

Freie Universität Berlin
Fachbereich Physik

Photoinduzierte und thermisch aktivierte Isomerisation von tetra-*tert*-butyl-Azobenzol auf Au(111): Anregungsmechanismus und Reaktionskinetik

Diplomarbeit



Peter Kate

Juli 2008

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

Berlin, im Juli 2008

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Isomerisation von Azobenzol und Stilben	7
2.2	Die Au(111)-Oberfläche	14
2.3	Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung	15
2.4	Reaktionskinetik	21
2.5	Die Zwei-Photonen-Photoemission	24
2.6	Einführung in die nichtlineare Optik	26
3	Experimentelle Grundlagen	29
3.1	Das Flugzeitspektrometer	29
3.2	Das Femtosekunden-Lasersystem	32
3.2.1	Mira SEED	33
3.2.2	Stretcher und Kompressor	33
3.2.3	Regenerativer Verstärker	34
3.2.4	Optisch parametrischer Verstärker	35
3.2.5	Weitere Komponenten zur Bereitstellung der Pulse	35
3.3	Charakterisierung der Laserpulse	36
3.4	Die Ultrahochvakuum-Kammer	37
3.5	Die Probenpräparation	39
3.6	Präparation einer definierten Monolage	39
3.7	TOF-Spektren der Goldoberfläche	42
4	Auswertung der Messungen mit tetra-<i>tert</i>-butyl-Azobenzol	44
4.1	Elektronische Struktur von TBA	45
4.2	Bestimmung der Reaktionsraten	48
4.3	Bestimmung des Anregungsmechanismus	50
4.3.1	Die Reaktionsordnung	50
4.3.2	Photonenenergieabhängigkeit der Isomerisation	51
4.3.3	Die Anregungsmechanismen	52
4.4	Thermische Isomerisation	54
4.5	Temperaturabhängigkeit des photoinduzierten Schaltens	56
4.6	Gesamtbild der auftretenden Schaltvorgänge	60
5	Auswertung der Messungen mit tetra-<i>tert</i>-butyl-Stilben	62
5.1	Adsorptionsverhalten von TBS auf Au(111)	62
5.2	Elektronische Struktur von TBS/Au(111)	62
6	Zusammenfassung und Ausblick	67

Abbildungsverzeichnis

2.1	Struktur von Azobenzol	7
2.2	Reaktionspfade für Azobenzol	9
2.3	Absorptionsspektrum für cis- und trans-Azobenzol in Ethanol	10
2.4	Strukturen von Stilben und DHP	10
2.5	Reaktionspfade für Stilben	11
2.6	Struktur von trans-TBA	12
2.7	UV-Vis-Spektrum von TBA in Cyclohexan	13
2.8	Bandstruktur von Gold	14
2.9	Photoinduzierte Anregungsmechanismen für Adsorbate auf Oberflächen	16
2.10	STM-Bild von adsorbierten TBA-Molekülen	17
2.11	Adsorptionsgeometrie von TBA	17
2.12	STS-Messung der LUMOs von TBA	18
2.13	Schaltzyklen für TBA	20
2.14	Veränderungen im 2PPE-Spektrum von TBA/Au(111)	21
2.15	HREELS-Spektrum der trans-cis-Isomerisation	22
2.16	TBA Photoisomerisation gemessen mit STM	23
2.17	Spektrum einer Zwei-Photonen-Photoemissionsmessung	24
2.18	Photonenenergieabhängigkeit für besetzte, unbesetzte und Endzustände	25
3.1	Potentiale von Probe und Analysator	30
3.2	Die Flugzeitröhre	31
3.3	Korreliertes 2PPE-Signal	31
3.4	Skizze des verwendeten Lasersystems	33
3.5	Skizze der UHV-Kammer	37
3.6	Der Probenhalter	38
3.7	Das Molekülverdampfersystem	39
3.8	Restgas-Analyse	40
3.9	Serien von thermalen Desorptionsspektren	42
3.10	2PPE-Spektrum der Gold(111)-Oberfläche	43
4.1	Veränderungen im Spektrum von TBA/Au(111)	45
4.2	2PPE-Spektrum von TBA/Au(111) mit 4,4/2,2 eV	46
4.3	2PPE-Spektrum von TBA/Au(111) mit 4,2 eV	47
4.4	Elektronische Struktur von TBA	47
4.5	Sättigungsverhalten während des Schaltens von TBA	49
4.6	Peakfit der LUMOs	50
4.7	Pulsweitenabhängigkeit	51
4.8	Wellenlängenabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes σ_{eff}	52
4.9	Positive Ionenresonanz	53
4.10	Rückschaltvorgang	54
4.11	Bestimmung der Reaktionskonstanten	55
4.12	Reaktionsraten für TBA in Lösung	56
4.13	Temperaturabhängigkeit des effektiven Wirkungsquerschnittes	57

4.14	Temperaturabhängigkeit der LUMOs	58
4.15	Temperaturabhängiges Verhältnis cis/trans	59
4.16	Schaltvorgänge von TBA	60
5.1	TDS-Spektren von TBS	63
5.2	Austrittsarbeit für TBS für verschiedene Bedeckungen	63
5.3	2PPE-Spektrum von TBS	65
5.4	Photonenenergieabhängigkeit für TBS	66
5.5	Elektronische Struktur von TBS	66

Kapitel 1

Einleitung

Die Herstellung immer kleinerer elektronischer Schaltungen und Speichereinheiten ist in den letzten Jahrzehnten ein sehr wichtiger Teil der technischen Entwicklung gewesen. Insbesondere in der Kommunikationstechnologie sind die dadurch erzielten Fortschritte sehr groß. In Verbindung mit den modernen Methoden der Datenverarbeitung, die ebenfalls immer schneller und auf immer engeren Raum konzentriert werden, entwickelt sich dieses Gebiet mit großer Geschwindigkeit. Um diese Prozesse kontrollieren und steuern zu können, ist ein tiefergehendes Wissen über die zugrundeliegenden Bausteine und Mechanismen nötig.

Aufgrund von grundlegenden physikalischen Effekten sind diesem Trend zur immer stärkeren Integration Grenzen gesetzt. Eine mögliche Weiterentwicklung führt daher zu einer molekularen Elektronik [1].

Die Vision extremer Miniaturisierung ist die Verwendung einzelner Moleküle als kleinste logische Einheit in einer neuen Generation Computerchips. Durch diese molekularen Schalter ergeben sich Möglichkeiten zu weiterer Miniaturisierung und Integration im Vergleich zu den heutzutage genutzten Technologien [2]. Die entscheidende Eigenschaft der verwendeten Moleküle liegt darin, dass sich eine oder mehrere ihrer physikalischen Eigenschaften gezielt und reversibel ändern lassen. Mögliche Vertreter dieser Klasse von Molekülen sind Azobenzol [3–5] und Stilben [6] bzw. Derivate dieser Moleküle.

Aktiviert werden können diese Schalter zum Beispiel durch resonantes Tunneln [7], inelastisches Tunneln [8] oder ein angelegtes elektrisches Feld [9]. Eine weitere interessante Möglichkeit ist die Aktivierung der Schalter durch Licht [10]. Im Fall von Azobenzol und Stilben beruhen die unterschiedlichen Eigenschaften auf einer Konformationsänderung zwischen dem trans- und dem cis-Isomer der Moleküle.

Ein besonderer Vorteil von photoinduzierten Prozessen ist, dass die Reaktionen im Piko- und Femtosekundenbereich ablaufen und dadurch schnellere Schaltungen ermöglicht werden. Neben Azobenzol und Stilben sind Spiropyran, Diarylethen und Fulgide weitere Beispiele für chromophore Moleküle [11, 12].

In der Gasphase und in Lösung wurden Azobenzol und Stilben bereits vielfach untersucht. Um sie als Bauteile in technischen Anwendungen nutzen zu können ist es jedoch nötig, sie auf Oberflächen zu fixieren. Die veränderte Umgebung der Moleküle bietet für den Schaltprozess weitere Möglichkeiten der Anregung [13]. Da die Adsorption auf einer Oberfläche die elektronische Struktur der Moleküle verändern kann, ist es möglich, dass für Moleküle, bei denen in der Gasphase eine Photoisomerisation möglich ist, diese auf einer Oberfläche nicht beobachtet werden kann [14].

Um die Wechselwirkung mit dem Substrat möglichst gering zu halten und so die Moleküle schalten zu können, wird für die Untersuchungen in dieser Arbeit das inerte Substrat Gold in Form einer Gold(111)-Oberfläche verwendet. Um den aktiven Teil des Moleküls weiter elektronisch vom Substrat zu entkoppeln, werden die Derivate 3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyl-Azobenzol (TBA) und 3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyl-Stilben (TBS) in dieser Arbeit untersucht.

Das System TBA/Au(111) ist ein Beispiel für einen molekularen Schalter auf einer Oberfläche. Dieser läßt sich wie oben bereits beschrieben, sowohl durch das elektrische Feld, durch resonantes

Tunneln von Elektronen in ein Molekülorbital als auch photoinduziert schalten, wie Untersuchungen mittels Rastertunnelmikroskopie und Zwei-Photonen-Photoemission zeigen.

Nachdem gezeigt werden konnte, dass es möglich ist, TBA auf einer Gold(111)-Oberfläche photoinduziert zu schalten [15], wird die elektronische Struktur, der Anregungsmechanismus sowie die Reaktionskinetik der photoinduzierten und der thermisch induzierten Reaktion untersucht. Des Weiteren wird für das Stilben-Derivat TBS die Adsorption auf Au(111) sowie die elektronische Struktur bestimmt.

Der photoinduzierte Anregungsmechanismus für Azobenzol in Lösung ist bereits gut untersucht worden. Durch eine direkte elektronische Anregung mit 3,40 eV für die *trans* → *cis* Reaktion und 2,95 eV für die Rückreaktion läßt sich die Struktur des Azobenzol optisch festlegen.

Auf der Au(111)-Oberfläche ist dieser Anregungsmechanismus möglicherweise unterschiedlich. Es ist bereits bekannt, dass TBA/Au(111) mit verschiedenen Photonenenergien (2,8 eV und 3,3 eV [16]; 4,1 eV und 4,4 eV [15] sowie 3,5 eV [17]) geschaltet werden kann. Um den Anregungsmechanismus zu bestimmen, wird die Isomerisation bei weiteren Photonenenergien untersucht. Für eine genaue Bestimmung ist es zusätzlich nötig, die elektronische Struktur des Systems zu kennen. Mit Hilfe von Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) läßt sich diese sowohl für besetzte als auch unbesetzte Zustände bestimmen [18,19].

Im Vergleich zum System TBA/Au(111) konnte für die Systeme Azobenzol/Au(111) [20] und TBA/Ag(111) [21] kein Schalten beobachtet werden.

Für das System TBA/Au(111) konnte bestimmt werden, dass mit 3,3 eV-Photonen sowohl die *trans* → *cis*-Reaktion als auch die *cis* → *trans*-Reaktion induziert werden kann.

Thermisch ist es möglich, *cis*-TBA wieder in den *trans*-Zustand zurück zu überführen, wie Messungen mit 2PPE [15] und hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie [17] zeigen. Mit Hilfe von 2PPE lassen sich sowohl für die Photoinduzierte als auch die thermisch induzierte Reaktion die Reaktionsraten sowie die Aktivierungsenergie für die *cis*-*trans*-Reaktion bestimmen und dadurch weitere Rückschlüsse auf die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung ziehen.

Ein weiterer Einfluß auf die photoinduzierte Isomerisation wird durch das Auftreten angeregter Schwingungsniveaus bei temperaturabhängigen Messungen beobachtet.

In dieser Arbeit werden zunächst die für die durchgeführten Untersuchungen wichtigen physikalischen und chemischen Konzepte erläutert sowie die bereits bekannten Informationen der untersuchten Systeme vorgestellt.

Im Zweiten Teil der Arbeit werden der experimentelle Aufbau mit Spektrometer, Lasersystem und Vakuumkammer sowie die Probenpräparation beschrieben.

Im ersten Teil der Auswertung werden die Ergebnisse des molekularen Schalters tetra-*tert*-butyl-Azobenzol auf Au(111) vorgestellt. Dabei wird gezeigt, dass mit 2PPE-Spektroskopie der photoinduzierten Schaltprozeß beobachtet werden kann. Die experimentell bestimmte elektronische Struktur des Systems wird vorgestellt und darauf folgend werden Messungen besprochen, mit deren Hilfe sich der Anregungsmechanismus bestimmen läßt. Untersuchungen zur Reaktionskinetik der thermischen Rückreaktion schließen sich an. Den Abschluß der Untersuchungen mit TBA bilden Betrachtungen über die Temperaturabhängigkeit der Photoisomerisation und zum thermisch assistierten Schalten.

Im vierten Teil der Arbeit wird das Adsorptionsverhalten und die elektronische Struktur für das Molekül tetra-*tert*-butyl-Stilben auf der Gold(111)-Oberfläche präsentiert.

Den Abschluß dieser Arbeit bilden eine kurze Zusammenfassung sowie ein Ausblick auf weitere mögliche Fragestellungen.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Zum Verständnis dieser Arbeit ist es zuerst nötig, sich mit einigen physikalischen und chemischen Konzepten vertraut zu machen. Nach einer kurzen Vorstellung der Moleküle Azobenzol und Stilben wird berichtet, was über die Isomerisation dieser beiden Moleküle sowie des Azobenzolderivates tetra-*tert*-butyl-Azobenzol (TBA) aus Messungen in Lösung bekannt ist. Nach einer kurzen Einführung der verwendeten Oberfläche werden Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorbat erläutert und die Adsorption von TBA auf Au(111) besprochen. Es folgt ein Abschnitt über die Möglichkeiten einer Induzierung des Schaltvorgangs auf der Gold-Oberfläche und ein Abschnitt über die Grundlagen der Reaktionskinetik. Beendet werden die theoretischen Grundlagen durch eine Einführung in die Zwei-Photonen-Photoemissions-Spektroskopie sowie einem kurzen, für das Verständnis des verwendeten Lasersystems wichtigen Abschnitt über die nichtlineare Optik.

2.1 Isomerisation von Azobenzol und Stilben

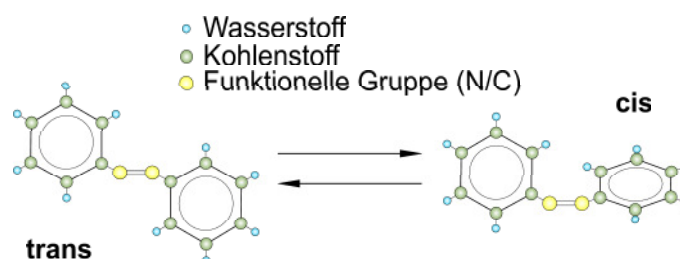


Abbildung 2.1: Struktur von Azobenzol/Stilben in der *trans*- und *cis*-Konfiguration. Die funktionelle Gruppe besteht im Fall von Azobenzol aus einer Azo-Gruppe und im Fall von Stilben aus einer Ethylen-Gruppe. Es ist die planare Struktur des *trans*-Isomers sowie die angedeutete 3-dimensionale Struktur des *cis*-Isomers zu sehen [22].

Als mögliche Systeme für molekulare Schalter wurden in Rahmen dieser Diplomarbeit Derivate von Azobenzol und Stilben untersucht, die aufgrund ihrer *cis-trans*-Isomerie einen stabilen und einen metastabilen Zustand besitzen. Bevor die Derivate betrachtet werden, werden erst einmal die wichtigsten Eigenschaften von Azobenzol und Stilben vorgestellt.

Azobenzol hat die Summenformel $C_{12}N_2H_{10}$ (Abbildung 2.1) und besteht aus zwei Phenyl-Ringen C_6H_5 , die über eine Azo-Gruppe $-N=N-$ miteinander verbunden sind. Diese durch eine Doppelbindung verbundenen Stickstoffatome sind die für die Reaktion ausschlaggebende funktionelle Gruppe der Moleküle.

Bei Stilben handelt es sich um Moleküle mit der Summenformel $C_{14}H_{12}$. Sie unterscheiden sich von Azobenzol dadurch, dass die Azo-Gruppe durch eine Ethylen-Gruppe $-HC=CH-$

Tabelle 2.1: Anregungsenergien für Azobenzol (Ab). Die Werte aus [26] sind theoretisch berechnet, die übrigen sind experimentelle Werte, [27] aus Messungen in der Gasphase und [28, 29] aus Messungen in Ethanol. Alle Werte sind in eV angegeben.

	Übergang	[26]	[28]	[27]	[29]
trans-Ab	$n \rightarrow \pi^*$	2,84	2,80	2,82	2,95
trans-Ab	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,04	3,89	4,12	3,86
cis-Ab	$n \rightarrow \pi^*$	3,00	2,87	2,92	2,8
cis-Ab	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,49	4,42	-	4,4

ausgetauscht ist.

Damit Moleküle als Schalter benutzt werden können, muß es zwei stabile oder zumindest metastabile Zustände geben, die man reversibel ineinander überführen kann. Im Fall der von uns benutzten Azobenzol- und Stilben-Derivate beruht dieser Effekt auf der cis-trans-Isomerie. Diese beruht darauf, daß Doppelbindungen zwischen z.B. Stickstoff- oder Kohlenstoffatomen, nicht rotiert werden können. Damit zwei Isomere unterscheiden werden können, ist es wichtig, dass die jeweiligen Restgruppen, im Fall von Azobenzol neben den Phenyl-Ringen die nicht an der Bindung beteiligten freien Elektronenpaare, unterscheidbar sind. Die verschiedenen geometrischen Formen der Moleküle nennt man auch Isomere. Die Änderung eines Moleküls aus dem einen Zustand in den anderen nennt man Isomerisation.

Die Doppelbindungen in den Molekülen bestehen im Fall von Azobenzol und Stilben aus einem bindenden σ - und einem π -Orbital. Ebenfalls gibt es an dem Molekül die entsprechenden antibindenden π^* - und σ^* -Orbitale.

Um die verschiedenen Isomere zu unterscheiden, betrachtet man die Position der größten Liganden (Restgruppen). Im Fall von Stilben sind dies die Phenyl-Ringe, während die Wasserstoffatome die kleineren Liganden sind. Wenn man eine Ebene durch die Doppelbindungsachse legt und sich die beiden größten Liganden auf unterschiedlichen Seiten der Ebene befinden, so spricht man von einem trans-Isomer. Dieses ist in der Regel planar. Befinden sich die beiden Liganden auf der gleichen Seite, so handelt es sich um ein cis-Isomer [23]. Dieses weist eine Dreidimensionale geometrische Struktur auf (Abbildung 2.1). Bei vielen Verbindungen sind cis-Isomere weniger stabil als die zugehörigen trans-Moleküle. Die geringere Stabilität vieler cis-Isomere kommt dadurch zustande, dass die Anordnung der trans-Moleküle planar ist, während cis-Moleküle eine verdrehte Struktur haben. Diese beruht auf der sterischen Hinderung der Liganden, welche aus der abstoßenden Wirkung der Liganden zueinander resultiert. Die gilt auch die die Moleküle Azobenzol und Stilben.

Diese größere Stabilität des cis-Isomers gilt für die meisten Moleküle, es gibt jedoch auch Ausnahmen wie z.B. [0.0](3, 3')-Azobenzophane, in denen das cis-Isomer das Stabilere ist [24].

Durch diese veränderte elektronische und geometrische Struktur unterscheiden sich die Isomere der Moleküle in wichtigen Eigenschaften. So unterscheidet sich z.B. das Dipolmoment, da die Verteilung der Ladungsträger im Molekül sich ändert. Während es für das planare trans-Azobenzol verschwindend ist, beträgt es für das dreidimensionale cis-Azobenzol $|\vec{\mu}| \approx 3,2$ Debye [25].

Zur Beschreibung der Molekülorbitale werden die Begriffe des höchsten besetzten Molekülorbitals HOMO¹ und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals LUMO² verwendet.

Die Unterschiede zwischen den Isomeren zeigen sich auch in den Anregungsenergien. Im Fall von Azobenzol ergeben sich den in Lösung an der Isomerisation beteiligten Übergang $n \rightarrow \pi^*$ vom Grundzustand S_0 in den ersten angeregten Zustand S_1 ähnliche und für ebenfalls an der Isomerisation beteiligten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang vom Grundzustand S_0 in den zweiten angeregten Zustand S_2 unterschiedliche Energien.

Der Energieunterschied zwischen HOMO (n) und LUMO (π^*) beträgt für trans-Azobenzol $\approx 2,85$ eV, was eine Anregungswellenlängen von 435 nm [30] entspricht. Für cis-Azobenzol ergeben

¹ engl.: Highest Occupied Molecular Orbital

² engl.: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

sich für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang ähnliche Werte von 2,9 eV. Die durch theoretische Berechnungen [26] und Messungen in Gasphase [27] und Lösung [28,29] bestimmten Anregungsenergien sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Für den Übergang $\pi \rightarrow \pi^*$ beträgt der elektronische Abstand $\approx 4,0$ eV. Für cis-Azobenzol ist die Anregungsenergie dieses Übergangs größer, nämlich $\approx 4,4$ eV. Für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang sind die Energien für cis- und trans-Azobenzol ähnlich, während sie sich im Fall einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung deutlich unterscheiden. Bei einem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang wird ein Elektron aus einem nicht an der Bindung beteiligten Orbital angeregt. Bei einem $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang hingegen wird ein Elektron des π -Bindungsorbitals angeregt. Dies ist der Grund dafür, dass im zweiten Fall die Unterschiede zwischen trans- und cis-Isomer größer sind.

Azobenzol in Lösung

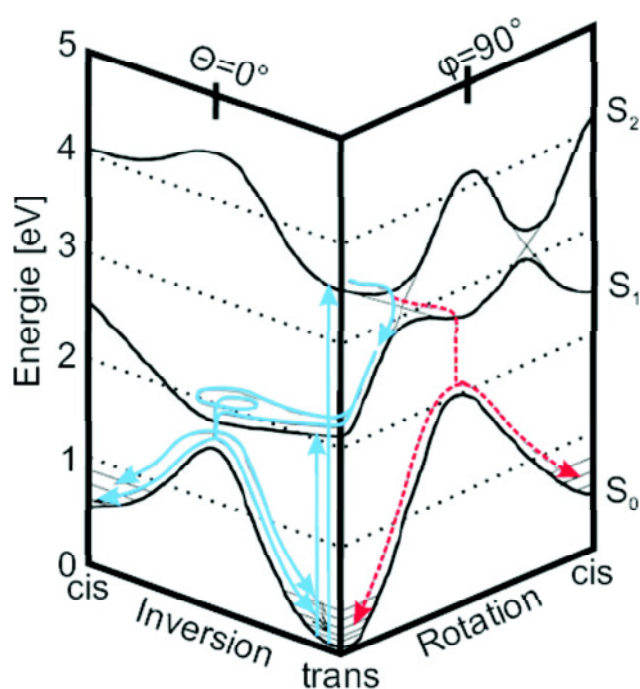


Abbildung 2.2: Mögliche Reaktionspfade für die trans \rightarrow cis Isomerisation von Azobenzol für eine $n\pi^*$ - (S_1) und eine $\pi\pi^*$ -Anregung (S_2). Dargestellt sind die eindimensionalen Potentialflächen gegen die Reaktionskoordinaten θ im Falle der Inversion und φ im Falle des Rotationspfades [6].

Bereits gut untersucht ist Azobenzol in Lösung. Dort werden zwei verschiedene Schaltmechanismen beobachtet. Eine Rotation um die Doppelbindungsachse herum ist möglich, wenn diese durch eine $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung aufgebrochen wurde. Eine andere Möglichkeit der Isomerisation ist die Inversion eines der Phenyl-Ringe. In Abbildung 2.2 sind die eindimensionalen Potentialflächen für die beiden möglichen Reaktionskoordinaten θ und φ dargestellt. Die Reaktionskoordinate φ beschreibt dabei den Drehwinkel um die Azo-Doppelbindung, der sich zwischen 0° (trans) und 180° (cis) ändert. θ ist die Reaktionskoordinate für die Inversion eines Phenyl-Ringes, die den Winkel zwischen der N=N-Bindung und der N-Phenyl-Ring-Bindung angibt. Dargestellt sind die Anregungen für den $n\pi^*$ -Übergang S_1 und den $\pi\pi^*$ -Übergang S_2 .

Betrachtet man eine Anregung des trans-Moleküles in den S_1 -Zustand, so kann dieser nur eine Inversion durchführen. Im Bereich von $\theta = 0$ gibt es in der Potentialkurve ein Minimum. Geht das System an dieser Stelle in den Grundzustand über, so kann es entweder die Inversion weiterführen und in den cis-Zustand überführt werden, oder es relaxiert erneut in den Grundzustand des trans-Isomers.

Im Falle einer Anregung in den S_2 -Zustand muss das System zu Beginn in Richtung Rotation relaxieren. Die Inversion kann es aufgrund einer Energiebarriere in diesem angeregten Zustand

nicht ausführen. Nachdem das System in den S_1 -Zustand übergegangen ist, kann es entweder die Rotation weiter ausführen oder es bildet sich ein in den S_1 -Zustand angeregtes trans-Isomer, das anschließend wie bereits beschrieben eine Inversion ausführen kann [6, 30–35].

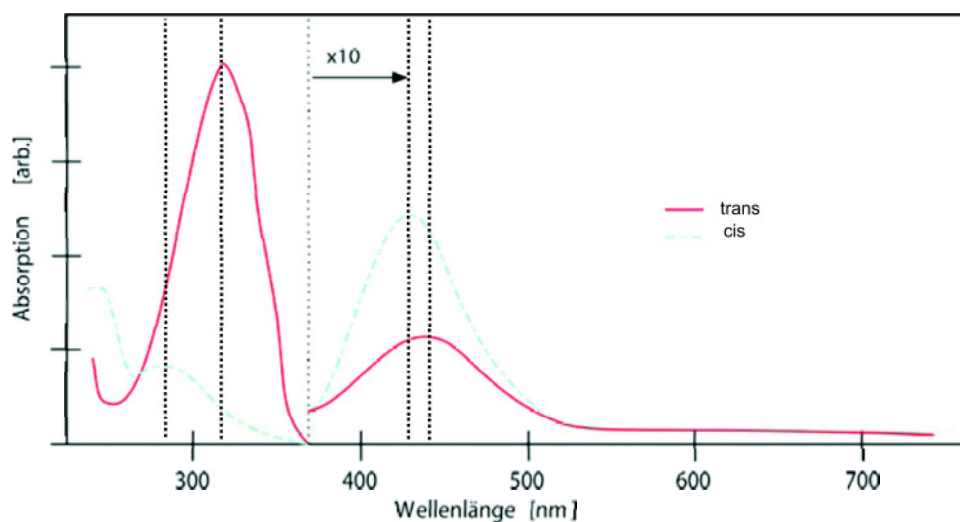


Abbildung 2.3: Grundzustands-Absorptionsspektren für cis- und trans-Azobenzol in Ethanol [30]. Zu sehen ist unterschiedlich starke Absorption bei 313 nm für trans-AB und bei 280 nm für cis-AB für den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang und zwischen 380 und 520 nm für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang.

Da die Absorptionsbanden von cis- und trans-Azobenzol im sichtbaren $n \rightarrow \pi^*$ und UV-Bereich $\pi \rightarrow \pi^*$ unterschiedlich stark ausgeprägt sind (Abbildung 2.3), lassen sich die beiden Isomere gezielt anregen, wodurch sich ein kontrollierter Schaltvorgang realisieren lässt.

Aufgrund der 0,68 eV geringeren Grundzustandsenergie [25] ist das trans-Isomer stabil, während sich das cis-Isomer thermisch in den trans-Zustand überführen lässt.

Stilben

Ein weiteres seit vielen Jahren untersuchtes System, bei dem Photoisomerisation beobachtet wird, ist Stilben. Neben einer cis-trans-Isomerisation ist es bei Stilben möglich, dass aus dem cis-Isomer ein weiteres Molekül, nämlich 4a,4b-Dihydrophenanthren (DHP) entsteht [36]. In Abbildung 2.4 sind die Strukturen von trans-Stilben, cis-Stilben sowie DHP zu sehen.

In Abbildung 2.5 sind die Potentialenergieflächen für den Grundzustand S_0 und den ersten angeregten Zustand S_1 in Abhängigkeit von der Reaktionskoordinate dargestellt. Für die trans-

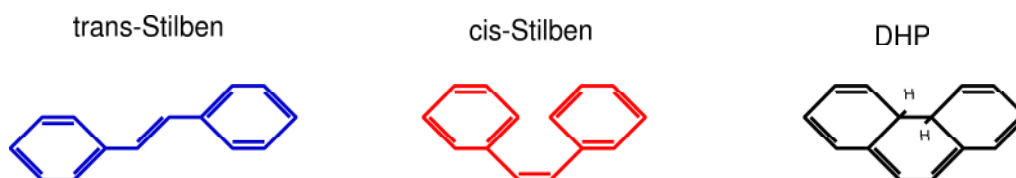


Abbildung 2.4: Molekulare Strukturen von trans-Stilben, cis-Stilben und 4a,4b-Dihydrophenanthrene (DHP).

cis-Reaktion beschreibt die Reaktionskoordinate den Winkel zwischen den Kohlenstoffatomen der Ethylengruppe und denen im Phenyl-Ring. Im Fall der Reaktion von cis-Stilben zu DHP beschreibt die Reaktionskoordinate die Reorganisation der elektronischen Struktur der sich ausbildenden Bindung zwischen den Phenyl-Ringen.

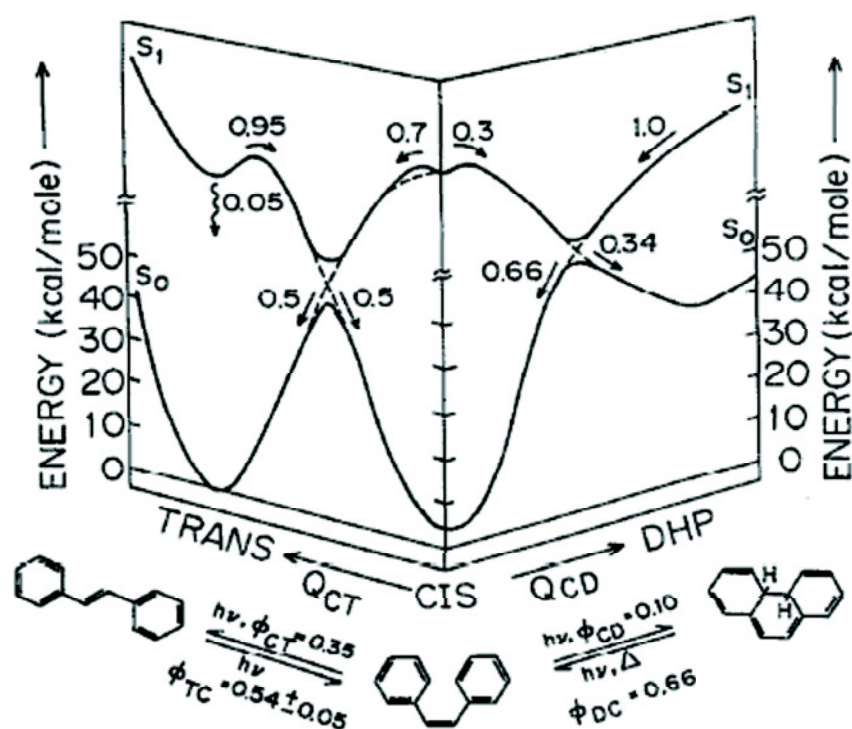


Abbildung 2.5: Die Potentialenergiekurve für den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand für die trans-cis- und die cis-DHP-Reaktion von Stilben. Eingetragen sind die Quantenausbeuten für die möglichen nach einer Anregung stattfindenden Reaktionen [3].

Regt man trans-Stilben in den S_1 -Zustand an, so bewegt sich das System mit einer Quantenausbeute von 0,95 entlang der Reaktionskoordinate. Nur ein kleiner Prozentsatz geht direkt wieder in den Grundzustand über. Für die S_1 -Potentialfläche zeigt sich zwischen cis und trans ein Minimum, von dem aus das System in den S_0 -Zustand übergeht. An dieser Stelle der Reaktion hat der S_0 -Zustand gerade ein Maximum, so dass das System mit jeweils halber Wahrscheinlichkeit in die trans- und die cis-Konfiguration übergeht.

Wird das cis-Isomer in den S_1 -Zustand angeregt, so bewegt sich das System mit einer Ausbeute von 0,7 in Richtung trans. In den übrigen 30 % der Fälle nähern sich die Phenyl-Ringe weiter an, bis schließlich nach dem Übergang in den S_0 -Zustand mit einer Ausbeute von 0,34 DHP entsteht und die übrigen Moleküle wieder in den cis-Zustand relaxieren [3, 37–40]. Im Gegensatz zu Azobenzol fällt auf, dass bei Stilben nur ein Übergang $\pi \rightarrow \pi^*$ möglich ist, da keine freien Elektronenpaare n zur Verfügung stehen.

