenstoffatome  $\tau(CC)$  in den Phenylringen zugeordnet werden [19, 45]. Dass diese Schwingung dipolaktiv ist und nicht in der Molekülebene liegt (out-of-plane), weist darauf hin, dass die Phenylringe parallel zur Au(111)-Oberfläche orientiert sind. Die Schwingung bei 877  $\text{cm}^{-1}$  wird ebenfalls  $\tau(CC)$  zugewiesen [19]. Bei der gleichen Frequenz gibt es auch eine Spreizschwingung zwischen dem Stickstoff- und dem zugehörigen Phenylring  $\delta(N - Ph)$  [73]. Diese Mode ist also intensiv, wenn entweder die Phenylringe parallel oder die Stickstoff-Phenyl-Einheit senkrecht zur Oberfläche liegen. Die Mode bei 927  $\text{cm}^{-1}$  lässt sich nach der Literatur sowohl einer Spreizschwingung aus der Molekülebene  $\delta^{op}(CH)$  als auch einer Spreizschwingung in der Molekülebene  $\delta(CC)$  zuordnen [19]. Dadurch wird keine weitere Auskunft über die Konfiguration der Moleküle erlangt, da in diesem Frequenzbereich jeweils eine dipolaktive Schwingung in und außerhalb der Molekülebene liegt. Die Schwingung bei 1360  $\text{cm}^{-1}$  entspricht sowohl einer  $\delta(CH)$  Mode der Imin-Gruppe als auch der  $\delta(HCH), CH3$  Mode der tert-Butyl-Gruppe [19, 73]. Die Schwingung bei 1447  $\text{cm}^{-1}$  kann ebenso durch die tert-Butyl-Gruppe als  $\delta(HCH), CH3$  erklärt werden oder durch eine Streckschwingung  $\nu(CC)$  im aromatischen Ring [19].

Die Schwingungen bei 3000  $\text{cm}^{-1}$  sind Streckschwingungen der CH-Atome in den Phenylringen, die aber nicht dipolaktiv sind [45]. Eine komplette Zuordnung ist in Tabelle 5.1 zu sehen.

### 5.1.3 Thermische Untersuchungen

Um die thermischen Eigenschaften unterschiedlicher Bedeckungen zu untersuchen, werden zwei TBI-Proben präpariert: 0,5 ML, dosiert bei einer Substrattemperatur von 300 K;

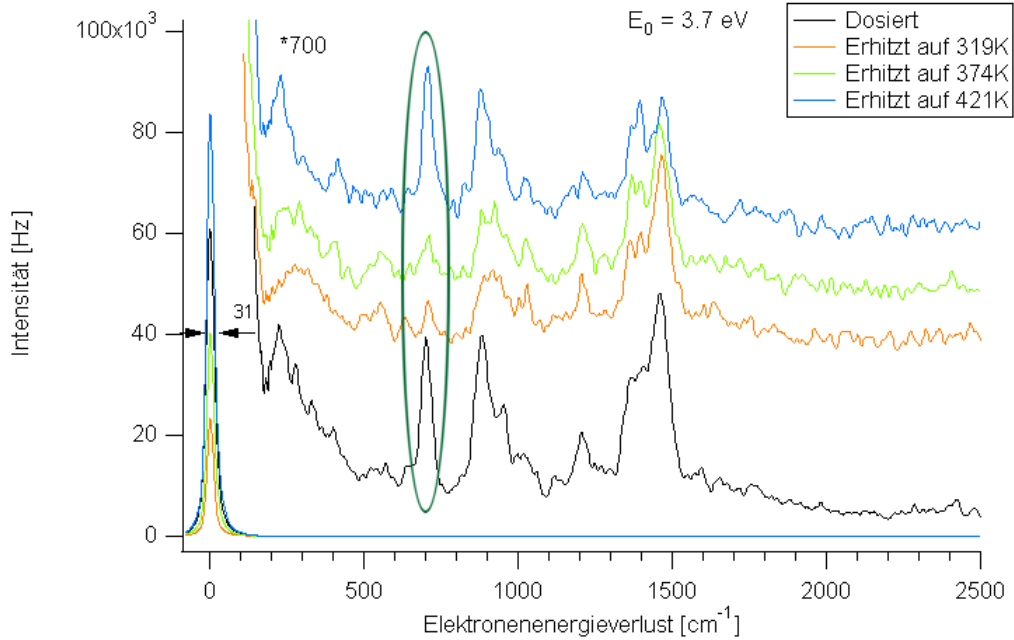


Abbildung 5.4: HREELS-Spektrum von 1 ML TBI auf Au(111) bei 120 K; Adsorptionstemperatur = 211 K; die Schwingung bei 705 cm<sup>-1</sup> erlangt nach Heizen auf 421 K ihre Ausgangsintensität zurück.

1 ML, dosiert bei 211 K. Das thermische Verhalten wird durch kurzes Hochheizen auf 319, 374 und 419 K untersucht. Zwischen jedem Heizschritt wird die Probe wieder auf 120 K gekühlt, um ein HREELS-Spektrum aufzunehmen. Die entsprechenden Spektren sind in Abb. 5.4 und 5.5 bis zu einer Wellenzahl von 2500 cm<sup>-1</sup> dargestellt. Oberhalb von 2500 cm<sup>-1</sup> liegen, wie im Übersichtsspektrum 5.3 zu sehen ist, stoßgestreute Schwingungen, die in der Regel kaum eine Änderung aufweisen. Die Rauschintensität im Abschnitt zwischen 1800 cm<sup>-1</sup> und 2800 cm<sup>-1</sup> wird als Untergrund der Spektren verwendet und abgezogen.

Bei der 1 ML Probe fällt zuerst die Intensität der Schwingung bei 705 cm<sup>-1</sup> nach Heizen auf 319 K ab und bleibt auch nach weiterem Heizen auf 374 K nahezu konstant. Die Zählrate des elastischen Peaks dagegen nimmt mit der Temperatur kontinuierlich ab. Mit dem Erhitzen auf 421 K kehrt sich dieser Trend um, und die Zählrate wächst über die Startintensität hinaus. Auch die Mode bei 705 cm<sup>-1</sup> erlangt ihre Ausgangsstärke zurück. Bei der 0,5 ML Probe wird dies nicht beobachtet, wie in Abb. 5.5 zu sehen ist. Daraus lässt sich schließen, dass die plötzliche Intensitäts-Zunahme bei 421 K von der Startbedeckung abhängt. Des Weiteren weist das Verhalten bei 421 K auf eine komprimierte Monolage hin, denn die Temperatur von 421 K entspricht nach dem thermischen Desorptionsspektrum (siehe Abb. 5.2) genau dem Übergang zwischen Peak  $\beta$  und  $\gamma$ . Durch das Desorbieren der komprimierten Monolage erhält man eine geordnetere Oberfläche, sodass die mit der Struktur der Oberfläche verknüpfte Zählrate im elastischen Peak zunimmt.

Die auffällig niedrige Zählrate, die in den Spektren der 0,5 ML Probe gefunden wird, scheint mit dem Bedeckungsgrad zusammenzuhängen. Erhitzt man nämlich die 1 ML Probe auf 474 K, bricht die Zählrate sowohl im elastischen Peak als auch in den Verlusten drastisch ein (siehe Abb. 5.6). Wie man von den thermischen Desorptionsspektren entnehmen kann, ist die Desorption bei 474 K schon soweit fortgeschritten, dass bereits der  $\gamma$ -Peak abzunehmen

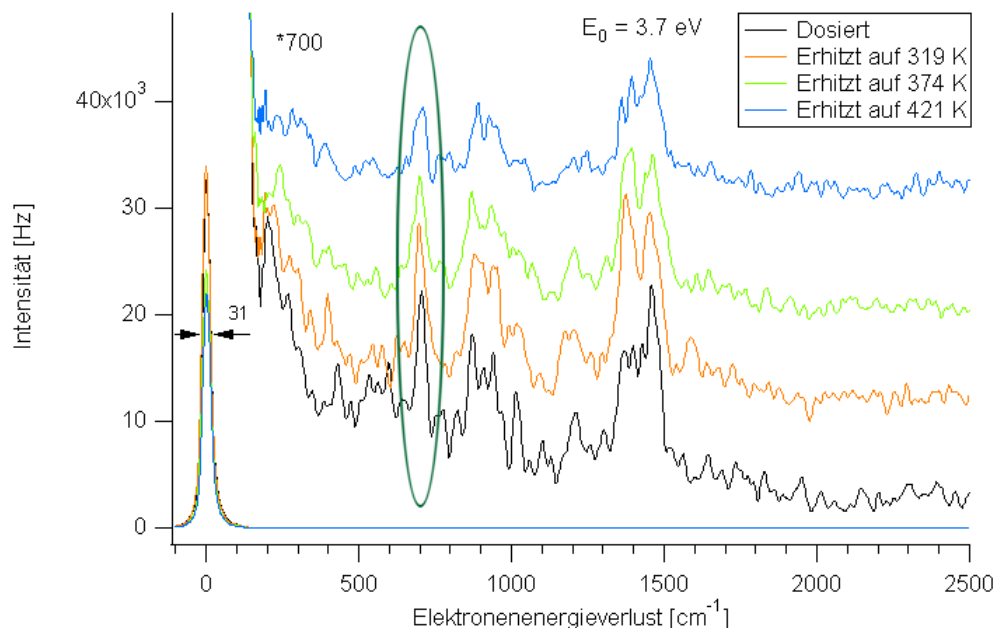


Abbildung 5.5: HREELS-Spektrum von 0,5 ML TBI auf Au(111) bei 120 K; Adsorptionstemperatur = 300 K; die Schwingung bei  $705\text{ cm}^{-1}$  erlangt nach Heizen auf 421 K ihre Ausgangsintensität nicht zurück.

beginnt und die Bedeckung der Schicht etwa der 0,5 ML Probe entspricht.

Um den Einfluss der Substrattemperatur auf die Geometrie des Moleküls zu bestimmen, soll nun das Schwingungsspektrum analysiert werden. Für die weitere Diskussion wird mit Hilfe der Schwingung bei  $705\text{ cm}^{-1}$  als Marker zwischen dem Zustand A und dem Zustand B der Moleküle auf der Oberfläche unterschieden. Zustand A soll dabei einer intensiven Schwingung bei  $705\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden, und Zustand B dementsprechend einer abgeschwächten. Da die Anregung bei  $705\text{ cm}^{-1}$  einer Torsionsmode der Kohlenstoffatome zugeordnet werden kann, bedeutet dies, dass in Zustand A beide Ringe eher parallel zur Oberfläche liegen, während sie in Zustand B zur Substratoberfläche verkippt sind (out-of-plane). Die Schwingung bei  $877\text{ cm}^{-1}$  wird in der Literatur ebenfalls durch eine Torsionsmode  $\tau(CC)$  beschrieben, weshalb ihre Intensität mit der Markermode gekoppelt sein sollte. Jedoch liegt auch die N-Ph Spreizschwingung bei  $877\text{ cm}^{-1}$ . Ihr Beitrag müsste im Spektrum mit aufgestelltem Phenylring stärker werden, da die  $\delta(N-Ph)$  Mode dipolaktiv ist. Ähnlich ist es auch für den Peak bei  $927\text{ cm}^{-1}$ , der den Spreizschwingungen  $\delta^{op}(CH)$  und  $\delta(CC)$  entspricht, also wieder dipolaktiven Schwingungen in und außerhalb der Molekülebenen. Die Schwingungen bei  $1360\text{ cm}^{-1}$  und  $1447\text{ cm}^{-1}$  sind beide nicht dipolaktiv. Nach einer geometrischen Änderung wird der größte Intensitätsunterschied für die Torsionsmode bei  $705\text{ cm}^{-1}$  erwartet, weshalb sie auch als Markermode verwendet wird.

Wie in der Temperaturmessreihe von Abb 5.4 bereits zu sehen war, bricht die  $705\text{ cm}^{-1}$ -Mode nach Heizen der Probe auf 319 K ein. Durch Heizen auf 319 K lässt sich also sowohl für 1 ML Probe als auch für 0,5 ML Probe, beide dosiert bei 211 K, Zustand A in Zustand B umwandeln (siehe Abb. 5.4 und 5.6). Es ist also zu erwarten, dass der nach der Präparation auftretende Zustand des Moleküls durch die Adsorptionstemperatur beeinflusst werden kann.

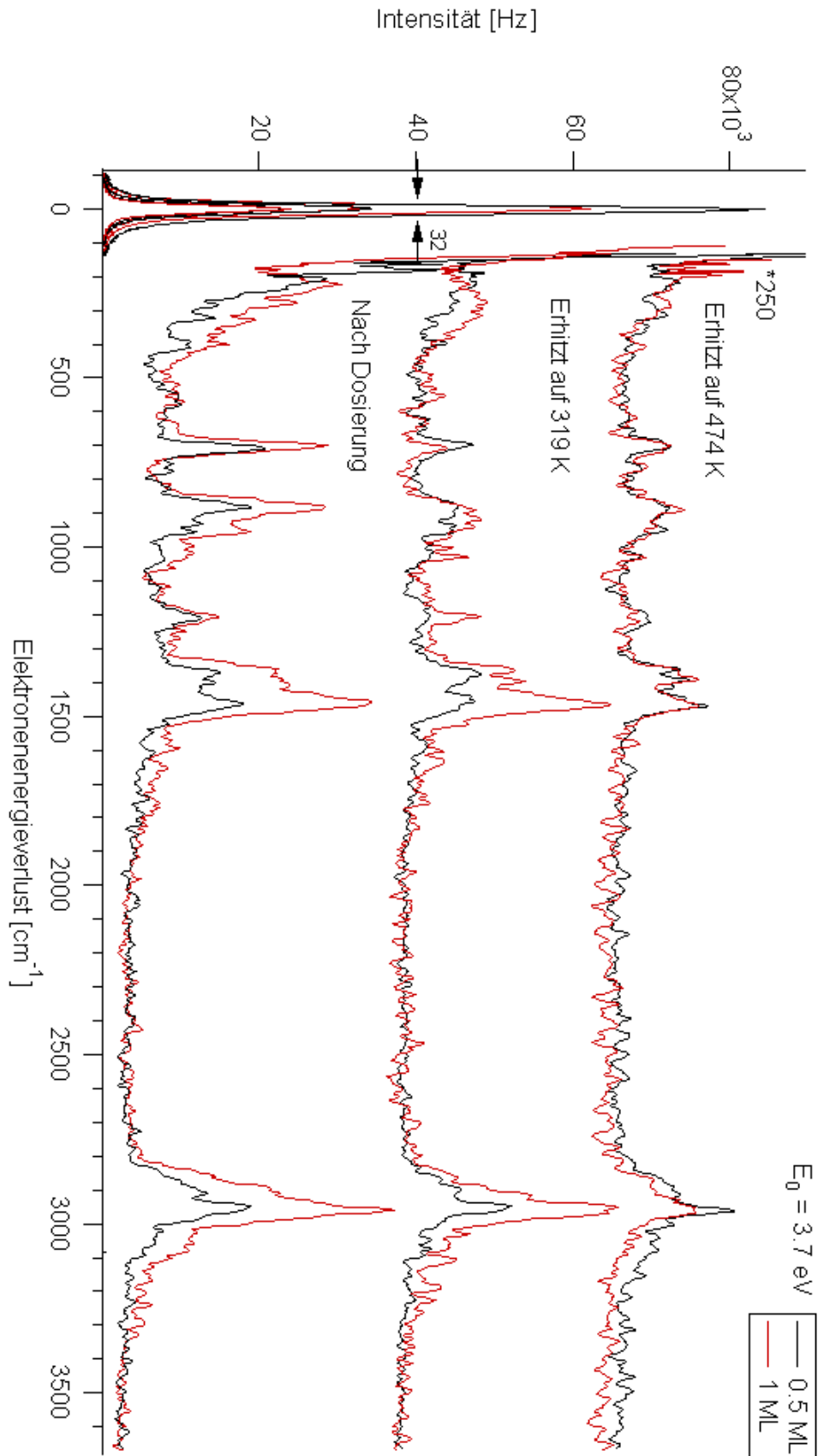


Abbildung 5.6: HREELS-Spektrum von 1 bzw. 0,5 ML TBI auf Au(111) bei 120 K; Adsorptionstemperatur = 211 K.