Verwendung von *tert*-butyl-Gruppen

Bei Untersuchungen an Oberflächen ist zu beachten, daß diese die elektronischen Eigenschaften der Adsorbate ändern. Da die Möglichkeit eines Schaltvorgangs hauptsächlich von den Potentialenergieflächen bestimmt wird, sollten diese sich bei molekularen Schaltern möglichst wenig ändern, damit die Schalteigenschaften erhalten bleiben.

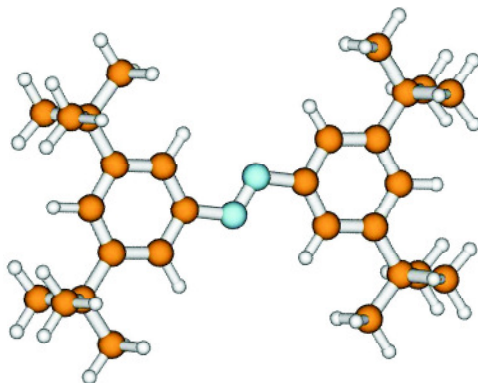


Abbildung 2.6: Geometrische Struktur von *trans*-TBA. Blau: Stickstoff; Orange: Kohlenstoff; Weiß: Wasserstoff. Die Struktur von TBS ist analog, die der *cis*-Isomere analog zu der in Abbildung 2.1 dargestellten mit TB-Gruppen an entsprechender Stelle [41].

Tabelle 2.2: Vergleich elektronischer Eigenschaften von Azobenzol und seinem Derivat TBA. Die Werte für das Dipolmoment, die Energiedifferenz und die Isomerisationsenergie stammen aus [25]. Die Anregungsenergien von Azobenzol sind aus [26–29] und die für TBA aus [45] entnommen. Insgesamt ist zu erkennen, daß die *tert*-butyl-Gruppen die elektronischen Eigenschaften kaum beeinflussen.

	$ \vec{\mu} $ [Deb]	ΔE [eV]	E_{iso} [eV]	$n \rightarrow \pi^*$ [eV]	$\pi \rightarrow \pi^*$ [eV]
<i>trans</i> -Azobenzol	0		2,05	2,8	3,9
<i>cis</i> -Azobenzol	3,211	0,68	1,37	2,9	4,4
<i>trans</i> -TBA	0,001		2,04	2,8	3,8
<i>cis</i> -TBA	3,600	0,65	1,39	2,8	4,7

Aus diesem Grund ist es nötig, die elektronische Kopplung zwischen dem aktiven Teil des Adsorbats und dem Substrat zu verringern. Dazu wurden an jedem Phenyl-Ring des Azobenzol/Stilben je zwei *tert*-butyl-Gruppen (TB) in den 3,3',5,5'-Positionen angebracht, die als Abstandhalter den Abstand zwischen dem aktiven Teil des Moleküls und der Oberfläche vergrößern. Durch diese Entkopplung des aktiven Zentrums von der Oberfläche wird es möglich, die Moleküle durch Photoaktivierung vom *trans*-Zustand in den *cis*-Zustand und zurück zu überführen [20].

Tert-butyl-Gruppen werden verwendet, da sie elektronisch kaum an die Oberfläche koppeln und lediglich durch van-der-Waals-Kräfte an diese gebunden werden. Dadurch behindern sie den Schaltvorgang nicht. Durch diese "Beinchen" wird die funktionelle Gruppe nicht nur räumlich von der Metalloberfläche getrennt, sondern auch elektronisch besser isoliert [42–44].

In Abbildung 2.6 ist die Struktur des *trans*-Isomers von 3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyl-Azobenzol (TBA) dargestellt. Die Struktur des *cis*-Isomers ist analog zu der in Abbildung 2.1 dargestellten Struktur des reinen Azobenzols mit den *tert*-butyl-Gruppen an entsprechender Stelle.

Die elektronischen Eigenschaften des Moleküls, insbesondere die von der funktionellen Gruppe (-N=N-) und die des π -Elektronensystems, bleiben von den *tert*-butyl-Gruppen weitgehend unbeeinflusst. In Tabelle 2.1 sind Dichtefunktionaltheorieberechnungen des Dipolmoments und der Differenz der Grundzustandsenergien der Moleküle sowie die Anregungsenergien für einen $n \rightarrow \pi^*$

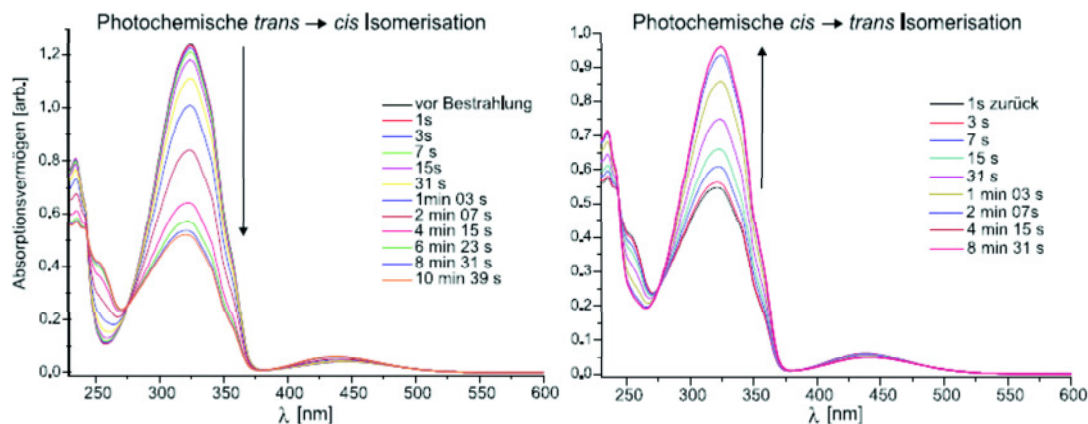


Abbildung 2.7: UV-vis-Spektrum von TBA in Cyclohexan [15]. Die Pfeile zeigen die Richtung zunehmender Bestrahlungsdauer an. Beleuchtet wurde die Probe mit einer Wellenlänge von 313 nm (*trans-cis*) bzw. 385 nm (*cis-trans*).

und einen $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang dargestellt. Zu erkennen ist, dass sich die Werte beim Übergang von Azobenzol zu TBA kaum ändern.

Für die Messungen mit Stilben wurden ebenfalls *tert*-butyl-Gruppen als Abstandhalter verwendet, um so die Wahrscheinlichkeit, dass sich die Moleküle schalten lassen, zu erhöhen. Die Struktur ist analog zu der in Abbildung 2.6 gezeigten, lediglich die Azo-Gruppe ist im Falle von tetra-*tert*-butyl-Stilben (TBS) eine Ethylen-Gruppe.

Bei Untersuchungen von TBS in Lösung ist zu beobachten, dass TBS ebenso wie Stilben eine Photoisomerisation ausführen kann. Als Anregungswellenlänge wurden 313 nm verwendet. Im Gegensatz zu Stilben ist jedoch die Formation von DHP durch die *tert*-butyl-Gruppen weitestgehend unterdrückt [46].

2.2 Die Au(111)-Oberfläche

Sämtliche in dieser Arbeit präsentierten Messungen wurden mit einem Goldsubstrat durchgeführt. Goldkristalle weisen eine kubisch-flächenzentrierte Struktur (fcc³) mit einer Gitterkonstanten von $a = 0,408$ nm auf [49].

Eine Gold(111)-Oberfläche weist ein Herringbone-Rekonstruktionsmuster auf. Eine Aufnahme mit Rastertunnelmikroskopie (STM⁴) einer solchen Au(111)-Oberfläche mit Rekonstruktion ist in Abbildung 2.10 zu sehen. Die Oberfläche hat aufgrund ihrer unterschiedlichen elektronischen Struktur einen niedrigeren Schmelzpunkt (800 - 850 K) als der Festkörper (1337 K).

Untersucht man eine Au(111)-Oberfläche mittels Photoemission, so erfolgt die Emission der Elektronen über den L-Punkt [49]. Daher wird die L-projizierte Bandstruktur von Gold untersucht. Diese ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

Gold hat mit einer [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s¹ Elektronenkonfiguration eine voll gefüllte f- und d-Schalen sowie eine halb gefüllte s-Schale. In der Darstellung der Bandstruktur von Gold sieht man die schwache Dispersion der d-Elektronen, was durch ihre starke Lokalisation bedingt ist. Betrachtet man die sp-Bandstruktur 6⁻, so zeigt sich, dass diese mehr parabolisch ist, was sich durch die größere Beweglichkeit der Elektronen erklären lässt.

Befindet sich ein Elektron vor einer Metalloberfläche, so kann sich aufgrund des Bildladungspotentials ein gebundener Zustand ergeben. Dieser beruht darauf, dass ein Ladungsträger vor einer Oberfläche eine Ladungsverschiebung im Festkörper erzeugt, die seiner Spiegelladung entspricht. Diese Zustände bilden eine Rydberg-artige Serie von möglichen Zuständen, die man als $n = 1, 2, 3, \dots$ Oberflächenzustände bezeichnet [50].

Neben den Bildladungszuständen gibt es Weitere Oberflächenzustände, den Shockley- und den Tamm-Zustand. Diese entstehen durch die Veränderung der elektronischen Struktur des Festkörpers an seiner Oberfläche. Shockley-Zustände (SS⁵) haben ihren Ursprung in sp-Bändern und weisen eine erhebliche Delokalisation auf. Tamm-Zustände beruhen auf d-Valenzbändern und sind daher stärker lokalisiert.

Im Fall einer Gold(111)-Oberfläche kann man Shockley-Zustände beobachten. Diese bezeichnet man auch als n=0-Oberflächenzustand.

Im Bereich der Fermi-Energie weist die Au(111)-Oberfläche eine Orientierungsbandlücke auf. In dieser liegt der Shockleyzustand, der im von uns untersuchten Temperaturbereich zwischen 0,35 und 0,45 eV unterhalb des Fermi-Niveaus liegt. Zur genaueren Kenntnis der Position sowohl des Shockley-Zustands als auch des sp-Bandes wurden von uns temperaturabhängige Messungen auf der reinen Gold(111)-Oberfläche durchgeführt. Die gemessenen Bindungsenergien

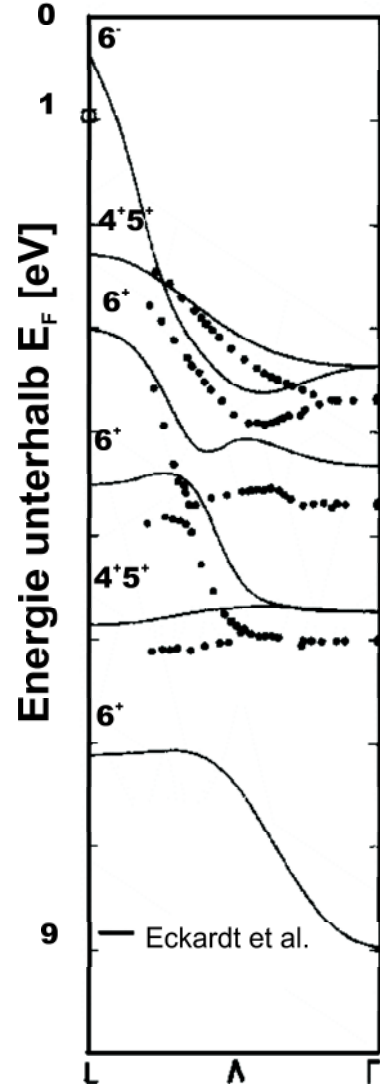


Abbildung 2.8: Bandstruktur von Gold. Durchgezogene Linien sind theoretisch berechnete Werte nach [47]. Die Punkte sind Messungen aus [48]. Zu erkennen ist die starke Dispersion des sp-Bandes (6⁻) sowie die schwächere Dispersion der d-Bänder anhand der unterschiedlich stark ausgeprägten parabolischen Form.

³engl.: Face Centered Cubic

⁴engl.: Scanning Tunneling Microscopy

⁵engl.: Surface State

des sp-Bandes liegen im Bereich von 0,6 bis 0,7 eV unterhalb der Fermi-Energie. In der Literatur sind für das sp-Band Werte von 0,37 eV [47] und 0,72 eV [51] angegeben. Für den Oberflächenzustand wurden Werte im Bereich von 0,3 bis 0,4 eV unterhalb E_F gemessen. In der Literatur wird ein Wert von -0,48 eV [52] unter E_F für 30 K bzw. temperaturabhängig zwischen -0,45 eV bei 56 K und -0,35 bei 600 K [53].

2.3 Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung

Chemisorption und Physisorption

Adsorbiert man Moleküle und Atome auf einer Festkörperoberfläche, so unterscheidet man diese je nach Stärke der Wechselwirkungen in Physisorption und Chemisorption.

Im Fall der Physisorption sorgen van-der-Waals-Wechselwirkungen für die Bindung während es bei Chemisorption chemische Kräfte sind. Bei Letzterer findet oftmals ein Ladungstransfer zwischen Oberfläche und Molekülen statt, so dass z.B. ein bis dahin unbesetztes LUMO besetzt oder ein Oberflächenzustand unbesetzt ist.

Im Gegensatz zu echten chemischen Bindungen sind jedoch chemisorbierte Moleküle auf der Oberfläche beweglich. Es kann es auch zu Dissoziation der Moleküle kommen [54].

Die Bindung an die Oberfläche erfolgt im Falle von Physisorption durch Polarisierung der obersten Festkörperlagen (van-der-Waals-Wechselwirkungen).

Neben der chemischen Beschaffenheit von Adsorbat und Substrat hängen die Adsorptionseigenschaften beispielsweise auch von der genau definierten Struktur der Oberfläche sowie den Umgebungsbedingungen wie der Temperatur ab.

Betrachtet man die Adsorption von Molekülen, so ist offensichtlich, dass nur eine bestimmte Menge in direktem Kontakt mit der Oberfläche sein kann. Diese unterste Lage bezeichnet man als Monolage. Stehen jedoch mehr zur Verfügung und ist die Temperatur gering genug, so ist es bei vielen Molekülen möglich, dass weitere auf der ersten Lage kondensieren. Diese höheren Lagen ohne direkten Kontakt bezeichnet man als Multilagen. Chemisorption findet in der Monolage statt, da bei höheren Lagen die Wechselwirkung mit dem Substrat gering ist. Die Moleküle einer Multilage zeichnen sich dadurch aus, dass alle die gleiche Bindungsenergie haben, während bei einer Monolage die Bindungsenergie innerhalb der Lage durchaus unterschiedlich sein kann. Eine Analyse der Adsorption wird von uns mit Hilfe der Thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) durchgeführt. Eine genaue Beschreibung dieser Untersuchungen findet sich in Abschnitt 3.6.

Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die Frage, in welcher räumlichen Anordnung die Moleküle adsorbiert werden. So können Moleküle z.B. manchmal bevorzugt an Kanten und Stufen adsorbieren oder sich gleichmäßig über die gesamte Oberfläche verteilen. Auch ist es möglich, dass die Moleküle bevorzugt Inseln von geordnet adsorbierten Molekülen bilden. Auch die Domänenkanten, die sich durch die Rekonstruktion der Gold-(111)-Oberfläche ausbilden, können bevorzugte Adsorptionsplätze sein.

Photoinduzierte Anregungsmechanismen

Betrachtet man ein isoliertes Molekül, so kann eine elektronische Anregung nur zwischen den verschiedenen, diskreten Energieniveaus stattfinden. Bringt man ein Adsorbat auf eine Oberfläche, so sind substratvermittelte Anregungsmechanismen möglich. Drei mögliche sind in Abbildung 2.9 dargestellt. Diese werden im folgenden näher erläutert. Ausgelöst werden können diese Reaktionen durch Absorption von Photonen.

- (a) **Molekülinterne Anregung:** Bei einem molekülinternen Anregungsmechanismus wird ein Elektron in einem besetzten Molekülorbital angeregt und geht in ein höheres, unbesetztes Orbital über. Bei diesem Mechanismus kann es sich zum Beispiel um einen Übergang zwischen HOMO und LUMO des Adsorbats handeln. Das so entstandene angeregte Molekül ist elektrisch neutral, die Anregung verläuft sehr schnell (maximal wenige Femtosekunden).

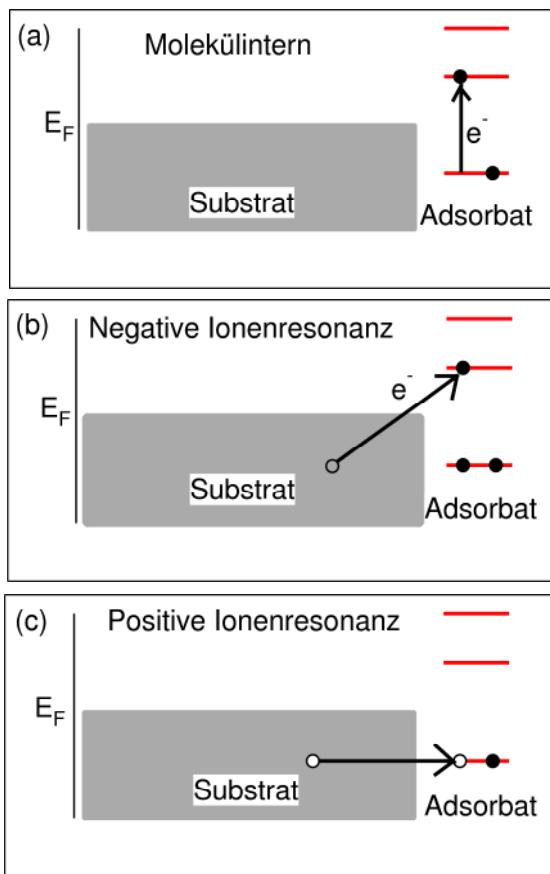


Abbildung 2.9: Drei mögliche photoinduzierte elektronische Anregungsmechanismen für Adsorbate auf Oberflächen.

(a) Molekülinterner Anregungsmechanismus: ein Elektron wird aus einem besetzten Orbital des Moleküls in ein unbesetztes Orbital angeregt. Das so entstehende angeregte Molekül ist elektrisch neutral.

(b) Substratvermittelter Mechanismus - Negative Ionenresonanz: ein Elektron des Substrats wird angeregt und in einem unbesetzten Orbital des Adsorbats angelagert. Es entsteht ein negatives Ion.

(c) Substratvermittelter Mechanismus - Positive Ionenresonanz: durch Anregung eines Festkörperelektrons entsteht ein Loch im Festkörper, das durch ein Elektron aus einem besetzten Molekülorbital aufgefüllt werden kann. Ein solches Molekül ist positiv geladen.

- (b) **Negative Ionenresonanz:** Liegt eine negative Ionenresonanz vor, so wird ein Elektron aus dem Substrat, z.B. aus dem Oberflächenzustand oder einem der Bänder angeregt. Dieses angeregte Elektron kann dann in ein unbesetztes Orbital des Moleküls wechseln. Wie schnell dieser Vorgang ist, hängt von der elektronischen Kopplung zwischen Substrat und Adsorbat sowie den beteiligten Energien ab. Diese Transferzeiten sind in zeitaufgelösten Experimenten als verspätete Populierung des unbesetzten Zustandes zu erkennen und sind im Bereich weniger bis einiger Femtosekunden. Das so entstandene Ion ist aufgrund der zusätzlichen Ladung negativ geladen.
- (c) **Positive Ionenresonanz:** Im Fall einer positiven Ionenresonanz wird ein Elektron des Festkörpers angeregt. Das so entstandene elektronische Loch im Festkörper kann durch ein Elektron aus einem besetzten Molekülorbital aufgefüllt werden und so in das Molekül übergehen. Wichtig für einen solchen Vorgang ist der elektronische Überlapp zwischen den Zuständen des Festkörpers und der Moleküle. Insbesondere ein Überlapp in den oberen Bereichen der Bänder bevorzugt diesen Prozess, da die Löcher sehr schnell an die Oberfläche ihrer Bänder relaxieren und dort eine erheblich höhere Lebensdauer aufweisen. Ein durch einen solchen Vorgang entstandenes Ion ist positiv geladen.

Adsorption von TBA auf Au(111)

Betrachtet man die Adsorption von TBA auf einer Gold(111)-Oberfläche, so zeigt sich, dass die Moleküle bevorzugt in geordneten Inseln adsorbieren. In Abbildung 2.10 ist eine STM-Aufnahme einer solchen Insel dargestellt. Dabei sind die *tert*-butyl-Gruppen als helle Flecken, die jeweils in Paaren auftreten, zu erkennen. Zwei dieser Flecken sind jeweils durch einen dunkleren Bereich getrennt, der von den Phenyl-Ringen und der Azo-Gruppe gebildet wird [9, 55].

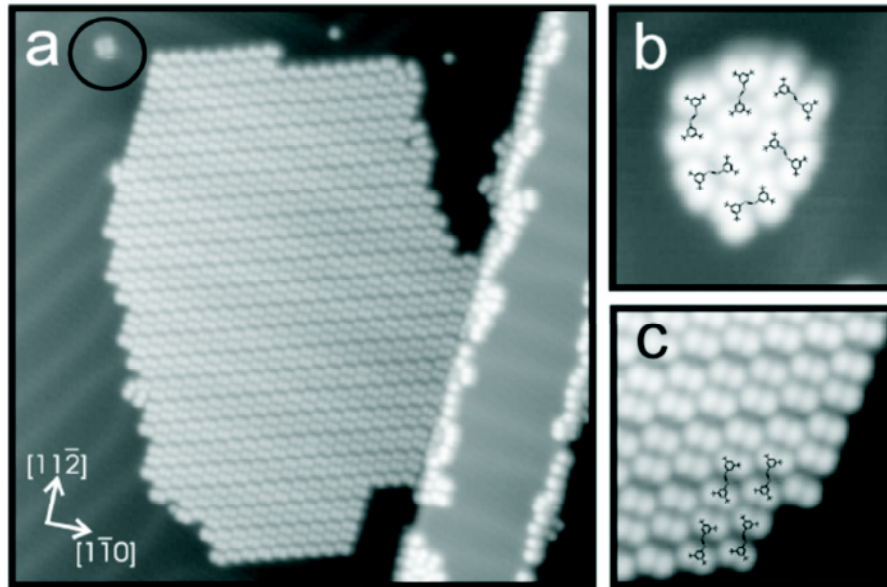


Abbildung 2.10: STM-Bild von TBA auf Au(111) aus [55]. (a) Ein Ausschnitt von $390 \times 390 \text{ \AA}$. Neben der Adsorption an eine Kante der Oberfläche ist auch die Adsorption in einer geordneten Insel zu erkennen. In einem Ellbogen der Herringbone-Rekonstruktion ist eine weitere Insel zu erkennen. Diese in (a) mit einem Kreis markierten Moleküle sind in (b) noch einmal vergrößert dargestellt. Diese sind nicht gleichmäßig geordnet. Die Positionen der Moleküle in einer geordneten Insel lassen sich an den Ecken der Insel analysieren (c). Darüber hinaus ist in Abbildung (a) zu die Herringbone-Rekonstruktion zu erkennen, und zwar sowohl auf der reinen Oberfläche als auch in der adsorbatbedeckten Insel.

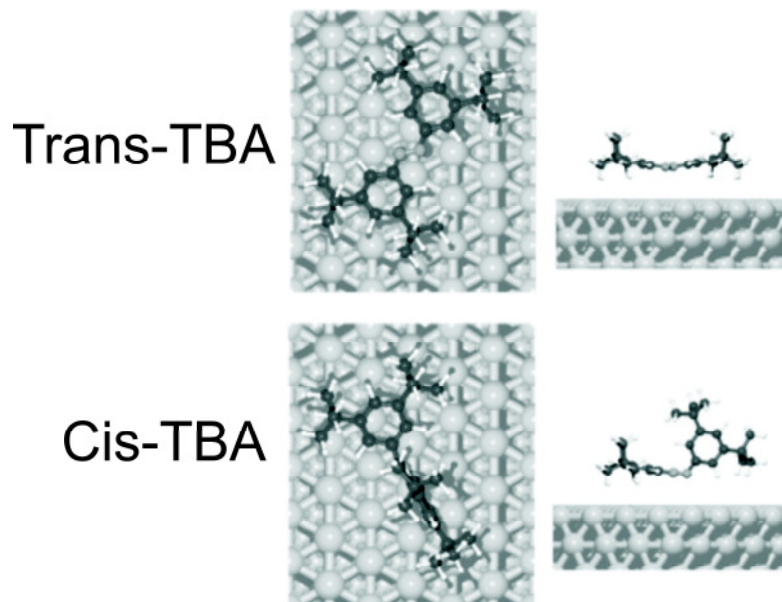


Abbildung 2.11: Adsorptionsgeometrie von TBA auf Au(111) [55]. Oben: die Adsorptionsgeometrie von trans-TBA einmal als Draufsicht und einmal als Seitenansicht. Unten ist die Adsorptionsgeometrie des cis-Isomers zu sehen.

Neben der Adsorption in geordneten Inseln sind auch Kanten und Stufen in der Oberfläche bevorzugte Adsorptionsstellen. Lagern sich die Moleküle in den Ellbogen der Herringbone-Rekonstruktion der Goldoberfläche an, so können sie dort ungeordnete Inseln bilden, wie in Abbildung 2.10(b) zu erkennen ist. Die Ausrichtung der einzelnen Moleküle ist eingezeichnet. Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 2.10(c) die Ausrichtung der Moleküle in den geordneten Inseln. Die so geordneten Inseln basieren auf Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und sind an der Goldoberfläche ausgerichtet. Da trotz der Adsorbatbedeckung die Rekonstruktion der Gold(111)-Oberfläche noch zu erkennen ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat gering ist [56].

Die genaue Adsorption eines einzelnen TBA-Moleküls wurde mit Hilfe der semiempirischen ASED-Methode⁶ berechnet. Diese ist für trans- und cis-TBA in Abbildung 2.11 dargestellt. Die planare Adsorption der Phenyl-Ringe ist dabei ein Indiz dafür, dass das π -Elektronensystem durch die *tert*-butyl-Gruppen weitgehend vom Substrat entkoppelt ist.

Feldinduzierte Isomerisation

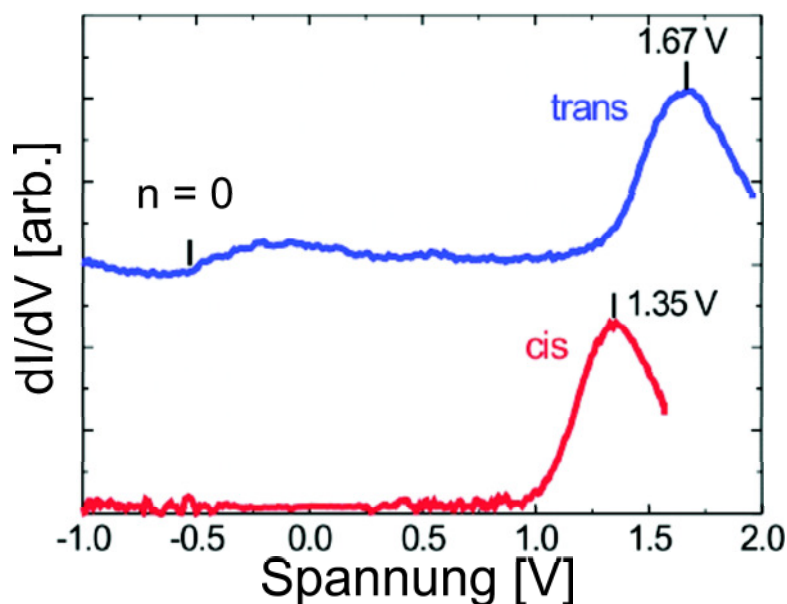


Abbildung 2.12: STS-Messungen der LUMOs von trans-TBA und cis-TBA. Dargestellt sind die dI/dV -Kurven. Die Positionen der LUMOs sind bei 1,67 eV über E_F für trans-TBA und bei 1,35 eV für cis-TBA. Im Fall von trans-TBA wurde der $n=0$ -Oberflächenzustand, der Shockleyzustand, ebenfalls gemessen. Dieser hat eine Energie von -0,52 eV unter E_F [9].

Die auf der Gold(111)-Oberfläche adsorbierten TBA-Moleküle können durch die STM-Spitze oder durch Licht in den cis-Zustand überführt werden. Cis-TBA unterscheidet sich in STM-Untersuchungen deutlich von trans-TBA, da es eine dreidimensionale Struktur hat und einer der Phenyl-Ringe senkrecht zur Oberfläche steht. Die Adsorption von cis-TBA ist in Abbildung 2.11 gezeigt. Einer der Phenyl-Ringe liegt weiterhin flach auf der Oberfläche, während der andere senkrecht steht. Dies äußert sich auch in der mit Hilfe der STM gemessenen Höhe des Moleküls, die im Fall von trans-TBA $2,7 \pm 0,1 \text{ \AA}$ beträgt, während die des cis-Isomers mit $4,1 \pm 0,3 \text{ \AA}$ wesentlich größer ist.

Betrachtet man theoretisch berechnete STM-Bilder für cis- und trans-TBA, so zeigt sich, dass die Struktur des TBA, die für ein isoliertes Molekül bestimmt wurde, sich im Fall von in geordneten

⁶engl.: Atom Superposition and Electronic Delocalization

Inseln weder im cis- noch im trans-Isomer davon unterscheidet. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Struktur durch die benachbarten Moleküle nicht beeinflusst wird.

Legt man mit einer STM-Spitze in einer Entfernung von mehr als 10 \AA einen Spannungspuls an der Probe an, so ist zu beobachten, dass einige der Moleküle vom trans- in den cis-Zustand überführt werden. Diese befinden sich jedoch nicht nur direkt unter der STM-Spitze sondern in einem Umkreis von bis zu 500 \AA . Durch Anlegen eines Weiteren Pulses lassen sich die cis-Moleküle wieder in den ursprünglichen trans-Zustand zurückschalten.

Bei Untersuchungen zur Grenzwertspannung, ab der in Abhängigkeit von der Höhe der STM-Spitze eine Isomerisation auftritt, zeigt sich, dass für kleine Entfernungen $< 10 \text{ \AA}$ der Prozess einen weiteren Induzierungskanal aufweist. Dieser wird mit dem LUMO des TBA in Verbindung gebracht, da er ab einer Spannung auftritt, die nötig ist, um ein resonantes Tunneln in das LUMO zu ermöglichen. Dieser Kanal wurde jedoch nur für die cis-trans-Reaktion beobachtet und nicht für die Reaktion trans-cis [9, 55].

Es zeigt sich, dass die Isomerisation in beiden Polaritäten der angelegten Spannung möglich ist. Ebenfalls tritt eine Isomerisation auf, auch wenn die STM-Spitze neben einer TBA-Insel über der reinen Goldoberfläche platziert ist.

Mit Hilfe von Rastertunnelspektroskopie (STS⁷) konnten die elektronischen Positionen der LUMOs für trans- und cis-TBA auf Au(111) bestimmt werden. Die entsprechende Messung ist in Abbildung 2.12 dargestellt. In der Messung ist neben dem LUMO des trans-Isomers bei $1,67 \text{ V}$ und dem des cis-TBAs bei $1,35 \text{ eV}$ über E_F auch der $n = 0$ -Oberflächenzustand bei einer Energie von $-0,52 \text{ eV}$ zu erkennen.

⁷engl.: Scanning Tunneling Spectroscopy

Photoinduzierte Isomerisation

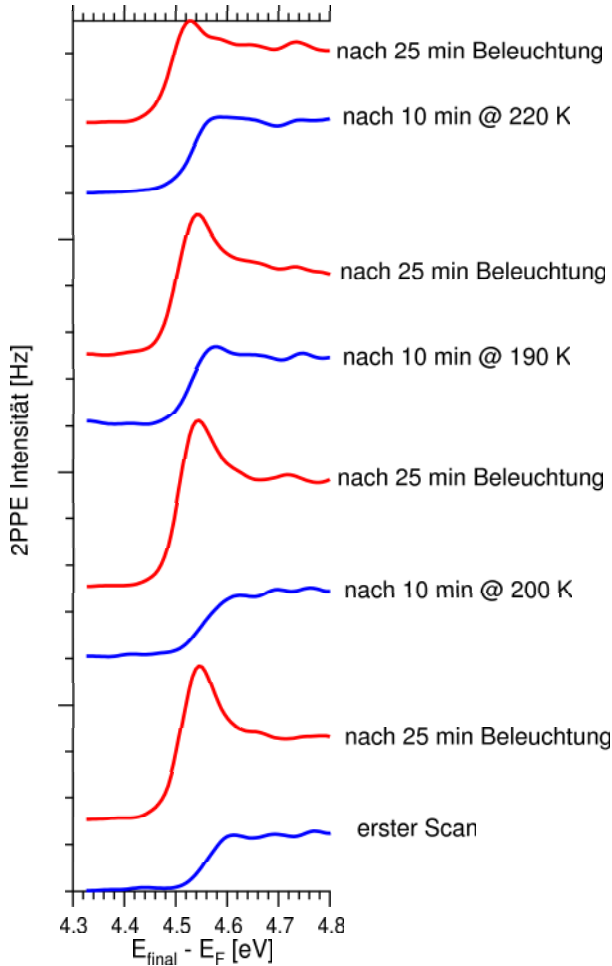


Abbildung 2.13: Zyklen von Beleuchten und Heizen von TBA auf Gold. Die blauen Spektren sind vor dem Beleuchten und nach dem Heizen, während die roten Spektren nach dem Beleuchten aufgenommen worden sind. Deswegen entsprechen blaue Spektren der ungeschalteten Probe und rote den geschalteten Molekülen.

die Bildladungszustände nicht mehr so deutlich auftreten können. Für geordnete Lagen von Adsorbaten sind die Bildladungszustände hingegen deutlich zu erkennen.

Der scharfe Peak, der im beleuchteten Spektrum zu erkennen ist, im Spektrum des ersten Scans jedoch nicht auftaucht, ist einem unbesetzten Zustand des cis-Isomers an der Vakuumenergie E_{vac} zuzuordnen.

Mit Hilfe von Temper-Experimenten, bei denen die Probe für eine gewisse Zeit auf eine erhöhte Temperatur gebracht wird, lässt sich zeigen, dass diese Veränderungen reversibel sind. Dies ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Dort sind die sekundäre Kante sowie der unbesetzte Zustand des cis-Moleküls zu erkennen. Die blauen Spektren sind dabei der trans-Probe zuzuordnen, die zu Beginn

Bei Untersuchungen mit Zwei-Photonen-Photoemission [15]⁸ sowie hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS⁹) [17] und mit STM [16, 20] konnte beobachtet werden, dass es möglich ist, TBA auf der Au(111)-Oberfläche mit Hilfe von sichtbarem und UV-Licht zu schalten.

Ein 2PPE-Spektrum des Systems TBA/Au(111), wie es auch in dieser Arbeit untersucht wurde, ist in Abbildung 2.14 dargestellt. Neben dem ersten Scan ist ein Spektrum nach 350 Sekunden Beleuchtung zu sehen. Insbesondere drei elektronische Eigenschaften des Systems ändern sich durch die Beleuchtung.

Die Austrittsarbeit Φ verschiebt zu kleineren Werten hin um ca. 50 meV. In der Nähe der Vakuum-Abrißkante erscheint ein neuer Zustand im Spektrum, der einem unbesetzten Zustand des cis-Isomers zugeordnet wird, und der n=1-Bildladungszustand IS¹⁰ verliert an Intensität.

Da TBA im trans-Zustand adsorbiert, ist die Verschiebung der Austrittsarbeit durch das um 3,6 Debye [25] größere Dipolmoment zu erklären. Darüber hinaus ist der Intensitätsverlust des Bildladungszustands ein weiteres Indiz für den cis-Zustand, da 2PPE-Spektroskopie dieses sehr sensitiv auf die Oberflächenstruktur der Probe ist. Durch die 3-dimensionale Struktur der cis-TBA-Moleküle ist die Ebene der Oberfläche unterbrochen, wodurch

⁸mehr zur 2PPE in Abschnitt 2.5, mehr zu 2PPE am System TBA/Au(111) in Kapitel 4

⁹engl.: High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy

¹⁰engl.: Imagepotential State

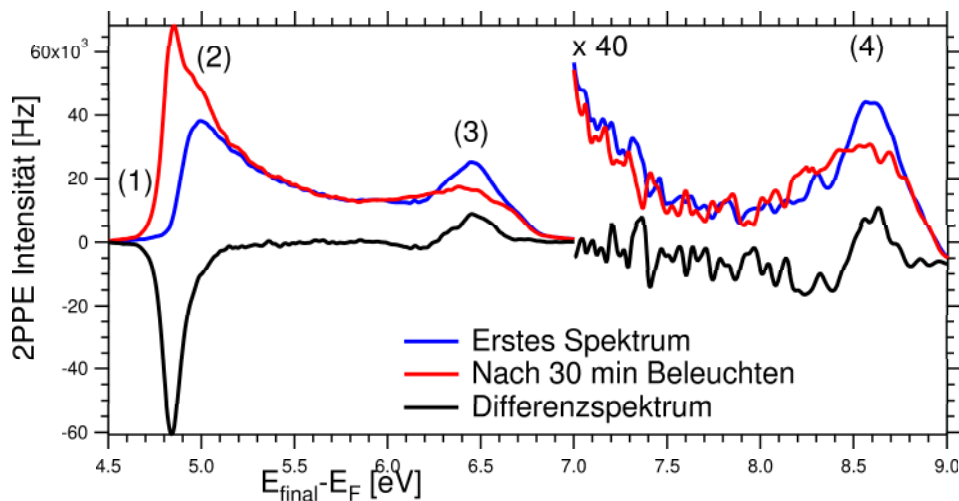


Abbildung 2.14: Veränderungen im 2PPE-Spektrum von TBA auf Au(111). Dargestellt sind der erste Scan (rot) und ein Scan nach 30 Minuten Beleuchtung (blau). Des Weiteren ist das Differenzspektrum gezeigt (schwarz). Zu erkennen ist neben der Verringerung der Austrittsarbeit (1) und dem Auftauchen eines Zustands des cis-TBA (2) auch die Verschiebung der Intensitäten der LUMOs (3) sowie das teilweise Quenchen des $n=1$ -Bildladungszustands (4).

und nach dem Tempern aufgenommen wurden, während die roten Spektren nach Beleuchtung mit 4,14 eV-Licht aufgenommen wurden.

Mit HREELS konnte die photoinduzierte cis-trans-Isomerisation ebenfalls beobachtet werden. Bei der Untersuchung wurden die Vibrationsniveaus der Moleküle untersucht. Nach der Beleuchtung der Probe mit 3,5 eV-Licht wurde die Untersuchung erneut durchgeführt und ein verändertes Spektrum gemessen. Durch Tempern lässt sich auch hier die Probe wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurückversetzen. Dies ist in Abbildung 2.15 dargestellt. Für die beiden Isomere konnten in dieser Messung keine unterschiedlichen Schwingungsmoden detektiert werden, da der hauptsächliche Unterschied in der $N = N$ -Streckschwingung zu sehen sein sollte, diese aber im gleichen Frequenzbereich von CH_3 -Schwingungen überlagert wird.

Die verdrehte Struktur des cis-Isomers führt dabei zu einem beobachtbaren Intensitätsverlust in den Schwingungen der Phenyl-Ringe und durch die geringere Ordnung der Probenoberfläche auch zu mehr Streuung und damit zu einer Verringerung der Intensität des elastischen Peaks.

Für TBA auf Au(111) wurden neben den HREELS und 2PPE-Messungen auch Untersuchungen mit einem STM zum photoinduzierten Schalten durchgeführt [20]. Nach Beleuchtung mit 3,3 eV UV-Licht (90 mW/cm^2) für 1 Stunde wurden 4% der Moleküle in den cis-Zustand geschaltet. Durch das gleiche Licht ist es für einzelne Moleküle möglich, diese aus dem cis-Zustand wieder in den trans-Zustand zurück zu überführen. In Abbildung 2.16 ist eine solche Messung dargestellt.

2.4 Reaktionskinetik

Photoinduzierte Reaktionen

Eine photoinduzierte Reaktion $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ besitzt einen Wirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{t} \rightarrow \text{c}}$. Läuft diese Reaktion auch in der umgekehrten Richtung $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ ab, so hat diese im allgemeinen einen davon unterschiedlichen Wirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{c} \rightarrow \text{t}}$.

Geht man von niedrigen Temperaturen, so dass der thermische Rückschaltkanal vernachlässigbar ist, und von der Annahme eines Prozesses erster Ordnung, also einer linearen Abhängigkeit

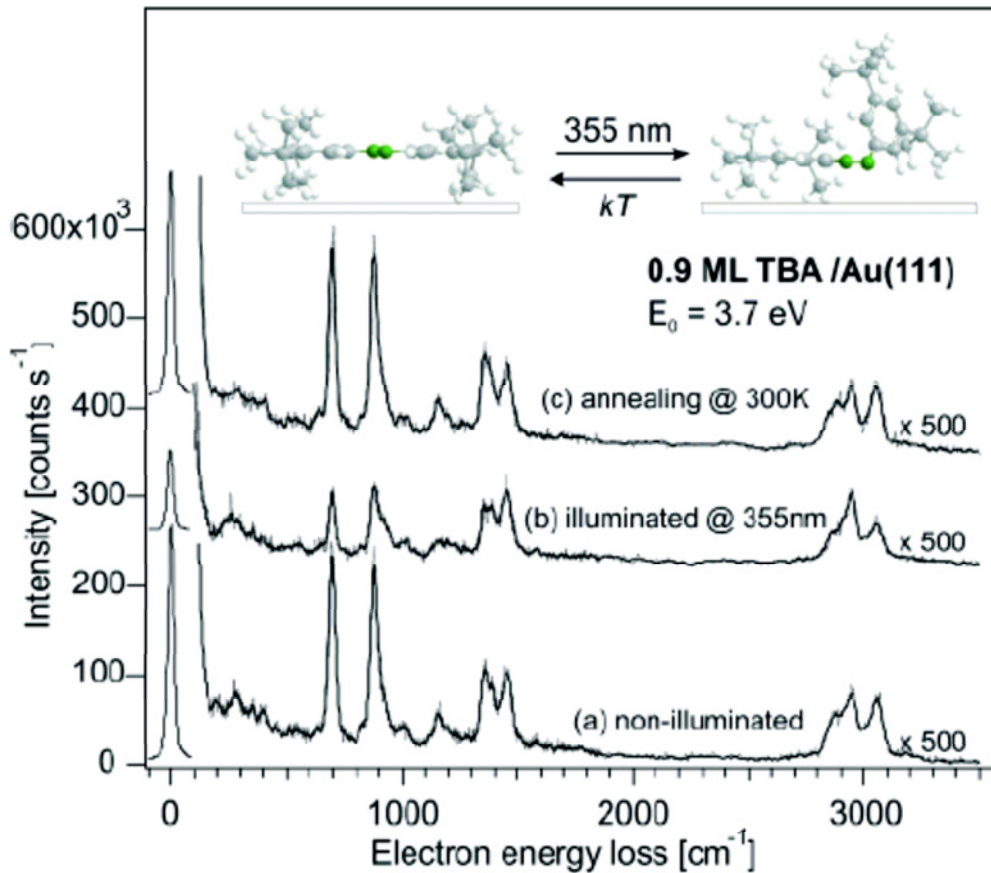


Abbildung 2.15: HREELS-Spektren der unbeleuchteten Probe, der beleuchteten Probe sowie nach Tempern. Die Intensität einiger Moden nimmt durch die Beleuchtung ab und erreicht nach dem Heizen der Probe wieder ihren ursprünglichen Wert. Beleuchtet wurde die Probe dabei mit einer Photonenenergie von 3,7 eV [17].

von der Anzahl der eingestrahnten Photonen, aus, so ergibt sich mit den Konzentrationen $[cis]$ und $[trans]$ die folgende Ratengleichung:

$$\frac{d[cis]}{dt} = \sigma_{t \rightarrow c} \cdot F \cdot [trans] - \sigma_{c \rightarrow t} \cdot F \cdot [cis] \quad (2.1)$$

In dieser bezeichnet F die Photonendosis. Zur Lösung der Gleichung ist es nötig, die folgenden Randbedingungen zu berücksichtigen:

- $t = 0$ (Anfangsbedingung): $[trans] = [trans]_0$ und $[cis] = 0$
- $t = \infty$ (Gleichgewicht): $[trans] = [trans]_\infty$ und $[cis] = [cis]_\infty$
- $\forall t : [trans] + [cis] = 1$

Die erste Bedingung berücksichtigt, dass zu Beginn der Reaktion alle Moleküle im trans-Zustand vorliegen. In der zweiten Bedingung steckt die Annahme, dass nach einiger Zeit ein stabiles, dynamisches Gleichgewicht erreicht wird. Die dritte Bedingung schließlich beruht auf der Teilchenzahlerhaltung der Reaktion.

Integriert man nun 2.1, so ergibt sich:

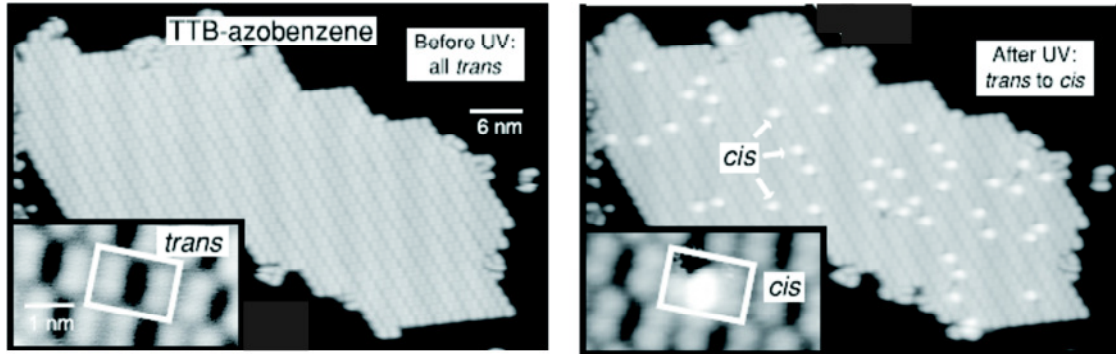


Abbildung 2.16: Mit STM untersuchte Photoisomerisation des Systems TBA/Au(111). Zu sehen ist eine Insel aus trans-TBA-Molekülen sowie die gleiche Insel nach 3 Stunden Beleuchtung mit UV-Licht. 45 Moleküle sind in den cis-Zustand geschaltet [20].

$$[\text{cis}] = [\text{cis}]_{\infty} (1 - e^{-(\sigma_{\text{trans}} + \sigma_{\text{cis}}) \cdot F \cdot t}). \quad (2.2)$$

Wenn das Gleichgewicht erreicht ist, also $[\text{trans}] = [\text{trans}]_{\infty}$, dann ist die zeitliche Änderung der Konzentrationen null, es gilt also:

$$\frac{d[\text{cis}]}{dt} = \frac{d[\text{trans}]}{dt} = 0, \quad (2.3)$$

woraus für die Gleichgewichtskonstante K folgt:

$$\frac{[\text{cis}]_{\infty}}{[\text{trans}]_{\infty}} = \frac{\sigma_{\text{cis}}}{\sigma_{\text{trans}}} = K. \quad (2.4)$$

Thermische Isomerisation

Bei der thermischen Isomerisation von cis-TBA zu trans-TBA handelt es sich um einen Prozess erster Ordnung, so dass die Reaktion durch die Differentialgleichung

$$\frac{d[\text{cis}]}{dt} = -k[\text{cis}] \quad (2.5)$$

beschrieben werden kann. Geht man davon aus, dass die Temperatur sich während der Reaktion nicht ändert, so folgt ein exponentieller Zerfall der cis-Konzentration unter der Annahme einer Anfangskonzentration $[\text{cis}]_0$:

$$[\text{cis}(t)] = [\text{cis}]_0 e^{-kt}. \quad (2.6)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung lassen sich die Ratenkonstanten k für verschiedene Temperaturen bestimmen. Aus diesen lassen sich dann über das Arrhenius-Gesetz

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (2.7)$$

die Aktivierungsenergie E_a und der Frequenzfaktor k_0 bestimmen. Alternativ läßt sich die Aktivierungsenergie auch direkt aus der temperaturabhängigen Konzentration der cis-Moleküle bestimmen:

$$[\text{cis}(T)]_{\infty} = [\text{cis}]_{0\infty} e^{-\frac{E_a}{k_B T}}. \quad (2.8)$$

Bei dieser Bestimmung der Aktivierungsenergie muss man beachten, dass $[\text{cis}(T)]_{\infty}$ jeweils im photostationären Gleichgewicht gemessen wird und $[\text{cis}(T)]_{0\infty}$ für niedrige Temperaturen (im Idealfall für $T=0$) bestimmt wird.

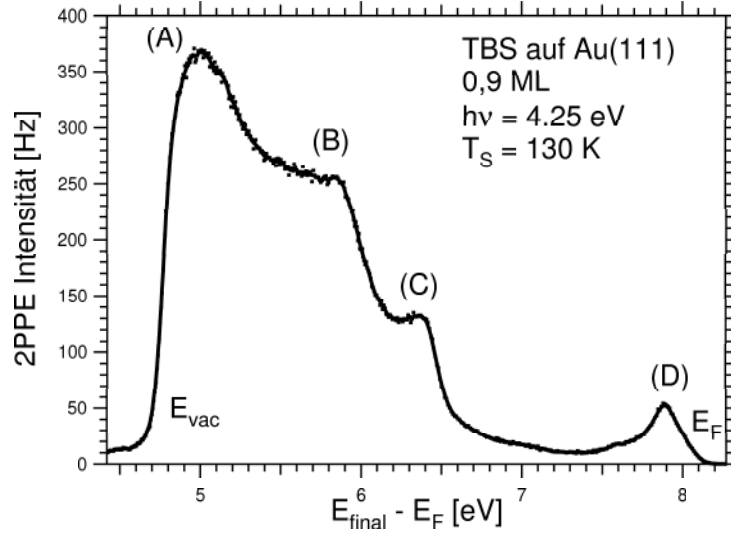


Abbildung 2.17: Beispiel für ein 2PPE-Spektrum. Im Spektrum sind neben der Vakuum-Abrißkante E_{vac} und der Fermi-Kante E_F vier Zustände (A) bis (D) zu erkennen. Aufgenommen wurde das Spektrum auf einer mit 0,9 ML TBS bedeckten Gold(111)-Oberflächen mit Photonenenergie von 4,25 eV bei einer Proben temperatur von 130 K.

2.5 Die Zwei-Photonen-Photoemission

Analog zur herkömmlichen Photoelektronenspektroskopie (PES) werden auch bei Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) Elektronen untersucht, die durch Photonen angeregt und emittiert werden. Im Gegensatz zur herkömmlichen PES reicht bei 2PPE-Spektroskopie die Photonenenergie jedoch nicht aus, um die Elektronen direkt zu emittieren, wodurch sich neue Untersuchungsmöglichkeiten eröffnen. Bei ultrakurzen Laserpulsen sind die Photonendichten durch die Kürze der Laserpulse wesentlich höher als in cw-Lasern (engl.: Continuous **W**ave). Dadurch wird es möglich, durch ein Photon ein Elektron in einen angeregten Zustand zu versetzen (Pump-Photon) und durch ein zweites Photon des gleichen Pulses diesem angeregten Elektron die fehlende Energie zu geben, um die Austrittsarbeit zu überwinden (Probe-Photon). Die Ausbeute für einen solchen Zwei-Photonen-Prozess hängt quadratisch von der Photonendichte ab, so dass dieser Prozess erst bei hohen Fluenzen, wie sie in gepulsten Lasern vorkommen, gut zu beobachten ist.

In Abbildung 2.17 ist ein 2PPE-Spektrum gezeigt. Elektronen mit der Fermi-Energie, stellen jene Elektronen dar, die die höchste kinetische Energie haben. Für sie gilt:

$$E_{\text{kin}}^{\text{max}} = 2h\nu + E_F. \quad (2.9)$$

Dies ist schematisch in Abbildung 2.18(b) dargestellt. Diese zeigt sich in 2PPE-Spektren als Fermi-Kante.

Betrachtet man auf der anderen Seite Elektronen, deren kinetische Energie fast null ist, so sind dies Elektronen, die aus den energetisch tiefsten Bereichen stammen, die mit Hilfe der gewählten Photonenenergie untersucht werden können (Abbildung 2.18(a)). Für diese gilt:

$$E_{\text{kin}}^{\text{min}} = E_{\text{vac}}. \quad (2.10)$$

Im 2PPE-Spektrum ist dieses die Vakuum-Abrißkante.

Zieht man (2.10) von (2.9) ab, so erhält man über

$$E_{\text{kin}}^{\text{max}} - E_{\text{kin}}^{\text{min}} = 2h\nu + E_F - E_{\text{vac}}, \quad (2.11)$$

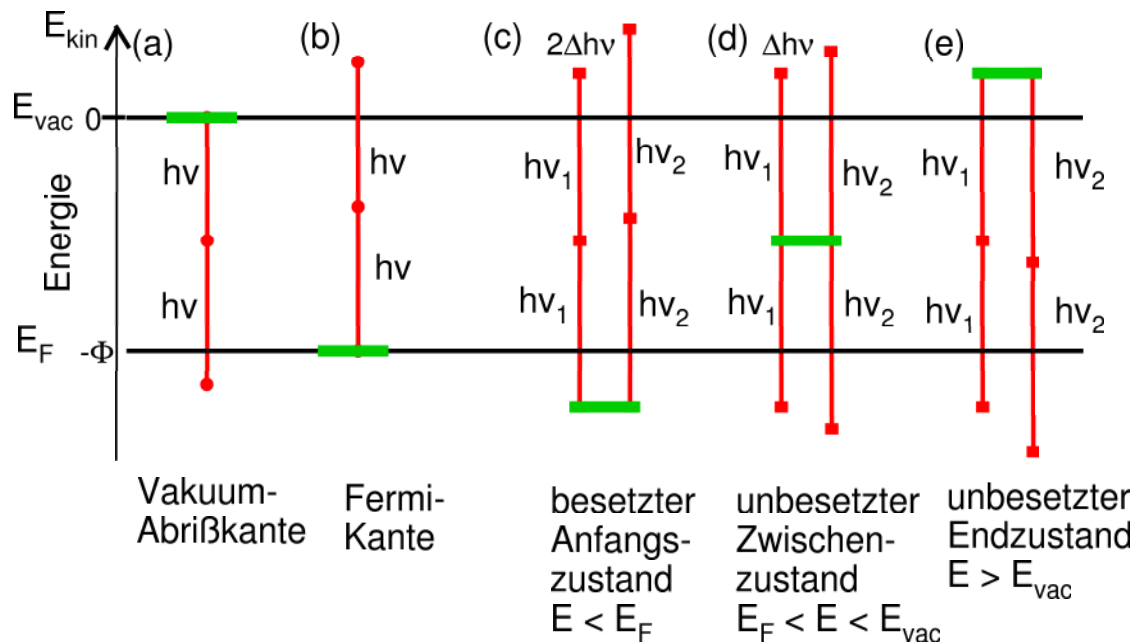


Abbildung 2.18: Entstehung der Kanten im Spektrum sowie Photonenergieabhängigkeit der verschiedenen Arten von Zuständen. (a) Zustandekommen der Vakuum-Abrisskante als niedrigste kinetische Energie der Elektronen. (b) Die Fermi-Kante ist die maximale kinetische Energie der Elektronen. Sie entsteht durch Emission der Elektronen am Fermi-Niveau. (c) Für besetzte Zustände ergibt sich bei einer Änderung der Photonenergie eine Abhängigkeit der kinetischen Energie von $2 \cdot h\nu$. (d) Für unbesetzte Zustände beträgt die Abhängigkeit von der Photonenergie $1 \cdot h\nu$. (e) Für Endzustände ist die kinetische Energie unabhängig von der zur Anregung genutzten Photonenergie. Eine genauere Beschreibung der Zustände befindet sich im Text.

woraus mit der Abkürzung $\Delta E_{kin} = E_{kin}^{max} - E_{kin}^{min}$ und unter Ausnutzung der Definition der Austrittsarbeit folgt:

$$\Delta E_{kin} = 2h\nu - (E_{vac} - E_F) = 2h\nu - \Phi. \quad (2.12)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung ist es möglich, mit 2PPE-Spektroskopie die Austrittsarbeit Φ einer Probe zu bestimmen¹¹.

Das 2PPE-Spektrum

In einem 2PPE-Spektrum wird üblicherweise die Intensität gegen die kinetische Energie der Elektronen aufgetragen. In diesen Spektren kann man die verschiedenen Zustände der an der Oberfläche adsorbierten Moleküle, aber auch Zustände des Substrates als Peaks verschiedener Ausprägung sehen. Dabei ist zu beachten, dass die Ursache eines Peaks anhand eines einzelnen Spektrums nicht ableitbar ist, da es sich bei den Zuständen sowohl um besetzte Zustände, unbesetzte Zwischenzustände als auch Endzustände handeln kann. Um zu klären, um welche Art Zustand vorliegt, untersucht man die Abhängigkeit der Peakposition von der Wellenlänge der eingestrahlten Laserstrahlung. Der Grund für die unterschiedlichen Abhängigkeiten von der Energie der Photonen wird mit Hilfe von Abbildung 2.18 erläutert.

- Im Beispiel (c) handelt es sich um einen besetzten Zustand mit der Bindungsenergie E_{bind} . Dieser wird mit der Wellenlänge $h\nu_1$ bzw. $h\nu_2$ geprobt und mit der gleichen Wellenlänge

¹¹Im Vergleich dazu gilt für PES die Gleichung $\Delta E_{kin} = h\nu - \Phi$.

abgefragt. Die Energie der Elektronen ist daher:

$$E_{\text{kin}} = 2h\nu_i - E_{\text{bind}} \quad (2.13)$$

Diese ändert sich also mit der doppelten Photonenenergie.

- Im Beispiel (d) wird ein unbesetzter Zustand spektroskopiert. Da dieser Zustand durch den Probe-Puls erst besetzt wird, hängt die Energie der detektierten Elektronen nur von der Energie der Abfrage-Photonen ab. Hier gilt:

$$E_{\text{kin}} = h\nu_i - E_{\text{bind}} \quad (2.14)$$

Trägt man also die kinetische Energie der Elektronen eines solchen Zustandes gegen die Photonenenergie auf, so sollte sich eine Gerade mit der Steigung 1 ergeben.

- In Beispiel (e) schließlich wird ein unbesetzter Zustand oberhalb von der Vakuumenergie E_{vac} (Endzustand) untersucht. Dieser wird durch beide Pulse gemeinsam besetzt, daher hängt die kinetische Energie der Elektronen nur von der Differenz der Energie des Zustandes von der Vakuumenergie ab:

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{final}} - E_{\text{vac}} \quad (2.15)$$

Bei diesen Endzuständen sollte die Peakposition daher unabhängig von der zur Anregung verwendeten Wellenlänge sein.

Anhand der Abhängigkeit der Peakposition von der eingestrahnten Wellenlänge läßt sich so für die Zustände bestimmen, um welche Art Zustand es sich handelt. Diese Analyse ist jedoch nur für adsorbatinduzierte Zustände und Oberflächenzustände streng gültig. Für Anregungen aus den Festkörperbändern gilt die Photonenenergieabhängigkeit aufgrund der starken Dispersion nicht streng.

Betrachtet man ein 2PPE-Spektrum, so gibt es verschiedene Möglichkeiten, für welche Zustände man die Energien darstellt.

- E_{kin} : Die kinetische Energie ist die aus der Ankunftszeit der Elektronen bestimmte kinetische Energie.
- $E_{\text{final}} - E_F$: Die Endzustandsenergie mit $E_F = 0$.
- $E_{\text{intermediate}} - E_F$: Die Energie von unbesetzten Zwischenzuständen mit $E_F = 0$.
- $E_{\text{occupied}} - E_F$: Die Energie besetzter Zustände mit $E_F = 0$.

Alternativ zur Wahl der Fermi-Energie als Nullpunkt kann auch die Vakuumenergie E_{vac} gewählt werden. Die Wahl der Energieskalierung ist davon abhängig, welche Zustände man in den Spektren beobachten will. In dieser Arbeit werden der besseren Vergleichbarkeit halber für alle 2PPE-Spektren die Endzustandsenergien mit dem Nullpunkt E_F dargestellt.

2.6 Einführung in die nichtlineare Optik

Da die hier verwendete 2-Photonen-Photoemissions-Spektroskopie auf der Nutzung ultrakurzer Laserpulse beruht und deren Erzeugung nach den Prinzipien der nichtlinearen Optik abläuft, werden an dieser Stelle einige für das Verständnis des experimentellen Aufbaus nötige Eigenschaften von Materie bei hohen Feldstärken erläutert.

Betrachtet man elektromagnetische Wellen bei sehr hohen Feldstärken, so muß man, wenn man die Maxwellgleichungen in Materie betrachtet, bei der Polarisierung \vec{P} neben dem Term erster

Ordnung auch Terme höherer Ordnung berücksichtigen [57]. Dies ist möglich, da die auftretenden Feldstärken im Vergleich zum lokalen Kristallfeld noch immer als gering angesehen werden können. Die Polarisation der Materie \vec{P} wird daher aus einer Reihenentwicklung des elektrischen Feldes bestimmt:

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(t) + \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}^2(t) + \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}^3(t) + \dots = \vec{P}^{(1)}(t) + \vec{P}^{(2)}(t) + \vec{P}^{(3)}(t) + \dots \quad (2.16)$$

Dabei hängt der (n+1)-stufige Suszeptibilitätstensor $\chi^{(n)}$ von Symmetrie und Typ des Mediums ab. Nehmen wir an, dass das Licht als ebene Welle in z-Richtung einfällt, so ergibt sich für das elektrische Feld folgende Form:

$$E(t) = \frac{1}{2}(E_0 e^{-i(\omega t - kz)} + E_0^* e^{i(\omega t - kz)}). \quad (2.17)$$

Im Fall einer intensiven elektromagnetischen Welle, die auf ein Medium trifft, ergibt sich für die Polarisation 2. Ordnung:

$$P^{(2)} = \chi^2 E(t)^2 \quad (2.18)$$

$$= \frac{1}{4} \chi^{(2)} (E_0 e^{-i(\omega t - kz)} + E_0^* e^{i(\omega t - kz)})^2 \quad (2.19)$$

$$= \frac{1}{4} \chi^{(2)} (E_0^2 e^{-2i(\omega t - kz)} + (E_0^*)^2 e^{2i(\omega t - kz)} + 2E_0 \cdot E_0^*) \quad (2.20)$$

$$= \frac{1}{2} \chi^{(2)} |E_0|^2 + \frac{1}{4} \chi^{(2)} (E_0^2 e^{-2i(\omega t - kz)} + c.c.). \quad (2.21)$$

Der erste der beiden Terme in $P^{(2)}$ ist ein zeitunabhängiger Term, der nur von der Intensität der einlaufenden Welle abhängt. Diese beschreibt also ein statisches elektrisches Feld. Man bezeichnet diesen Effekt als optische Gleichrichtung (OR¹²). Der zweite Term beschreibt wiederum eine ebene Welle mit der gleichen Ausbreitungsrichtung wie die Einlaufende. Da jedoch die Frequenz nun doppelt so groß ist, wird dieser Vorgang Frequenzverdoppelung (SHG¹³) genannt.

Ein komplizierteres Bild ergibt sich, wenn nicht nur Licht einer Frequenz ω_1 sondern auch Licht der Frequenz ω_2 eingestrahlt wird.

$$E_n(t) = \frac{1}{2}(E_{0n} e^{-i\omega_n t} + E_{0n}^* e^{i\omega_n t}) \quad (2.22)$$

mit $n = 1, 2$ für die beiden verschiedenen einlaufenden Wellen.

Dann ergibt sich für $P^{(2)}$ nach analogen Umformungen wie oben:

$$P^{(2)}(t) = \frac{1}{4} \chi^{(2)} (E_{01}^2 e^{-2i\omega_1 t} + E_{02}^2 e^{-2i\omega_2 t} + 2E_{01} E_{02} e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + \quad (2.23)$$

$$2E_{01} E_{02}^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + c.c.) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} (E_{01} E_{01}^* + E_{02} E_{02}^*). \quad (2.24)$$

Dieses Ergebnis lässt sich in folgender Form zusammenfassen:

$$P^{(2)}(t) = \sum_n P_0(\omega_n) e^{-i\omega_n t}. \quad (2.25)$$

wobei zu beachten ist, dass die Summation sowohl über positive als auch über negative Frequenzen durchgeführt wird. Die verschiedenen $P_0(\omega_n)$ beschreiben dabei die verschiedenen Prozesse zweiter Ordnung. Diese sind:

¹²engl.: **O**ptical **R**ectification

¹³engl.: **S**econd **H**armonic **G**eneration

$$SHG \quad P_0(2\omega_1) = \frac{1}{2}\chi^{(2)}E_{01}^2 \quad (2.26)$$

$$SHG \quad P_0(2\omega_2) = \frac{1}{2}\chi^{(2)}E_{02}^2 \quad (2.27)$$

$$SFG \quad P_0(\omega_1 + \omega_2) = \chi^{(2)}E_{01}E_{02} \quad (2.28)$$

$$DFG \quad P_0(\omega_1 - \omega_2) = \chi^{(2)}E_{01}E_{02}^* \quad (2.29)$$

$$OR \quad P_0(0) = \chi^{(2)}(E_{01}E_{01}^* + E_{02}(E_{02}^*)). \quad (2.30)$$

Die ersten beiden Terme beschreiben die bereits weiter oben diskutierte Frequenzverdopplung SHG. Der Prozess, der durch den dritten Term beschrieben wird, ist die Summenfrequenzerzeugung (SFG¹⁴), der vierte Term gehört zur Differenzfrequenzerzeugung (DFG¹⁵) und der letzte Term ist wieder die statische optische Gleichrichtung.