Wird die Oberfläche im kalten Zustand (211 K) präpariert, liegt das Adsorbat in Zustand A vor. Dosiert man im Gegensatz dazu bei Raumtemperatur, findet man die Moleküle Zustand B vor (siehe Abb. 5.7). Es zeigt sich aber, dass für höhere Bedeckungen (z.B. 0,7 ML in Abb. 5.7) die Zustandsänderung bei 421 K unabhängig von der Adsorptionstemperatur ist.

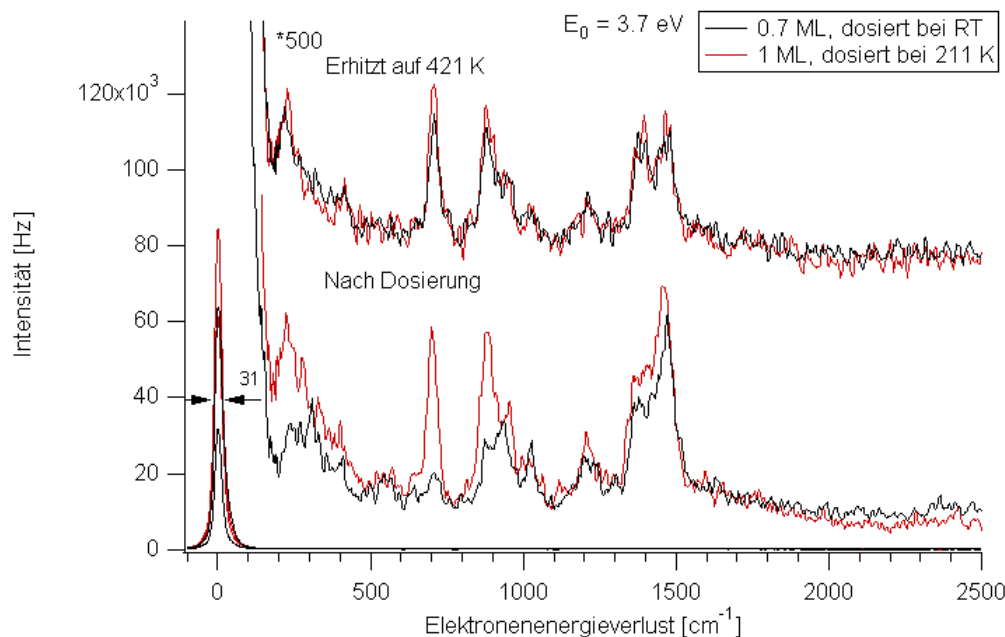


Abbildung 5.7: HREELS-Spektren von 0,7 und 1 ML TBI auf Au(111) bei 120 K; Adsorptionstemperatur = 211 K für die 1 ML Probe und Raumtemperatur für die 0,7 ML Probe.

#### 5.1.4 Photoinduzierter Phasenübergang

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass es möglich ist, den Zustand A thermisch in den Zustand B überzuführen. Dasselbe soll nun lichtinduziert versucht werden. Als Lichtquelle wird dafür ein gepulster Nd:Yag-Laser verwendet, der bei 355 und 532 nm emittiert. Des Weiteren kommen noch zwei kontinuierlich emittierende Laser-Dioden mit 405 und 445 nm zum Einsatz. Dabei wird sowohl eine TBI-Bedeckung von 0,5 ML als auch von 1 ML untersucht.

##### 1 Monolage TBI auf Au(111)

Für die Probe, bei der 1 ML bei einer Substrattemperatur von 211 K adsorbiert wird, ist es möglich, den Zustand A lichtinduziert in Zustand B umzuwandeln, indem man sie mit 355 nm (60 mW, 30 min) beleuchtet (siehe Abb. 5.8). Die Intensität der Markermode bei 705 cm<sup>-1</sup> nimmt zusammen mit der Zählrate im elastischen Peak stark ab. Unsere Experimente zeigen, dass der Umwandlungsprozess nicht reversibel ist. Denn im Unterschied zu unsubstituierten Imin in Lösung (siehe Kapitel 2) gelingt es nicht, durch Beleuchten bei höheren Wellenlängen, hier 405 nm, von Zustand B in Zustand A zurückzuschalten.

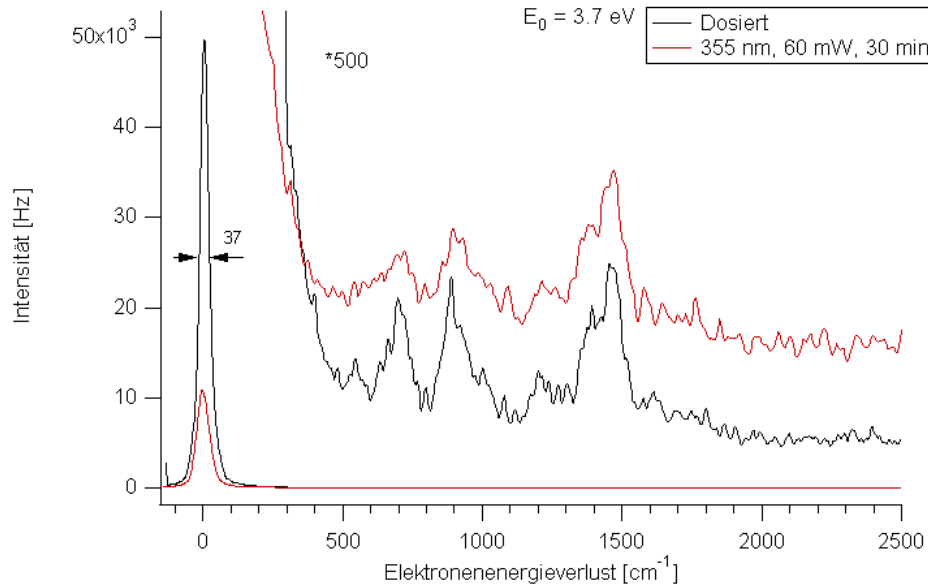


Abbildung 5.8: HREELS-Spektrum von 1 ML TBI auf Au(111) bei 120 K; Adsorptionstemperatur = 211 K.

Abbildung 5.9 zeigt dies für eine frisch präparierte Oberfläche mit 0,9 ML TBI, bei Raumtemperatur adsorbiert. Durch Heizen auf 319 K werden die Moleküle in Zustand B gebracht und anschließend Laserlicht von 405 nm (50 mW, 45 min) ausgesetzt. Die Intensitäten der Markermode bleibt nach der Bestrahlung gleich, während die Zählrate im elastischen Peak etwas abnimmt. Die restlichen Schwingungsmoden weisen nur geringfügige Unterschiede in den Zählraten auf. Es sei noch erwähnt, dass auch kein thermisches Rückschalten auftritt, da Zustand B für unser System als thermisch stabiler betrachtet werden kann.

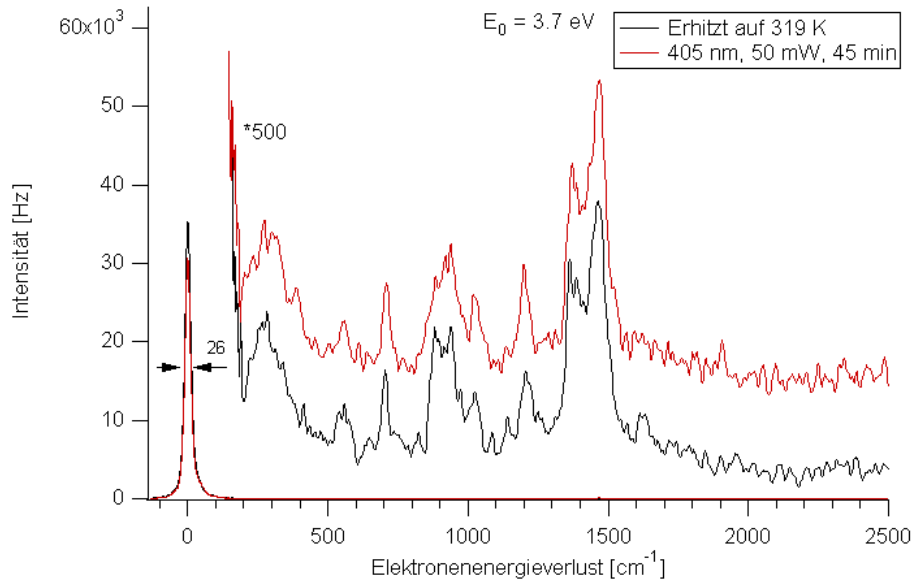


Abbildung 5.9: HREELS-Spektrum von 0,9 ML TBI auf Au(111) bei 120 K; Adsorptionstemperatur = 211 K.

## 0,5 ML TBI auf Au(111)

Auch für die bei einer Adsorptionstemperatur von 211 K präparierte 0,5 ML Probe wird zuerst versucht, Zustand A in Zustand B zu schalten. Analog zur 1 ML Probe wird der Nd:Yag-Laser mit 355 nm (50 mW, 2 min) auf die Probe fokussiert.

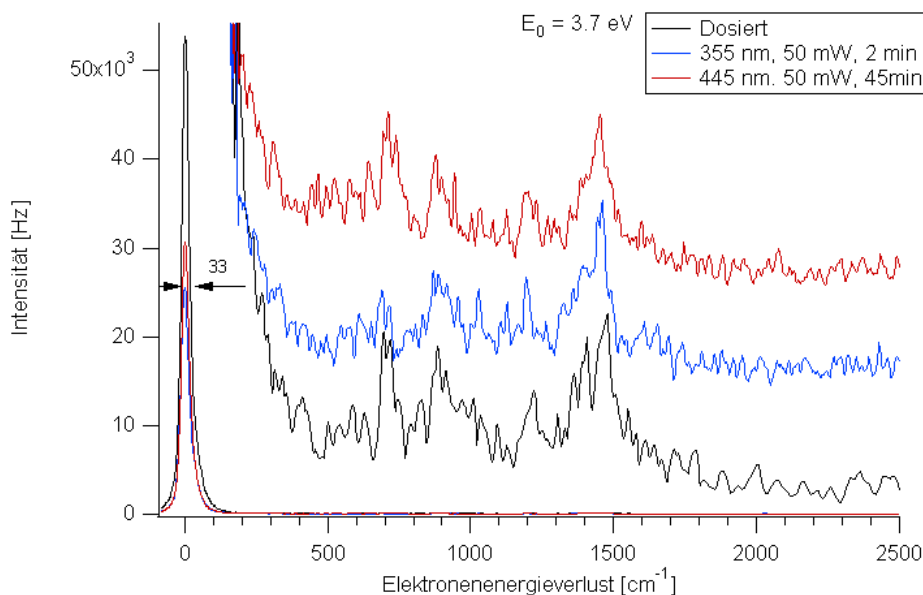


Abbildung 5.10: HREELS-Spektrum von 0,5 ML TBI auf Au(111); Adsorptionstemperatur = 211 K.

Die Intensität des Markerpeaks bricht mit dem elastischen Peak ein, während die Schwingungen bei  $885\text{ cm}^{-1}$  und  $1474\text{ cm}^{-1}$  in derselben Größenordnung bleiben. Anschließend wird bei 445 nm (50 mW, 45 min) beleuchtet, um Zustand B zurück in Zustand A zu schalten, dabei ändert sich hauptsächlich der Markerpeak, wie in Abb. 5.10 gezeigt ist. Der elastische Peak gewinnt seine Verluste aber nicht zurück. Auch andere Intensitätsunterschiede in den Spektren sind nicht reversibel.

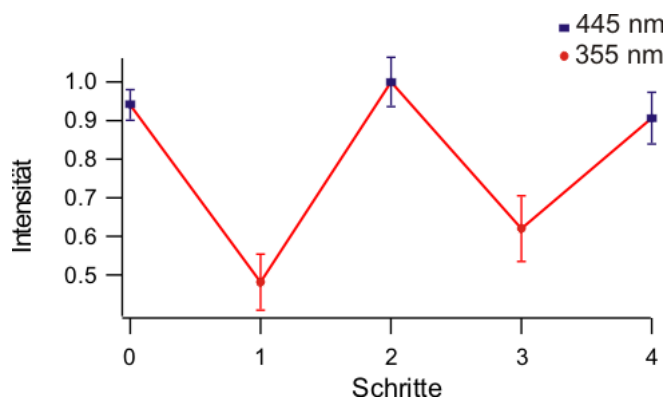


Abbildung 5.11: Relative Intensität der  $705\text{ cm}^{-1}$ -Mode für 0,5 ML TBI auf Au(111); Adsorptionstemperatur = 211 K; Schritt 0: dosiert; Schritt 1: 355 nm; Schritt 2: 445 nm; Schritt 3: 355 nm; Schritt 4: 445 nm.

Die Abb. 5.11 fasst die Schaltergebnisse von einer Messreihe zusammen, bei der die TBI-Probe abwechselnd mit Licht von 355 und 445 nm bei jeweils 50 mW beleuchtet wurde. Für den Graphen ist die relative Intensität des Peaks bei  $705 \text{ cm}^{-1}$  gegen die Schrittreihenfolge aufgetragen (siehe unten), mit dem Hintergrundrauschen zwischen  $2000$  und  $2500 \text{ cm}^{-1}$  als Nulllinie, wobei die Breite des mittleren Rauschens im Bereich von  $2000$  bis  $2500 \text{ cm}^{-1}$  als Fehler angenommen wird. Für die Messreihe wird zuerst  $0,5 \text{ ML}$  TBI dosiert (Schritt 0) und anschließend Zustand A bei einer Wellenlänge von  $355 \text{ nm}$  in Zustand B umgewandelt (Schritt 1, 3) bzw. durch  $445 \text{ nm}$  von Zustand B in Zustand A geschaltet (Schritt 2, 4). Die Beleuchtungsdauer ist dabei  $2 \text{ min}$  für die Schritte 1 und 3,  $45 \text{ min}$  für Schritt 2 und  $20 \text{ min}$  für Schritt 4. Die Leistung beträgt in allen Fällen  $50 \text{ mW}$ .