Als wichtigster Effekt für einen Prozess dritter Ordnung sei hier der optische Kerr-Effekt genannt. Bei diesem wird beobachtet, dass bei hohen Feldstärken der Brechungsindex eines Mediums intensitätsabhängig wird,

$$n(I) = n_0 + n_2 I \quad (2.31)$$

was in Titan:Saphir-Kristallen zur Selbstfokussierung genutzt werden kann [57].

Insbesondere bei kurzen Laserpulsen ist dies wichtig, da sie eine wesentlich höhere Intensität innerhalb der Pulse als ein Dauerstrichlaser (cw-Laser¹⁶) haben. So ist es möglich, den Kristall mit einem cw-Laser zu pumpen und das cw-Licht anschließend mit einer Blende herauszufiltern, während das gepulste Licht aufgrund seiner höheren intensität stärker fokussiert ist und die Blende passieren kann. Aufgrund der stärkeren Fokussierung einzelner Moden erhöht sich so deren Intensität immer weiter, wodurch sie noch stärker verstärkt werden.

Neben dem Kerr-Effekt treten weitere Effekte dritter Ordnung auf, die hier aber nicht besprochen werden.

¹⁴engl.: **S**um **F**requency **G**eneration

¹⁵engl.: **D**ifference **F**requency **G**eneration

¹⁶engl.: **C**ontinuous **W**ave

Kapitel 3

Experimentelle Grundlagen

Dieses Kapitel befasst sich mit dem für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen benötigten experimentellen Aufbau. Als Erstes wird dabei das Flugzeitspektrometer beschrieben. Daran anschließend wird das Lasersystem mit seinen verschiedenen Komponenten erklärt. Des Weiteren werden die Probenpräparation sowie die verwendete Vakuumkammer vorgestellt. Den Abschluss bildet ein Kapitel über 2PPE-Spektren des reinen Goldkristalls.

3.1 Das Flugzeitspektrometer

Das Prinzip einer 2PPE-Messung beruht auf dem Pulsbetrieb des Lasers. Dadurch ist der Zeitpunkt, an dem die Elektronen von der Probe emittiert werden, bis auf wenige Femtosekunden festgelegt. Durch einen Detektor in einiger Entfernung von der Probe lässt sich so aus der Ankunftszeit der Elektronen über

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m_e \left(\frac{l}{t}\right)^2 \quad (3.1)$$

die kinetische Energie der Elektronen bestimmen. Neben der Elektronenmasse m_e gehen dabei in die Berechnung die Ankunftszeit t sowie die Entfernung l zwischen Detektor und Probe ein. Diese Berechnung setzt voraus, dass zwischen Probe und Analysator die Geschwindigkeit konstant ist. Um dies zu erreichen, passieren die Elektronen die Flugzeitröhre (TOF¹). Eine Skizze dieser ist in Abbildung 3.2 zu sehen.

Bei dem TOF handelt es sich um eine Kupferröhre, in deren Innerem ein feldfreier Raum entsteht, wodurch die Elektronen nicht beschleunigt oder abgebremst werden. Die Kupferröhre wurde graphitisiert, damit sie eine einheitliche Austrittsarbeit (ca. 4.3 eV) hat. Ohne dies könnten mögliche Schwankungen Streufelder verursachen, die die Ergebnisse verfälschen würden.

Nachdem die Elektronen die Flugzeitröhre passiert haben, treffen sie auf Mikrokanalplatten (MCP²), in denen die Ankunftszeit jedes Elektrons detektiert wird. Um diese zu berechnen, muß bekannt sein, zu welcher Zeit der Laserpuls auf die Probe trifft. Dies wird mit Hilfe einer schnellen Photodiode umgesetzt.

Eine schematische Darstellung der Energien von Probe und Analysator ist in Abbildung 3.1(a) gegeben. Um die Messung an die Austrittsarbeit der jeweiligen Probe anpassen zu können, wird an der Probe eine Spannung, die sog. bias-Spannung, angelegt. Ihre Auswirkung ist in Abbildung 3.1(b) dargestellt. Sie wird benötigt, damit durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten von Probe und Analysator keine Felder entstehen, die die Flugzeit der Elektronen verfälschen würden.

Betrachtet man die Potentiale von Probe und Analysator, so muß man diese in Gleichung (3.1) berücksichtigen. Für die Potentialdifferenz gilt:

¹engl.: Time Of Flight

²engl.: Micro Channel Plates

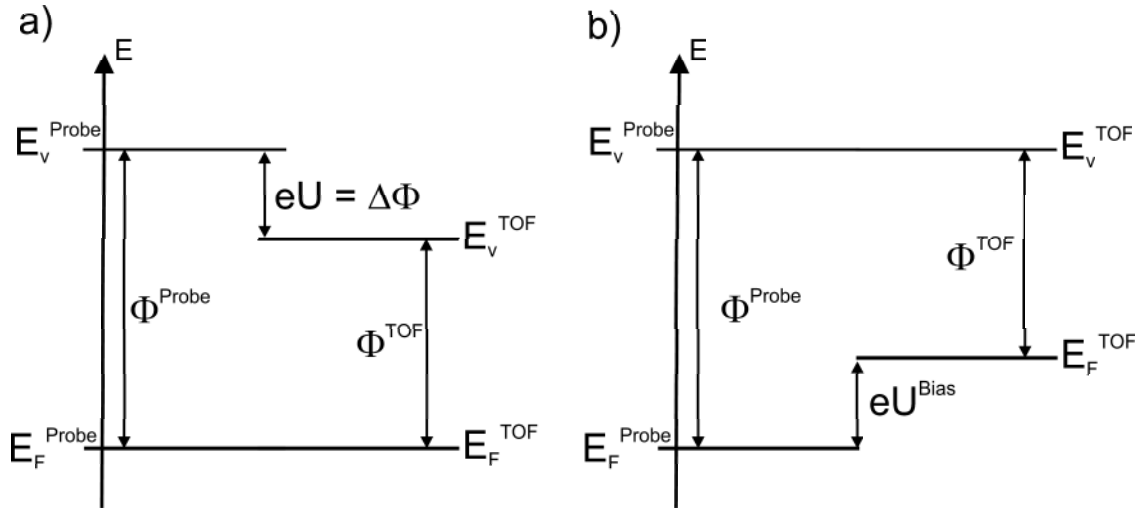


Abbildung 3.1: Die Potentiale von Probe und Analysators sowie die Verschiebung durch die bias-Spannung. Die zu Anfang unterschiedlichen Vakuumniveaus von Probe und Analysator werden durch die bias-Spannung U^{bias} angeglichen, so daß die Flugstrecke der Elektronen wirklich feldfrei ist.

$$eU = \Phi^{\text{Probe}} - \Phi^{\text{TOF}} + eU^{\text{bias}} = \Delta\Phi + eU^{\text{bias}}, \quad (3.2)$$

womit sich Gleichung (3.1) zu

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}m_e\left(\frac{l}{t}\right)^2 + eU \quad (3.3)$$

ergibt. Um die genaue Energie bestimmen zu können, muß man des Weiteren berücksichtigen, dass sowohl das elektrische Signal der schnellen Photodiode als auch die Pulse des Lasers eine gewisse Zeit benötigt, um die Messelektronik bzw. die Probe zu erreichen. Dieser konstante Offset t_0 muß in Gleichung 3.3 berücksichtigt werden:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}m_e\left(\frac{l}{t_{\text{mess}} - t_0}\right)^2 + eU. \quad (3.4)$$

Um den unbekanntem Wert von t_0 sowie den genauen Wert von l zu ermitteln, variiert man in einer Reihe Spektren die bias-Spannung. Aufgrund der unterschiedlichen Abhängigkeiten von l , t_0 und eU^{bias} lassen sich so die Parameter eindeutig festlegen, und somit lässt sich die Energieskala kalibrieren.

Datenaufnahme und Verarbeitung

Der Zeitpunkt der Ankunft der Elektronen wird durch MCPs bestimmt. Diese bestehen aus 0,5 mm dicken Glasplatten, die von mikroskopisch kleinen Kanälen mit einem Durchmesser von $d \approx 10 \mu\text{m}$ durchzogen sind und 8° zur Oberflächennormalen geneigt und gegeneinander verdreht sind. Diese Neigung hat zur Folge, dass die Elektronen in jedem Fall die Wand der Kapillaren treffen müssen und so Sekundärelektronenkaskaden auslösen. Eine Skizze der Flugzeitröhre sowie der MCPs ist in Abbildung 3.2 gegeben.

Das Gitter A ist dabei der Abschluss der feldfreien Strecke. Zwischen den Gittern A und B werden die Elektronen mit einer Spannung von 15 V vorbeschleunigt, um anschließend mit einer Spannung von 500 V auf die MCPs weiter beschleunigt zu werden. Entlang der Kanäle der MCPs liegt eine Spannung von 2,6 kV an, um die Sekundärelektronenkaskaden zu vergrößern. Die so entstehenden Spannungspulse werden von der Messelektronik detektiert.

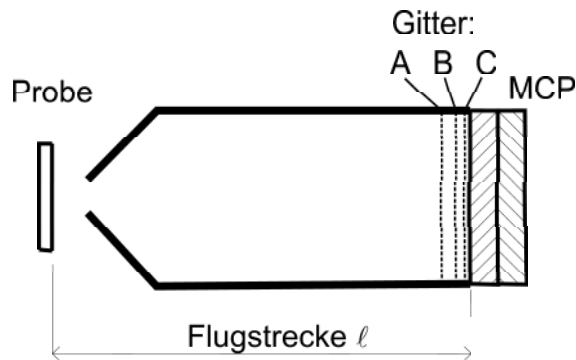


Abbildung 3.2: Die Flugzeitröhre mit Probe und Mikrokanalplatten. Des weiteren sind die Gitter A, B und C eingezeichnet, mit deren Hilfe die Elektronen beschleunigt werden, um in den MCPs detektiert werden zu können.

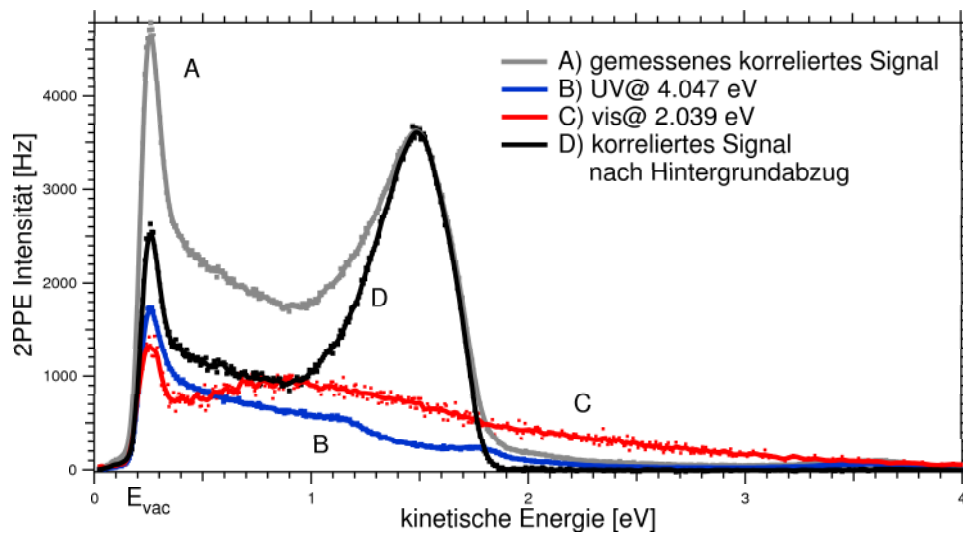


Abbildung 3.3: Beispiel für ein korreliertes 2PPE-Signal. Das gemessene korrelierte Signal (A) sowie die Hintergrundspektren UV (B) und vis (C) sind zu sehen. Außerdem ist das korrelierte Signal nach dem Abzug der beiden Hintergrundspektren (D) dargestellt. Die Energieskala ist bezogen auf den Analysator. An der Vakuum-Abrißkante E_{vac} erkennt man die Verschiebung der Spektren durch die bias-Spannung.

Um die unterschiedlich großen Signale der MCPs zu verarbeiten, durchlaufen die Pulse einen Constant Fraction Discriminator (CFD), mit dessen Hilfe ein digital nutzbares Signal erzeugt wird. Der CFD hat den Vorteil, dass seine Diskriminierungsschwelle weitgehend unbeeinflusst von der Amplitude des Ausgangssignals ist. Über eine "multiple event time digitizer" Karte der Firma FAST Comtech werden die Pulse mit einer Auslösung von 250 ps erfasst. Die Karte hat eine Datentiefe von 38 bit. Mit ihr ist es möglich, zu einem Startpuls mehrere Stopppulse zu speichern. Die Daten werden in 8192 äquidistanten bins gespeichert und vom Computer mit Hilfe einer in Labview geschriebenen Umgebung ausgelesen. Über diese Softwareumgebung lassen sich andere Parameter wie Proben temperatur und bias-Spannung ebenfalls auslesen und einstellen.

Korrelierte Messungen

Bei den bisher betrachteten Spektren wird mit der gleichen Photonenenergie angeregt und abgefragt. Um weitere Informationen über die elektronische Struktur zu erhalten, kann man jedoch auch mit zwei verschiedenen Wellenlängen ein korreliertes Spektrum aufnehmen, in dem man bei bestimmten Photonenenergien weitere Zustände sehen kann. In solchen korrelierten Spektren, bei denen Pulse unterschiedlicher Photonenenergie gleichzeitig auf die Probe treffen, gibt es mehrere

verschiedene Möglichkeiten, wie ein unbesetzter Zwischenzustand populiert und gepumpt wird. Stellt man Photonen mit den Energien $h\nu_1$ und $h\nu_2$ zur Verfügung, so kann ein Elektron mit $h\nu_1$ angeregt und mit $h\nu_2$ abgefragt werden oder umgekehrt. Je nachdem, welcher der beiden Prozesse realisiert ist, unterscheidet sich die kinetische Energie der Elektronen. Diese Zustände können jedoch auch mit Photonen der gleichen Energie angeregt und abgefragt werden. Neben diesen Zwischenzuständen sind in den Spektren auch besetzte oder Endzustände zu sehen.

Um ein korreliertes Signal besser auswerten zu können, werden für gewöhnlich Spektren der einzelnen Photonenenergien als Hintergrund abgezogen, damit im Spektrum die Zustände, die durch Prozesse zweier gleicher Photonen detektiert werden, nicht auftauchen. Ein Beispiel für ein korreliertes Signal ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Man erkennt in dem korrelierten Signal einen Peak bei einer kinetischen Energie von 1,5 eV, der in den anderen beiden Spektren nicht auftaucht. Dies ist ein unbesetzter Zwischenzustand.

Um in einem korrelierten Spektrum zwischen Zuständen, die mit 2 Photonen der gleichen Wellenlänge angeregt wurden und solchen, bei denen diese unterschiedliche Energie hatten, zu unterscheiden, kann man Ein-Farben-spektren der beiden verwendeten Photonenenergien als Hintergrund abziehen.

Um das korrelierte Signal zu finden, ist es nötig, sowohl den räumlichen wie auch den zeitlichen Überlapp der Laserpulse zu gewährleisten. Um ersteren zu finden, wird einer der Strahlen, meistens der mit dem kleineren räumlichen Durchmesser, auf der Probe optimiert, um eine Position möglichst genau vor der TOF-Spitze zu finden. Anschließend wird der Strahl vor dem Eintritt in die Vakuumkammer über einen Klappspiegel auf eine CCD-Kamera umgeleitet, die genau in der gespiegelten Position der Probe angebracht ist. Mit Hilfe dieser Kamera wird nun die zweite Farbe auf die Position der anderen Farbe gebracht.

Um den zeitlichen Überlapp zu finden nutzt man aus, dass sich die Ausbeute an Elektronen deutlich erhöht, wenn beide Strahlen gleichzeitig die Probe treffen.

Pump-Probe-Messungen

Um die Dynamik des Systems zu bestimmen, werden auch zeitaufgelöste Pump-Probe-Experimente durchgeführt. Bei diesen Experimenten wird Laserstrahlung zweier verschiedener Wellenlängen verwendet. Um die Messung zeitaufgelöst durchzuführen, wird dabei über eine Verzögerungsstrecke (engl.: Delay-Stage) die Ankunft von einem der Strahlen auf der Probe um einige Femtosekunden beschleunigt oder verzögert. Durch die Variation der Ankunftszeiten der Pulse lassen sich so Lebensdauern bis in den Femtosekundenbereich hinein messen [58].

3.2 Das Femtosekunden-Lasersystem

Um mit Hilfe von Zwei-Photonen-Emission Untersuchungen durchführen zu können, benötigt man kurze Laserpulse, so dass die Ankunft der Photonen möglichst genau festgelegt ist. Ebenfalls ist es wichtig, hohe Fluenzen zu haben, damit Prozesse zweiter Ordnung auftreten.

Das verwendete Lasersystem besteht aus verschiedenen kommerziellen Komponenten zur Erzeugung der ultrakurzen Laserpulse sowie einigen optischen Elementen, um die erzeugten Laserpulse weiter zu verändern und zu optimieren. Sie werden in diesem Abschnitt vorgestellt. In Tabelle 3.1 sind alle wichtigen Komponenten des Lasersystems sowie ihre Bedeutung im Pulserzeugungs- und Verstärkungsprozess zusammengestellt. Eine schematische Skizze des Aufbaus ist in Abbildung 3.4 zu sehen.

Sowohl die Erzeugung als auch die Verstärkung der ultrakurzen Laserpulse erfolgen über ein Zwei-Laser-System bestehen aus einem Pump-Laser (Verdi V18 der Firma *Coherent*) mit einer Ausgangsleistung von bis zu 18 W und einem Puls-Laser (Mira SEED bzw. RegA).

Zur Erzeugung der Besetzungsinversion werden die Titan-dotierten Saphir-Kristalle im Mira SEED und im RegA mit kontinuierlichem Licht (532 nm) aus dem V18-Festkörper-Laser gepumpt. Da der Überlapp zwischen Fluoreszenzband und Absorptionsbande sehr gering ist, ist dieser Prozess überaus effektiv.

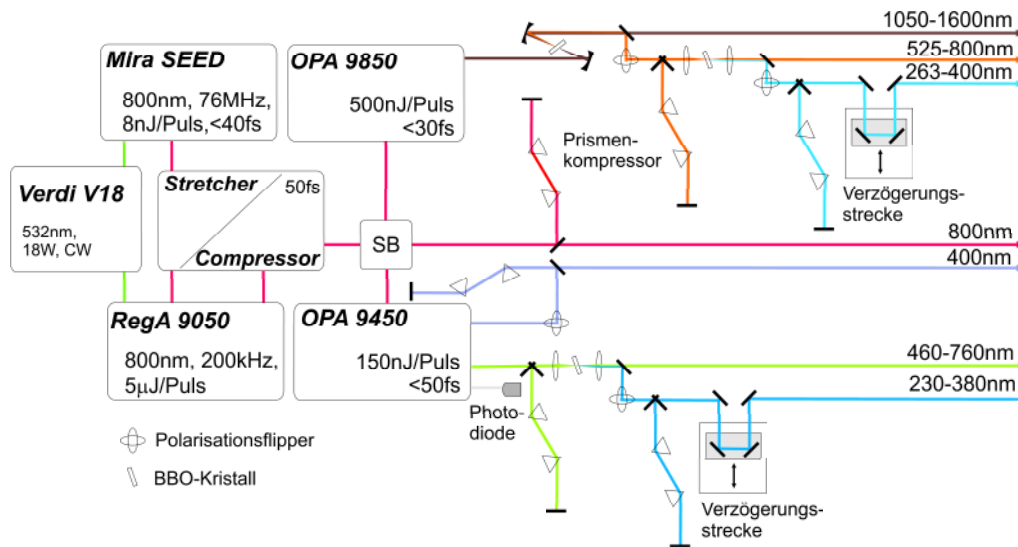


Abbildung 3.4: Das Femtosekunden-Lasersystem mit verwendeten Strahlen. Dargestellt ist der schematische Aufbau. Mit Hilfe des Pump-Lasers V18 wird der Mira SEED betrieben, in dem die ultrakurzen Laserpulse erzeugt werden. Diese werden im RegA verstärkt. In den optisch-parametrischen Verstärkern OPA lässt sie die gewünschte Photonenenergie einstellen.

Neben dem Verdi V18 sind auch der Mira SEED, der Strecher/Compressor und die beiden OPAs kommerzielle Geräte der Firma *Coherent*.

3.2.1 Mira SEED

Durch den optischen Kerr-Effekt (Siehe Abschnitt 2.6) ist es möglich, in einem Oszillator Moden mit hoher Intensität besonders zu verstärken. Durch die Überlagerung vieler longitudinaler Moden an einem Ort lassen sich so ultrakurze Laserpulse im Femtosekundenbereich erzeugen.

Mit Hilfe einer Blende kann man die zeitlich weiter vom Intensitätsmaximum entfernten Komponenten, die aufgrund ihrer geringeren Intensität weniger stark fokussiert werden, herausfiltern. Dank der viel höheren Intensitäten der Femtosekundenpulse gegenüber den cw-Moden kommt es zum Pulsbetrieb des Oszillators.

Mit dem von uns verwendeten Mira ist es möglich, eine spektrale Bandbreite von 100 nm zu erzeugen, was einer minimalen Pulslänge von ca. 20 fs entsprechen würde. Da jedoch die Pulse nach dem Verlassen des Mira im RegA (regenerated Amplifier) weiter verstärkt werden und dieser nur eine Verstärkungsbandbreite von ≈ 30 nm aufweist, ist es verlustfrei möglich, die Bandbreite im Mira mit Hilfe eines doppelbrechenden Kristalls auf 30-40 nm zu verringern, was die Möglichkeit eröffnet, die Zentralwellenlänge der Pulse zwischen 750 und 850 nm zu variieren. In den meisten Messungen wird eine Zentralwellenlänge von 800 nm bei einer Pulsenergie von ca. 3 nJ und einer Repetitionsrate von 76 MHz verwendet.

3.2.2 Stretcher und Kompressor

Da die Pulsenergien des Mira SEED nicht ausreichen, um die Optisch-Parametrischen Verstärker (OPA³) zu betreiben, werden die Pulse in einem regenerativen Verstärker RegA weiter verstärkt.

³engl.: Optical Parametric Amplified

Tabelle 3.1: *Komponenten des Lasersystems (siehe Abbildung 3.4). Erklärung der einzelnen Komponenten im Text.*

Verdi V18	18 W, CW, 532 nm	Pumplaser
Mira SEED	800 nm, 76 MHz, 8nJ/Puls	Zur Pulserzeugung
Stretcher/ Compressor	50 fs	zeitliches Strecken und Komprimieren der Pulse
RegA	200 kHz, 5 μ J/Puls	Verstärkt die ultrakurzen Laserpulse
SB		Switch-Box zur Verteilung der Pulse auf die verschiedenen Strahlengänge
OPA 9450	150 nJ/Puls, < 50 fs	vis-OPA zur Erzeugung von Pulsen im sichtbaren Spektralbereich
OPA 9850	500 nJ/Puls, < 30 fs	IR-OPA zur Erzeugung von infraroten Pulsen
Prismen- kompressoren		zum zeitlichen Komprimieren der Pulse
Verzögerungsstrecke		wird benutzt, um die Ankunft eines Pulses auf der Probe zu verzögern

Aufgrund der ultrakurzen Pulse würde es bei der Verstärkung der fs-Pulse zu sehr großen Intensitäten kommen, was zu Schädigung oder gar Zerstörung des im RegA verwendeten optischen Komponenten führen würde. Daher werden die Pulse, bevor sie in den RegA gelangen, im sogenannten Stretcher/Kompressor zeitlich gestreckt, um zu hohe Spitzenintensitäten zu verhindern.

Zur zeitlichen Streckung der Pulse durchläuft der Strahl Komponenten mit positiver Gruppengeschwindigkeitsdispersion, wodurch die verschiedenen Frequenzkomponenten des Pulses zeitlich auseinandergezogen werden.

Um die Pulse nach der Verstärkung wieder zu komprimieren, durchläuft der Strahl den zweiten Teil des Stretcher/Kompressor, den Kompressionsteil. Dort wird mit Hilfe eines Gitters der Chirp, also die zeitliche Aufspaltung der Pulse, kompensiert, damit die Pulse entweder in den OPAs oder direkt für Experimente verwendet werden können.

3.2.3 Regenerativer Verstärker

Um die kurzen Laserpulse weiter zu verstärken, wird ein regenerativer Verstärker (RegA⁴) verwendet. Dieser besitzt zwei aktive Elemente, den Güteschalter "Q-Switch" und den "Cavity dumper", die seine Funktion regeln.

Durch den Güteschalter wird der Laserbetrieb des Oszillators verhindert, so dass sich eine Besetzungsinversion aufbauen kann. Wenn sich diese nach $\approx 5\mu$ s aufgebaut hat, wird der Güteschalter deaktiviert, wodurch sich die Resonatorgüte wieder erhöht. An dieser Stelle des Verstärkungszyklus wird dann mit Hilfe des "cavity dumpers" ein einzelner Laserpuls aus dem Mira eingekoppelt. Dieser durchläuft den Resonator 20 bis 30 mal, bis die Besetzungsinversion schließlich abgeräumt ist. Dabei wird er bei jedem Durchlauf verstärkt. Wenn die maximale Verstärkung des Pulses erreicht ist, wird dieser durch den "cavity dumper" aus dem Oszillator durch Beugung ausgekoppelt. Anschließend wird der "Q-switch" wieder aktiviert, so dass sich die Besetzungsinversion erneut aufbauen und der Verstärkungszyklus beginnen kann.

Durch einen Faraday-Insulator kann man dafür sorgen, dass der ausgekoppelte Strahl nicht den gleichen Weg nimmt wie der eingekoppelte. Mit Hilfe von im RegA eingebauten Photodioden

⁴engl.: **R**egenerated **A**mplifier

lassen sich die Ein- und Auskoppelvorgänge über eine Elektronik optimieren.

Da der RegA mit einer Repetitionsrate von 300 kHz betrieben wird, wird nur ca. jeder 253. Puls des Mira verstärkt. Nachdem die Pulse im Kompressor wieder zeitlich gekürzt wurden, beträgt die Pulsenergie ca. $5 \mu\text{J}$, was einer Ausgangsleistung von ca. 1,5 W entspricht.

Im Anschluß an den RegA werden die Pulse in der Switch Box auf die verschiedenen Strahlengänge aufgeteilt.

3.2.4 Optisch parametrischer Verstärker

Um die zur Untersuchung der Probe genutzten Laserpulse an Austrittsarbeit und elektronische Zustände der Probe anpassen zu können, wird eine Möglichkeit benötigt, die Wellenlänge über einen wesentlich weiteren Bereich variieren zu können, als dies allein mit dem Mira aufgrund der für den RegA verringerten Bandbreite möglich ist. Dazu sind in das Lasersystem zwei optisch-parametrische Verstärker (OPA) integriert. Diese nutzen ebenso wie Mira und RegA aus, dass sich bestimmte Materialien bei hohen Feldstärken nichtlinear verhalten.

In den beiden von uns verwendeten OPAs werden die einlaufenden Pulse aus dem RegA mit Hilfe eines 1:1-Strahlteiler in einen Pump- und einen SEED-Puls aufgeteilt. Durch Selbstfokussierung und Selbstphasenmodulation, die in einer Saphir-Scheibe aufgrund der hohen Intensitäten stattfindet, wird Weißlicht mit spektralen Anteilen im Bereich von 300 - 1000 nm erzeugt. Dies hat einen starken, positiven Chirp, das heißt, dass die blauen Anteile des Spektrums zeitlich verzögert werden und die roten früher ankommen.

Der Pump-Puls wird im Falle des vis-OPA in einem β -Barium-Borat-Kristall (BBO) frequenzverdoppelt (400 nm, entspricht 3 eV), was beim IR-OPA nicht geschieht (800 nm bzw. 1,5 eV). Die beiden Pulse werden nun räumlich überlagert und anschließend in einem anderen BBO-Kristall fokussiert. In diesem wird nun die DFG ausgenutzt. Danach werden die Pulse wieder getrennt und anschließend erneut im Kristall fokussiert. Durch den ausgeprägten Chirp des Weißlichtpulses lässt sich über eine Verzögerungsstrecke auswählen, welcher Teil des Weißlichts mit dem Pump-Puls interagiert. Dadurch lässt sich gezielt eine Frequenz aussuchen, die verstärkt wird. Der Pump-Puls ω_1 erzeugt also zusammen mit dem Weißlicht der Frequenz ω_2 die Differenzfrequenz $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$. Diese wiederum erzeugt zusammen mit ω_1 wieder eine Differenzfrequenz, und zwar diesmal $\omega_2 = \omega_1 - \omega_3$.

3.2.5 Weitere Komponenten zur Bereitstellung der Pulse

Nach der Pulserzeugung durchlaufen die fs-Pulse noch einige optische Komponenten zur weiteren Optimierung. Diese werden im folgenden kurz vorgestellt.

Prismenkompressoren

Da sowohl die Erzeugung der Pulse als auch der Messprozess⁵ nichtlineare Prozesse sind, benötigt man möglichst große Feldstärken. Um diese zu erreichen, muss man neben der räumlichen Fokussierung auch die zeitliche Verteilung der Pulse komprimieren.

Beim Durchlaufen von optischen Komponenten haben die unterschiedlichen spektralen Anteile der Pulse unterschiedliche Geschwindigkeiten, wodurch die Pulse zeitlich gestreckt werden. Um dies zu kompensieren, durchläuft der Puls zwei Prismen. Das erste Prisma spaltet dabei die Pulse in ihre spektralen Komponenten auf. Diese treffen dann das zweite Prisma an unterschiedlichen Stellen, wodurch sich eine unterschiedliche Wegstrecke für die verschiedenen spektralen Anteile ergibt. Dieses Prisma ist so justiert, dass alle Anteile anschließend wieder parallel sind. Über einen Spiegel werden die Pulse wieder auf das zweite Prisma zurückgeworfen, wo sie erneut die beiden Prismen durchlaufen und so die spektralen Anteile wieder kombiniert werden. Durch die unterschiedlichen Wegstrecken brauchen die verschiedenen Anteile unterschiedlich lange und können so auf minimale Pulslänge optimiert werden. Dabei wird der Chirp der Pulse überkompensiert, so daß auch die noch folgenden optischen Komponenten berücksichtigt werden.

⁵Die gilt nicht im Fall von direkter Photoemission.

Weitere Frequenzverdoppelung

Um weitere Wellenlängen zu ermöglichen, wird der Strahl hinter dem OPA auf einen BBO-Kristall fokussiert, in dem durch SHG höhere Photonenenergien erzeugt werden können. Dieser Prozess ist umso effektiver, je größer die Feldstärken und daher je kürzer die Laserpulse sind. Um die Pulse auf optimale Länge zu komprimieren, durchlaufen sie vor dem Kristall einen Prismenkompressor.

Anschließend folgt dann ein Strahlteiler, der den frequenzverdoppelten Anteil aus dem Signal ausgekoppelt. So können anschließende beide Teile des Strahls genutzt werden.

Optionale Komponenten

Weitere Komponenten, die benötigt werden, sind Verzögerungsstrecken und Periskope. Zusätzliche Elemente wie z.B. Polarisatoren und Filter können in den Strahlengängen verwendet werden.