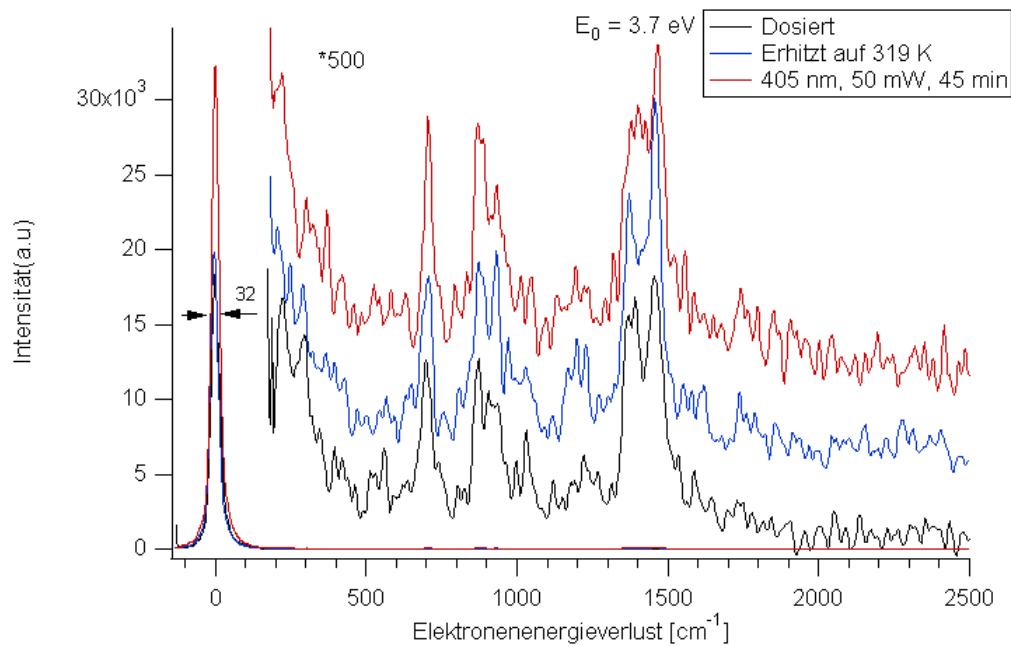


Abbildung 5.12: HREELS-Spektrum von  $0,5 \text{ ML}$  TBI auf  $\text{Au}(111)$ ; Adsorptionstemperatur =  $211 \text{ K}$ .

In einer ähnlichen Messreihe ist der thermische Übergang von Zustand A zu Zustand B zusammen mit dem photoinduzierten Schalten von Zustand B nach Zustand A untersucht worden. Also anstelle von der Bestrahlung mit  $355 \text{ nm}$  wird auf  $374 \text{ K}$  geheizt. Der Rückweg von Zustand B zu Zustand A geschieht durch eine  $405 \text{ nm}$  Laser-Diode, die  $45 \text{ min}$  lang mit  $50 \text{ mW}$  Leistung auf die Probe gerichtet ist. Dies ist in Abb. 5.12 gezeigt. Die Zusammenfassung der Messreihe, in der wieder die relative Intensität des Peaks bei  $705 \text{ cm}^{-1}$  aufgetragen wird, ist in Abb. 5.13 dargestellt. Der erste Messpunkt stammt von der  $0,5 \text{ ML}$  Probe nach Dosierung bei Raumtemperatur und anschließendem Heizen auf  $374 \text{ K}$  (Schritt 0). Daraufhin wird die Probe für  $45 \text{ min}$  bei  $445 \text{ nm}$  und  $50 \text{ mW}$  bestrahlt, um Zustand A zu erzeugen (Schritte 1, 3, 5). Die Umwandlung von Zustand B zu A geschieht durch Erhitzen auf  $374 \text{ K}$  (Schritte 2, 4, 6).

Abschließend lässt sich sagen, dass sowohl durch Bestrahlung mit  $355 \text{ nm}$  als auch thermisch ausgehend von Zustand A, Zustand B erzeugt wird. Durch Beleuchtung bei  $405 \text{ nm}$  und  $445 \text{ nm}$  wurde wiederum Zustand B in Zustand A geschaltet.



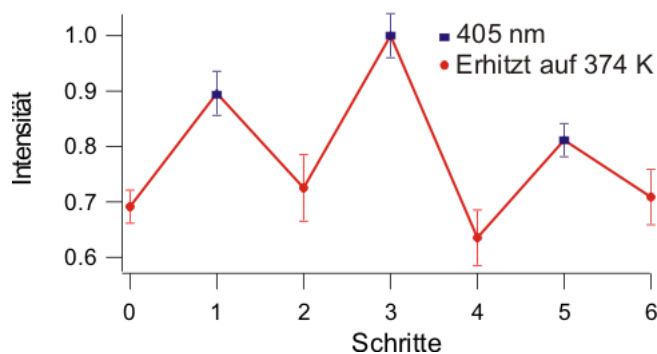


Abbildung 5.13: Relative Intensität der  $705\text{ cm}^{-1}$ -Mode für 0,5 ML TBI auf Au(111); Adsorptionstemperatur = 211 K; Schritt 0: 374 K; Schritt 1: 405 nm; Schritt 2: 374 K; Schritt 3: 405 nm; Schritt 4: 374 K Schritt 5: 405 nm; Schritt 6: 374 K.

### 5.1.5 Diskussion der Ergebnisse

Mit Hilfe von HREELS konnten zwei unterscheidbare Zustände von TBI auf Au(111) nachgewiesen werden, die durch die Mode bei  $705\text{ cm}^{-1}$  als Marker definiert werden. Die Moleküle liegen dabei für eine intensive Schwingung in Zustand A bzw. für eine weniger intensive Mode in Zustand B vor.

Die Markermode bei  $705\text{ cm}^{-1}$  entspricht einer Torsionsmode  $\tau(CC)$  in den Phenylringen [19, 46]. Die Schwingung ist dipolaktiv und lässt für den trans-Zustand, in dem beide Ringe annähernd parallel zur Oberfläche sind, ein intensives Signal erwarten, wie es für Zustand A der Fall ist. Für die cis-Konfiguration hingegen sind die Phenylringe zur Substratoberfläche verkippt, sodass die gemessene Zählrate der Torsionsmode abnimmt, wie es für Zustand B beobachtet wird. Die Interpretation der dipolaktiven Schwingung bei  $879\text{ cm}^{-1}$ , die ebenfalls einer Torsionsmode der Kohlenstoffatome  $\tau(CC)$  in den Phenylringen zugeordnet werden kann, ist noch nicht vollständig verstanden. In der Literatur findet sich auch eine Spreizschwingung  $\delta(N - Ph)$  bei  $879\text{ cm}^{-1}$  [73]. Anhand der früheren Ergebnisse zu 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-Azobenzol (TBA) würde man erwarten, dass die Mode bei  $879\text{ cm}^{-1}$  an das Verhalten der  $705\text{ cm}^{-1}$  Schwingung gekoppelt ist [19]. Für TBI ist das jedoch nicht der Fall, da sich die Intensität der  $879\text{ cm}^{-1}$  Mode mit dem Schalten der Moleküle zwischen Zustand A und Zustand B nur geringfügig ändert. Mit der Annahme, dass sich der Phenylring nicht aufstellt sondern nur dreht, könnte das Verhalten erklärt werden. Denn für ein zu TBI ähnliches Molekül (N-(4-Cyanobenzyliden)-Anilin) wurde bei  $832\text{ cm}^{-1}$  eine sehr intensive Streckschwingung der Kohlenstoffatome in den Phenylringen berechnet [46]. Dadurch bliebe der Beitrag der Spreizschwingung  $\delta(N - Ph)$  gleich, während die Intensität der Torsionsmode  $\tau(CC)$  für  $705$  und  $879\text{ cm}^{-1}$  abnehmen würde. Die Streckschwingung  $\nu(CC)$  bei  $879\text{ cm}^{-1}$  könnte aber den Intensitätsverlust der Torsionsmode durch das Verkippen der Phenylringe ausgleichen.

Die Umwandlung von Zustand A in Zustand B kann dabei sowohl thermisch, durch Heizen auf 319 K, als auch photoinduziert durch Einstrahlen von Licht mit einer Wellenlänge von 355 nm erreicht werden. Damit ist für TBI auf Au(111), anders als für Imin in Lösung [13, 49], das cis-Isomer, also Zustand B, thermisch stabil. Die photoinduzierte Rückreaktion der Moleküle von Zustand B in Zustand A ist abhängig von der Bedeckung und kann nur für die 0,5 ML Probe nach Bestrahlung mit Licht bei 405 oder 445 nm beobachtet

werden. Für einen Bedeckungsgrad im Bereich einer komprimierten Monolage wird die Rücktransformation durch Beleuchtung mit Licht bei 405 oder 445 nm nicht beobachtet. Dies legt nahe, dass sterische Hinderung die Rücktransformation unterdrückt.

Dadurch, dass TBI auf Au(111) photonisch zwischen zwei unterscheidbaren Zuständen geschaltet wird, müssen zwei unterschiedliche Anregungsmechanismen vorliegen. In der Literatur wird für Imin in Lösung eine trans- zu cis-Isomerisierung durch Bestrahlung mit Licht bei 313 nm angegeben, der Rückweg von cis zu trans liegt bei höheren Wellenlängen [13]. Die Abweichung von 313 zu 355 nm lässt sich mit dem Verschieben der Molekülorbitale durch die Adsorption auf der Oberfläche erklären. Die Rücktransformation bei 405 oder 445 nm stimmt mit den Beobachtungen für Imin in Lösung überein.

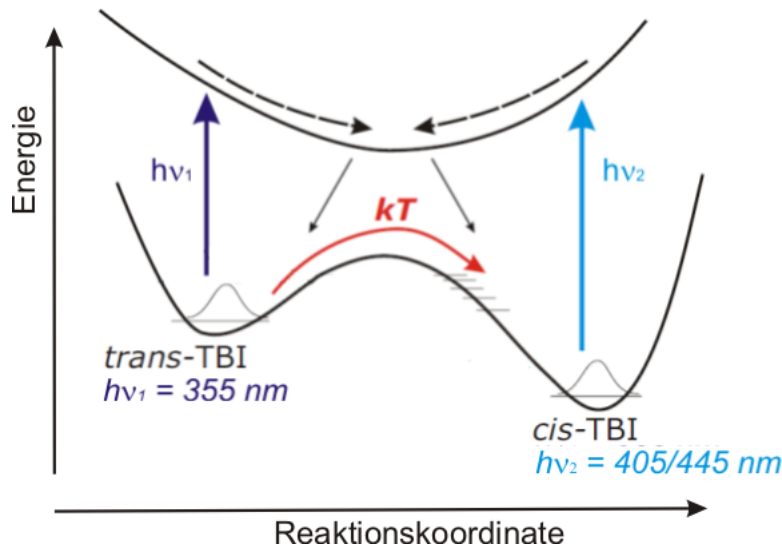


Abbildung 5.14: Schematisches Energiediagramm für die photoinduzierte und thermisch aktivierte Isomerisierung von TBI auf Au(111).

Im Fall einer intramolekular angeregten Photoisomerisierung werden die Ergebnisse der schwingungsspektroskopischen Untersuchung, dass Zustand A der trans- und Zustand B der cis-Konfiguration entspricht, bestätigt. Der Schaltmechanismus könnte aber auch substratvermittelt sein. Die trans-cis-Isomerisierung wird dabei durch Laserlicht bei 355 nm (3,49 eV) ausgelöst, wodurch ein Elektron aus dem Substrat in das LUMO von TBI angeregt wird (Negative-Ionen-Resonanz). Nach Zwei-Photonen Photoemission-Messungen (AG Wolf, FU-Berlin) liegt bei 3,5 eV bezüglich der Fermienergie  $E_F$  ein Mischzustand aus dem LUMO und dem Bildladungszustand vor. Die Rücktransformation von cis zu trans könnte sich durch einen Lochtransfer erklären lassen. Dabei wird ein Elektron aus dem Substrat geschlagen und ein Loch erzeugt. Der Lochzustand wandert zum Adsorbat, wodurch die Isomerisierung angeregt wird (Positive-Ionen-Resonanz). Ein mögliches Energieschema für TBI auf Au(111) zeigt Abb. 5.14.

Trotz der noch bestehenden Unklarheiten, lässt sich abschließend sagen, dass es gelungen ist, TBI auf Au(111) reversibel zwischen zwei Zuständen durch Lichteinstrahlung zu schalten. Ob damit auch zweifelsfrei ein Schalten zwischen dem trans-Zustand zum cis-Zustand verbunden ist, erfordert weitergehende Untersuchungen.

## 5.2 Spiropyran

Spiropyran ändert seine Struktur reversibel durch einen Ring-Öffnungs-/Ring-Schluss-Mechanismus. Der Ring-Öffnungs-Prozess, der die geschlossene Form (Sp) in die offene Form (Mc) wandelt, lässt sich in Lösung durch Einstrahlen von UV-Licht aktivieren [15]. Mit sichtbarem Licht kann wiederum in Lösung Mc zu Sp geschaltet werden [56]. Zusätzlich wird auch eine thermische Umwandlung beobachtet.

### 5.2.1 Thermische Desorptionsspektroskopie

Um unterschiedliche Bedeckungen von Spiropyran dosieren zu können, wird – analog zu TBI – ein Fragment ausgewählt, dessen Intensität im Massenspektrum mit der Desorptionsrate von Spiropyran korreliert. Denn wie TBI hat Spiropyran eine molekulare Masse (322 amu) oberhalb der Nachweisgrenze des QMS (100 amu). Abbildung 5.15 zeigt RGA-Spektren vor dem Dosieren sowie nach 13 minütigem Dosieren bei offenem Verdampfer-Ventil zur Kammer.

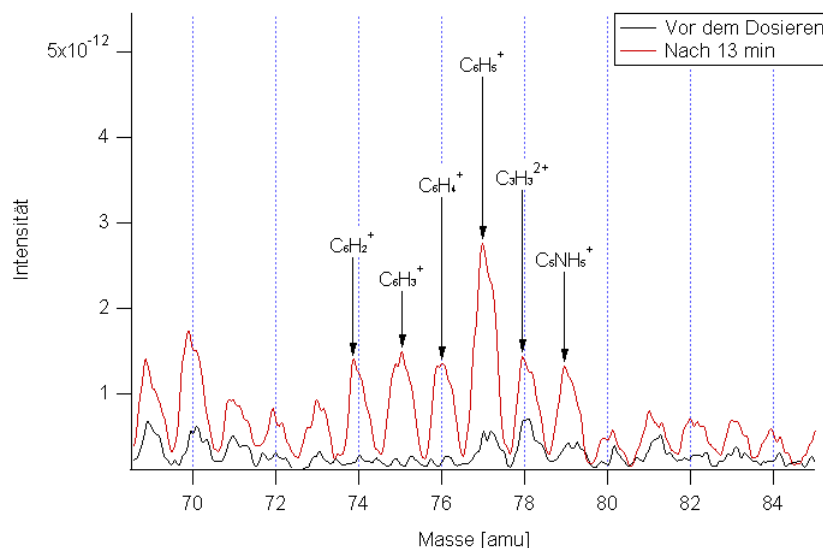


Abbildung 5.15: Auszug eines RGA-Spektrum vor und nach Dosieren (13 min) von Spiropyran.

Am stärksten wächst die Intensität des Fragments bei 77 amu an, welches der Massenzahl eines ionisierten Phenylrings entspricht ( $C_6H_5^+$ ). Auch die Nachbarpeaks werden  $C_6H_x$ -Ionen zugeordnet, da sie sich jeweils nur um 1 amu, also um ein Wasserstoff-Atom, unterscheiden. Abbildung 5.16 zeigt TDS-Spektren bei 77 amu, die nach unterschiedlich langen Dosierzeiten aufgezeichnet wurden. Um einen Spiropyranfilm zu präparieren, wird der Verdampfer auf 358 K erhitzt, während die Probe auf 120 K gekühlt ist.