Mögliche Photonenenergien

Insgesamt lassen sich so mit Hilfe des optischen Aufbaus eine ganze Reihe verschiedener Pulse mit verschiedenen Eigenschaften erzeugen (vgl. Abbildung 3.4 auf Seite 33). Im folgenden sind diese aufgeführt:

- 800 nm (1,5 eV) direkt aus dem Mira;
- 400 nm (3 eV) als Frequenzverdoppelte des 800 nm-Strahles;
- 200 nm (6 eV) als doppelt Frequenzverdoppelte des 800 nm-Strahles;
- 460 - 760 nm (1,6 - 2,7 eV) als Ausgang des vis-OPA, längere Pulse als die Frequenzverdoppelte des IR-OPA;
- 230 - 380 nm (3,3 - 5,4 eV) als Frequenzverdoppelte des vis-OPA-Ausgangs;
- 400 nm (3 eV) als Rest des Pump-Strahls im vis-OPA;
- 1050 - 1600 nm (0,8 - 1,2 eV) aus dem IR-OPA;
- 525 - 800 nm (1,5 - 2,4 eV) als Frequenzverdoppelte des IR-OPA, kürzere Pulse als aus dem vis-OPA;
- 260 - 400 nm (3 - 4,75 eV) als doppelt Frequenzverdoppelte des IR-OPA, kürzere Pulse als aus dem vis-OPA.

3.3 Charakterisierung der Laserpulse

Zur Auswertung der mit Hilfe des Flugzeitspektrometers gewonnenen Daten benötigt man die folgenden Eigenschaften der verwendeten Laserpulse:

- Leistung
- Spektrale Verteilung
- Räumliche Verteilung
- Pulsdauer

Die ersten drei sind für die Auswertung der Schaltgeschwindigkeit bei den Untersuchungen zu TBA nötig, da sich aus diesen die Photonendosis berechnen lässt. Insbesondere die räumliche Verteilung der Photonen ist bei der Auswertung nicht trivial. Idealerweise nimmt man an, dass die Verteilung der Photonen ungefähr radialsymmetrisch ist. Betrachtet man aber die mit einer CCD-Kamera aufgenommene reale Verteilung, so ist diese im Normalfall nicht symmetrisch. Um

daher den Fehler gering zu halten, wird bei der Auswertung nicht von die vollen Halbwertsbreite (FWHM⁶) ausgegangen, sondern es wird eine pixelbasierte Analyse des räumlichen Profils durchgeführt.

Dazu werden zuerst im Bereich des Laserspots die Pixel nach Intensität sortiert (256 Stufen). Anschließend werden nur die Pixel berücksichtigt, die heller als der Hintergrund sind (Hintergrundabzug). Die gesamte Photonendosis wird anschließend in Abhängigkeit der Intensität auf die einzelnen Pixel verteilt. Mit Hilfe der bekannten Größe eines einzelnen Pixels ($\approx 5 \mu m$) lässt sich so die mittlere Photonendosis berechnen. Des Weiteren ist es so möglich, die Punkte nach ihrer Intensität für einen 2-Photonen-Prozess quadratisch zu gewichten.

Die Analyse der spektralen Verteilung der Pulse wird entweder mit einem Gittermonochromator oder einem Prismenmonochromator durchgeführt. Die Leistung wird, ebenso wie das räumliche Profil, in einer gespiegelten Probenposition vor der UHV-Kammer bestimmt. Die zeitliche Verteilung der Pulse lässt sich über eine Kreuzkorrelation auf der Probe bei einer delay-abhängigen Messung durchführen.

3.4 Die Ultrahochvakuum-Kammer

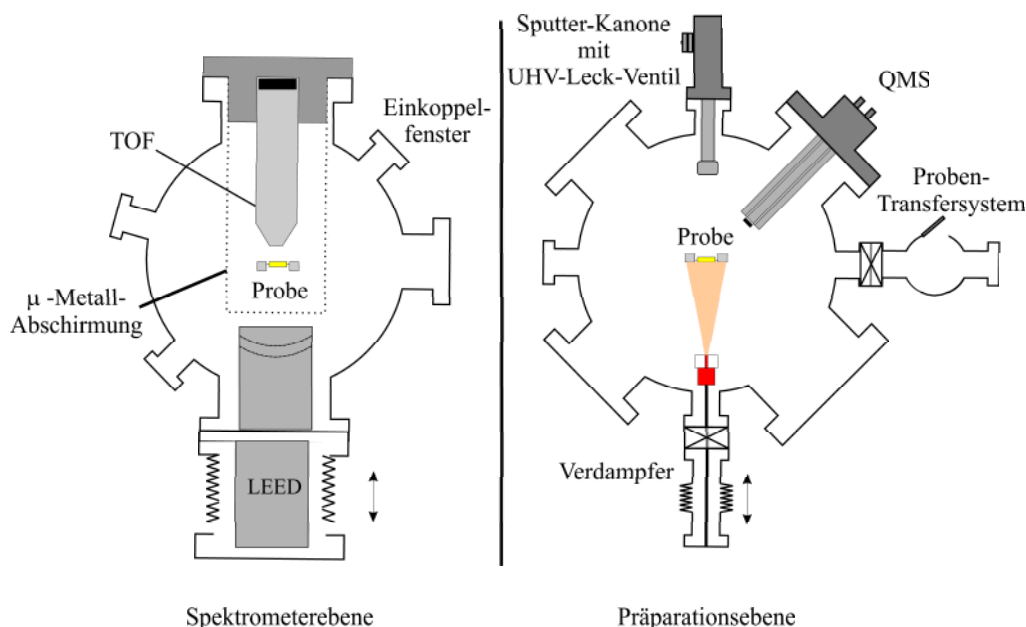


Abbildung 3.5: Skizze der verwendeten Vakuumkammer. In der Spektrometerebene (links) befindet sich neben dem Flugzeitspektrometer (TOF) ein LEED. Des Weiteren ist auf dieser Ebene ein Einkoppel-fenster für den Laser vorhanden. Das TOF wird von einer μ -Metall-Abschirmung umgeben. In der Präparationsebene (rechts) sind neben dem Zugang zum Probenmagazin und dem Verdampfer-system eine Sputter-Kanone sowie das Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) angebracht.

Bei Untersuchungen auf Oberflächen muss man beachten, dass sich diese nur mit großem experimentellem Aufwand untersuchen lassen, da sie im Kontakt mit Luft sofort mit einer Schicht Verunreinigungen bedeckt sind. Daher ist ein Ultrahochvakuum (UHV) nötig. Im Fall der von uns verwendeten Vakuumkammer mit einem Basisdruck von 10^{-10} mbar ist dies für die Dauer der Messungen (1-2 Tage) hinreichend gut gewährleistet.

Insgesamt besteht das ganze System aus mehreren getrennten Teilen, die jeweils einzeln gepumpt werden können. Neben der Hauptkammer gibt es das Verdampfersystem sowie ein Magazin,

⁶engl.: Full Width Half Maximum

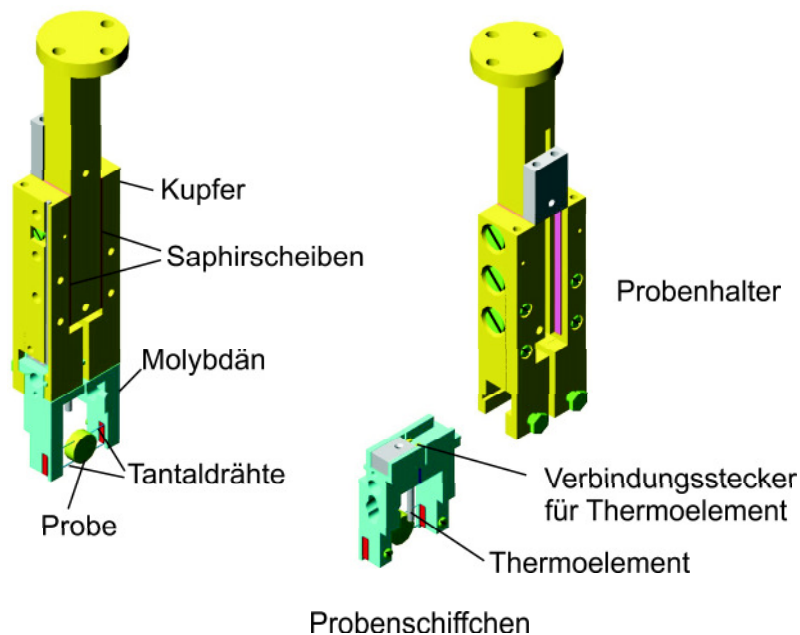


Abbildung 3.6: Der Probenhalter. Die Probe hängt an zwei Tantaldrähten, die an zwei isolierten Molybdänblöcken befestigt sind. Diese wiederum sind am Kryostaten befestigt und können durch diesen gekühlt werden. Legt man an den Drähten Strom an, so lässt sich dadurch die Probe heizen.

in dem Proben gelagert werden können. Außerdem existiert ein Bereich, durch den man eine neue Probe in das Vakuum einschleusen kann.

Die Hauptkammer ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Sie ist in zwei Ebenen aufgeteilt. Die obere Ebene, im Bild links, ist die Präparationsebene, während die untere die Spektrometerebene ist.

In der Präparationsebene befinden sich neben dem Verdampfersystem noch eine Sputterkanone, das Quadrupol-Massenspektrometer (QMS), eine (in dieser Arbeit nicht benutzte) Quartzwaage sowie ein Schraubenzieher, um bei einem Probentransfer die Probe zu befestigen. Des Weiteren ist in dieser Ebene auch der Zugang zum Probenmagazin.

In der unteren Ebene sind neben der Flugzeitröhre noch ein LEED (Low Energy Electron Diffraction) zur Charakterisierung der Probenoberfläche sowie eine Titan-Sublimationspumpe und ein Ionen-Druckmesser zur Bestimmung des Kammerdrucks vorhanden.

Die UHV-Kammer ist mit einem Durchflußkryostaten ausgestattet, der wahlweise mit flüssigem Helium (LHe) oder flüssigem Stickstoff (LN) betrieben werden kann. An ihm ist der Probenhalter befestigt.

Die Probe ist durch zwei Tantaldrähte am Probenhalter befestigt. Dieser besteht aus zwei mit Saphirplättchen isolierten Molybdänblöcken. Diese können durch den Kryostaten gekühlt werden. Des Weiteren ist an der Seite des Goldkristalls ein Thermoelement befestigt, um die Temperatur der Probe zu bestimmen. Eine Skizze des Probenhalters ist in Abbildung 3.6 zu sehen. Die Tantaldrähte können entweder zum Heizen der Probe benutzt werden oder um an der Probe die bias-Spannung anzulegen.

Um das nötige Vakuum in der Kammer zu erzeugen, muss als erstes für die Turbomolekularpumpen ein Vorvakuum hergestellt werden. Dies geschieht mit Membranpumpen. Mit ihrer Hilfe und der Turbomolekularpumpen lässt sich ein Druck im Bereich von 10^{-8} mbar herstellen. Um diesen weiter zu verbessern, müssen die an den Oberflächen in der Kammer adsorbierten Moleküle, insbesondere Wasser, verdampft werden. Die geschieht dadurch, dass die Kammer für 1-2 Tage auf 150°C erhitzt wird. Um den Druck schließlich noch weiter zu verbessern, gibt es die Möglichkeit, mit einer Titan-Sublimationspumpe zu arbeiten. Neben dieser steht eine Ionenpumpe zur Verfügung.

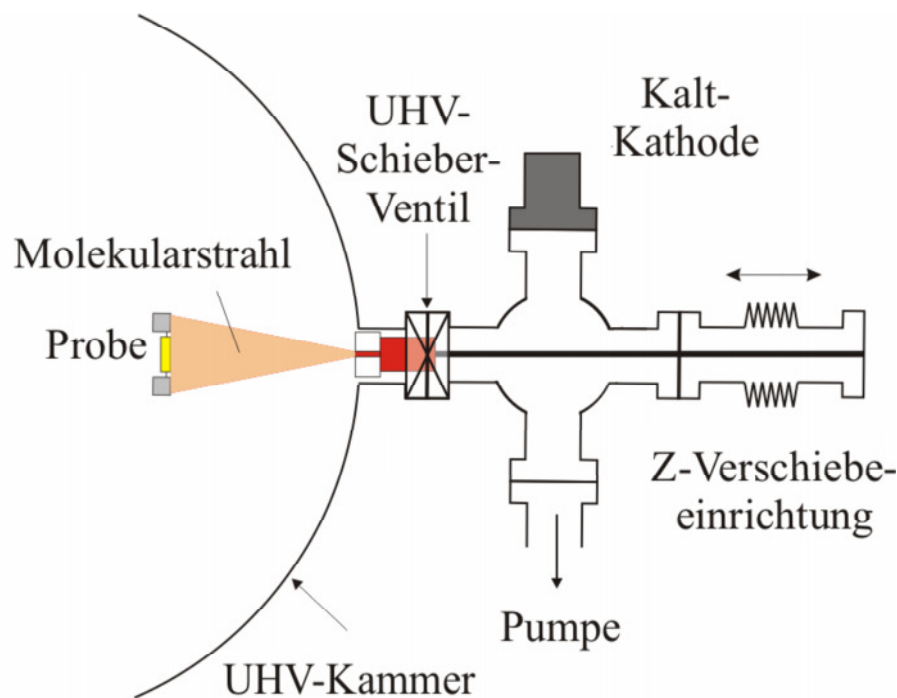


Abbildung 3.7: Das Molekülverdampfersystem: Links befindet sich die Probe, die von dem Molekularstrahl getroffen wird. Die Moleküle (rot) befinden sich in einem Tantalcontainer mit kleiner Öffnung, der geheizt wird. Über eine z-Verschiebeeinrichtung kann der Verdampfer in die Kammer gefahren werden. Am Verdampfersystem befindet sich eine Turbomolekularpumpe sowie eine Kaltkathode, um den Druck zu bestimmen.

3.5 Die Probenpräparation

Zur Reinigung des Kristalls werden Argon-Ionen beschleunigt und auf den verwendeten Goldkristall gelenkt. Dieser Vorgang wird als Sputtern bezeichnet. Diese Ionen treffen dabei auf Verunreinigungen auf dem Kristall (z.B. vom Restgas oder Moleküle/Fragmente vom Vortag) und lösen diese durch ihre hohe Energie von der Oberfläche. Verwendet wird dabei Laborgas der Sorte Argon 5.0 der Firma Messer. Über ein Leckventil strömt das Argon in die Kammer bis zum Kammerdruck von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar. Die Ar^+ -Ionen werden durch eine Ionen-Kanone der Firma Specs bei einer Spannung von 1,5 kV erzeugt und beschleunigt und treffen die Probe unter einem Winkel von 30° , um so möglichst viele Verunreinigungen zu entfernen und dabei möglichst wenig Schaden an der Probe anzurichten. Um die so entstehenden Defekte und Unebenheiten zu entfernen und eine einheitliche Oberfläche herzustellen, wird die Probe nach dem Sputtern für einige Zeit auf 800 K geheizt. Bei dieser Temperatur, die in der Nähe des Schmelzpunktes der Goldoberfläche liegt, können Fehlstellen an der Oberfläche ausheilen. Die Regelung der Heizung der Probe erfolgt über eine Widerstandsheizung in Verbindung mit einem *Lakeshore 340 Temperature Controller*.

3.6 Präparation einer definierten Monolage

Nach dem Reinigen des Kristalls werden die zu untersuchenden Moleküle auf die Oberfläche aufgebracht. Sie befinden sich in einem Verdampfer. Dieser kann durch ein Durchgangsventil von der Hauptkammer getrennt werden. So ist es möglich, die verwendeten Moleküle zu wechseln, ohne die Kammer belüften zu müssen. Des Weiteren ermöglicht diese getrennte Verdampferkammer es, auch Adsorbate zu benutzen, die das Ausheizen der Kammer nicht überstehen würden, weil sie zu temperaturempfindlich sind.

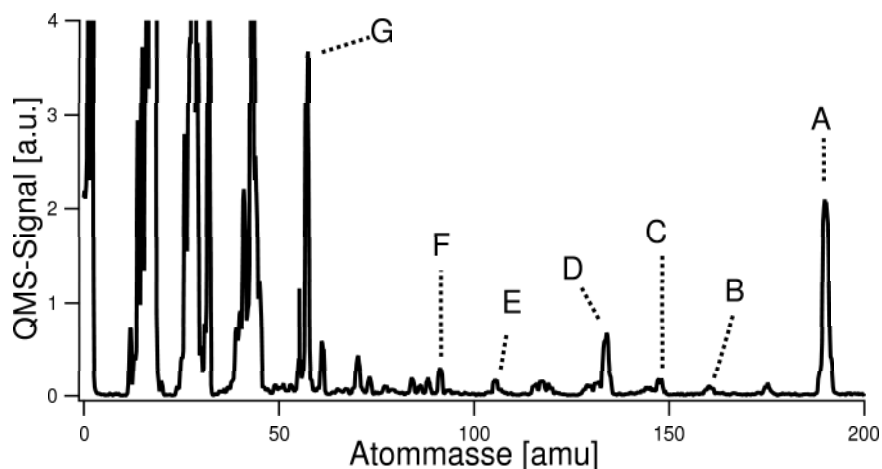


Abbildung 3.8: Restgas-Analyse von TBA. Im Bereich von mehr als 50 amu sind 7 Fragmente des TBA zu erkennen. Diese wurden mit A - G bezeichnet und werden in Tabelle 3.6 näher erläutert. Neben diesen sind für unter 50 amu weitere PEaks zu erkennen, die teilweise von Verunreinigungen und teilweise von weiteren Fragmente herrühren.

Der Verdampfer besteht aus einem Tantalcontainer, in dessen Deckel sich ein kleines Loch befindet. Um den Tiegel herum ist ein Widerstandsdraht angebracht, der, wenn er von Strom durchflossen wird, als Heizung genutzt wird. Gesteuert wird das Ganze ebenso wie die Probenheizung über den Lakeshore 340, der die Temperatur mit Hilfe einer elektronischen Steuerung regelt.

Mit Hilfe einer Verschiebeeinrichtung lässt sich der Verdampfer in die Hauptkammer fahren, so dass der Molekülstrahl möglichst eng gebündelt ist, wenn er auf die Probe trifft, um so den Verbrauch an Molekülen und Verschmutzungen der Kammer zu minimieren. Um die Moleküle besser dosieren zu können, lässt sich die Öffnung des Verdampfers mit einem kleinen Metallshutter verschließen. Dargestellt ist die Aufdampfung der Moleküle in Abbildung 3.7.

Wichtig ist, welche Massen Fragmenten der verwendeten Moleküle zugeordnet werden können und bei welchen es sich um Verschmutzungen handelt. Da das QMS nur einen Messbereich bis 200 Atommasseneinheiten (amu) aufweist, können TBA (406 amu) und TBS(404 amu) nicht direkt detektiert werden. Es ist jedoch möglich, eine Reihe von Fragmenten zu untersuchen und aus diesen Rückschlüsse über die Menge der Moleküle zu ziehen. Im Falle der von uns verwendeten Derivate (sowohl TBA als auch TBS) sind dabei insbesondere *tert*-butyl-Gruppen, $C_4H_9^+$ (57 amu) sowie ein Phenyl-Ring mit jeweils zwei *tert*-butyl-Gruppen ($(C_4H_9)_2C_6H_3$, (190 amu) wichtig.

Bei einer Restgasanalyse (RGA⁷) wird mit Hilfe des QMS der gesamte Bereich der Massen, die detektiert werden können, untersucht. In diesen RGA-Spektren kann man neben den Massen der verwendeten Moleküle bzw. von Fragmenten dieser auch Verunreinigungen detektieren. Eine solche RGA ist in Abbildung 3.8 gezeigt. Zeichnet man nach einigen Heizzyklen des Verdampfers erneut eine RGA auf, so stellt man fest, dass bei einigen der detektierten Massen der Partialdruck stark abgenommen hat, bei anderen jedoch nicht. Die weiterhin im Spektrum erkennbaren Peaks können als verschiedene Fragmente der TBA-Moleküle identifiziert werden, während die verschwindenden Peaks Verunreinigungen wie z.B. Wasser (18 amu) oder CO_2 (44 amu) zugeordnet werden können. Die Fragmente des TBA mit 190 bzw. 57 amu sind die ausgeprägtesten in den Spektren, so dass diese für die weiteren Untersuchungen verwendet wurden.

In Tabelle 3.6 sind die wichtigsten Fragmente von TBA sowie ein paar mögliche Verunreinigungen aufgeführt. Für die Messungen mit TBS muss die Azo-Gruppe durch eine Ethylen-Gruppe in den Berechnungen der Massen ersetzt werden.

⁷engl.: Residual Gas Analysis

Tabelle 3.2: Einige im QMS detektierte Fragmente der TBA-Moleküle. Aufgeführt sind neben der chemischen Formel und der molekularen Masse auch die Bezeichnung der Fragmente sowie die Labels in Abbildung 3.8. Die Abkürzungen bedeuten: Phen: Phenyl-Ring (C_6H_5), TB: tert-butyl-Gruppe (C_4H_9), Azo: Azo-Gruppe (N_2).

chem. Formel	Atommasse [amu]	Name	Label
$C_{14}H_{22}$	190	Phen + 2 TB	A
$C_{10}H_{13}N_2$	161	Phen + TB + Azo	B
$C_{10}H_{13}N$	147	Phen + TB + $\frac{1}{2}$ Azo	C
$C_{10}H_{14}$	134	Phen + TB	D
$C_6H_5N_2$	105	Phen + Azo	E
C_6H_5N	91	Phen + $\frac{1}{2}$ Azo	F
C_4H_9	57	TB	G
CHN_2	41	-	-
Verunreinigungen			
CO_2	44	-	-
N_2	28	-	-
NH_4/H_2O	18	-	-
H	1	-	-

Um eine genau definierte Bedeckung mit Molekülen zu gewährleisten, wird die Methode der thermalen Desorptionsspektroskopie (TDS) genutzt. Bei dieser Art der Spektroskopie betrachtet man den Partialdruck des adsorbierten Moleküls als Funktion der Proben temperatur. Sobald die thermische Energie größer ist als die Bindungsenergie der Moleküle mit der Oberfläche, desorbieren diese und erhöhen so den entsprechenden Partialdruck. Heizt man die Probe weiter, so werden auch fester gebundene Moleküle desorbiert, bis schließlich alle Moleküle die Oberfläche verlassen haben. Dabei ist natürlich wichtig, dass die Moleküle schneller aus der UHV-Kammer gepumpt werden als die Probe geheizt wird. In Abbildung 3.9 ist ein Beispiel für eine Serie von TDS-Spektren für verschiedene Bedeckungen von TBA auf Gold(111) gezeigt. In der Abbildung ist die geringste Bedeckung im untersten Spektrum und die höchste im obersten.

Man sieht man bei geringer Bedeckung einen Peak (A), der unterhalb von 550 K liegt. Bei steigender Bedeckung dehnt er sich zu kleineren Temperaturen hin aus. Dieser Peak wird einer Phase hoher Ordnung zugeordnet, in der alle Moleküle nebeneinander angeordnet auf der Oberfläche liegen, wie STM-Messungen zeigen. Diese Phase geht auf die Bildung von geordneten Inseln von TBA-Molekülen zurück [20]. Diese Bedeckung wird in Sättigung als 0,9 Monolagen bezeichnet.

Steigert man die Bedeckung weiter, so sättigt dieser Peak schließlich und ein neuer (B) unterhalb von 420 K erscheint im Spektrum. Dieser wird der vollen Monolage (1,0 ML) zugeordnet. Es handelt sich wahrscheinlich um eine Phase höherer Bedeckung, bei der möglicherweise einige Moleküle nicht planar auf der Oberfläche sitzen. Eine weitere Möglichkeit ist, dass sich in der vollen Monolage die Moleküle nicht mehr am Rekonstruktionsmuster der Gold-Oberfläche orientieren und dadurch die Bindungsenergie herabgesetzt wird, wie in [59] für das reine Azobenzol auf Gold(111) berichtet. Diese Möglichkeiten sind jedoch mit den von uns benutzten Untersuchungsmethoden nicht zu unterscheiden.

Geht man zu noch höherer Bedeckung, so taucht bei knapp über 300 K ein weiterer Peak (C) auf, der mit steigender Bedeckung immer höher wird, aber nicht zu niedrigeren Temperaturen hin verschiebt. Dieses Verhalten ist typisch für Multilagen adsorbierter Moleküle. Bei tieferen Temperaturen gibt es keine weiteren Peaks im Spektrum.

Ein ähnliches Verhalten findet man auch für TBA auf Ag(111) [21] sowie für andere aromatische Verbindungen auf Metalloberflächen [60, 61].

Zur Präparation des Molekülfilms wird bei einer Proben temperatur von 260 K gearbeitet, damit sich neben der Monolage auch eine Multilage der Moleküle auf der Probe niederschlagen kann. Durch anschließendes Durchführen eines TDS bis zu einer Temperatur knapp unter der gewünsch-

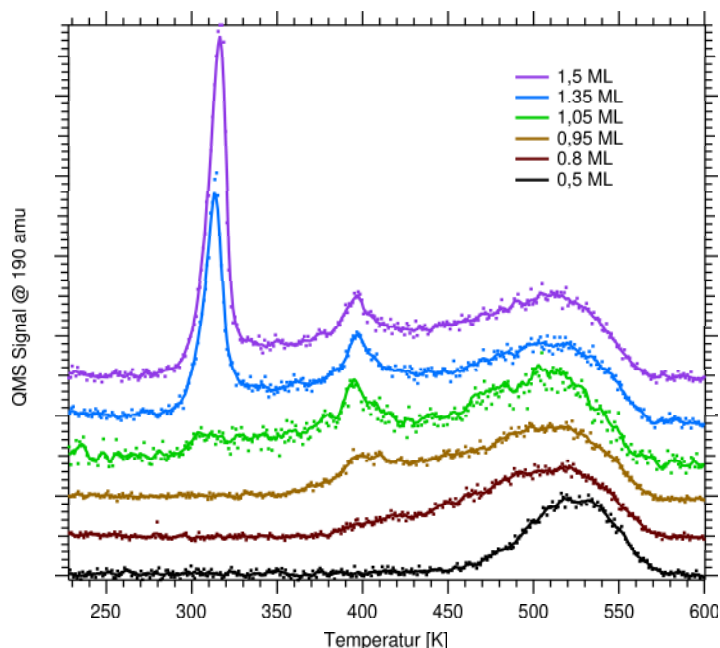


Abbildung 3.9: Eine Serie von thermalen Desorptionsspektren für unterschiedliche Bedeckungen TBA auf Au(111). Für die Spektren wurden dabei folgende Bedeckungen festgestellt (von oben nach unten, Angabe in Lagen): 1,5, 1,35, 1,05, 0,95, 0,8, 0,5 [15]

ten Bedeckung lassen sich sowohl die 1,0er Monolage als auch die 0,9er Monolage herstellen.

3.7 TOF-Spektren der Goldoberfläche

Als Substrat wurde stets ein Gold(111)-Kristall verwendet, weshalb sich in den meisten 2PPE-Spektren elektronische Zustände des Goldes wie z.B. Bänder oder Oberflächenzustände befinden. In Abbildung 3.10 ist ein solches Spektrum, aufgenommen mit einer Photonenenergie von $h\nu = 4,3$ eV. Bei den mit A und B bezeichneten Zuständen handelt es sich um die d-Bänder des Goldes. Der Peak C kann dem Shockley-Zustand zugeordnet werden.

An Hand des Spektrum läßt sich die Reinheit der Gold-Oberfläche abschätzen, da Bildladungszustände sehr sensibel auf Veränderungen der Oberflächengeometrie reagieren. Neben diesen ist auch die Austrittsarbeit ein Kriterium für die Güte des Kristalls, da sie durch Verunreinigungen verändert wird. So kann man auf den ersten Blick anhand eines Goldspektrums bereits Informationen über die Kristallqualität gewinnen.

Eine genauere Oberflächencharakterisierung erlaubt die niederenergetische Elektronen-Beugung (LEED⁸).

Adsorbiert man Moleküle auf der Oberfläche, so sind die Zustände, die von dem Goldkristall herrühren, auch weiterhin im Spektrum sichtbar.

⁸engl.: Low Energy Electron Diffraction

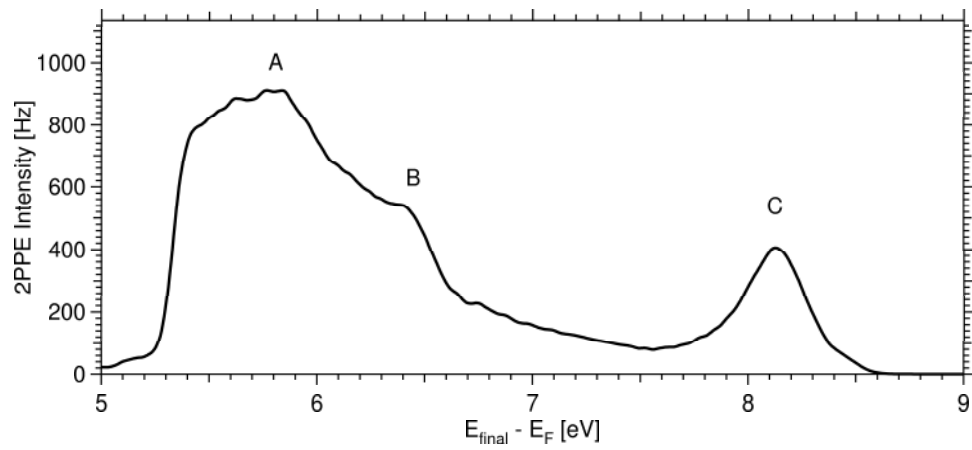


Abbildung 3.10: 2PPE-Spektrum der Gold(111)-Oberfläche. Zu erkennen sind die Peaks für die d-Bänder (A und B) sowie den Oberflächenzustand C. Durchgeführt wurde diese Messung mit einer Photonenenergie von $h\nu = 4,3 \text{ eV}$.

Kapitel 4

Auswertung der Messungen mit tetra-*tert*-butyl-Azobenzol

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen an tetra-*tert*-butyl-Azobenzol (TBA) vorgestellt. Als erstes werden die Eigenschaften erläutert, an Hand derer die Isomerisation mit 2PPE beobachtet werden kann. Daran anschließend wird die elektronische Struktur des Systems vorgestellt. Dann werden die Reaktionsraten bestimmt, worauf Untersuchungen zum Anregungsmechanismus folgen. Im vierten Teil der Auswertung wird der thermisch induzierte Rückschaltvorgang untersucht. Der fünfte Abschnitt befasst sich mit der Temperaturabhängigkeit des photoinduzierten Schaltprozesses. Den Abschluss dieses Kapitels bildet eine Zusammenfassung über das System TBA/Au(111).

Wenn man tetra-*tert*-butyl-Azobenzol(TBA) mit Hilfe von Zwei-Photonen-Photoemission untersucht, so sind in den Spektren Veränderungen der elektronischen Struktur zu beobachten [15]. Diese sind ein Indikator dafür, dass die Moleküle in den metastabilen *cis*-Zustand geschaltet werden. In Abbildung 4.1 sind zwei Spektren dargestellt. Das blaue Spektrum wurde für 5 Sekunden auf einer bis dahin unbeleuchteten Stelle der Probe aufgenommen. Das rote Spektrum ist an der gleichen Stelle der Probe aufgenommen worden, jedoch nach 20 Minuten Beleuchtung. Wenn man die Spektren betrachtet, so zeigen sich nach der Beleuchtung an vier Stellen signifikante Änderungen. Im folgenden werden die in Abbildung 4.1 dargestellten Unterschiede erläutert.

- (1) Die Austrittsarbeit Φ wird um ca. 70 meV kleiner. Die Ursache hierfür ist das größere Dipolmoment des *cis*-TBA.
- (2) An der sekundären Kante erscheint ein weiterer Zustand. Eine Analyse der Wellenlängenabhängigkeit zeigt, dass es sich um einen unbesetzten Endzustand handelt. Dieser wird zur Analyse der Schaltgeschwindigkeit verwendet.
- (3) Dieser Peak wird flacher und breiter. Wie sich später zeigt, handelt es sich um die beiden LUMOs der Isomere.
- (4) Der Peak in der Nähe der Fermi-Kante wird flacher. Untersuchungen zur elektronischen Struktur zeigen, dass es sich um den $n=1$ -Bildladungszustand handelt. Dieser wird teilweise gequenchet, das *cis*-TBA ein dreidimensionale Struktur hat und damit die Beschaffenheit der Oberfläche ändert.

Wie STM-Messungen zeigen, ist es durch Licht möglich, sowohl die *trans-cis*-Reaktion als auch die *cis-trans*-Reaktion zu induzieren [16]. Ein weiteres wichtiges Indiz, dass eine photoinduzierte Isomerisation stattfindet, sind Messungen zum thermischen Zurückschalten der Probe, die sowohl mit 2PPE [15] als auch mit HREELS [17] durchgeführt wurden.