Als Monolage ist der Flächeninhalt des Peaks bei 470 K im 1,4 ML Spektrum definiert. Bereits bei 0,04 ML ist bei 480 K eine kleine Erhöhung erkennbar, die bei 0,4 ML deutlicher heraus wächst. Auch für Spiropyran schiebt das Peakmaximum der Monolage mit der Bedeckung gegen kleinere Temperaturen. Dies entspricht einem Desorptionsverhalten

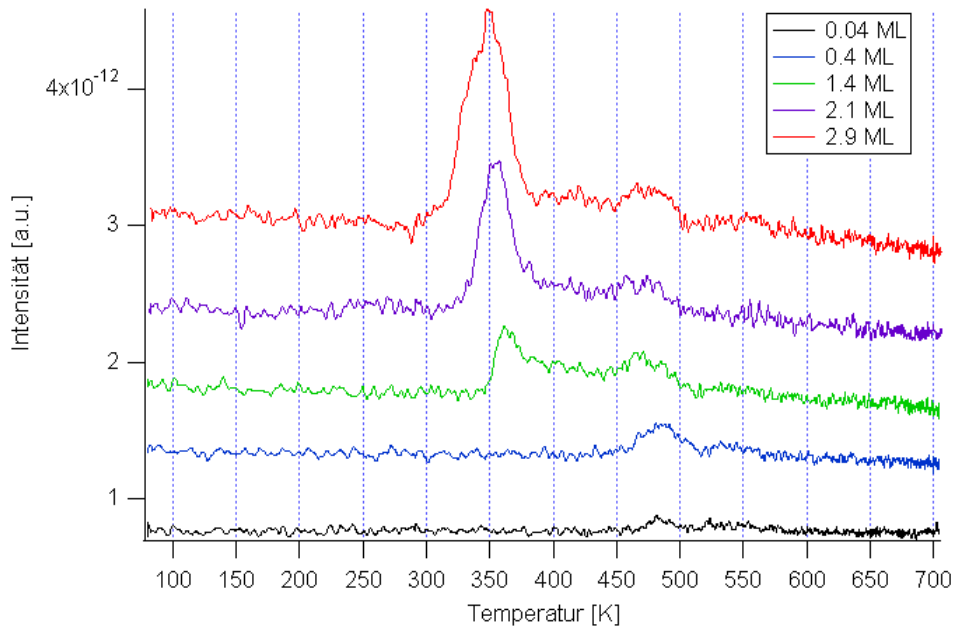


Abbildung 5.16: TDS-Spektren bei 77 amu von Spiropyran auf Au(111) für unterschiedlich lange Dosierzeiten.

zweiter Ordnung und lässt sich durch intermolekulare abstoßende Kräfte erklären. Nach längerer Dosierzeit sieht man auch den Multilagenpeak bei 365 K, der mit steigender Bedeckung in Breite und Höhe weiter anwächst. Das Maximum sinkt geringfügig zu kleineren Temperaturen.

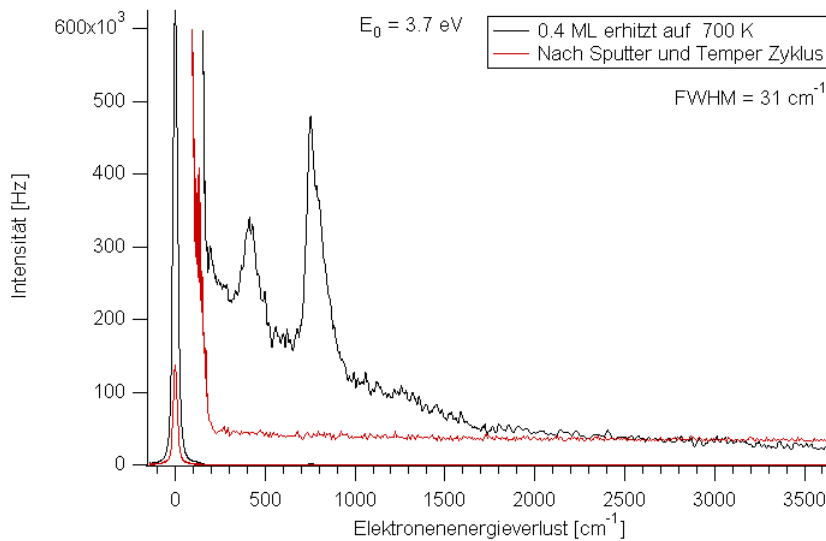


Abbildung 5.17: HREELS-Spektrum einer Submonolage Spiropyran auf Au(111) bei 120 K; Adsorptionstemperatur = 120 K; anschließend erhitzt auf 700 K.

Parallel dazu durchgeführte HREELS-Untersuchungen zeigen, dass nach der Desorption noch einzelne Molekülfragmente auf der Oberfläche verbleiben. Wird eine 0,4 ML Pro-

be auf 700 K erhitzt, können zwischen 400 und  $750\text{ cm}^{-1}$  immer noch C-H und C-C Schwingungen ausgemacht werden (siehe Abb. 5.17), die erst durch einen Sputter- und Temper-Zyklus entfernt werden. Dies deutet darauf hin, dass Spiropyran beim Desorbieren zum Teil dissoziiert. In den nachfolgenden Experimenten werden ausschließlich Proben mit einer Bedeckung von 0,4 ML Spiropyran untersucht, die bei 120 K präpariert wurden. Die Proben bleiben während des gesamten Messvorgangs (Laser-Bestrahlung und HREELS-Untersuchung) auf 120 K gekühlt.

### 5.2.2 Adsorptionsgeometrie

Rastertunnelmikroskop-Untersuchungen (STM) von einer Submonolage Spiropyran auf Au(111) von Pascual et al. (FU-Berlin) haben ergeben, dass Spiropyran in Abhängigkeit von der Temperatur in drei unterschiedlichen Phasen vorliegt (Abb. 5.18). Abbildung 5.18a zeigt die Probe bei 170 K und entspricht einem ungeordneten Zustand des Adsorbats direkt nach dem Dosieren. Durch Erhitzen auf 210 K entsteht eine geordnete Phase (Phase A), wie Abb. 5.18b) zu sehen ist. Heizt man die Probe auf über 290 K wandelt sich Phase A in eine ebenfalls geordnete Phase B um (Abb. 5.18c)).

Diese Phasenübergänge konnten auch mit HREELS beobachtet werden, wie Abb. 5.19 illustriert. Für das Spektrum wurde zuerst eine Spiropyran-Probe mit einer Bedeckung von 0,4 ML bei einer Substrattemperatur von 120 K präpariert. Die Probe wurde dann schrittweise auf 253 K und 323 K erhitzt, wobei sie nach jedem Schritt auf 120 K gekühlt wurde, um ein HREELS-Spektrum aufzunehmen. Besonders deutlich unterschieden sich die drei Phasen in der Zählrate des elastischen Peaks. Sie vervierfacht sich beim Übergang von der ungeordneten Phase zu Phase A durch Heizen auf 253 K und verdoppelt sich nochmals, wenn man die Probe auf 323 K erhitzt und Phase B erzeugt wird. Der Zuwachs der Zählrate des elastischen Peaks erklärt sich mit der zunehmenden Homogenität und Ordnung der Oberfläche bei höheren Temperaturen.

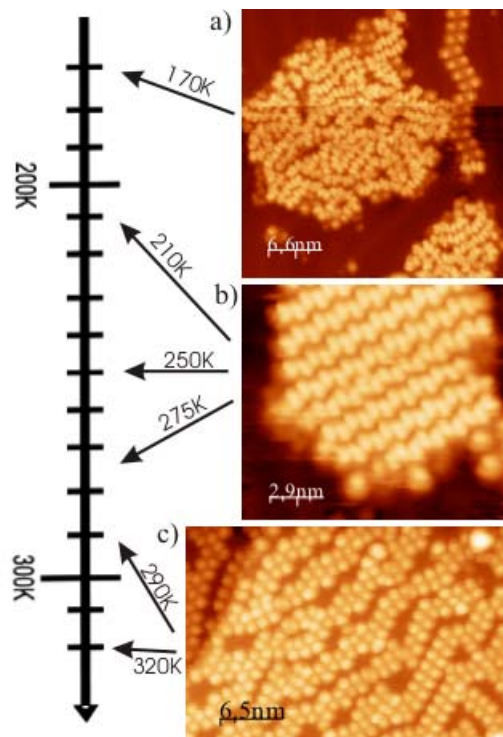


Abbildung 5.18: STM Aufnahme von einer Submonolage Spiropyran auf Au(111). a) zeigt die Oberfläche direkt nach der Adsorption b) Phase A: nachdem über 210 K geheizt wurde und c) Phase B: ab einem Temperatur von 290 K; von Pascual et al. (FU-Berlin)

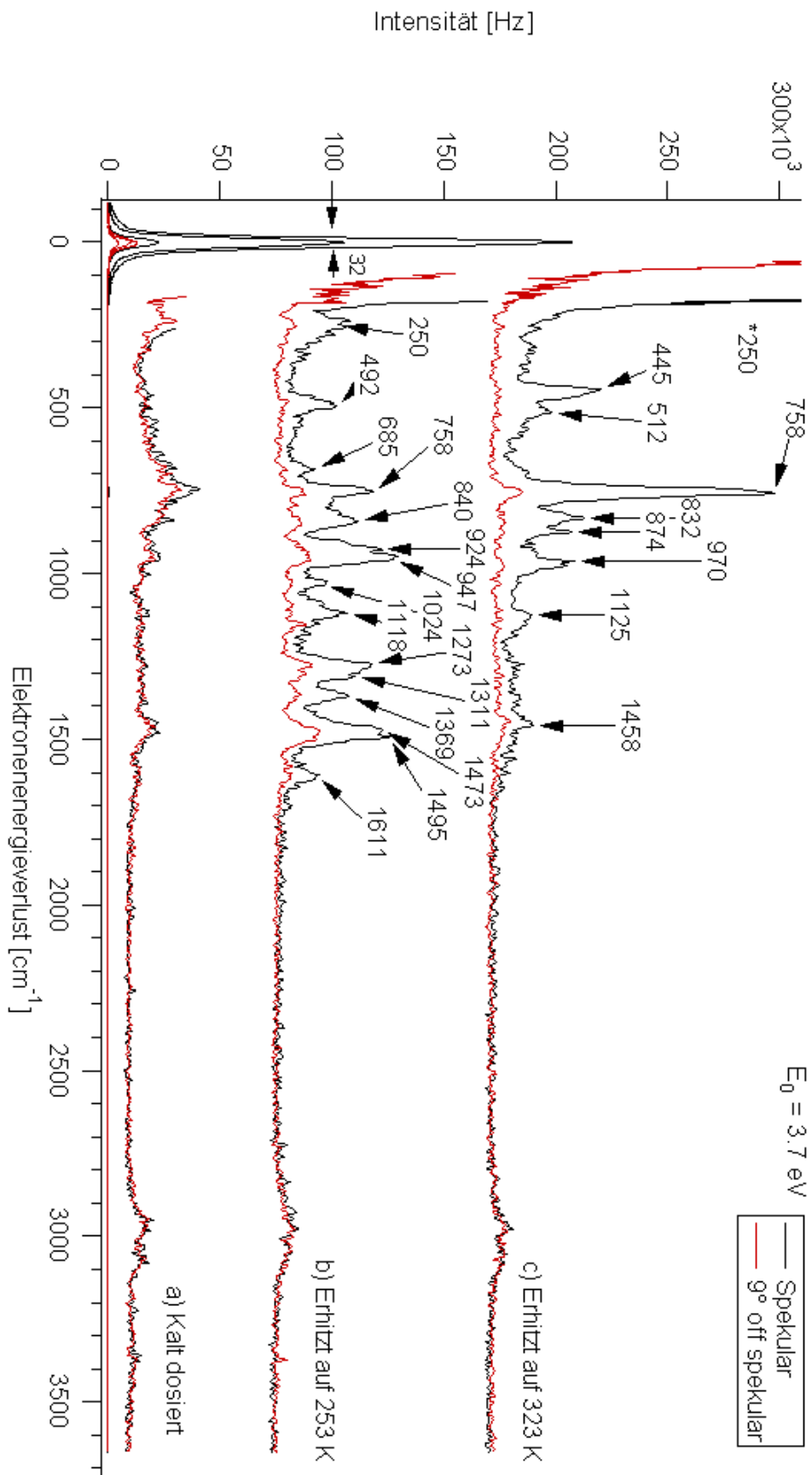


Abbildung 5.19: HREELS-Spektrum von 0,4 ML Spiropyran auf Au(111) bei 120 K; Adsorptionstemperatur = 120 K; a) direkt nach Präparation, b) nach Aufheizen auf 253 K c) nach Aufheizen auf 323 K.

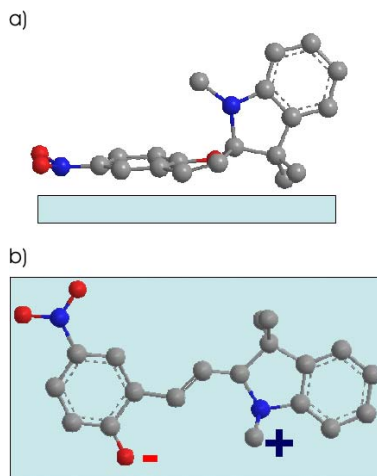


Abbildung 5.20: Konfiguration von Spiropyran auf Au(111); a) Phase A: geschlossene Form, b) Phase B: planare Merocyanin-Form parallel zur Oberfläche; Kohlenstoff: grau, Stickstoff: blau, Sauerstoff: rot.