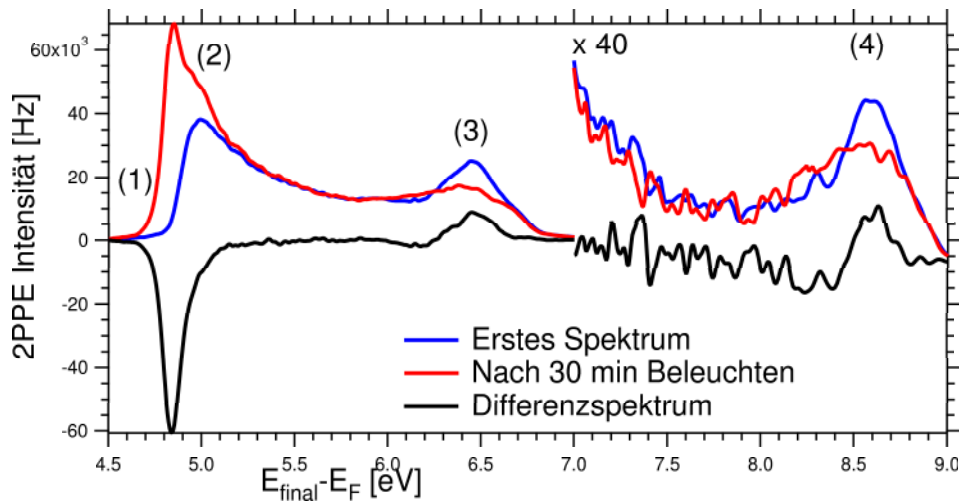


Abbildung 4.1: Veränderungen im Spektrum von TBA. Zu sehen ist der erste Scan (5 s, blau) und ein Spektrum nach 20 Minuten Beleuchtung (rot) sowie das Differenzspektrum der beiden (schwarz). Der Bereich von 7 bis 9 eV im Spektrum ist vergrößert dargestellt. Aufgenommen wurden die Spektren mit Photonenergien von 2,25 und 4,47 eV als korreliertes Signal. (1) bezeichnet die Verschiebung der Austrittsarbeit, (2) das Wachstum eines unbesetzten Zustand des cis-TBA, (3) die LUMOs der beiden Isomere und (4) den $n=1$ -Bildladungs- und den Oberflächenzustand.

4.1 Elektronische Struktur von TBA

Mittels 2PPE-Untersuchungen von TBA auf Gold(111) konnten mehrere elektronische Zustände identifiziert werden. Dargestellt sind diese in Abbildung 4.4.

Um festzustellen, ob die beobachteten Peaks in besetzten Zuständen, unbesetzten Zwischenzuständen oder Endzuständen ihren Ursprung haben, wurde ihre Position in Abhängigkeit von der Photonenergie untersucht, wie in Kapitel 2.5 beschrieben.

In den Abbildungen 4.2(a) ist ein 2PPE-Spektrum gezeigt. Dieses wurde mit einer Photonenergie von $h\nu = 4,4/2,2$ eV aufgenommen. Dargestellt ist das Spektrum für den ersten Scan sowie nach einer Photonendosis von $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}$.

- Im Spektrum für den ersten Scan ist neben dem sp-Band des Goldsubstrats das LUMO der trans-TBA zu sehen. Dessen Photonenergieabhängigkeit ist in Abbildung 4.2(b) dargestellt. Ein linearer Fit der Peakpositionen ergibt eine Steigung von $1,0 h\nu$. Es handelt sich also um einen unbesetzten Zwischenzustand. Da dieser durch den sichtbaren Puls $h\nu_1 = 2,2 \text{ eV}$ gepumpt und mit $h\nu_2 = 4,4 \text{ eV}$ gepulst wird, liegt seine Energie $1,85 \text{ eV}$ über dem Fermi-Niveau E_F . Die energetische Position des $\text{LUMO}_{\text{trans}}$ wurde mit Hilfe von STS zu $1,67 \text{ eV}$ über E_F bestimmt [9], was eine deutliche Abweichung zum mit 2PPE bestimmten Wert ist. Wie genau die Unterschiede zwischen den Werten zu erklären sind, ist nicht ganz klar. Möglicherweise sind diese durch die k-Auflösung der 2PPE-Spektroskopie und die örtliche Auflösung der STS zu erklären.
- Betrachtet man das Spektrum nach der Beleuchtung, so ist ca. 300 meV unterhalb der LUMOs des trans-TBA ein weiterer Zustand (B) zu erkennen. Dieser wird dem LUMO des cis-TBA zugeordnet. Auch dieser hängt einfach von der Photonenergie ab, ist also ein Zwischenzustand. Seine energetische Position liegt bei $1,55 \text{ eV}$, und er wird dem LUMO_{cis} zugeordnet. Für diesen wurde mit STS ebenfalls die Position bestimmt. Sie ist mit $1,35 \text{ eV}$ oberhalb E_F angegeben. Auch hier ist wieder eine Diskrepanz zwischen 2PPE-Messung und STS-Messung zu verzeichnen. Jedoch ist festzuhalten, dass die Unterschiede zwischen den

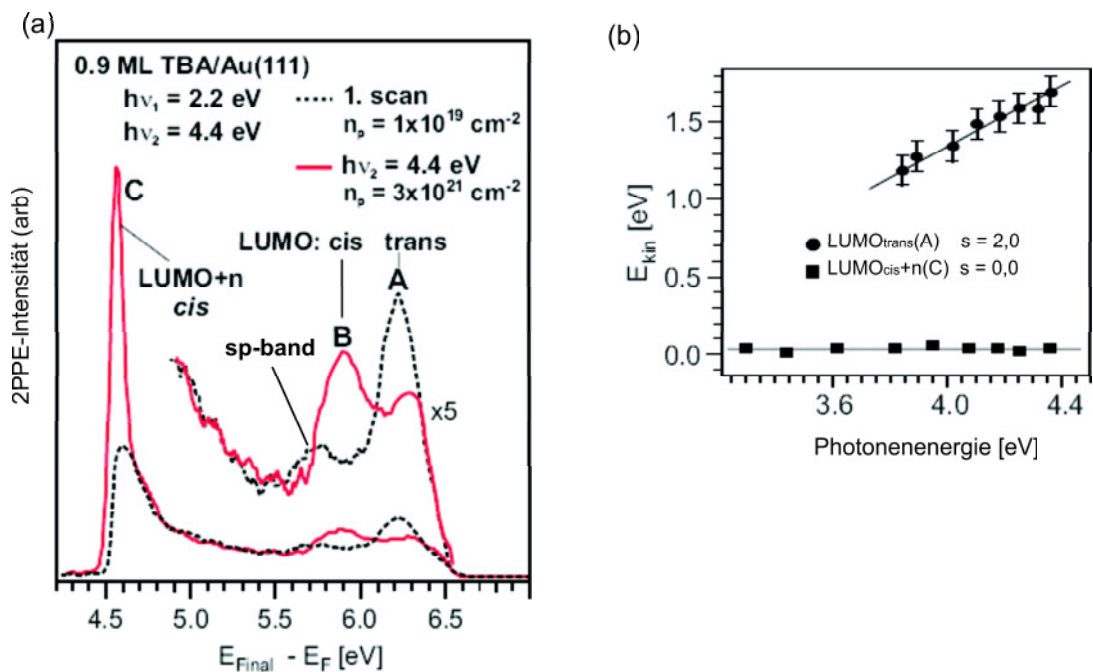


Abbildung 4.2: (a) 2PPE-Spektrum, aufgenommen mit 4,4/2,2 eV. Dargestellt ist der erste Scan sowie ein Spektrum nach einer Photonendosis von $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}$. Im Spektrum zu erkennen ist das LUMO des trans-TBA [41] (A), das des cis-TBA (B) sowie ein LUMO_{cis+n} (C). (b) Photonenergieabhängigkeit des LUMO_{trans} (A) und des LUMO_{cis+n}. Eine Steigung von 0 bedeutet, daß es sich um einen Endzustand handelt. Eine Steigung von 1 erhält man für Zwischenzustände.

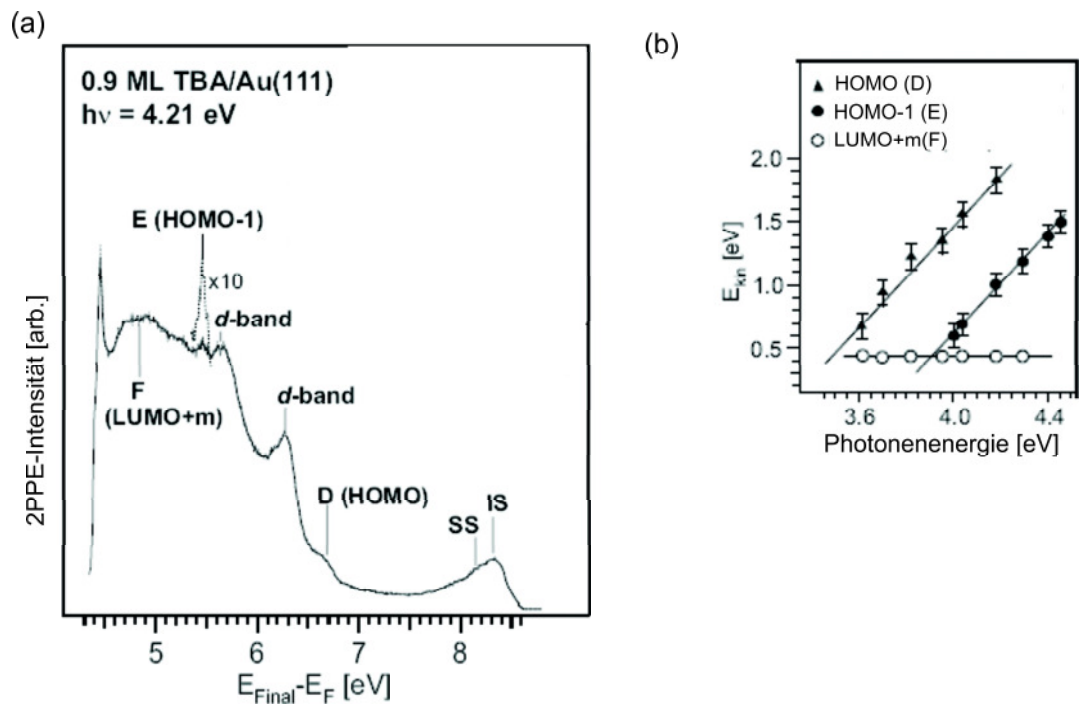


Abbildung 4.3: (a) 2PPE-Spektrum aufgenommen mit einer Photonenenergie von 4,21 eV. Neben den *d*-Bändern des Goldsubstrats und dem Shockley- und $n=1$ -Bildladungszustand sind vier adsorbatinduzierte Zustände *D-F* sowie das $\text{LUMO}_{\text{cis}} + n$ zu erkennen. (b) Photonenenergieabhängigkeit für das HOMO, das HOMO-1 und das LUMO+m. Eine Steigung von 0 wird einem unbesetzten Endzustand zugeordnet, während eine Steigung von 2 bedeutet, daß es sich um einen besetzten Zustand handelt.

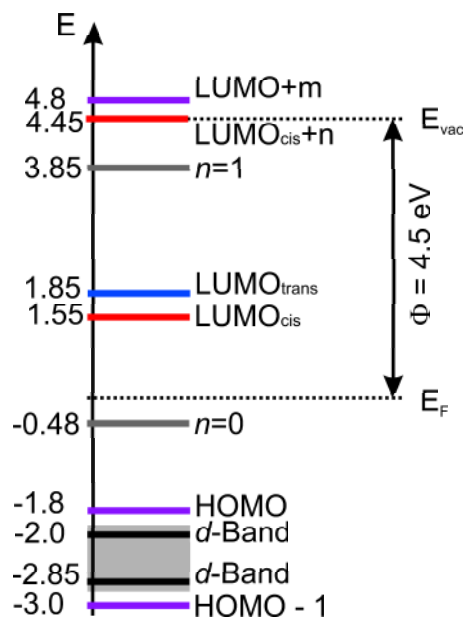


Abbildung 4.4: Schematische Zusammenfassung der gefundenen elektronischen Zustände des Systems TBA/Au(111). In schwarz und grau sind die Zustände des Substrats dargestellt, in blau (*trans*), rot (*cis*) und violett (*trans* und *cis*) sind die Zustände des TBA dargestellt. Die energetischen Positionen wurden bei einer Proben temperatur von 88 K bestimmt. Für das *sp*-Band und den Oberflächenzustand sind diese temperaturabhängig [53].

LUMOs in beiden Fällen ≈ 300 meV betragen. Die LUMOs werden nach quantenchemischen Berechnungen dem antibindenden π^* -Orbital der $N = N$ -Bindung zugeordnet [21].

- In Spektrum 4.2(a) ist neben den LUMOs ein weiterer Zustand (C) in der Nähe der Vakuum-Abrißkante zu erkennen. Für diesen ergibt eine Photonenenergieabhängigkeit eine Steigung von 0,0. Es handelt sich hierbei also um einen unbesetzten Endzustand. Da dieser im Erster-Scan-Spektrum noch nicht enthalten ist, wird er dem cis-TBA zugeordnet und als $\text{LUMO}_{\text{cis}} + n$ bezeichnet. Seine energetische Position befindet sich direkt an der Vakuumenergie E_{vac} . Die Intensität dieses Zustands wird als Marker für den Schaltvorgang zwischen trans- und cis-TBA verwendet.
- Für das sp-Band des Goldsubstrats, das in Abbildung 4.2 ebenfalls zu sehen ist, ist die energetische Position von der Temperatur der Probe abhängig. Für eine Probertemperatur von 88 K ist das sp-Band bei ca. 0,65 eV lokalisiert. In der Literatur sind Werte von -0,72 eV [51] und -0,37 eV unter E_F [47] angegeben.
- In Abbildung 4.3(a) sind weitere Zustände des Systems TBA/Au(111) erkennbar. Zu sehen sind zwei d-Bänder des Gold-Substrats, die eine Energie von -2,0 bzw. -2,85 eV unterhalb von E_F besitzen. Ebenfalls zu erkennen ist der Shockley-Zustand (SS), der bei einer Energie von -0,48 eV lokalisiert ist.
- Mit dem n=1-Bilddladungszustand (IS) ist ein weiterer Oberflächenzustand des Goldsubstrates zu erkennen. Dieser ist 600 meV unterhalb des Vakuumniveaus zu finden. Für die reine Goldoberfläche ist dieser Zustand 0,8 eV unterhalb von E_{vac} [62] zu finden, während er bei einer mit n-Heptan bedeckten Oberfläche (1 ML) ebenfalls bei 0,6 unter E_{vac} [63] zu finden ist.
- Der mit D bezeichnete Zustand kann dem HOMO des TBA zugeordnet werden. Dieser befindet sich -1,8 eV unterhalb von E_F . Er wird dem π -Orbital der $N = N$ -Bindung zugeordnet [21]. Die Photonenenergieabhängigkeit dieses Zustands ist in Abbildung 4.4(c) dargestellt. Es ergibt sich eine Steigung von 2,0. In STS-Messungen [64] wurde das HOMO des TBA auf Au(111) bei ebenfalls -1,8 eV unter E_F gesehen.
- Zustand E weist ebenfalls eine Steigung von 2,0 auf. Er wird dem HOMO-1 des TBA zugeordnet und hat eine Energie von -3,0 eV unterhalb von E_F . Quantenchemischen Berechnungen zufolge ist er dem nicht an der Bindung beteiligten freien Elektronenpaar des Stickstoffs zuzuordnen.
- Der Zustand F weist keinerlei Abhängigkeit von der Photonenenergie auf und wird daher einem unbesetzten $\text{LUMO} + m$ oberhalb der Vakuumenergie zugeordnet. Er befindet sich 4,8 eV über E_F . Wie auch für das $\text{LUMO}_{\text{cis}} + n$, so wird auch das $\text{LUMO} + m$ antibindenden Orbitalen der π -Symmetrie der Phenyl-Ringe zugeordnet. Eine genaue Zuordnung dieser Zustände zu einem einzelnen Orbital ist jedoch nicht möglich.

4.2 Bestimmung der Reaktionsraten

Zur Bestimmung der Reaktionsraten $\sigma_{t \rightarrow c}$ und $\sigma_{c \rightarrow t}$ wird der Intensitätszuwachs des $\text{LUMO}_{\text{cis}} + n$ als Funktion der Photonendosis untersucht. Zur Auswertung wird von Gleichung (2.2) ausgegangen:

$$[\text{cis}](n) = [\text{cis}]_{\text{max}}(1 - e^{-(\sigma_{t \rightarrow c} + \sigma_{c \rightarrow t})n}). \quad (4.1)$$

wobei n die Photonenzahl pro Fläche und $[\text{cis}]$ und $[\text{trans}]$ die Konzentrationen der jeweiligen Isomere sind.

Die effektiven Wirkungsquerschnitte wurden sowohl mit Hilfe von 2PPE [15] als auch von HREELS [17] bestimmt. Mit Hilfe von STM-Messungen konnten auch die Wirkungsquerschnitte

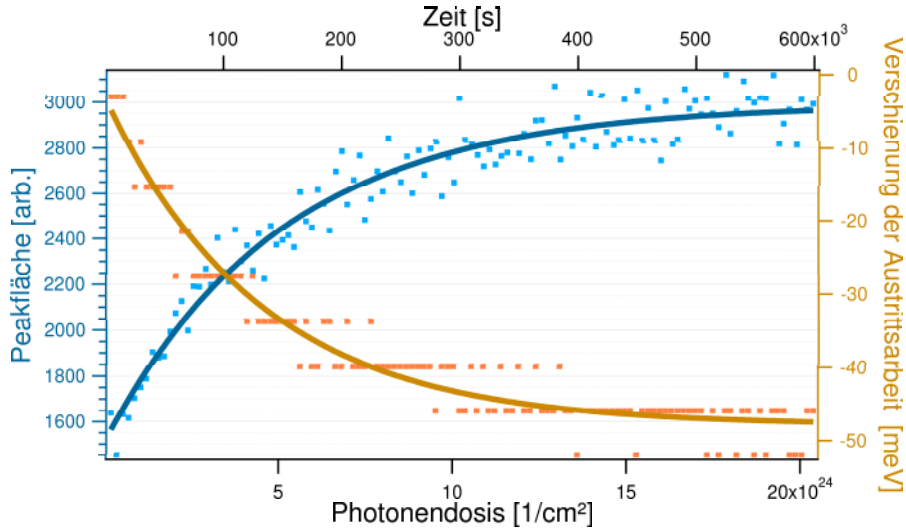


Abbildung 4.5: Änderung der Peakfläche sowie der Austrittsarbeit während des Beleuchtens. Aufgenommen wurden diese Messungen mit einer Photonenenergie von $h\nu = 3\text{eV}$. Jeder Scan war drei Sekunden lang.

der einzelnen Reaktionen bestimmt werden [16]. Ein Übersicht über die Ergebnisse ist in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Reaktion	$h\nu$ [eV]	Methode	Temperatur [K]	σ [cm^2]
σ_{eff}	4,1	2PPE	90 K	$8 \cdot 10^{-22}$
σ_{eff}	4,4	2PPE	90 K	$4 \cdot 10^{-21}$
$\sigma_{t \rightarrow c}$	3,3	STM	30 - 35 K	$2,3 \cdot 10^{-23}$
$\sigma_{t \rightarrow c}$	2,8	STM	30 - 35 K	$1,7 \cdot 10^{-23}$
$\sigma_{c \rightarrow t}$	3,3	STM	30 - 35 K	$2,3 \cdot 10^{-23}$
$\sigma_{c \rightarrow t}$	2,8	STM	30 - 35 K	$2,3 \cdot 10^{-23}$
σ_{eff}	3,7	HREELS	90 K	$2 \cdot 10^{-21}$

Tabelle 4.1: Mit 2PPE [15], STM [16] und HREELS [17] bestimmte Wirkungsquerschnitte für die photoinduzierte Isomerisation von TBA/Au(111).

Bei der Bestimmung der effektiven Wirkungsquerschnitts σ_{eff} mit Hilfe von 2PPE muss man berücksichtigen, dass der Abfrageprozess ein Prozess zweiter Ordnung ist und Bereiche höherer Fluenz daher in der Messung ein stärkeres Gewicht haben als bei einem Prozess erster Ordnung. Um sowohl dies als auch das teilweise sehr unsymmetrische Laserprofil in der Auswertung zu berücksichtigen, wird für jeden Pixel des mit einer CCD-Kamera aufgenommenen Strahlprofils die Auswertung durchgeführt. Als Marker für den Anteil der cis-Moleküle wird die Änderung der Intensität ΔI des $\text{LUMO}_{\text{cis} + n}$ untersucht. Somit ergibt sich:

$$\Delta I = \sum F_i^2 \Delta I_{\infty} (1 - e^{-(\sigma_{\text{eff}}) \cdot F_i \cdot t}). \quad (4.2)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung lässt sich der effektive Wirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{eff}} \approx 6 \cdot 10^{-22} \text{cm}^2$ bestimmen. Die Abweichung im Vergleich zu der STM-Messung klärt sich, wenn man die unterschiedlichen Proben temperaturen berücksichtigt (siehe Kapitel 4.5).

Die Bestimmung von σ_{eff} kann auch anhand der Position der sekundären Kante bestimmt werden (Abbildung 4.5). Analysiert man die Fläche unter dem Peak sowie die Verschiebung der

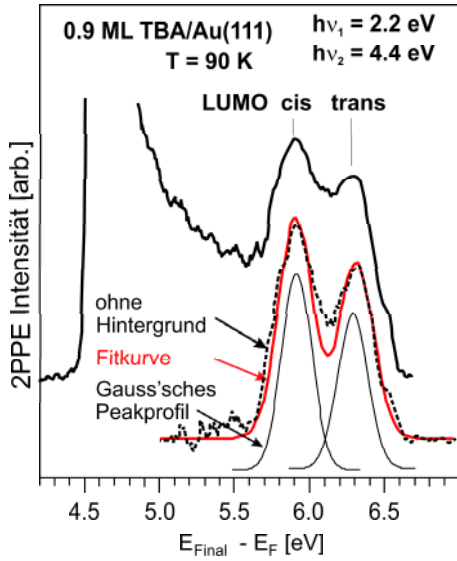


Abbildung 4.6: Die gepunktete Linie ist das 2PPE-Spektrum nach Hintergrundabzug. Die durchgezogenen Linien sind die Gauß-förmigen Peakprofile. Aus den so bestimmten Intensitäten lässt sich das Verhältnis cis/trans bestimmen. In diesem Beispiel liegen $55 \pm 5\%$ cis-Moleküle vor [45].

Austrittsarbeit Φ , wobei $\Delta\Phi = 0$ für die unbeleuchtete Probe angenommen wird, so ergibt sich Abbildung 4.5. Dargestellt sind die Datenpunkte sowie die Fitkurve für die Peakfläche (blau, linke Skala) und die Austrittsarbeit (orange, rechte Skala).

Um die Veränderung der Austrittsarbeit zur Bestimmung von σ_{eff} zu verwenden, muss Gleichung (4.2) ein wenig modifiziert werden, da die Austrittsarbeit geringer wird und sich daher die Kurve umkehrt:

$$\Phi(t) = \sum F_i^2 (\Phi_{\infty} - \Phi_{\text{trans}} e^{-\sigma_{\text{eff}} \cdot F_i \cdot t}). \quad (4.3)$$

Die so bestimmten Werte für σ_{eff} sind jedoch mit einem Fehler von ungefähr 30 % behaftet, wie Messungen an unterschiedlichen Stellen der Probe zeigen.

Im photostationären Gleichgewicht sind die Änderungen der Konzentrationen null, so dass für die Gleichgewichtskonstante K gilt:

$$\frac{[\text{cis}]_{\infty}}{[\text{trans}]_{\infty}} = \frac{\sigma_{t \rightarrow c}}{\sigma_{c \rightarrow t}} = K \quad (4.4)$$

Als Marker für die jeweiligen Anteile cis- und trans-TBA wurden die Peaks der LUMOs genutzt. Dabei wurde angenommen, dass die Wahrscheinlichkeit gepumpt und geprobt zu werden, für beide Zustände gleich groß ist - gleiche Anteile cis- und trans-Moleküle daher auch zu gleichen Peakintensitäten führen.

Nach Hintergrundabzug und mit Hilfe von Gaußverteilungen ergibt sich, wie in Abbildung 4.6 gezeigt, ein Anteil von $55 \pm 5\%$ cis-Moleküle im photostationären Gleichgewicht. Im Vergleich dazu wurden mit Hilfe von STM ein Anteil von 50 % cis-Moleküle gemessen. Der Unterschied von 5% ist möglicherweise auf die unterschiedliche Proben temperatur zurückzuführen.

Mit Hilfe von Gleichung 4.4 lässt sich die Gleichgewichtskonstante zu $K = 1,2$ bestimmen. Somit lassen sich aus dem gemessenen Wirkungsquerschnitt von $6 \cdot 10^{22}$ die einzelnen Wirkungsquerschnitte zu $\sigma_{t \rightarrow c} = 3,3 \pm 0,5 \cdot 10^{22}$ und $\sigma_{c \rightarrow t} = 2,7 \pm 0,5 \cdot 10^{22}$ bestimmen.

4.3 Bestimmung des Anregungsmechanismus

4.3.1 Die Reaktionsordnung

Um den Anregungsmechanismus des Schaltvorgangs zu erklären, ist es zuerst wichtig zu verifizieren, dass es sich um eine Reaktion erster Ordnung handelt. Um dies zu überprüfen, wurde die Länge der Pulse variiert.

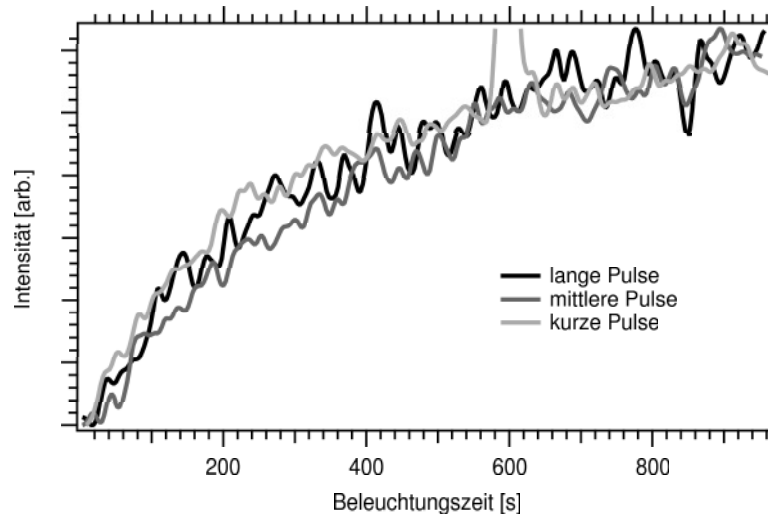


Abbildung 4.7: *Abhängigkeit der Intensität des $LUMO_{cis} + n$ von der Pulslänge. Die Kurven wurden im Bereich der Sättigung auf gleiche Peakfläche normiert, da die Intensität des 2PPE-Spektrum von der Pulslänge abhängig ist.*

Die zeitliche Verteilung der Photonendichte ist von Bedeutung für Prozesse höherer Ordnung. Je kürzer die Laserpulse sind, desto höher ist die Photonendichte und desto häufiger treten 2-Photonen-Prozesse auf. Wenn es sich bei einem Prozess jedoch um einen 1-Photonen-Prozess handelt, so sollte die Häufigkeit der Prozesse nicht von der Pulslänge, sondern nur von der Anzahl der Photonen abhängen.

Bei der Untersuchung zur Pulslängenabhängigkeit wurden die Pulse mit Hilfe der Prismenkompressoren gekürzt, wobei die Optimierung auf die Zählrate im Flugzeitspektrometer durchgeführt wurde. Zur Veränderung wurden dann die Prismen verschoben, so dass die Dispersion nicht mehr optimal kompensiert wird. Anschließend wurde bei gleicher Leistung, jedoch mit stark reduzierter Zählrate erneut eine Sättigungskurve auf einem bisher unbeleuchteten Bereich unserer Probe aufgenommen.

In Abbildung 4.7 sind die Sättigungskurven für drei verschiedenen Pulslängen (300 Hz Zählrate für lange Pulse, 1200 Hz für mittlere und 7500 Hz für kurze bei jeweils 2.7 mW Leistung und 3 eV Photonenenergie) dargestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Zählraten mussten die Flächenkurven normiert werden. Dies wurde so durchgeführt, dass sie in Sättigung den gleichen Wert erreichen. Man sieht, dass die Kurven im Rahmen des Rauschens die gleiche Krümmung haben und daher der effektive Wirkungsquerschnitt keine Abhängigkeit von der Pulslänge zeigt. Eine qualitative Analyse der Sättigungskurven ergibt kein einheitliches Bild. Für lange Pulse ergibt sich ein effektiver Wirkungsquerschnitt von $2 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$, für mittlere $1 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$ und für kurze von $3 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$.

Ein wichtigerer Hinweis als dies ist jedoch die Tatsache, daß mit Hilfe von STM und einem cw-Laser ein Wirkungsquerschnitt bestimmt werden konnte, der unter Berücksichtigung der Proben temperatur in einer ähnlichen Größenordnung liegt.

Dies bestätigt die Annahme, dass der Anregungsprozess ein Ein-Photonen-Prozess ist.

4.3.2 Photonenenergieabhängigkeit der Isomerisation

Zur Untersuchung des Schalt-Mechanismus wurde der effektive Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit von der Energie der eingestrahnten Photonen untersucht.

Der effektive Wirkungsquerschnitt σ_{eff} wurde über einen weiten Bereich von Anregungsphotonenenergien untersucht. In Abbildung 4.8 sind die Ergebnisse dargestellt. Zur Verdeutlichung dieser wurden in dem Spektrum zwei Bereiche 1 und 2 markiert. Der effektive Wirkungsquerschnitt

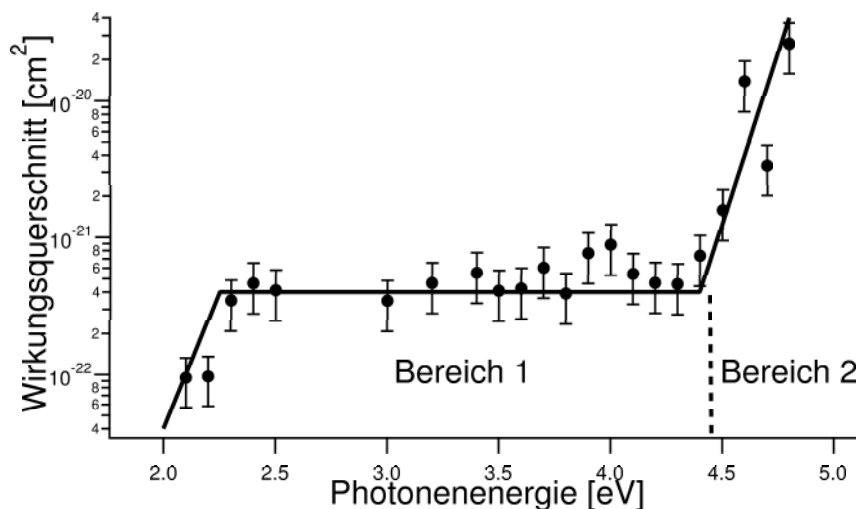


Abbildung 4.8: Wellenlängenabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts σ_{eff} . Zu sehen sind Mittelwerte für die verschiedenen Wellenlängen. Außerdem wurden zur Verdeutlichung der Bereiche 1 und 2 Linien eingezeichnet.

wurde aus der Intensitätszunahme des $LUMO_{cis} + n$ bestimmt. Dabei wurde neben der Steigung auch das Verhältnis zwischen anfänglicher und im photostationären Gleichgewicht erreichter Intensität untersucht. Diese ist über den gesamten Messbereich von 2 bis 4,8 eV konstant.

Unterhalb von 2 eV konnte kein Schalten der Moleküle mehr detektiert werden. Die Messungen erstreckten sich dabei bis zu einer Photonenenergie von 1,5 eV.

Der effektive Wirkungsquerschnitt zeigt in den beiden Bereichen eine unterschiedliche Abhängigkeit. Während er in Bereich 1 zwischen 2,1 und 4,4 eV konstant ist, kommt es bei höheren Photonenenergien zu einem starken Anstieg. Im Bereich von unter 2,1 eV nimmt σ_{eff} sehr stark ab. Man beachte dabei auch, dass σ_{eff} in Abbildung 4.8 in logarithmischer Skalierung dargestellt ist.

Die stark unterschiedliche Abhängigkeit in den zwei Bereichen deutet darauf hin, dass zwei verschiedene Anregungsmechanismen vorliegen. Insbesondere Bereich 1 ist dabei ungewöhnlich, da keinerlei Resonanzen und auch kein deutlicher Anstieg mit der Photonenenergie zu erkennen sind [13, 65].

4.3.3 Die Anregungsmechanismen

Aus quantenchemischen Berechnungen ist bekannt, dass das HOMO dem π -Orbital des TBA zugeordnet werden kann und das es sich bei dem LUMO um das π^* -Orbital handelt, wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben wurde. Daher sind diese beiden Zustände am wahrscheinlichsten bei einem Schaltvorgang beteiligt. Für den HOMO-LUMO-Übergang ergibt sich eine Energie von 3,65 eV.

Ein direkter Übergang zwischen den beiden Orbitalen ist jedoch mit der gemessenen Photonenenergieabhängigkeit der Isomerisation nicht verträglich, da es im Bereich von 3,65 eV keine Resonanz gefunden werden konnte. Auch ist die Breite des LUMO-Zustands mit ≈ 250 meV wesentlich geringer als der Bereich, über den sich das Plateau erstreckt (> 2 eV).

Somit kann ausgeschlossen werden, dass ein intramolekularer Übergang zwischen HOMO und LUMO stattfindet.

Eine weitere Möglichkeit ist, dass ein negatives Ion erzeugt wird, das anschließend zur Isomerisation fähig ist. Der Mechanismus der negativen Ionenresonanz NIR ist in vielen Oberflächenreaktionen von Bedeutung. Da das LUMO bei 1,85 eV lokalisiert ist, sollte ab dieser Photonenenergie ein Schalten beobachtet werden können. Des Weiteren sollte der Schaltprozess mit steigender Pho-

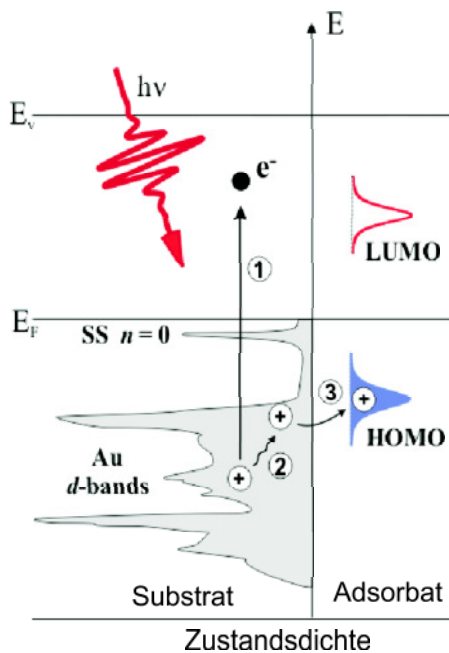


Abbildung 4.9: Der Anregungsmechanismus einer positiven Ionenresonanz. Dargestellt ist die Zustandsdichte in Adsorbat und Substrat. Im ersten Schritt der Resonanz wird ein Elektron aus dem d-Band angeregt. Im zweiten Schritt relaxiert das so entstandene Loch an das obere Ende des Bandes. Im dritten Schritt schließlich geht das Loch in das HOMO des TBAs über und ermöglicht so die Isomerisation [41].

tonenenergie häufiger werden, da so mehr angeregte Elektronen für die Resonanz zur Verfügung stehen. Da dies im Bereich 1 jedoch nicht beobachtet wird, ist davon auszugehen, dass ein Elektronentransfer zwischen Substrat und Adsorbat nicht der entscheidende Prozess ist.

Ein weiterer möglicher Prozess ist ein Ladungstransfer in die umgekehrte Richtung. Photonenenergien von mehr als 2 eV führen zur Bildung von Elektron-Loch-Paaren im d-Band des Goldes. Diese Löcher relaxieren zum oberen Ende der d-Bänder. Die so entstandenen Löcher werden anschließend mit einem Elektron aus dem HOMO des TBA gefüllt, wodurch das Loch in das Molekül wandert und das so entstandene positive Ion die Möglichkeit hat zu schalten. Dieser Vorgang ist in Abbildung 4.9 noch einmal graphisch dargestellt.

Wie man in 2PPE-Spektren (Abbildung 4.3) sieht, gibt es einen leichten Überlapp zwischen dem d-Band und dem HOMO des TBA. Daher kann man annehmen, dass zu einem gewissen Teil eine Hybridisierung zwischen Molekül und Substrat stattgefunden hat. Die Reduzierung der elektronischen Kopplung des π -Elektronen-Systems des TBA und der Oberfläche durch die vier *tert*-butyl-Gruppen führt also nicht zu einer vollständigen Entkopplung.

Aufgrund der hohen Zustandsdichte der d-Bänder für Photonenenergien über 2 eV sind direkte Interbandübergänge sehr effektiv, was dazu führt, dass die meiste Energie in d-Band-Löchern und nicht in heißen Elektronen deponiert wird [66].

Betrachtet man Kupfer, dessen d-Bänder denen von Gold sehr ähnlich sind, so ist bekannt, dass Löcher in den d-Bändern innerhalb weniger Femtosekunden durch Elektron-Elektron-Streuung an die Oberfläche des Bandes relaxieren. An der Oberfläche der d-Bänder ist die Lebensdauer der Elektronen im Bereich von 24 fs [67].

Da eine ähnliche Dynamik für Gold vermutet wird, erscheint der angenommene Anregungsmechanismus realistisch [68, 69].

Betrachtet man TBA auf Ag(111), so liegt das HOMO ebenfalls bei -1.8 eV unter E_F [21], jedoch sind die d-Bänder bei -4 eV unter E_F wesentlich tiefer als im Falle von Gold, so dass auf Silber kein Schalten beobachtet werden kann.

Die Isomerisation von TBA auf Au(111) ist bislang der einzige experimentell bestätigte Prozess für eine durch Löcher angeregte chemische Reaktion auf einer Edelmetalloberfläche. Im Gegensatz dazu sind solche Reaktionen auf Halbleiteroberflächen weit verbreitet [70–72].

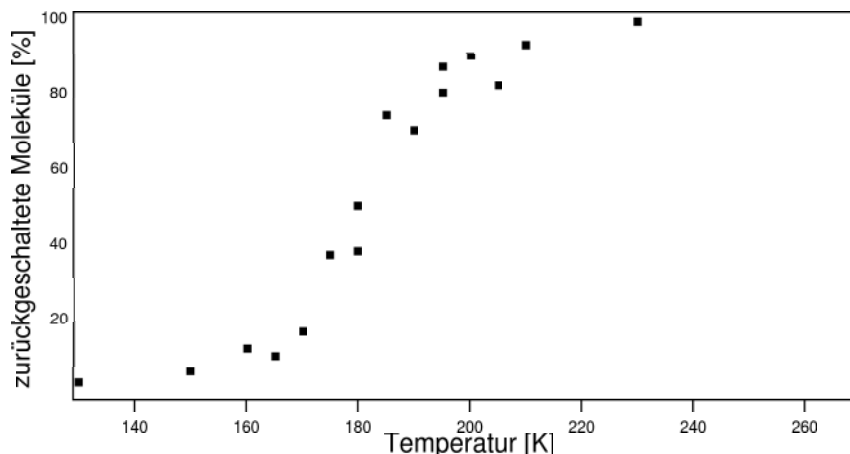


Abbildung 4.10: Prozentsatz der *cis*-Moleküle, die nach 10 Minuten Tempere bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen wurden. Als 100% wurde dabei die maximale Menge *cis*-Moleküle angenommen.

Betrachtet man den Bereich 2 oberhalb von 4,4 eV, so zeigt sich ein deutlicher Anstieg des effektiven Wirkungsquerschnitts. Dieser deutet auf einen zweiten Anregungskanal hin. Bei Photonenenergien größer als 4,4 eV können heiße Elektronen in ein LUMO+k angelagert werden. Dies kann zusammen mit dem folgenden Verlust des Elektrons, dessen Energie über der Vakuumenergie liegt, zu Vibrationsanregungen führen, die eine Isomerisation ermöglichen. Eine Anregung einer Isomerisation über die Anregung von Schwingungsniveaus durch inelastisch tunnelnde Elektronen ist für das Azobenzolderivates *Disperse Orange* auf Au(111) bekannt [73].

4.4 Thermische Isomerisation

Um den Rückschaltprozess genauer zu untersuchen, wurde die Probe beleuchtet, bis das photostationäre Gleichgewicht erreicht war. Danach wurde sie für 10 Minuten auf eine erhöhte Temperatur gebracht. Nachdem diese wieder zur ursprünglichen Temperatur abgekühlt war, wurde erneut ein Spektrum aufgenommen und aus dem Vergleich der Sättigungskurven bestimmt, wie viele Moleküle nach dem Heizen noch im *cis*-Zustand waren. Die Probe wurde mit einer Heizrate von $60 \frac{K}{\text{min}}$ geheizt und abgekühlt.

Eine Darstellung des zurückgeschalteten Prozentsatzes über der Temperatur befindet sich in Abbildung 4.10. Deutlich sieht man darin, dass bis zu einer Temperatur von ungefähr 150 K alle Moleküle im geschalteten Zustand verbleiben. Erhöht man die Temperatur weiter, so steigt die Menge der zurückgeschalteten Moleküle schnell an, bis bei einer Temperatur von 210 K alle Moleküle wieder in den *Trans*-Zustand zurückgeschaltet wurden.

Um die zum Rückschalten benötigte Aktivierungsenergie E_a genauer zu bestimmen, wurde die Menge zurückgeschalteter Moleküle für verschiedene Isothermen für unterschiedliche Zeiten Tempere bestimmt. Dies ist in Abbildung 4.11 dargestellt.

Für den thermischen Schaltprozess gilt die Arrhenius-Gleichung:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{k_B \cdot T}}. \quad (4.5)$$

Zur Auswertung wurden die Kurven für die einzelnen Temperaturen exponentiell gefittet. Das Maximum ist dabei 100 % *trans*-Moleküle. Dargestellt ist dies in Abbildung 4.11 (a) und (b). Der so bestimmte Rückschaltkoeffizient k wird logarithmisch über $\frac{1}{T}$ aufgetragen (siehe Abbildung 4.11(c)). Der Fit ergibt k -Werte im Bereich von $4 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$.

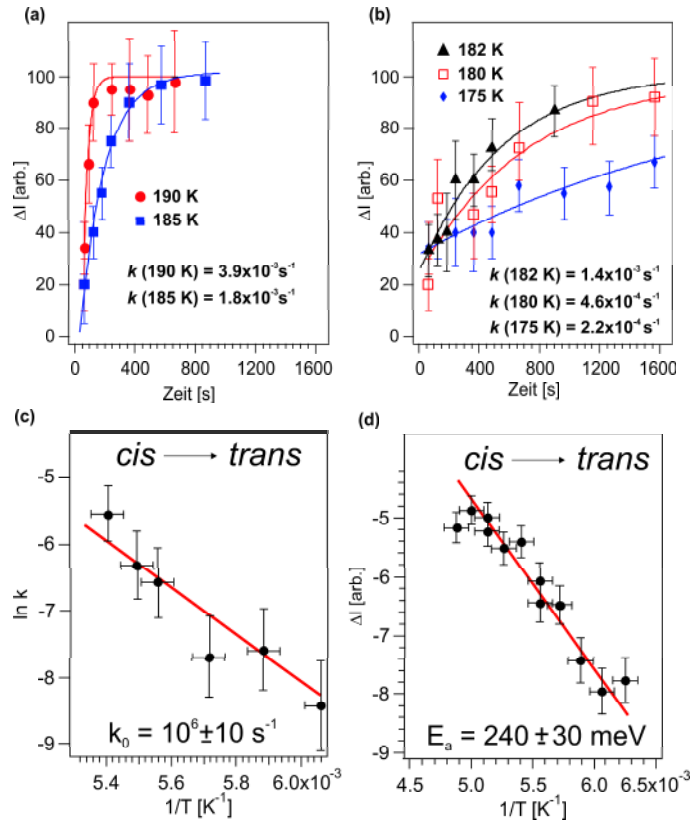


Abbildung 4.11: Bestimmung der Reaktionskonstanten der thermischen Rückreaktion [45].

(a) Bestimmung der Ratenkonstante für 190 und 185 K aus dem Prozentsatz zurückgeschalteter Moleküle als Parameter des exponentiellen Fits.

(b) Bestimmung der Ratenkonstante für 182, 180 und 175 K.

(c) Bestimmung des Frequenzfaktors aus einer Arrhenius-Darstellung. Als Fit-Parameter geht die in (d) bestimmte Aktivierungsenergie E_a ein. Der Logarithmus des Frequenzfaktors k_0 ergibt sich als Achsenabschnitt des Fits nach Gleichung (4.5).

(d) Bestimmung der Aktivierungsenergie aus der Temperaturabhängigkeit der Intensität des $\text{LUMO}_{\text{cis}+n}$ nach Gleichung (4.6).

Die aus diesen Werten bestimmte Aktivierungsenergie ist jedoch relativ ungenau, so dass sie zusätzlich über das $\text{LUMO}_{\text{cis}+n}$ bestimmt wurde. Für die Peakintensität gilt:

$$I = I_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}}. \quad (4.6)$$

In Abbildung 4.11(d) ist der Logarithmus der Intensität des $\text{LUMO}_{\text{cis}+n}$ gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Aus dieser lässt sich die Aktivierungsenergie E_a zu $240 \pm 30 \text{ meV}$ bestimmen. Diese Aktivierungsenergie entspricht der thermischen Barriere, die bei der cis-trans-Isomerisation überwunden werden muss.

Mit Hilfe dieses Wertes und der Arrhenius-Gleichung 2.7 lässt sich so der Frequenzfaktor k_0 zu $10^6 \pm 1 \text{ s}^{-1}$ bestimmen. Dieser Wert ist erheblich kleiner als der aus der Theorie des Übergangszustandes (engl.: Transition State Theory) angenommene Wert von 10^{12} s^{-1} [74, 75].

Dies lässt sich durch eine Reduzierung der molekularen Freiheitsgrade aufgrund von sterischer Hinderung erklären. Diese führt zu einer Verringerung der Entropie des Übergangszustands, was wiederum eine Verringerung des Frequenzfaktors k_0 nach sich zieht. Eine ähnliche Verringerung von k_0 für Moleküle auf Oberflächen wurde für weitere Reaktionen an Au(111)-Oberflächen beobachtet

[76].

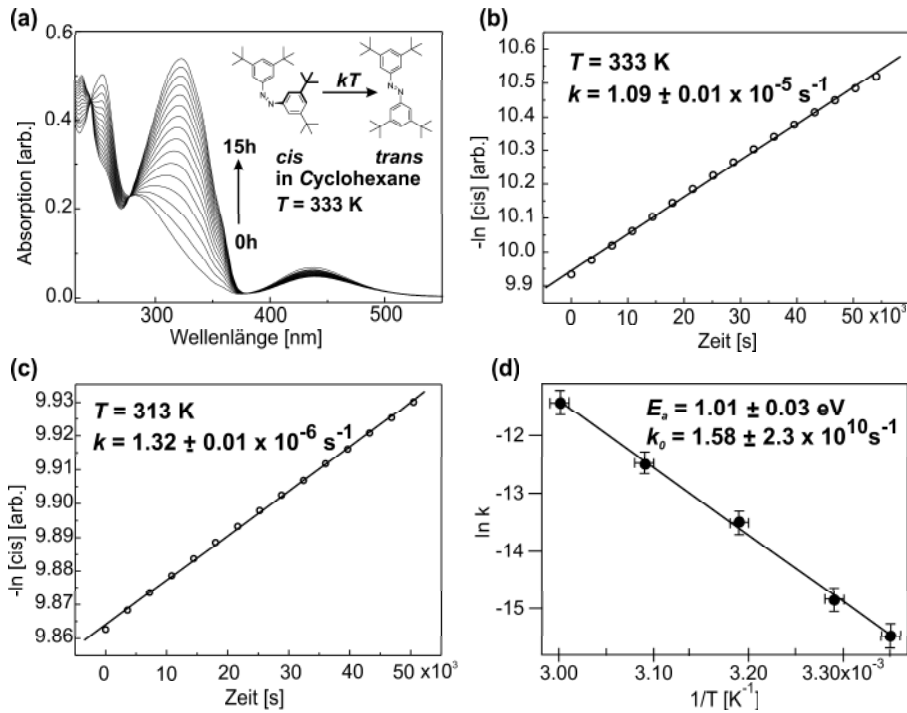


Abbildung 4.12: (a) UV-vis-Absorptionsspektrum für TBA in Cyclohexan [45]. Dargestellt ist das Zurückschalten der Moleküle. (b); (c) Bestimmung der Ratenkonstanten aus der reaktionskinetischen Analyse der Isomerisation. (d) Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a und des Frequenzfaktors k_0 aus einer Arrhenius-Darstellung.

Im Vergleich dazu ergeben sich bei Messungen in Lösung für TBA abweichende Werte von $E_a = 1 \text{ eV}$ und $k_0 = 1,6 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Aus quantenchemischen Berechnungen wurde für die Aktivierungsenergie ein Wert von $1,02 \text{ eV}$ und für den Frequenzfaktor einer im Bereich von $4 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ermittelt [45]. Der Unterschied in dem Frequenzfaktor von ≈ 3 Größenordnungen lässt sich durch den Einfluss des Lösungsmittels (Cyclohexan) auf das TBA erklären.

Es ist jedoch festzustellen, dass sich die Werte für TBA/Au(111) erheblich von den theoretischen für das freie Molekül und den in Lösung gemessenen unterscheiden. Begründen lässt sich dies durch die Wechselwirkung zwischen den Molekülen und der Metalloberfläche. Die großen Unterschiede in den Werten deuten darauf hin, dass die Isolierung des aktiven Zentrums der Moleküle von der Oberfläche durch die *tert*-butyl-Gruppen nur zu einer teilweisen Entkopplung des π -Elektronensystems vom Substrat führt. Dies deckt sich mit dem festgestellten Anregungsmechanismus, bei dem es sich um eine positive Ionenresonanz zwischen dem d-Band des Substrats und dem höchsten besetzten Molekülorbital handelt. Es ist daher anzunehmen, dass eine teilweise Hybridisierung zwischen dem d-Band und dem HOMO des Moleküls stattfindet. Dies ist in Übereinstimmung mit dem in Abschnitt 4.3.3 gefundenen Anregungsmechanismus.

4.5 Temperaturabhängigkeit des photoinduzierten Schaltens

Temperaturabhängigkeit des effektiven Wirkungsquerschnitts σ_{eff}

Betrachtet man die Abhängigkeit des effektiven Wirkungsquerschnitts σ_{eff} von der Temperatur, so zeigt sich, dass der Wirkungsquerschnitt mit steigender Temperatur exponentiell ansteigt. Dies

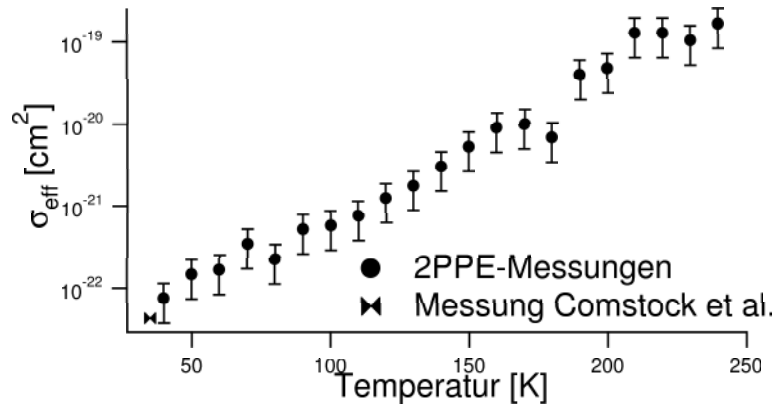


Abbildung 4.13: Temperaturabhängigkeit des effektiven Wirkungsquerschnitts σ_{eff} . Dargestellt sind Mittelwerte verschiedener Messreihen. Ebenfalls aufgeführt sind STM-Messungen von Comstock et al. [16].

ist in Abbildung 4.13 zu sehen. Dieser Anstieg kann über einen Bereich von ungefähr drei Größenordnungen beobachtet werden. Im Bereich höherer Temperaturen gibt es bei den Messungen zwei Effekte, die eine Bestimmung bei noch höheren Temperaturen verhindern. Erstens bedeutet die Geschwindigkeitszunahme, dass immer kürzere Spektren aufgenommen werden müssen, um noch eine Sättigung zu beobachten. Aufgrund mangelnder Statistik bei sehr kurzen Zeiten ist es bei hohen Temperaturen daher nicht mehr möglich, die Datenpunkte der Sättigung aufzulösen. Ein zweiter wichtiger Effekt ist der einsetzende Rückschaltkanal, durch den das photostationäre Gleichgewicht immer weiter zur Seite der trans-Moleküle hin verschoben wird. Bei tiefen Temperaturen lassen sich prinzipiell weitere Messungen durchführen, jedoch sind die Möglichkeiten mit unserem experimentellen Aufbau durch die Kühlleistung des Kryostanten auf Temperaturen über 35 K begrenzt.

In Abbildung 4.13 ist neben den von uns ermittelten Werten ein Messwert aus [16] dargestellt, der mit Hilfe eines Rastertunnelmikroskops aufgenommen wurde. Er liegt im Bereich der von uns ermittelten Werte.

Die 2PPE-Messwerte wurden mit unterschiedlichen Photonenergien zwischen 3 und 4,4 eV aufgenommen. Die Abhängigkeit des effektiven Wirkungsquerschnitts von der Temperatur zeigt, dass das photostationäre Gleichgewicht bei höheren Temperaturen wesentlich schneller, also mit weniger benötigten Photonen, erreicht wird. Um dies genau zu verstehen, muss neben dem Wirkungsquerschnitt auch die Lage des photostationären Gleichgewichts bekannt sein.

Photostationäres Gleichgewicht

Um das photostationäre Gleichgewicht, also das Verhältnis zwischen cis und trans-Molekülen, in Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen, wurde ausgenutzt, dass bei bestimmten Photonenergien die LUMOs der cis-Moleküle und der trans-Moleküle im Spektrum zu unterscheiden sind. Da die Messungen und Auswertung des photostationären Gleichgewichts noch nicht ganz abgeschlossen sind, können an dieser Stelle nur vorläufige Ergebnisse vorgestellt werden.

Um mehr über die Gleichgewichtskonzentration zu erfahren, haben wir ausgenutzt, dass im korrelierten Signal die Zustände für das LUMO des cis-TBA und das des trans-TBA getrennt sind. Die Positionen der beiden LUMOs liegen bei 1,85 eV über E_F für das LUMO_{trans} und 1,55 eV über E_F für das LUMO_{cis}. Unter der Annahme, dass Populierung und Abfrage für beide LUMOs mit gleicher Wahrscheinlichkeit geschehen, lässt sich aus dem Verhältnis der beiden Peaks zueinander das Verhältnis von cis zu trans bestimmen.

In Abbildung 4.14 wird die Temperaturabhängigkeit der Peaks des LUMO_{cis} + n sowie der LUMOs der cis- und trans-Moleküle dargestellt.

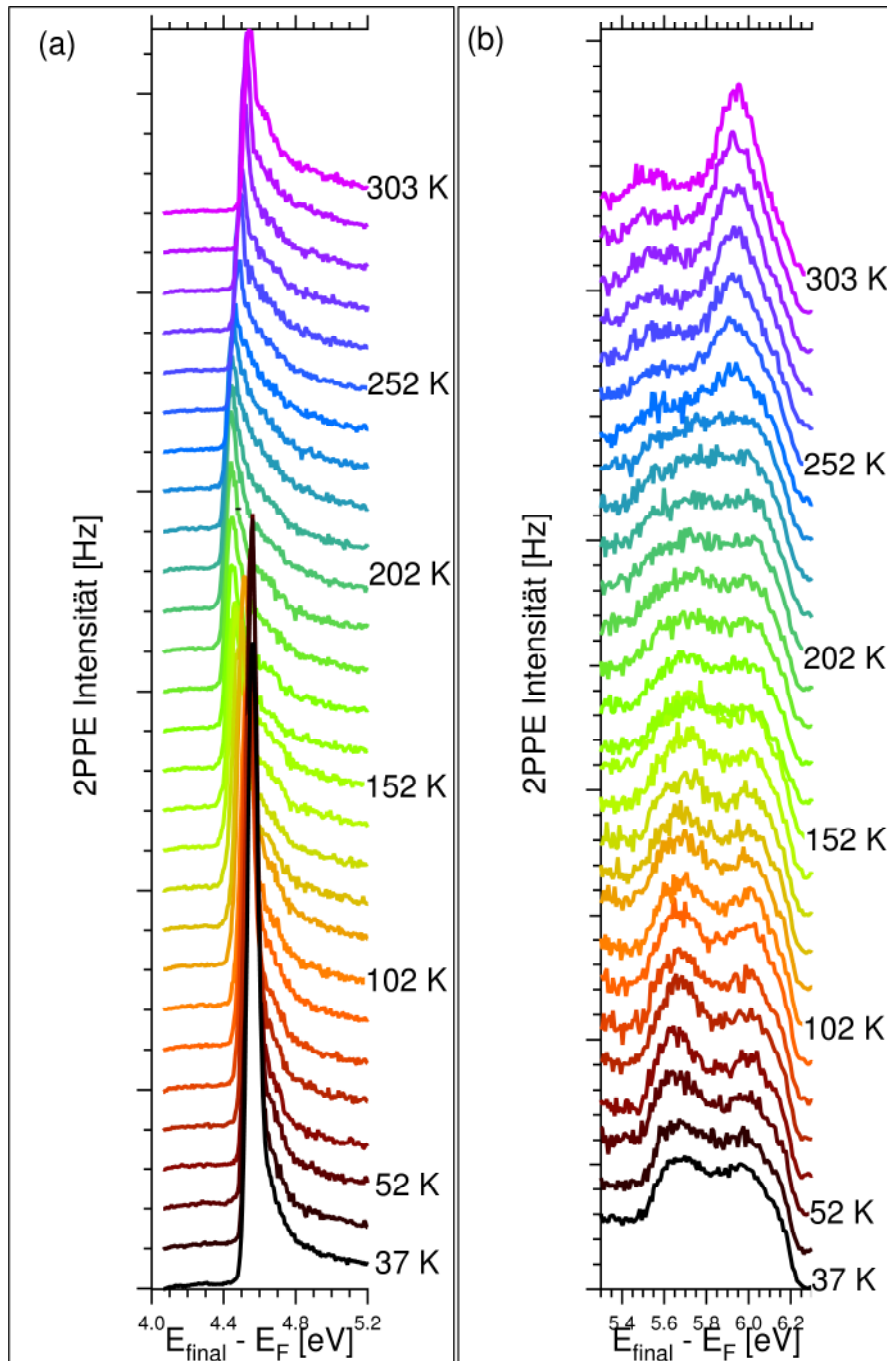


Abbildung 4.14: Temperaturabhängigkeit der LUMOs: (a) Das $\text{LUMO}_{\text{cis}+n}$ sowie die sekundäre Kante für Temperaturen zwischen 37 K und 303 K. (b) Die Intensität des $\text{LUMO}_{\text{trans}}$ bei ca. 6 eV und des LUMO_{cis} bei 5,7 eV. Zu sehen ist der Intensitätsverlust für steigende Temperaturen im cis-LUMO und die Zunahme im trans-Zustand.

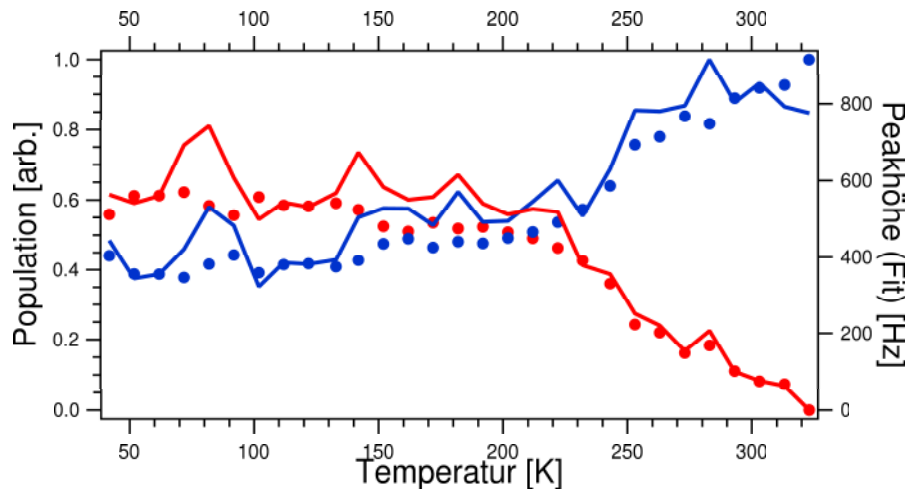


Abbildung 4.15: Temperaturabhängiges Verhältnis zwischen *cis*- und *trans*-TBA in photostationären Gleichgewichten. Für die Messung wurden Photonenenergien von 4,4/2,2 eV verwendet. Dargestellt ist einerseits die gefittete Peakhöhe der beiden Zustände (durchgezogene Linie) und andererseits eine auf eins normierte Population (Punkte). Die blauen Kurven sind für *trans*-TBA und die roten für das *cis*-Isomer.

In Abbildung 4.14(a) ist die Veränderung im Bereich der sekundären Kante gezeigt. Wie man sieht, sinkt die Austrittsarbeit mit steigender Temperatur etwas, um bei ungefähr 200 K den Trend umzukehren und wieder zu steigen, bis die Moleküle schließlich anfangen zu desorbieren und die Austrittsarbeit bei höherer Temperatur den Wert der reinen Goldoberfläche erreichen würde.

Abbildung 4.14(b) zeigt bei tiefen Temperaturen die Peaks für beide LUMOs. Bei höheren Temperaturen wird das LUMO des *cis*-Moleküles schwächer. Bei Temperaturen über 220 K sind alle Moleküle wieder im *trans*-Zustand. Dies entspricht den Erwartungen, da aus den Experimenten zur thermischen Rückreaktion bekannt ist, dass ab einer Temperatur von ca. 160 K ein nennenswerten Anteil unserer Moleküle zurückgeschaltet wird. So ist es nicht überraschend, dass bei hohen Temperaturen das TBA fast ausschließlich in seiner *trans*-Form vorliegt, auch wenn die Probe beleuchtet wird und sich ein photostationäres Gleichgewicht¹ einstellt. Auch überrascht es nicht, dass bei der Bestimmung der Rückschaltrate das Rückschalten bei wesentlich tieferen Temperaturen beobachtet wird, da bei diesen Messungen die Probe ununterbrochen beleuchtet wird. Dies geschieht auch wenn nicht gemessen wird, sodass jedes Spektrum gleichermaßen das aktuelle photostationäre Gleichgewicht abbildet.

In Abbildung 4.15 ist eine erste Auswertung zum Verhältnis zwischen *cis*- und *trans*-TBA in Abhängigkeit von der Temperatur zu erkennen. Dargestellt sind die auf eins normierte Population sowie die Peakintensität. Addiert man die Intensität der beiden LUMOs, so zeigt sich keine systematische Änderung mit dem Verhältnis der beiden, was die Annahme, daß die beiden Zustände gleichermaßen gepumpt und geprobt werden, stützt.

Thermisch assistiertes Schalten

Betrachtet man die Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit von der Temperatur, so zeigt sich, dass die Schaltraten mit steigender Temperatur zunehmen. Betrachtet man den Anregungsmechanismus, also das Auftreten einer positiven Ionenresonanz (Kapitel 4.3.3), so erscheint es unwahrscheinlich, dass dieser eine so starke temperaturabhängigkeit hat. Diese läßt sich jedoch über das Auftreten von angeregten Schwingungsniveaus erklären.

¹Dies unterscheidet sich vom thermischen Gleichgewicht ohne Laserpulse.

Mit dem Schaltprozess ist eine Bewegung von Teilen des Moleküls verbunden. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine solche auftritt, kann durch Schwingungen und Vibrationen innerhalb des Moleküls erhöht werden. Deren Auftreten wiederum ist temperaturabhängig; die Moleküle benötigen eine entsprechende Energie, um die Schwingungen durchführen zu können. Die Schwingungsmoden des adsorbierten TBA auf Au(111) wurden von Ovari et al. [17] untersucht. Am wahrscheinlichsten sind am Isomerisationsprozess die Schwingungen beteiligt, an denen die Azo-Gruppe, die für die Isomerisation verantwortlich ist, beteiligt ist. Da die Auswertung und theoretische Modellierung der entsprechenden Daten noch nicht abgeschlossen ist, kann an dieser Stelle jedoch nicht angegeben werden, mit welchen Reaktionsraten die Moden zum Schaltprozess beitragen.