Dies ist aber nicht die einzige Änderung, denn deutliche Unterschiede zwischen den Phasen und damit auch in der Geometrie der Moleküle auf der Oberfläche, lassen sich auch im Rest des Spektrums ausmachen. Beispielsweise gewinnt die Mode bei  $758\text{ cm}^{-1}$  mit Ausbildung der Phase B an Intensität. Des Weiteren treten die Schwingungen zwischen  $1273\text{ cm}^{-1}$  und  $1495\text{ cm}^{-1}$  in Phase B nur noch als erhöhter Hintergrund auf. In der ungeordneten Phase sind alle Schwingungen stoßgestreut (siehe Abb. 5.19). In den beiden geordneten Phasen A und B hingegen sind nur die Moden um  $3000\text{ cm}^{-1}$  nicht dipolaktiv. Denn für alle Schwingungen, die unter  $3000\text{ cm}^{-1}$  liegen, fallen im off-spekularen Spektrum die Intensitäten stark ab. Besonders drastisch ist dies für Phase B. Die Mode bei  $758\text{ cm}^{-1}$  lässt sich einer Spreizschwingung der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in den Phenylringen zuordnen ( $\delta^{op}(\text{CH},\text{Ph})$ ) [61]. Da die Schwingung dipolaktiv ist (siehe Abb. 5.19) und eine Bewegung der Wasserstoffatome aus der Molekülebene beschreibt, muss die C–H Gruppe und damit auch der Phenylring parallel zur Oberfläche liegen. Wäre ein Phenylring senkrecht dazu, würde ein entgegengesetztes Bilddipolmoment im Goldkristall induziert werden. Dadurch wird das Dipolmoment der Schwingung stark abgeschirmt, sodass die Mode nicht so intensiv angeregt werden könnte. Nach dem Übergang von Phase A zu B sticht die Spreizschwingung sogar noch stärker hervor. Dies lässt auf die Geometrie der Molekülgruppen in Spiropyran, bestehend aus Benzopyran (ausschließlich in der geschlossenen Form), Nitrobenzol und Indolin (in geschlossener sowie in offener Form), schließen. In Phase A liegt nur Indolin oder Nitrobenzol parallel zur Oberfläche vor, in Phase B ist das für beide der Fall. Das wiederum

$\text{cm}^{-1}$	Schwingung
445	-
512	$\tau(\text{CC})^b, \delta(\text{CH})^b$
758	$\delta^{op}(\text{CH})^d$
832	$\tau(\text{CC})^b$
874	$\tau(\text{CC})^b, \delta^{op}(\text{CH})^b$
970	$\delta^{op}(\text{CH})^b$
1125	$\delta_{as}^{op}(\text{CH})^f$
1458	$\nu(\text{C HC})^d$

Tabelle 5.2: Phase B: Übersicht der Schwingungsbanden für Spiropyran in merocyaniner Form;  $s$  = symmetrisch,  $as$  = asymmetrische,  $\nu$  = Streckschwingung,  $\delta$  = Spreizschwingung,  $\tau$  = Torsion,  $Ph$  = Phenylring;  $op$  = aus der Molekülebene; a) [76], b) [77], c) [14], d) [61], e) [78], f) [79], g) [80]

deutet drauf hin, dass sich das Molekül in Phase A in der geschlossenen Form befindet und in Phase B in Mc-Form parallel zur Oberfläche orientiert ist. Die parallele Konfiguration der Phase B lässt sich weiter bekräftigen, wenn man die Moden bei 840 und 970  $\text{cm}^{-1}$  betrachtet, die allesamt in Phase B herauswachsen und einer Spreizschwingung  $\delta^{op}(CH)$  bzw. einer Torsionsmode  $\tau(CC)$  zugeordnet werden können [77]. Das heißt, es handelt sich wieder um dipolaktive Schwingungen aus der Molekülebene heraus, die wie oben erklärt, ein Dipolmoment senkrecht zur Au(111)-Oberfläche besitzen.

$\text{cm}^{-1}$	Schwingung
250	$\tau_{butt}^b$
492	$\tau(CC)^b, \delta(CH)^b$
685	$\delta(CC)^b$
758	$\delta^{op}(CH)^d$
840	$\tau(CC)^b, \gamma(CH)^b$
924	$\nu(CH)^g$
947	$\nu(OCN)^e$
1024	$\delta^{op}(CH)^a$
1118	$\delta_{as}^{op}(CH)^f$
1273	$\nu(N-C)^f, \nu(N-Ph)^e$
1311	$\nu(N-CH_2)^e$
1369	$\nu(CH)^g$
1473	$\nu(CHC)^d$
1495	$rd(\text{Benzol})^g$
1611	$\nu(C=C)^f$

Tabelle 5.3: Phase A: Übersicht der Schwingungsbanden für Spiropyran in geschlossener Form;  $s$  = symmetrisch,  $as$  = asymmetrische,  $\nu$  = Streckschwingung,  $\delta$  = Spreizschwingung,  $\tau$  = Torsion,  $Ph$  = Phenylring;  $op$  = aus der Molekülebene; a) [76], b) [77], c) [14], d) [61], e) [78], f) [79], g) [80]

nach der Literatur eine Torsionsmode zwischen den beiden Ringen in Benzopyran [77]. Die Schwingung bei 840  $\text{cm}^{-1}$ , die in beiden Phasen ähnlich intensiv aufscheint, wird einer Torsionsmode zwischen zwei Kohlenstoffatomen, bzw. einer Biegeschwingung zwischen einem Wasserstoff- und einem Kohlenstoffatom angerechnet [77]. Eine komplette Auflistung aller Schwingungen für Phase A erfolgt in Tabelle 5.3.

Abbildung 5.20 zeigt als Ergebnis der Auswertung der HREELS-Spektren die Konfiguration von Spiropyran in Phase A und Phase B auf Au(111).

Aufschluss über die Orientierung von Phase A geben die normalerweise sehr intensive symmetrische und die sehr intensive asymmetrische Streckschwingung der  $\text{NO}_2$ -Gruppe bei 1348 bzw. 1523  $\text{cm}^{-1}$ , die aufgrund der parallelen Anordnung des Nitrobenzols in beiden Phasen nicht detektiert werden können. Damit kann man auch auf die Geometrie des geschlossenen Moleküls rückschließen und zwar, dass die Indolin-Komponente senkrecht zur Oberfläche orientiert ist. Eine komplette Zuordnung aller Schwingungen für Phase B wird in Tabelle 5.2 gegeben.

Die Schwingung bei 1273  $\text{cm}^{-1}$ , die theoretischen Studien zufolge einer dipolaktiven Streckschwingung zwischen dem Stickstoffatom und dem Phenylring zugeordnet werden kann, ist ebenfalls ein Indiz dafür, dass das Indolin in Phase A senkrecht zur Oberfläche liegt [78, 79]. Sollte das Mc-Molekül senkrecht zur Oberfläche stehen, müsste diese Schwingung auch im Spektrum von Phase B auftreten, was nicht der Fall ist. In Phase B verschwindet die Schwingung bei 947  $\text{cm}^{-1}$  nahezu komplett, welche der Spiropyranbande  $\nu(OCN)$  zugeordnet wird [14]. Offensichtlich bricht der Pyranring auf, wenn das Molekül von Phase A, also Sp, in Phase B, die Mc Konfiguration, umgewandelt wird. Bekräftigt wird dies durch die Anregung bei 250  $\text{cm}^{-1}$ . Sie tritt nur in Phase A auf und ist



### 5.2.3 Thermische Untersuchungen

Um den Umschlagpunkt zwischen beiden Konfigurationen genauer zu bestimmen, wurde die Spiropyran-Probe in 10 K Schritten von 253 auf 323 K erhitzt und anschließend mit HREELS untersucht. Aus Gründen der Übersicht, sind aber nur Spektren bei Temperaturen von 293, 303 und 313 K in Abb. 5.21 dargestellt. Die Spektren im Temperaturbereich zwischen 253 bis 283 K sind dem 293 K Spektrum sehr ähnlich. Alle Spektren werden nur bis zu einer Wellenzahl von  $2000\text{ cm}^{-1}$  dargestellt, da die Moden bei  $3000\text{ cm}^{-1}$  in nachfolgenden Untersuchungen kaum eine Änderungen aufweisen. Wie bei TBI wird das Rauschen zwischen  $1800$  und  $2800\text{ cm}^{-1}$  als Untergrund der Spektren verwendet und abgezogen.

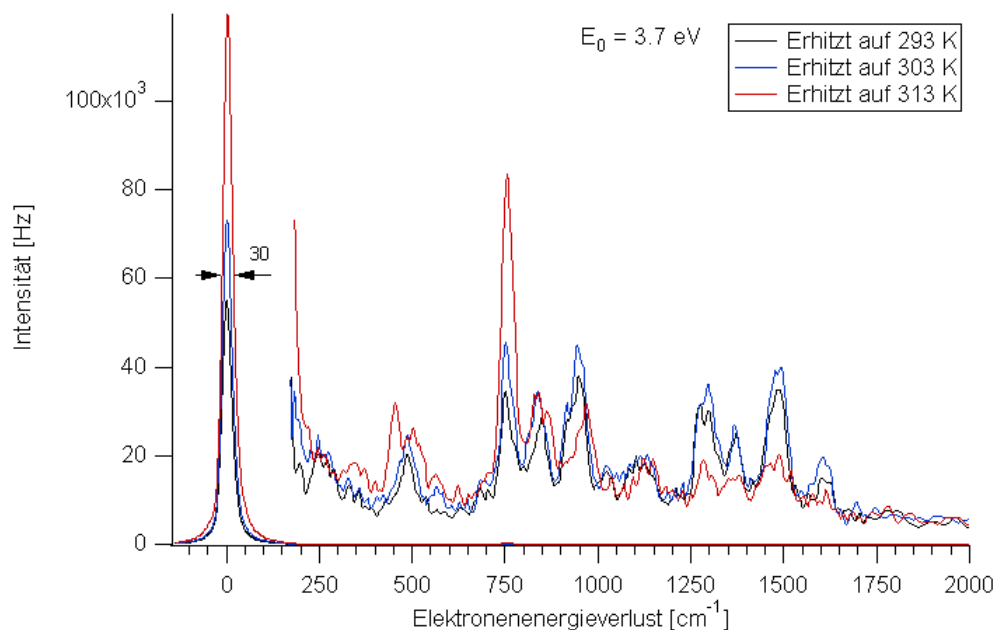


Abbildung 5.21: HREELS-Spektrum einer Submonolage Spiropyran auf Au(111) gekühlt auf 120 K. Spektren vor und nach Phasenumwandlung.

Wie man sehen kann, findet der Phasenübergang zwischen den Schritten 293 und 313 K statt. Die stärkste Änderung tritt im Temperaturbereich zwischen 303 und 313 K auf, in dem noch keine Desorption stattfindet (siehe Abb. 5.16). Besonders deutlich wird der Phasenübergang, wenn man die Intensität der Schwingung bei  $758\text{ cm}^{-1}$  als Marker für die jeweilige Phase nimmt, wobei eine geringe Intensität Phase A anzeigt und eine große Phase B. Trägt man die relative Zählrate der Markermode nun über die Temperatur auf, kann man deutlich den Übergang innerhalb eines 10 K Schrittes erkennen (siehe Abb. 5.22). Die relative Intensität ist dabei der Abstand zwischen dem Peak-Maximum und dem mittleren Rauschen im Bereich von  $1800$  bis  $2800\text{ cm}^{-1}$ . Die mittlere Größe des Rauschens wird dabei als Fehler angenommen.

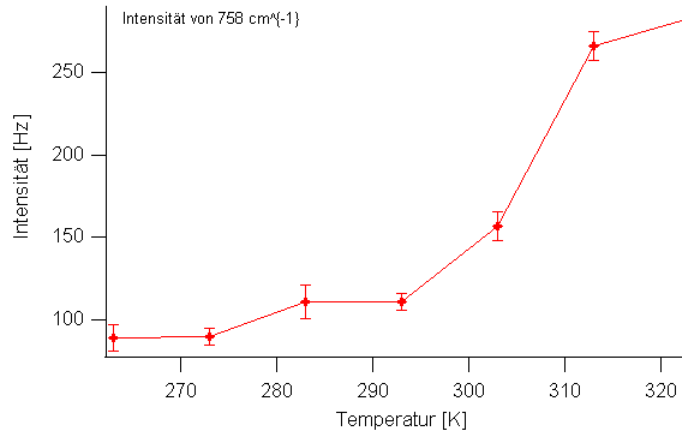


Abbildung 5.22: Phasenübergang für Spiropyran, wobei die relative Intensität von  $758 \text{ cm}^{-1}$  als Marker genommen wurde.

Die Aktivierungsenergie für den Phasenübergang von A zu B lässt sich mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung bestimmen:

$$A_R = A e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (5.1)$$

wobei  $E_a$  die Aktivierungsenergie für den Phasenübergang ist,  $A$  der präexponentielle Faktor,  $A_R$  die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und  $k$  die Boltzmann-Konstante. Um die Aktivierungsenergie zu bestimmen, wird die prozentuale Intensitätsänderung des Markerpeaks bei  $758 \text{ cm}^{-1}$  genommen.

$$A_R = \frac{I_{758}^{XK} - I_{758}^{253K}}{I_{758}^{253K}}$$

Phase A wird durch 10 minütiges Aufheizen der Spiropyran-Probe auf 253 K erzeugt. Anschließend wird die Spiropyran-Probe für weitere 10 min auf 283, 293, 303, 308 bzw. 313 K erhitzt. Für jeden Temperaturschritt muss eine neue Oberfläche durch Sputtern und Tempern präpariert werden, damit eine identische Anfangssituation gewährleistet ist. Die Messpunkte für den Arrhenius-Plott und die dazugehörige Ausgleichsgerade sind in Abb. 5.23 dargestellt. Die resultierende Aktivierungsenergie von  $0,84 \pm 0,05 \text{ eV}$  ist in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen für Spiropyran in Lösung ( $0,77\text{-}0,98 \text{ eV}$  abhängig vom Lösungsmittel [60]).

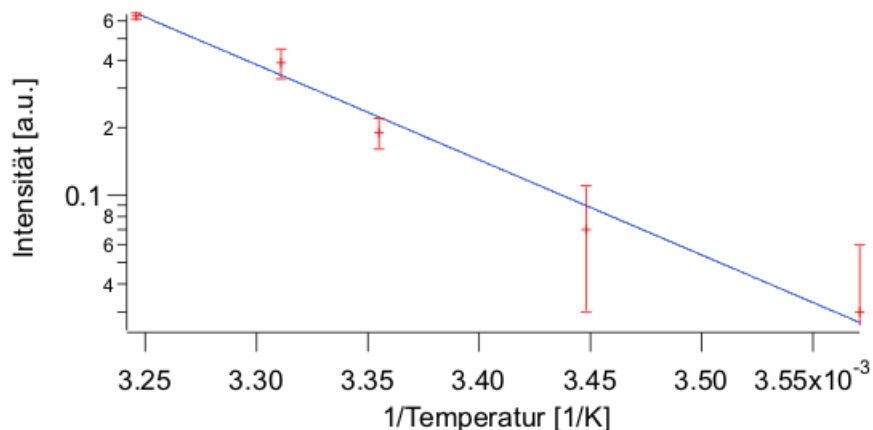


Abbildung 5.23: Arrhenius-Plott und Ausgleichsgerade zur Bestimmung der Aktivierungsenergie. Aufgetragen ist die prozentuelle Änderung der Mode bei  $758\text{ cm}^{-1}$  zwischen 10 min Heizen auf 253 K und 10 min Heizen auf die im Graphen angegebene Temperatur.

Im Gegensatz zu Spiropyran in Lösung ist die Mc- und nicht die Sp-Konfiguration stabil. Dies lässt sich durch die Wechselwirkung des Moleküls mit dem Substrat erklären. Die STM- und Rastertunnelspektroskopie-Untersuchungen (STS) geben Aufschluss über die Bindungsstärke zwischen Adsorbat und Substrat. Phase A ist demnach auf der Oberfläche physisorbiert, da sowohl die Herringbone-Überstruktur von Gold als auch der Au(111) Oberflächenzustand ohne Störung durch das Spiropyran abgebildet werden können (siehe Abb. 5.24). Phase A erscheint etwas höher als Phase B ( $4\text{ \AA}$  zu  $3,8\text{ \AA}$ ), die sich im Gegensatz dazu aus geordneten Dimer-Reihen zusammensetzt. Die Wechselwirkung mit dem Substrat ist

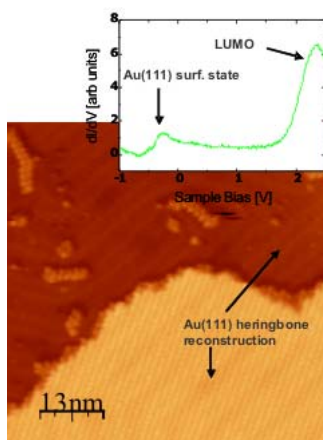


Abbildung 5.24: STM-Aufnahme der Oberfläche mit einer Submonolage Spiropyran in Phase A; von Pascual et al. (FU-Berlin)

deutlich stärker, da in Gegenwart von Phase B weder der Oberflächenzustand noch die Überstruktur von Gold abbildbar sind. Dies stimmt auch mit den HREELS Ergebnissen überein, die auf zurück bleibende CH- und CC-Reste nach Heizen des Moleküls auf 700 K und damit auf eine Dissoziation von Spiropyran bei der Desorption hinweisen. Die starke Wechselwirkung mit dem Substrat scheint also die Mc-Form zu stabilisieren.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es möglich ist, beide Phasen von Spiropyran auf Au(111) mit HREELS zu detektieren. Des Weiteren ist es möglich, den Ring-Öffnungs-Mechanismus thermisch zu aktivieren. Dies ist aber in Widerspruch mit Experimenten von Spiropyran in Lösung, in denen die Sp- und nicht Mc-Form als stabil gefunden wurde. In Phase A liegen die Moleküle in der geschlossener Form vor, für die die Nitrobenzol-Gruppe parallel zur Oberfläche ist und das Indolin senkrecht dazu steht. In Phase B findet man sie in der Merocyanin-Form, die parallel zur Oberfläche orientiert ist.

### 5.2.4 Photoinduzierter Phasenübergang ausgehend von Phase A

In Lösung, kann man photoinduziert zwischen der geschlossenen Sp- und offenen Mc-Form schalten [15,16,56]. Um das Schaltverhalten auf Oberflächen zu untersuchen, werden 0,4 ML Spiropyran bei einer Substrattemperatur von 120 K auf Au(111) abgeschieden. Danach wird der Au-Kristall auf 253 K erhitzt, damit sich Phase A ausbildet. Anschließend wird die Probe auf 120 K gekühlt und während der gesamten Mess- und Strahldauer bei dieser Temperatur gehalten. Mit den folgenden Experimenten wird nun versucht, Phase A von Spiropyran in Phase B umzuwandeln. Aus STM-Untersuchungen (siehe Abb. 5.24) ist bekannt, dass durch resonantes Tunneln in das LUMO, Phase A in Phase B umgewandelt werden kann. Der Energieabstand zwischen dem Oberflächenzustand von Au(111) und dem LUMO in Phase A liegt bei 2,8 V. Der Versuch besteht nun darin, Phase A von Spiropyran mit 445 nm, 355 nm und 532 nm zu bestrahlen um Elektronen vom Substrat in das LUMO des Adsorbats zu anzuregen. Abbildung 5.25 zeigt ein Spektrum vor und nach der Beleuchtung des Adsorbats mit 445 nm (50 mW, 30 min).

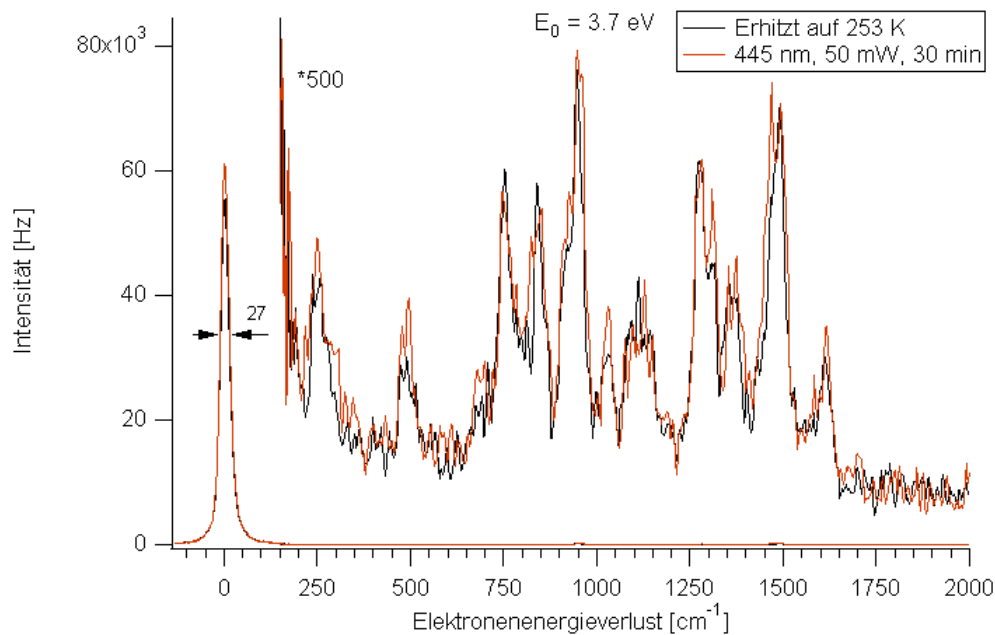


Abbildung 5.25: HREELS-Spektrum einer Submonolage Spiropyran auf Au(111) bei 120 K; Adsorptionstemperatur = 120 K; vor und nach Beleuchtung von 30 min mit 445 nm und 50 mW.

Nach Bestrahlung nimmt die Intensität der 1310 und 1468  $\text{cm}^{-1}$ -Mode zu. Die Änderung ist aber für beide Moden nicht sehr groß und es wird in keinem Fall Phase A in Phase B umgewandelt. Der Versuch durch Bestrahlung der Spiropyran-Probe mit 355 nm (50 mW, 45 min) die Spiropyranbinndung aufzubrechen, schlägt ebenfalls fehl, wie man in HREELS-Spektrum der Abb. 5.27 sehen kann.

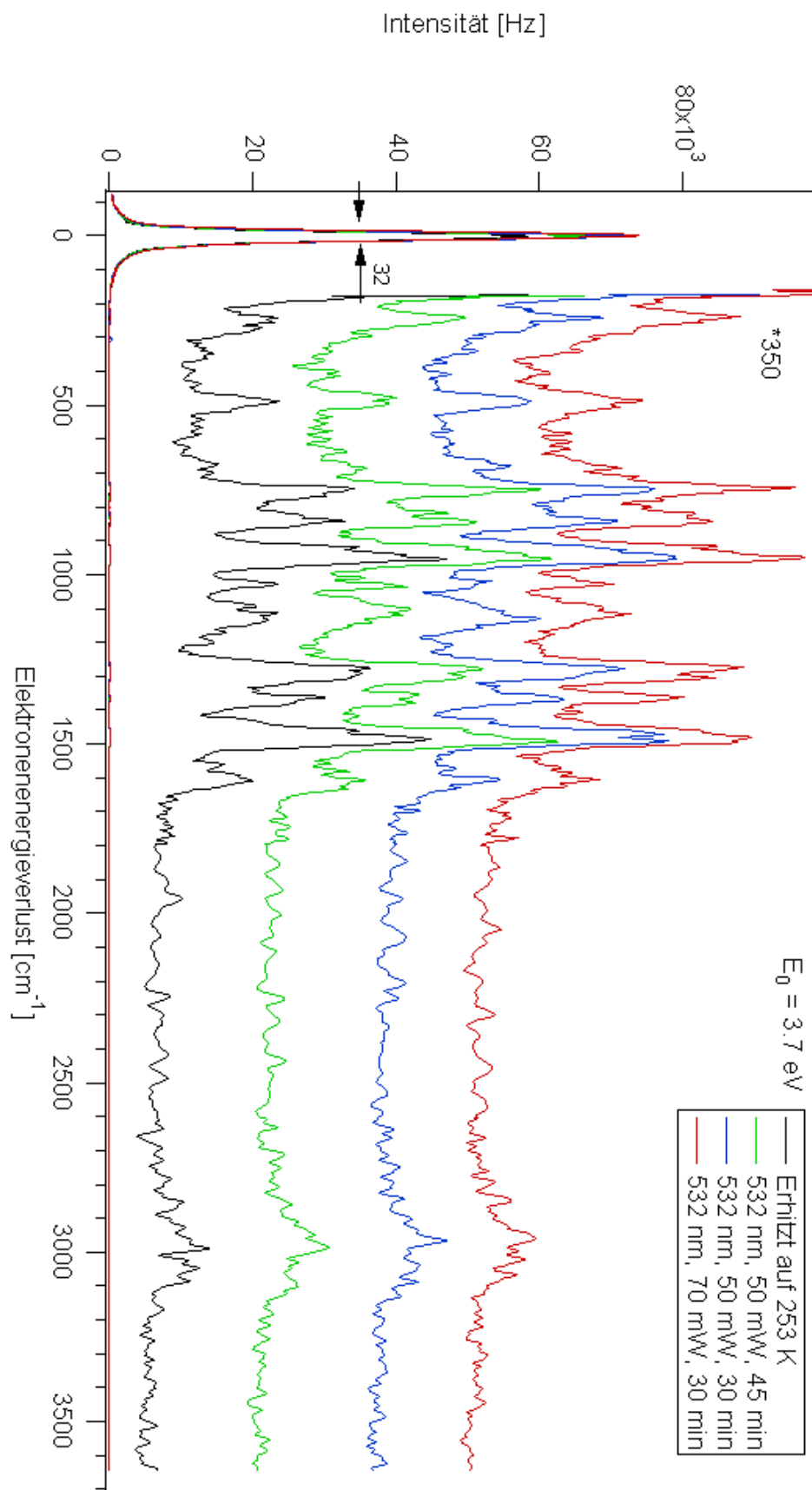


Abbildung 5.26: HREELS-Spektrum einer Submonolage Spiropyran auf Au(111) bei 120 K; Adsorptionstemperatur = 120 K; die nachdem sie auf 253 K erhitzt wurde mit 532 nm beleuchtet wurde.

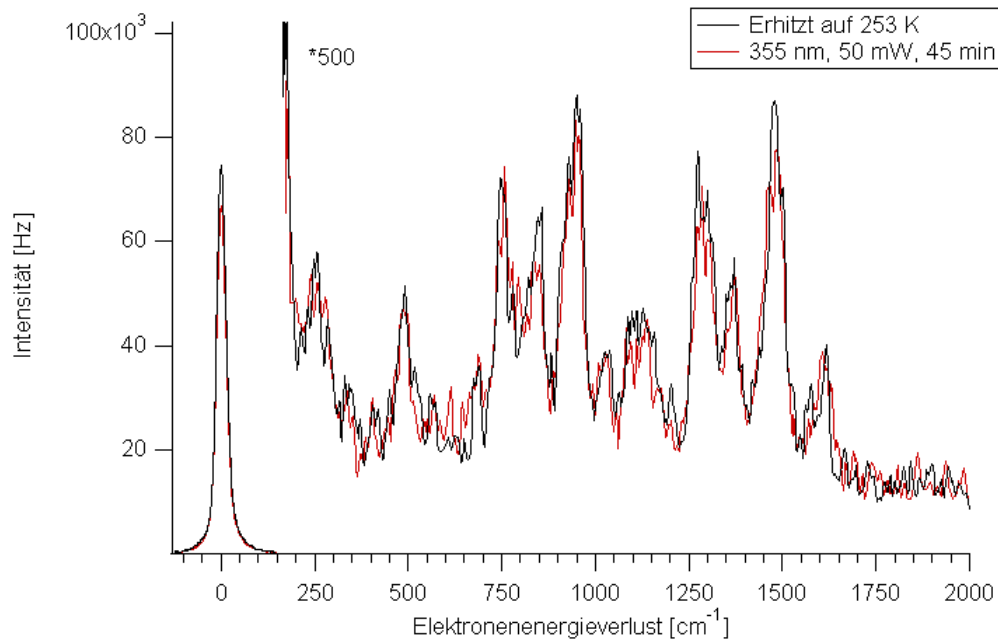


Abbildung 5.27: HREELS-Spektrum einer Submonolage Spiropyran auf Au(111) bei 120 K; Adsorptionstemperatur = 120 K; das auf 253 K erhitzt wurde, vor und nach Beleuchtung von 45 min mit 355 nm bei 50 mW.

Die Änderungen fallen nach Beleuchtung sogar noch geringer aus und die Moden unterscheiden sich nur geringfügig in der Intensität. Bei Einstrahlen mit 532 nm (50 mW, 45 min) nimmt die Intensität der Markermode bei  $758 \text{ cm}^{-1}$  nach dem ersten Beschuss zu. Jedoch ist die Änderung nicht sehr groß. Auch bei längerer Beleuchtung (50 mW, 30+30 min) wird kein Schalten von Phase A zu Phase B induziert, wie in Abb. 5.26 ersichtlich ist. Zusammenfassend kann man sagen, dass es nicht möglich war, von Phase A von Spiropyran nach Phase B photoinduziert zu schalten.

### 5.2.5 Photoinduzierter Phasenübergang ausgehend von Phase B

Um einen möglichen Ring-Schluss-Mechanismus durch Laserbestrahlung zu induzieren, werden 0,4 ML Spiropyran bei einer Substrattemperatur von 120 K auf Au(111) abgeschieden und anschließend auf 323 K aufgeheizt um Phase B zu erzeugen. Auch für Phase B ist während der gesamten Messung, also auch während des Beleuchtens, die Proben temperatur bei 120 K.

Abbildung 5.28 zeigt das HREELS-Spektrum nach Lasereinstrahlung bei 355 nm (50 mW, 30 min). Im Spektrum können keine Unterschiede festgestellt werden, außer der etwas höheren Intensität in der  $758 \text{ cm}^{-1}$  Mode, die aber vermutlich auf einen größeren Untergrund basiert.

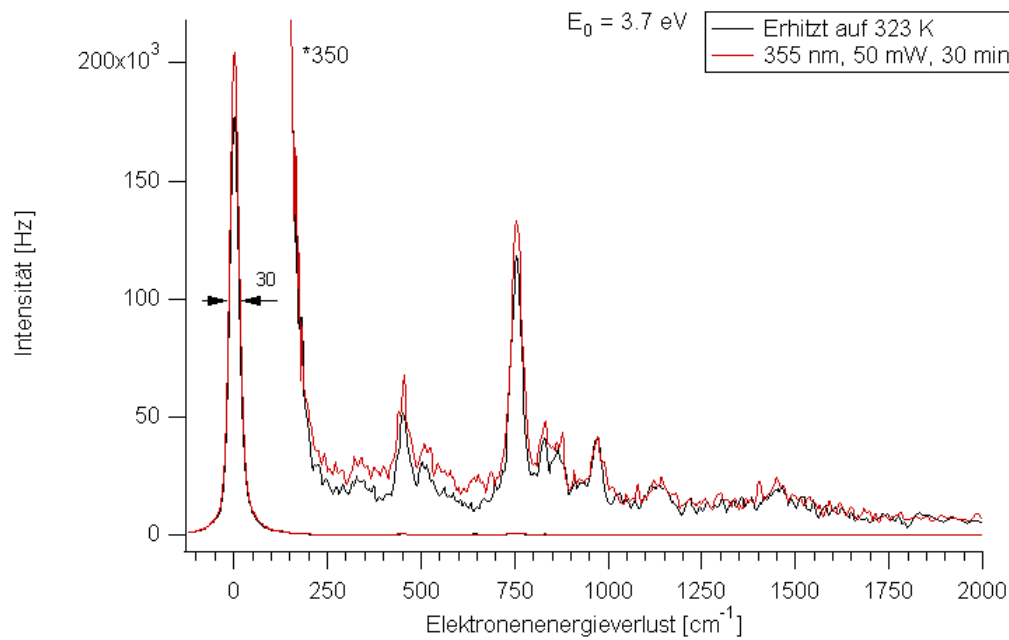


Abbildung 5.28: HREELS-Spektrum einer Submonolage Spiropyran auf Au(111) bei 120 K; Adsorptionstemperatur = 120 K; vor und nach Beleuchtung von 45 min bei 355 nm und 50 mW.

Für Abbildung 5.29 und 5.30 wird die Probe mit 445 bzw. 532 nm beleuchtet (30 min, 50 mW). In beiden Fällen kann kein Unterschied in den Spektren festgestellt werden, abgesehen vom leicht erhöhten Untergrund.

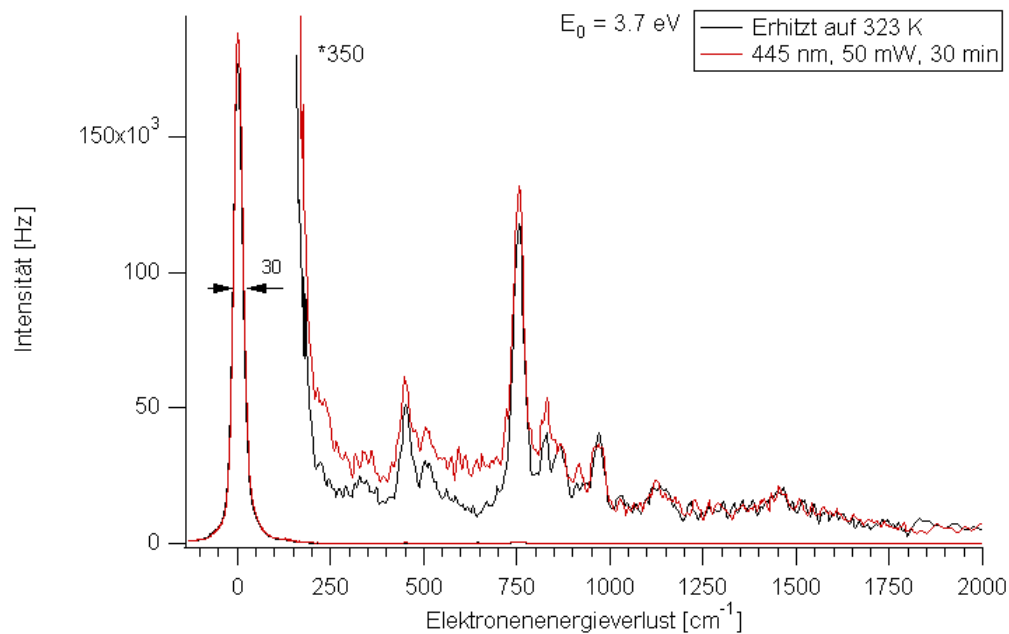


Abbildung 5.29: HREELS-Spektrum einer Submonolage Spiropyran auf Au(111) bei 120 K; Adsorptionstemperatur = 120 K; vor und nach Beleuchtung von 45 min mit 445 nm bei 50 mW.

Abschließend lässt sich sagen, dass es nicht möglich war, photoinduziert Phase B in Phase A zu wandeln. Erklärt werden kann dies durch die starke Ankopplung des Moleküls, da es beim Desorbieren dissoziiert.

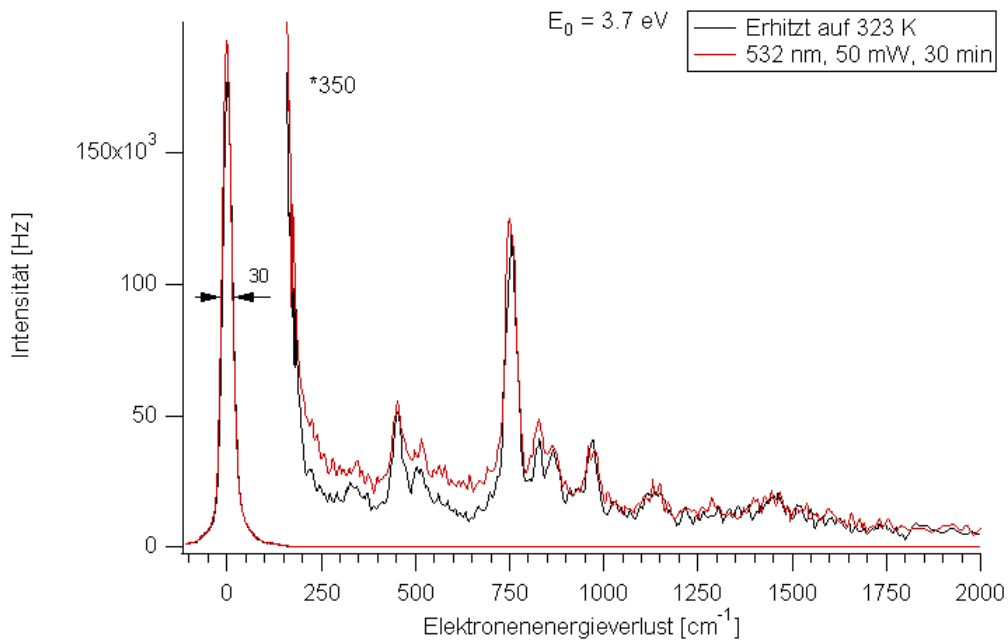


Abbildung 5.30: HREELS-Spektrum einer Submonolage Spiropyran auf Au(111) bei 120 K; Adsorptionstemperatur = 120 K; vor und nach Beleuchtung von 45 min mit 532 nm bei 50 mW.

### 5.2.6 Diskussion der Ergebnisse

Die HREELS-Ergebnisse von Spiropyran, adsorbiert auf Au(111), weisen auf eine thermische Phasenumwandlung von der geschlossenen Form in die offene Merocyanin-Form hin. Die Moleküle liegen nach dem Dosieren von 0,4 ML Spiropyran bei einer Substrattemperatur von 120 K in einer ungeordneten Phase vor. Erst durch Erwärmen des Substrats auf 210 K wandelt sich die ungeordnete Phase in die geordnete Phase A um. Im HREELS-Spektrum von Phase A findet man die für die geschlossene Form charakteristische Spiropyranbande  $\nu(\text{OCN})$  bei  $946 \text{ cm}^{-1}$  [14].

In Phase B, die durch Heizen der Probe auf 313 K erzeugt wird, kann die Mode bei  $946 \text{ cm}^{-1}$  nicht mehr detektiert werden, was für ein Aufbrechen der Spiropyranbande  $\nu(\text{OCN})$  und damit für die offene Struktur spricht. Ein Indiz, dass die offene Form parallel zur Oberfläche liegt, liefert die dipolaktive Torsionsmode der Phenylringe bei  $758 \text{ cm}^{-1}$ , die in Phase B stark an Intensität dazugewinnt [61]. Auch die dipolaktive Streckschwingung bei  $1273 \text{ cm}^{-1}$  zwischen Stickstoff und Phenylring in der Indolin-Einheit von Spiropyran, die in Phase B verschwindet, bekräftigt dies [78, 79]. In Phase A wird diese Schwingung wiederum detektiert, sodass die Indolin-Einheit von Spiropyran in der geschlossenen Form eher senkrecht bezüglich der Oberfläche liegt. Zusammen mit den ausbleibenden Streckschwingungen der  $\text{NO}_2$ -Gruppe (s:  $1348 \text{ cm}^{-1}$ , as:  $1523 \text{ cm}^{-1}$ ) lässt sich die Orientierung der geschlossenen Form bestimmen [76]. Da die zwei Streckschwingungen nicht detektiert werden, muss die Nitrobenzol-Einheit in beiden Phasen parallel zur Oberfläche liegen.



Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Indolin-Einheit der geschlossenen Form in Phase A senkrecht zur Oberfläche und zur Benzopyran-Gruppe orientiert ist. In Phase B bricht dagegen die Spiropyranbande  $\nu(OCN)$  auf, und die Moleküle liegen in offener Form parallel zur Oberfläche. Für die Aktivierungsenergie des thermischen Ring-Öffnungs-Mechanismus', um Moleküle von der Sp-Geometrie in die Mc-Form umzuwandeln, konnte ein Wert von  $0,84 \pm 0,05$  eV bestimmt werden. Das liegt innerhalb des Bereichs der Aktivierungsenergie, der für Spiropyran in Lösung ermittelt wurde (0,77-0,98 eV abhängig vom Lösungsmittel [60]).

Im Gegensatz zu Spiropyran in Lösung ist aber für Spiropyran adsorbiert auf Au(111) die Mc- und nicht die Sp-Form stabil. Das lässt sich durch die starke Wechselwirkung des Moleküls mit dem Substrat erklären, da Spiropyran auf der Goldoberfläche in Mc-Konfiguration als Zwitterion vorliegt (siehe Abschnitt 2.2). Das große Dipolmoment induziert dabei Bildladungen in der metallischen Oberfläche, wodurch die Bindungsstärke im Vergleich zur Sp-Geometrie erhöht wird [62]. Dies bestätigen auch die HREELS-Messungen, da nach Erhitzen der Spiropyran-Probe auf 700 K immer noch Reste des Moleküls im anschließend aufgezeichnetem HREELS-Spektrum detektiert werden, was darauf hinweist, dass das Molekül beim Desorbieren dissoziiert.

Der photoinduzierte Ring-Öffnungs-/Ring-Schluss-Mechanismus für Spiropyran wurde sowohl in Phase A als auch in Phase B untersucht. Als Lichtquellen kamen 355, 445 und 532 nm zum Einsatz. Das Ausbleiben des lichtinduzierten Schaltens in beiden Phasen kann mit der bereits diskutierten starken Ankoppelung des Moleküls an das Substrat zusammenhängen.



# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Moleküle 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-Imin (TBI) und Trimethyl-6-Nitro-Spiropyran (Spiropyran), adsorbiert auf Au(111), als potentielle Kandidaten für molekulare Schalter untersucht. Ziel dabei war es, lichtinduzierte und thermisch aktivierte molekulare Schaltprozesse auf der Oberfläche nachzuweisen. TBI lässt sich in Lösung durch Isomerisierung zwischen trans- und cis-Konfiguration schalten, während Spiropyran durch einen Ring-Öffnungs-/Ring-Schluss-Mechanismus zwischen einer geschlossenen (Sp) und einer offenen (Mc) Form umgewandelt werden kann. Als Substrat wurde aufgrund der chemischen Inertheit Au(111) gewählt, wobei der Bedeckungsgrad der Molekülschicht nach dem Verdampfen mit Hilfe der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) analysiert wurde. Dadurch konnten in darauf folgenden Experimenten Proben mit gewünschter Schichtdicke präpariert werden. Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurden mittels hochaufgelöster Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS) durchgeführt. Diese ermöglicht es, die geometrische Struktur der Moleküle auf der Oberfläche zu bestimmen und so auch einen möglichen Schaltprozess, der mit einer geometrischen Änderung einhergeht, aufzuzeigen.

Die thermodesorptionsspektroskopischen Untersuchungen am TBI, adsorbiert auf Au(111), zeigen beim Desorbieren der Monolage (ML) im TDS-Spektrum eine Doppel-Peak-Struktur. Bevor sich aber der zweite Peak ausbildet, muss der erste in Sättigung gegangen sein. Dieses Verhalten weist auf das Vorliegen einer komprimierten Monolage hin. Denn mit wachsendem Bedeckungsgrad sinkt der Abstand zwischen den Molekülen, sodass intermolekulare Abstoßungseffekte zunehmen, die die Bindungsenergie verringern. Bekräftigt wird diese Erklärung durch HREELS-Messungen an der vollen Monolage. Die Zählrate im elastischen Peak nimmt beim Hochheizen der Probe auf 319 bzw. 374 K kontinuierlich ab, bis bei 421 K die komprimierte Monolage desorbiert ist. Bei dieser Temperatur übersteigt die Intensität der elastisch gestreuten Elektronen sogar ihren Ausgangswert. Da die Zählrate im elastischen Peak von der Ordnung der Oberfläche abhängt, kann man daraus schließen, dass diese durch die Desorption der komprimierten Monolage zunimmt.

Um die molekulare Orientierung von TBI zu bestimmen, wird die dipolaktive Schwingung bei  $705\text{ cm}^{-1}$  betrachtet, die einer Torsionsmode der Kohlenstoffatome der Phenylringe zugeordnet werden kann. Eine hohe Intensität dieser Schwingungsmode deutet auf eine planare Konfiguration der Phenylringe bezüglich der Oberfläche hin. Die planare Form

kann dementsprechend der trans-Form, die verkippte Form dem cis-Zustand zugeordnet werden.

Bei einer Bedeckung von 1 bzw. 0,5 ML entspricht die Geometrie bei einer Adsorptionstemperatur von 211 K der trans-Form, welche thermisch durch Heizen des Substrats auf 319 K in die cis-Konfiguration geschaltet werden kann. Dieser Übergang lässt sich aber auch durch Licht induzieren, indem die TBI-Probe mit 355 nm bestrahlt wird. Der Bedeckungsgrad von TBI spielt dabei keine Rolle, da die thermisch aktivierte und photoinduzierte Umwandlung sowohl für 0,5 als auch für 1 ML TBI-Proben nachgewiesen werden konnten. Im Gegensatz dazu konnte das Rückschalten von der cis- zur trans-Struktur durch Einstrahlen von Licht bei 405 bzw. 445 nm nur für die 0,5 ML TBI-Probe detektiert werden. Das legt nahe, dass die Rücktransformation für die 1 ML Probe durch sterische Hinderung unterdrückt wird.

Da es möglich ist, TBI auf Au(111) lichtinduziert zwischen zwei unterscheidbaren Zuständen zu schalten, müssen zwei unterschiedliche Anregungsmechanismen existieren. In Lösung wird Imin mit Licht bei 313 nm von trans nach cis umgewandelt, für längere Wellenlängen ist ein Rückschalten zu beobachten [13]. Im Fall einer intramolekularen Anregung stimmen die hier verwendeten Wellenlängen nahezu mit denen für das freie Molekül überein, wobei sich die Abweichung von 355 zu 313 nm mit einem Verschieben der Molekülorbitale durch die Adsorption auf der Oberfläche erklären lassen könnte. Der Isomerisierungsmechanismus kann aber auch, wie für TBA auf Au(111), als substratvermittelt diskutiert werden. Zum Beispiel könnte die trans-cis-Photoisomerisierung durch Beleuchtung mit 355 nm aktiviert werden, wodurch ein Elektron vom Substrat in das LUMO von TBI angeregt wird (Negative-Ionen-Resonanz). Die Rückreaktion, in der das cis-Isomer in das trans-Isomer gewandelt wird, könnte mit einer Positiven-Ionen-Resonanz erklärt werden und benötigt Licht bei 405 bzw. 445 nm. Dadurch wird ein Loch im Substrat erzeugt, das anschließend in das Adsorbat transferiert, wodurch sich ein positives Ion bildet.

Unsere Untersuchungen zeigen, dass es möglich ist, photoinduziert und thermisch aktiviert zwischen zwei unterscheidbaren Zuständen reversibel zu schalten. Ob diese Zustände der cis- und trans-Konfiguration entsprechen, ist noch nicht eindeutig geklärt, da die geometrischen Daten nicht ausreichend sind. Deshalb wären weitergehende Messungen mit NEXAFS und STM interessant. Um zusätzliche Informationen über den Anregungsmechanismus zu erlangen, wären Bestrahlungsexperimente bei weiteren Photonenenergien aufschlussreich. Durch die Kenntnisse des energetischen Bereichs, indem eine Photoisomerisierung stattfindet, lässt sich gegebenenfalls zwischen einem substratvermittelten oder intramolekularen Isomerisierungs-Mechanismus unterscheiden. Dabei kann gleichzeitig sowohl die Schalteffizienz als auch das photostationäre Gleichgewicht als Funktion der verwendeten Wellenlänge untersucht werden. Zudem sollte man eine mögliche Isomerisierung durch resonanten Elektroneinfang in Abhängigkeit von der Elektronenenergie studieren. Als Quelle für die freien Elektronen kann das HREELS-Spektrometer selbst dienen. Des Weiteren könnte die Aktivierungsenergie für die thermische trans-cis-Isomerisierung analog zu Spiropyran aus einer Temperaturserie ermittelt werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Ring-Öffnungs-/Ring-Schluss-Reaktion von Spiropyran auf Au(111) untersucht. Für Spiropyran, adsorbiert bei einer Substrattemperatur von 120 K, liegen die Moleküle in einer ungeordneten Phase vor. Erst durch Heizen auf 253 K wird eine geordnete Phase A erzeugt, die sich wiederum thermisch, durch Erhitzen auf 313 K, in eine geordnete Phase B umwandeln lässt. Die Spiropyranbande  $\nu(OCN)$

bei  $947\text{ cm}^{-1}$ , die nur in Phase A detektiert wird, weist darauf hin, dass die Moleküle in Phase A der Sp-Form und in Phase B der Mc-Form entsprechen. Damit lässt sich die Geometrie von Spiropyran in Phase A der geschlossenen Form zuordnen, für die die Indolin-Einheit senkrecht zur Oberfläche steht, während für Phase B, die Moleküle in offener Form parallel zur Oberfläche liegen. Die Aktivierungsenergie für den thermischen Ring-Öffnungs-Mechanismus wurde zu  $0,84 \pm 0,05\text{ eV}$  ermittelt. Dies stimmt mit der Aktivierungsenergie für Spiropyran in Lösung überein ( $0,77\text{--}0,98\text{ eV}$  abhängig vom Lösungsmittel [60]).

Im Gegensatz zum freien Spiropyran ist aber nicht die Sp-, sondern die Mc-Form stabil. Dies lässt sich durch die starke Ankopplung des Moleküls an die Oberfläche aufgrund des zwitterionischen Charakters der Mc-Form erklären. Verstärkt wird die Bindung der Mc-Konfiguration durch die Wechselwirkung der konjugierten Elektronen mit dem Metall.

Für Spiropyran konnte im Gegensatz zu TBI keine Konfigurationsänderung durch Licht-einstrahlung induziert werden. Als Lichtquellen wurden Laser mit einer Wellenlänge bei 355, 445 und 532 nm verwendet. Es wurde sowohl Phase A als auch Phase B dem Laserlicht ausgesetzt, jedoch konnten im anschließend aufgezeichneten HREELS-Spektrum keine Unterschiede festgestellt werden, die für eine Ring-Öffnungs- bzw. Ring-Schluss-Reaktion sprechen würden. Eine mögliche Ursache für die Unterdrückung des Ring-Öffnungs-/Ring-Schluss-Mechanismus' ist die hohe elektronische Kopplung des Moleküls an das Substrat. Deshalb ist es naheliegend, in weiterführenden Messungen die Wechselwirkung zwischen Molekül und Oberfläche zu verringern, sodass ein Substratwechsel zu einem Halbleiter denkbar wäre. Alternativ könnten auch voluminöse Substituenten, wie z.B. die tert-Butyl-Gruppen, an Spiropyran angebracht werden, um ein photoinduziertes Schalten erreichen zu können.



# Literaturverzeichnis

- [1] G. Moore, IEDM Tech. Dig. 11 (1975)
- [2] R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **114**, 4556 (2002)
- [3] G. F. Cardinale, C. C. Henderson, J. E. M. Goldsmith, P. J. S. Mangat, J. Cobb, S. D. Hector, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 2970 (1999)
- [4] J. R. Heath, M. A. Ratner, *Phys. Today* **46**, 43 (2003)
- [5] C. Ruslim, K. Ichimura, *J. Mater. Chem.* **12**, 3377 (2002)
- [6] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, *Science* **294**, 1317 (2001)
- [7] M. Irie, *Chem. Rev.* **100**, 1683 (2000)
- [8] V. Balzani, M. Clemente-Leon, A. Credi, B. Ferrer, M. Venturi, A. H. Flood, J. F. Stoddart, *PNAS* **103**, 1181 (2006)
- [9] D.-H. Qu, Q.-C. Wang, J. Ren, H. Tian, *Org. Lett.* **6**, 2085 (2004)
- [10] P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, I. Baxter, A. Credi, M. C. T. Fyfe, M. T. Gandolfi, M. Gómez-López, M.-V. Martínez-Díaz, A. Piersanti, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 11932 (1998)
- [11] K. Ichimura, O. Sang-Kenn, M. Nakagawa, *Science* **288**, 1624 (2000)
- [12] T. Nägele, R. Hoche, W. Zinth, J. Wachtveitl, *Chem. Phys. Lett* **272**, 489 (1997)
- [13] J. W. Lewis, C. Sandorfy, *Can. J. Chem.* **60**, 1738 (1982)
- [14] C. Schiele, G. Arnold, *Tetrahedron Lett.* **13**, 1191 (1967)
- [15] E. Fisher, Y. Hirshberg, *J. Chem. Soc.*, p. 4522, (1952)
- [16] R. C. Berthelson, G. H. Brown (Ed.), *Photochromism* **3**, 45, Wiley-Interscience, New York (1971)
- [17] P. Tegeder, S. Hagen, F. Leyssner, M. V. Peters, S. Hecht, T. Klamroth, P. Saalfrank, M. Wolf, *Appl. Phys. A* **88**, 465 (2007)
- [18] M. J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D. A. Strubbe, J. M. J. Frechet, D. Trauner, S. G. Louie, M. F. Crommie, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 038301 (2007)
- [19] L. Óvári, M. Wolf, P. Tegeder, *J. Phys. Chem. C* **111**, 15370 (2007)

- [20] A. Noble, 'Zur Geschichte des Azobenzols und des Benzidins *Annalen der Chemie und Pharmacie*' **98**, 253 (1856)
- [21] C. Ciminelli, G. Granucci, M. Persico, *Chem. Eur. J.* **10**, 2327 (2004)
- [22] A. Cembran, F. Bernardi, M. Garavelli, L. Gagliardi, G. Orlandi, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 3234 (2004)
- [23] M. L. Tiago, S. Ismail-Beigi, S. G. Louie, *J. Chem. Phys.* **122**, 094311 (2005)
- [24] C. R. Crecca, A. E. Roitberg, *J. Phys. Chem. A* **110**, 8188 (2006)
- [25] F. W. Schulze, H. J. Petrick, H. K. Cammenga, H. Klinge, *Z. Phys. Chem. Neue Fol.* **107**, 1 (1977)
- [26] H. Rau, In *Photochromism: Molecular and Systems*; H. Durr, H. Bouas-Lauran (Ed.), Elsevier: Amsterdam, 165 (1990)
- [27] T. Asano, T. Okada, S. Shinkai, K. Shigematsu, Y. Kusano, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5161 (1981)
- [28] G. Füchsel, T. Klamroth, J. Dokic, P. Saalfrank, *J. Phys. Chem. B* **110**, 16337 (2006)
- [29] S. Monti, G. Orlandi, P. Palmieri, *Chem. Phys.* **71**, 87 (1982)
- [30] P. Cattaneo, M. Persico, *Phys. Chem. Phys.* **1**, 4739 (1999)
- [31] A. A. Blevins, G. J. Blanchard, *J. Phys. Chem. B* **108**, 4962 (2004)
- [32] J. A. Anderson, R. Petterson, L. Tegner, *J. Photochem.* **20**, 17 (1982)
- [33] P. Bortolus, S. Monti, *J. Phys. Chem.* **83**, 648 (1979)
- [34] G. Zimmerman, L.-Y. Chow, U.-J. Paik, *J. Am. Chem. Phys.* **80**, 3528 (1958)
- [35] H. Rau, *J. Photochem.* **26**, 221 (1984)
- [36] H. Rau, E. Luddecke, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1616 (1982)
- [37] P. Bortolus, S. Monti, *J. Phys. Chem.* **91**, 5046 (1987)
- [38] T. Fujino, T. Tahara, *J. Phys. Chem. A* **104**, 4203 (2000)
- [39] T. Fujino, S. Y. Arzhantsev, T. Tahara, *J. Phys. Chem. A* **105**, 8123 (2001)
- [40] E. W.-G. Diau, *J. Phys. Chem. A* **108**, 950 (2004)
- [41] H.B. Bürgi, J.D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1747 (1970)
- [42] E. Haselbach, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **51**, 16 (1968)
- [43] A. V. Gaenko, A. Devarajan, L. Gagliardi, R. Lindh, G. Orlandi, *Theor. Chem. Acc.* **118**, 271 (2007)
- [44] Z. Meic, G. Baranovic, T. Suste, *J. Mol. Struct.* **296**, 163 (1993)
- [45] Z. Meic, G. Baranovic, *Pure Appl. Chem.* **61**, 2129 (1989)
- [46] V. Ognyanova, G. N. Andreev, B. Stamboliyska, I. N. Juchnovski, *J. Mol. Struct.* **513**, 139 (1999)



- [47] K. Geibel, B. Staudinger, K. H. Grellmann, H. Wendt, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76**, 1246 (1972)
- [48] W. Gajewski, H. Wendt, R. Wolfbauer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76**, 450 (1972)
- [49] K. Maeda, E. Fischer, *Israel J. Chem.* **16**, 294 (1977)
- [50] D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis, *Science* **245**, 843 (1989)
- [51] M.A. Suzuki, J. Hibino, Y. Kishimoto, K. Kanai, *Cryst. Liq. Crystallogr.* **246**, 389 (1994)
- [52] I. Willner, *Acc. Chem. Res.* **30**, 347 (1997)
- [53] D. A. Akimov, A. M. Zheltikov, N. I. Koroteev, S. A. Magnitskii, A. N. Naumov, D.A. Sidorom-Biryokov, N. T. Sokolyuk, A. B. Fedotov, *Quantum Electron* **28**, 547 (1998)
- [54] G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, *Chem. Rev.* **100**, 1741 (2000)
- [55] G. Cottone, R. Noto, G. La Manna, *Chem. Phys. Lett.* **388**, 218 (2004)
- [56] Y. Futami, M.L.S. Chin, S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakata, *Chem. Phys. Lett.* **370**, 460 (2003)
- [57] Y. Kimura, Y. Takebayashi, N. Hirota, *J. Phys. Chem.* **100**, 11009 (1996)
- [58] J. T. C. Wojtyk, A. Wasey, P. M. Kazmaier, S. Hoz, E. Buncel, *J. Phys. Chem. A* **104**, 9046 (2000)
- [59] Y. Abe, R. Nakao, T. Horii, S. Okada, M. Irie, *J. Photochem. Photobiol. A* **95**, 209 (1996)
- [60] H. Görner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 416 (2001)
- [61] G. Cottone, R. Noto, G. La Manna, S. L. Fornili, *Chem. Phys. Lett.* **319**, 51 (2000)
- [62] 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, and J.I. Pascual, Preprint submitted to *J. Am. Chem. Soc.* (2009)
- [63] M. Wolf, P. Tegeder, Preprint submitted to *Surf. Sci.* (2009)
- [64] B.-Y. Choi, S.-J. Kahng, S. Kim, H. Kim, H. W. Kim, Y. J. Song, J. Ihm, Y. Kuk, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 156106 (2006).
- [65] M. Alemani, M. V. Peters, S. Hecht, K. H. Rieder, F. Moresco, L. Grill, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14446 (2006)
- [66] S. Hagen, P. Kate, M.V. Peters, S. Hecht, M. Wolf, P. Tegeder, *Appl. Phys. A*, **93**, 253 (2008)
- [67] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, 3rd Edition, 1996, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (ISBN 3-540-58576-1)
- [68] H. Ibach and D.L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations.*, Academic Press, New York (1982) (ISBN 0-12-369350-0)
- [69] A. Zangwill: *Physics at surfaces*, Cambridge University Press, (1988) (ISBN: 0-521-34752-1)
- [70] P. A. Thiry, M. Liehr, J. J. Pireaux, R. Caudano, *Physica Scripta* **35**, 368 (1987)
- [71] B. N. J. Persson, *Sol. State Commun.* **24**, 573 (1977)

- [72] J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, (2007), (ISBN 978-3-527-31651-9)
- [73] L. I. Kozhevina, E. B. Prokopenko, V. I. Rybachenko, E. V. Titov, *J. Mol. Struct.* **295**, 53 (1993)
- [74] B. Ostrowska, T. Trainer, *Acta. Phys. Polon.* **33**, 111 (1967)
- [75] G. Vergoten, in: *Adv. Raman Spectr.*, Vol. 1, Ed. P. Mathieu, pp. 219-225, Heyden, London (1973).
- [76] J. Clarkson, W. E. Smith, *J. Mol. Struct.* **655**, 413 (2003)
- [77] A. Navarro, J. J. L. Gonzalez, A. G. Fernandez, I. Laczik, G. Pongor, *Chem. Phys.* **313**, 279 (2005)
- [78] P. Uznanski, *Langmuir* **19**, 1919 (2003)
- [79] R. Delgado-Macuil, M. Rojas-López, V.L. Gayou, A. Orduña-Díaz, J. Díaz-Reyes, *Mat. Char.* **58**, 771 (2007)
- [80] P. Pulay, G. Fogarasi, J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.* **74**, 3999 (1981)
- [81] P. A. Redhead, *Vacuum* **12**, 203 (1962)
- [82] H. Lüth: *Surfaces and interfaces of solids*, Springer-Verlag, Berlin (1993)
- [83] S. Narasimhan, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1564 (1992)
- [84] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München (2006), (ISBN 3-486-57723-9)
- [85] J. V. Barth, H. Brune, R. J. Behm, G. Ertl, *Phys. Rev. B* **42**, 9307 (1990)

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich zuerst bei der Arbeitsgruppe Wolf bedanken, in der diese Arbeit entstanden ist. Durch die angenehme Atmosphäre ist das Jahr wie im Flug vergangen.

Zuerst möchte ich mich Martin Wolf danken, dass ich in seiner Arbeitsgruppe diese Diplomarbeit durchführen konnte und für seine gute Betreuung während dieser Zeit.

Besonders möchte ich mich bei Petra Tegeder und Felix Leyßner bedanken.

Petra danke ich dafür, dass sie immer offen für meine Fragen war, und ich sie ständig in ihrem Büro aufsuchen konnte. Sie hat einen beachtlichen Teil zu dieser Arbeit beigetragen.

Felix hatte die Aufgabe, mich in den experimentellen Aufbau einzuarbeiten und wurde nicht müde, meine Fragen zu beantworten. Ohne ihn hätte diese Arbeit nicht entstehen können. Vielen Dank dafür.

Mirijam möchte ich danken, dass sie mich immer wieder erfolgreich von der Physik ablenken konnte.

Zuletzt möchte ich noch meine Eltern erwähnen, die mich emotional und finanziell unterstützt haben. Auch für das Korrekturlesen und die hilfreichen Diskussionen bin ich sehr dankbar.