4.6 Gesamtbild der auftretenden Schaltvorgänge

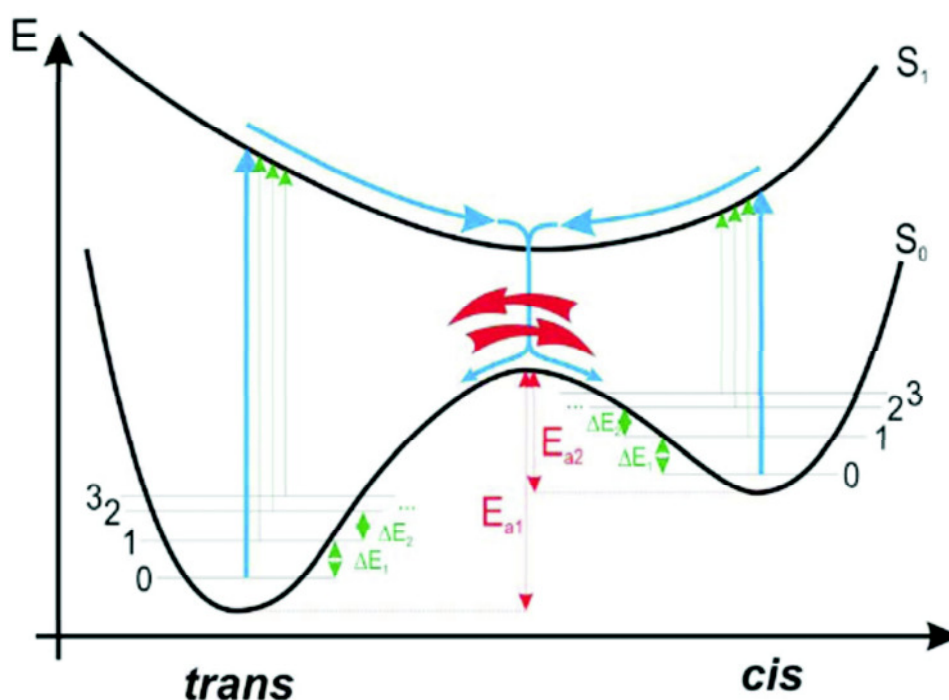


Abbildung 4.16: In diesem Potentialdiagramm sind die Potentiale des Grundzustands sowie des ersten angeregten Zustands für TBA auf Gold(111) schematisch skizziert. Eingezeichnet sind die prinzipiellen Reaktionspfade für photoinduziertes Schalten (blau), thermisches Schalten (rot) sowie thermisch assistiertes photoinduziertes Schalten aus angeregten Schwingungsniveaus (grün) [45].

Am Beispiel der Isomerisation von tetra-*tert*-butyl-Azobenzol konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe von Zwei-Photonen-Photoemission wichtige Informationen über das photoinduzierte Schaltverhalten gewonnen werden können. Neben der Bestimmung der elektronischen Struktur ist es gelungen, den photoinduzierten Anregungsprozess zu klären: Eine positive Ionenresonanz zwischen dem d-Band des Goldes und dem HOMO der TBA-Moleküle für Photonen mit weniger als 4,4 eV und für Photonen mit mehr als 4,4 eV eine negative Ionenresonanz in einem unbesetzten Zustand des TBAs. Ebenfalls konnten die Konstanten des thermischen Zuriickschaltkanals $E_a = 240 \pm 30$ meV und $k_0 = 10^{6 \pm 1} s^{-1}$ bestimmt werden. Außerdem ist es möglich zu bestimmen, welchen Einfluß die angeregten Schwingungsniveaus in dem Modell haben. An dieser Stelle ist die Auswertung noch nicht abgeschlossen.

Für den Schaltvorgang zeichnet sich also insgesamt folgendes Bild ab:

- Trans → Cis (Hinschaltvorgang)
 1. Photoinduziert
 2. Photoinduziert, thermisch assistiert
 3. Thermisch
- Cis → Trans (Rückschaltvorgang)
 1. Thermisch
 2. Photoinduziert
 3. Photoinduziert, thermisch assistiert

Zusammengefasst ist dies auch noch einmal in Abbildung 4.16 als schemenhafte Skizze der Potentialfläche des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands. Eingezeichnet sind zusätzlich der Grundzustand sowie die ersten drei angeregten Schwingungszustände. Betrachtet man eine photoinduzierte Isomerisation, so folgt diese den blauen Pfeilen in der Darstellung. Das Elektron geht in den angeregten Zustand über. Beim Relaxieren in den Grundzustand hat das Molekül dabei gleichermaßen die Möglichkeit, wieder in den Ausgangszustand oder das jeweils andere Isomer überzugehen. Für den thermisch induzierten Schaltvorgang ist die cis-trans-Isomerisation dominant, da diese eine geringere Aktivierungsenergie hat und der Übergang in eine elektronisch stabilere Konfiguration stattfindet. Betrachtet man schließlich ein System mit einer höheren Temperatur, so treten je nach Temperatur verschiedene angeregte Schwingungsniveaus auf, die den Schaltprozess beeinflussen. Diese sind in Abbildung 4.16 in grün dargestellt.

Insgesamt ist festzustellen, daß mit Hilfe von 2PPE wichtige Informationen über das System TBA/Au(111) bestimmt werden konnten.

Kapitel 5

Auswertung der Messungen mit tetra-*tert*-butyl-Stilben

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse für das Stilbenderivat tetra-*tert*-butyl-Stilben (TBS) vorgestellt. Den Anfang bilden die Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten auf der verwendeten Gold(111)-Oberfläche. Daran anschließend wird die elektronische Struktur von TBS vorgestellt und den Abschluss bilden Untersuchungen hinsichtlich der Frage, ob TBS ebenfalls photoinduziert isomerisiert werden kann.

5.1 Adsorptionsverhalten von TBS auf Au(111)

Das Adsorptionsverhalten von Stilben wurde mit Hilfe der Thermischen Desorptionsspektroskopie untersucht.

Aufgrund der ähnlichen Strukturen von TBS und TBA ist zu erwarten, dass das Desorptionsverhalten der Moleküle ähnlich ist. Insbesondere die Tatsache, dass die funktionelle Gruppe (Ethylen- bzw. Azo-Gruppe) durch die *tert*-butyl-Gruppen von der Oberfläche entkoppelt wird, legt diese Vermutung nahe.

Nimmt man eine Serie von TDS-Spektren mit unterschiedlicher Bedeckung auf, wie in Abbildung 5.1 gezeigt, so kann man die charakteristischen Strukturen der Spektren erkennen, die denen des TBAs sehr ähnlich sind.

TBS adsorbiert in drei verschiedenen Phasen. Am stärksten an die Oberfläche gebunden ist dabei eine Submonolage α_1 , die im Bereich von 450 bis 550 K desorbiert. Mit etwas schwächerer Bindungsenergie gibt es einen zweiten Peak α_2 , der in Analogie zu anderen aromatischen Verbindungen, ebenfalls der Monolage zugeordnet wird, bei 400 K. Im Bereich knapp unter 300 K befindet sich der Peak der Multilage α_3 .

Diese Art der Adsorption und Desorption ist typisch für viele aromatische Verbindungen auf Metalloberflächen. Beispiele hierfür sind die Adsorptionen von Benzol [77] sowie Anilin und Pyridin [61] auf Ag(111) und von C_6F_6 auf Cu(111) [78]. Auch die Adsorption von TBA auf Au(111) [15] und Ag(111) [21] hat ähnliche Eigenschaften.

5.2 Elektronische Struktur von TBS/Au(111)

Bestimmt man mit Hilfe von Zwei-Photonen-Photoemissions-Spektroskopie die Austrittsarbeit für TBS (Gleichung 2.12) für verschiedene Bedeckungen, so ergibt sich das in Abbildung 5.2 dargestellte Bild. Für TBS ergibt sich eine Austrittsarbeit von 4,7 eV für den gesättigten Submonolagenbereich α_1 sowie von 4,5 eV für die volle Monolage α_2 und die Multilage α_3 . Im Vergleich dazu liegen diese Werte bei TBA im Bereich von 4,5 (0,9 ML) bzw. 4,5 eV ($> 1,0$ ML), also ein wenig niedriger.

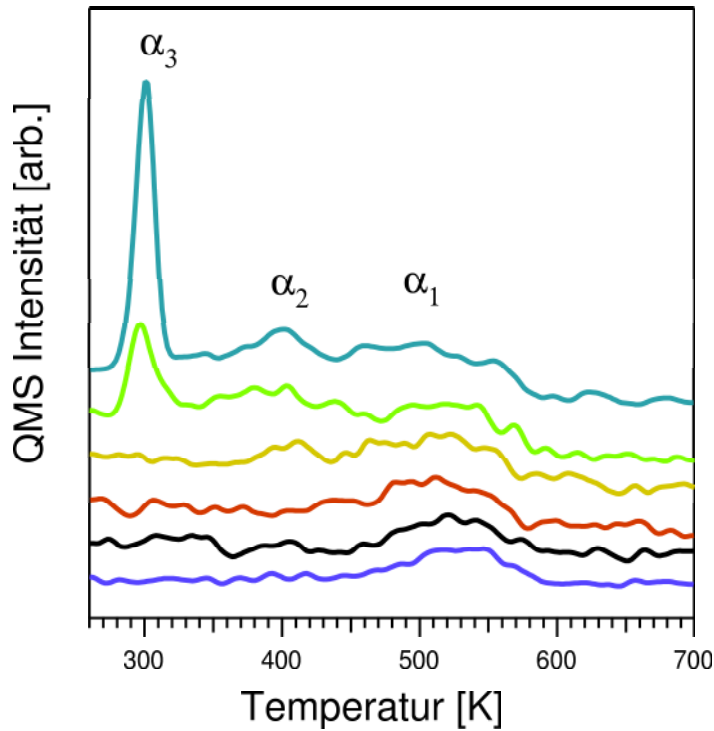


Abbildung 5.1: TDS-Spektren von TBS für verschiedene Bedeckungen. Der α_1 -Peak wird der Monolage zugeordnet. Der Peak α_2 wird ebenfalls der Monolage zugeordnet, jedoch einer Phase mit geringerer Ordnung. Der Peak α_3 wird der Multilage zugeordnet. Er zeigt ein typisches Adsorptionsverhalten nullter Ordnung.

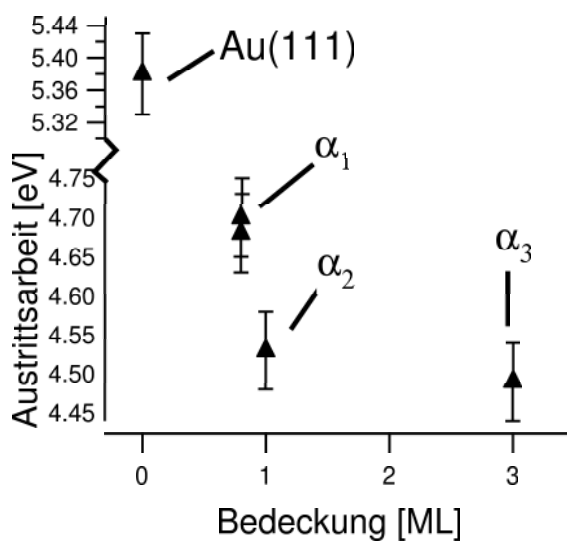


Abbildung 5.2: Austrittsarbeit für TBS für verschiedene Bedeckungen. Bestimmt wurde die Bedeckung mit Hilfe von TDS-Spektren. Dargestellt ist die Austrittsarbeit für die drei verschiedenen Adsorptionspeaks in den TDS-Spektren α_1 bis α_3 sowie für die reine Gold(111)-Oberfläche. Die Austrittsarbeit wurde mit einer Photonenenergie von 3 eV gemessen.

Tabelle 5.1: *Energien und Steigung der Photonenenergieabhängigkeit für die verschiedenen Zustände des Systems TBS/Au(111). Für die Bänder des Festkörpers ist die Steigung als Kriterium der Photonenenergieabhängigkeit aufgrund der Dispersion nicht streng gültig.*

Zustand	Position E - E_F	Steigung
d Band	-2,6 eV	2,1
d Band	-2,1 eV	1,8
HOMO	-1,5 eV	2,1
Oberflächenzustand	-0,5 eV	1,9
LUMO	3,7 eV	1,2
Bildladungszustand	4,1 eV	1,0
LUMO+n	4,9 eV	0,01

In Abbildung 5.3 ist ein 2PPE-Spektrum für TBS gezeigt. In diesem zeigen sich mehrere Peaks. Um zu bestimmen, welcher Zustand den jeweiligen Peaks zuzuordnen ist, wurden 2PPE-Spektren für verschiedene Wellenlängen aufgenommen. In den Spektren wurden anschließend die Peaks der verschiedenen Zustände gefittet und gegen die Photonenenergie aufgetragen. Für die verschiedenen Arten von Zuständen sollten sich verschiedene Steigungen der Geraden ergeben. Die Abhängigkeit von der Photonenenergie für verschiedene Peaks ist in Abbildung 5.4 für mehrere Zustände dargestellt. Aus der Theorie zur 2PPE-Spektroskopie ist bekannt, dass es sich bei einer Steigung von 2 um einen besetzten Zustand, bei einer Steigung von 1 um einen unbesetzten Zustand unterhalb von E_{vac} und bei einer Steigung von 0 um einen Endzustand handelt. Mehr zur Bedeutung dieser Werte in Kapitel 2.5.

In Tabelle 5.2 sind die Photonenenergieabhängigkeiten der verschiedenen Peakpositionen sowie ermittelten Bindungsenergien der Zustände dargestellt. Eine Übersicht über die gefundenen elektronischen Zustände ist in Abbildung 5.5 gegeben. Ein Spektrum von TBS/Au(111) ist in Abbildung 5.3 zu sehen. In der Literatur wird ein HOMO-LUMO Abstand für Stilben ohne *tert*-butyl-Gruppen von 3,8 eV angegeben [79].

Im Vergleich zu Messungen in Lösung mit reinem Stilben ist der HOMO-LUMO-Abstand für TBS/Au(111) wesentlich größer. In Lösung beträgt der Abstand 4,0 eV für den HOMO \rightarrow LUMO-Übergang bzw. 4,6 eV für den HOMO-1 \rightarrow LUMO und den HOMO \rightarrow LUMO+1-Übergang. Für TBS auf Gold(111) wurde ein HOMO-LUMO-Abstand von 5,2 eV gefunden.

Kein Schalten bei TBS

Neben der elektronischen Struktur war eine weitere wichtige Fragestellung, ob es möglich ist, auch TBS-Moleküle auf einer Gold(111)-Oberfläche zu schalten. Zu diesem Zweck wurden bei einigen Photonenenergien von 2.2 bis 4.8 eV Serien von TOF-Spektren aufgenommen. Jedoch gibt es in keinem dieser Spektren Hinweise auf eine Verschiebung der Austrittsarbeit oder eine sich ändernde elektronische Struktur. Das dies für TBS im Gegensatz zu TBA nicht möglich ist, erklärt sich, wenn man die unterschiedlichen elektronischen Abstände zwischen HOMO und d-Band berücksichtigt. Im Fall von TBS/Au(111) beträgt dieser Abstand 0,6 eV während er für TBA bei 0,2 eV liegt.

Für das System TBS/Au(111) konnten das Adsorptionsverhalten sowie die elektronische Struktur bestimmt werden. Jedoch konnte keine Photoisomerisation gefunden werden.

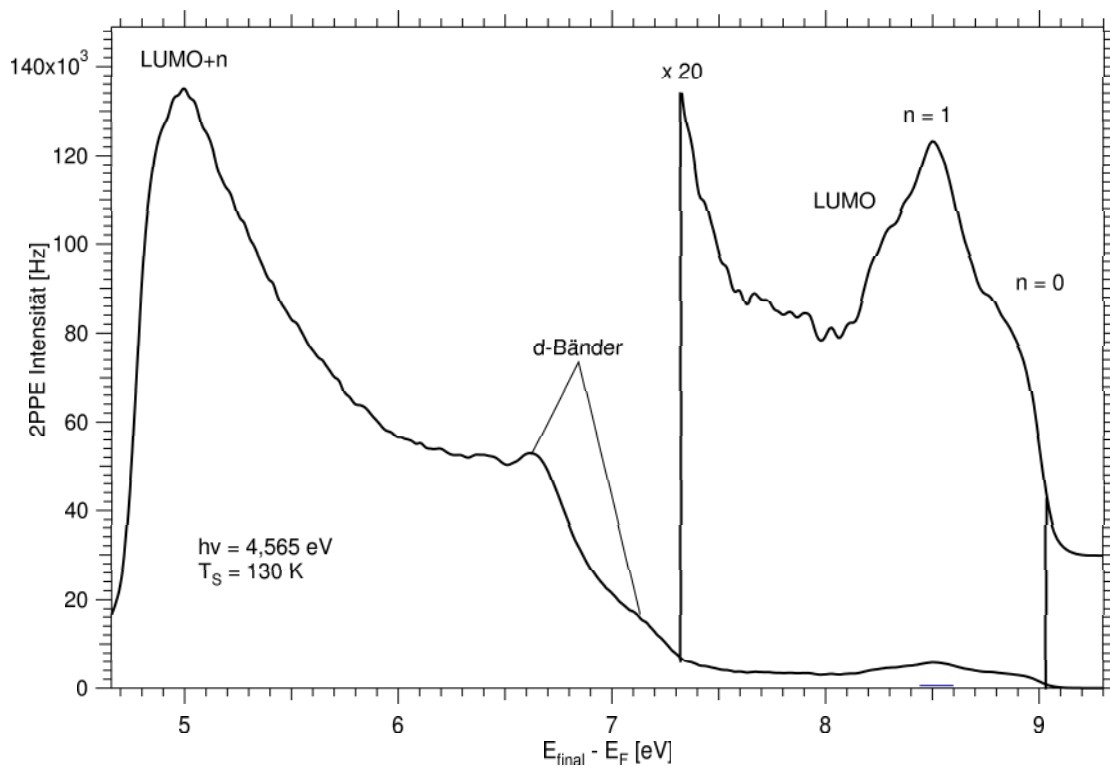


Abbildung 5.3: 2PPE-Spektrum von TBS. Im Spektrum enthalten sind ein unbesetzter Endzustand LUMO+n, zwei d-Bänder des Goldsubstrates, das höchste besetzte und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital des TBS (HOMO und LUMO) sowie der n=1-Bildladungszustand (IP) und der Oberflächenzustand (SS). Aufgenommen wurden das Spektrum mit einer Photonenenergie von $h\nu = 4,565$ eV bei einer Proben temperatur von $T_S = 130$ K.

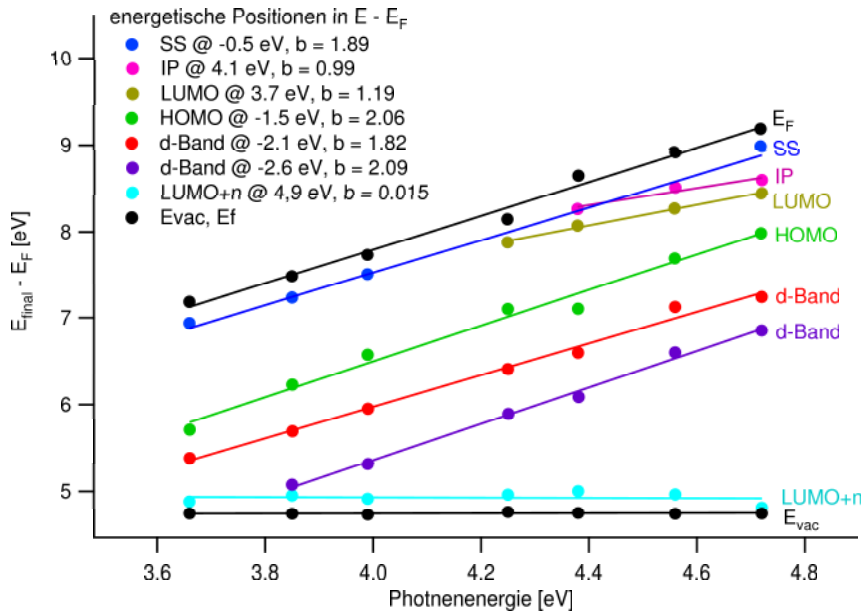


Abbildung 5.4: *Photonenenergieabhängigkeit für verschiedene Zustände in den Spektren von TBS. Dargestellt sind neben den d-Bändern von Gold, dem Oberflächenzustand SS und dem $n=1$ -Bildladungszustand (IP) die Abhängigkeiten für das HOMO und das LUMO von TBS sowie ein LUMO+n. Ebenfalls sind die begrenzenden Kanten des Spektrums E_F und E_{vac} eingezeichnet. Bei einer Steigung von zwei handelt es sich um einen besetzten Zustand, bei einer Steigung von eins um einen unbesetzten Zwischenzustand und bei einer Steigung von null um einen Endzustand. Bestimmt wurden die Positionen bei einer Bedeckung von 0,9 ML TBS.*

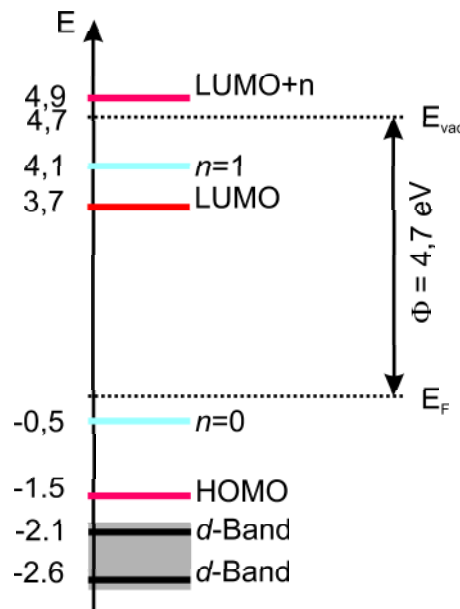


Abbildung 5.5: *Elektronische Struktur von TBS. Neben der Fermi-Energie E_F und der Vakuumenergie E_{vac} wurden zwei d-Bänder des Goldsubstrats sowie der Oberflächenzustand und der $n=1$ -Bildladungszustand gefunden. Weiter konnten für TBS das HOMO, das LUMO sowie ein LUMO+n identifiziert werden.*

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Moleküle tetra-*tert*-butyl-Azobenzol und tetra-*tert*-butyl-Stilben auf einer Gold(111)-Oberflächen mit Hilfe von Zwei-Photonen-Photoemission untersucht. Dessen elektronische Struktur und die Isomerisation dieser Systeme, die als Kandidaten für molekulare Schalter gehandelt werden, ist in Lösung bereits gut untersucht. Um diese Informationen zu ergänzen, wurden die Eigenschaften dieser als Adsorbat auf einer Gold(111)-Oberfläche untersucht.

Das System TBA/Au(111)

Am Beispiel der Isomerisation von tetra-*tert*-butyl-Azobenzol konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe von Zwei-Photonen-Photoemission wichtige Informationen über das photoinduzierte und thermische Schaltverhalten auf Oberflächen gewonnen werden können. So konnte die Effizienz für das photoinduzierte Schalten bestimmt werden.

Für die photoinduzierte *trans* → *cis*-Reaktion ergibt sich ein effektiver Wirkungsquerschnitt von $\sigma_{t \rightarrow c} = 3,3 \pm 0,5 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$. Für die Rückreaktion beträgt $\sigma_{c \rightarrow t} = 2,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$. Unter Berücksichtigung der Proben temperatur zeigt sich, dass diese Werte in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur genannten sind.

Bei Untersuchungen zur elektronischen Struktur des Systems wurden eine ganze Reihe von adsorbatinduzierten Zuständen gefunden. Neben dem HOMO-1 bei -3,0 eV und dem HOMO bei -1,8 eV unter E_F konnten die LUMOs der *cis*- und *trans*-Moleküle ermittelt werden. Das LUMO_{*cis*} liegt bei 1,55 eV über E_F und das des *trans*-Isomers 300 meV höher. Ebenfalls konnten zwei unbesetzten Endzustände bei 4,45 eV (im *cis*-TBA) und bei 4,8 eV zugeordnet werden. Des Weiteren wurden mehrere Bänder des Goldsubstrats (d-Bänder bei -2,0 und -2,85 eV sowie das sp-Band bei -0,65 eV) sowie die n=0- und n=1-Oberflächenzustände gefunden. Bei einer Bedeckung von 0,9 ML beträgt die Austrittsarbeit 4,5 eV.

Für die Abhängigkeit des effektiven Wirkungsquerschnitts σ_{eff} von der Photonenenergie ergibt sich ein zweigeteiltes Bild. Bei Photonenenergien zwischen 2,1 und 4,4 eV ist die Reaktionsrate konstant, während bei unter 2 eV kein photoinduziertes Schalten beobachtet werden kann. Im Bereich von über 4,4 eV steigt der Wirkungsquerschnitt stark an. Dies führt für den Anregungsmechanismus dazu, dass im Bereich unter 4,4 eV eine positive Ionenresonanz zwischen photoinduzierten Löchern im d-Band und dem HOMO des TBA vorliegt. Für den Bereich über 4,4 eV wird die Isomerisation durch eine negative Ionenresonanz angeregt, bei der ein Elektron in einem unbesetzten Zustand des TBA angelagert wird.

Für die thermische Rückreaktion *cis* → *trans* konnten neben den Reaktionsraten k die Aktivierungsenergie $E_a = 240 \pm 30 \text{ meV}$ sowie der Frequenzfaktor $k_0 = 10^{6 \pm 1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden. Im Vergleich dazu ergeben sich bei Messungen in Lösung stark unterschiedliche Werte von $E_a = 1,01 \pm 0,03 \text{ eV}$ und $k_0 = 1,6 \pm 2,3 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$. Die auf Au(111) gemessenen Werte sind erheblich kleiner, was im Fall der Aktivierungsenergie auf die Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat zurückzuführen ist. Der stark verringerte Frequenzfaktor k_0 zeigt, dass der Einfluß

des Substrats auf die Reaktion nicht vernachlässigbar ist.

Bei Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit des effektiven Wirkungsquerschnitts stellt sich heraus, dass dieser mit steigender Temperatur um mehrere Größenordnungen anwächst. Daher kann man auf eine thermische Unterstützung des Schaltvorgangs schließen, die sich auf das Auftreten angeregter Schwingungsniveaus zurückführen läßt.

Somit ergibt sich für TBA/Au(111) das Bild, dass es möglich ist, sowohl die trans-cis-Isomerisation als auch die cis-trans-Isomerisation photoinduziert auszulösen. Des Weiteren ist es möglich, cis-Moleküle thermisch induziert in den trans-Zustand zu überführen. Unterstützt wird die Photoisomerisation durch angeregte Schwingungsniveaus, die den Schaltvorgang um mehrere Größenordnungen effektiver werden lassen.

Das System TBS/Au(111)

Bei den Untersuchungen von TBS auf Au(111) konnten das Adsorptionsverhalten und die elektronische Struktur bestimmt werden. Mit Hilfe von Thermodesorptionsspektroskopie konnten drei unterschiedliche Adsorptionsspeaks gefunden werden. Die beiden Peaks bei 550 K und 420 K werden dabei der Monolage zugeordnet, wobei die Adsorption im Bereich der 550-K-Peaks auf einen Zustand höherer Ordnung zurückzuführen ist. Bei einer Temperatur von 300 K zeigt sich ein weiterer Peak, der ein typisches Adsorptionsverhalten nullter Ordnung zeigt. Dieser wird der Multilage zugeordnet. Dieses Verhalten entspricht dem vieler aromatischer Verbindungen auf Metalloberflächen.

Für die verschiedenen Bedeckungen wurde jeweils die Austrittsarbeit bestimmt. Für die Multilage und die volle Monolage beträgt die Austrittsarbeit 4,5 eV, für die 0,9er-Monolage 4,7 eV.

In den 2PPE-Spektren konnten neben den d-Bändern des Goldsubstrats sowie den n=0- und n=1-Oberflächenzuständen drei Zustände des TBAs identifiziert werden: Das HOMO bei -1,5 eV unterhalb der Fermi-Energie E_F sowie das LUMO bei 3,7 eV und ein LUMO+n bei 4,9 eV über E_F .

Bei den Untersuchungen konnte jedoch im Gegensatz zu TBA/Au(111) kein Schaltprozess beobachtet werden. Dies ist auf den unterschiedlichen energetischen Abstand zwischen HOMO und d-Band zurückzuführen, der im Fall von TBS/Au(111) um 0,4 eV größer ist.

Ausblick

Für das System TBA/Au(111) konnten wichtige mit der Photoisomerisation zusammenhängenden Fragen geklärt werden. Auf diesen Ergebnissen aufbauend sollte es nun möglich sein, gezielt weitere Moleküle herzustellen, bei denen ähnliche Bedingungen für eine Isomerisation möglich sind.

Um die Moleküle als echte Schalter nutzen zu können, muss die Schalteffizienz noch erhöht werden, so dass ein größerer Prozentsatz der Anregungen auch zu einem Schaltvorgang führt.

Insbesondere unterschiedliche funktionelle Gruppen, die zusätzlich zu den *tert*-butyl-Gruppen am Molekül angebracht werden können und so Möglichkeiten der Interaktion mit weiteren molekularen Bausteinen bieten, können ein Schritt auf eine mögliche Anwendung als molekulare Schalter sein. Da diese weiteren funktionellen Gruppen die elektronische Struktur des Moleküls ändern, muss im Einzelfall geprüft werden, ob eine Isomerisation möglich ist.

Eventuell ist es mit TBA mit den gewonnenen Informationen auch möglich, gezielt eine andere Oberfläche zu wählen, um die Photoisomerisation auf dieser ebenfalls zu beobachten.

Auch die Frage, ob es weitere Moleküle gibt, die zur Photoisomerisation auf Gold(111) fähig sind, ist interessant. Beispielsweise Imin bzw. Derivate davon sind aufgrund ihrer ähnlichen Struktur zu Azobenzol mögliche Kandidaten.

Literaturverzeichnis

- [1] M. R. Bryce, M. C. Petty, and D. Bloor. *Molecular Electronics*. Oxford University Press, New York, 1995.
- [2] B. L. Feringa. *Molecular Switches*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [3] Stephen T. Repinec, Roseanne J. Sension, Arpad Z. Szarka, and Robin M. Hochstrasser. Femtosecond Laser Studies of the cis-Stilbene Photoisomerization Reactions. The cis-Stilbene to Dihydrophenanthrene Reaction. *J. Phys. Chem.*, 95:10380–10385, 1991.
- [4] Tomiki Ikeda and Osamu Tsutsumi. Optical switching and image storage by means of azobenzene liquid-crystal films. *Science*, 268:1873–1875, 1995.
- [5] Z. F. Liu, K Hashimoto, and A. Fujishima. Photoelectrochemical information storage using an azobenzene derivative. *nature*, 347:658–660, 1990.
- [6] H. Satzger, C. Root, and M. Braun. Excited-state dynamics of trans- and cis-azobenzene after uv excitation in the $\pi\pi^*$ band. *Journal of Physical Chemistry A*, 108(30):6265–6271, 2004.
- [7] Byoung-Young Choi, Se-Jong Kahng, Seungchul Kim, Hajin Kim, Hyo Won Kim, Young Jae Song, Jisoon Ihm, and Young Kuk. Conformational Molecular Switch of the Azobenzene Molecule: A Scanning Tunneling Microscopy Study. *Physical Review Letters*, 96:156106, 2006.
- [8] Jörg Henzl, Michael Mehlhorn, Heiko Gawronski, Karl-Heinz Rieder, and Karina Morgens-tern. Reversible cis-trans Isomerization of a Single Azobenzene Molecule. *Angewandte Chemie International Edition*, 45:603–606, 2006.
- [9] Micol Alemani, Maike V. Peters, Stefan Hecht, Karl-Heinz Rieder, Francesca Moresco, and Leonhard Grill. Electric Field-Induced Isomerization of Azobenzene by STM. *Journal of the American Chemical Society*, 128:14446–14447, 2006.
- [10] M. Irie. Photochromism: Memories and switches-introduction. *Chemical Reviews*, 100(5):1683–1684, 2000.
- [11] D. Fanghänel, G. Timpe, V. Orthman, and In A. V. El'tsov (Hg.). *Organic Photochromes*. Consultants Bureau, New York, 1990.
- [12] Naoto Tamai and Hiroshi Miyasaka. Ultrafast Dynamics of Photochromic Systems. *Chemical Reviews*, 100:1875–1890, 2000.
- [13] X. Y. Zhu. Surface Photochemistry. *Annual Review of Physical Chemistry*, 45:133–144, 1994.
- [14] Diana Dulić, S. J. van der Molen, T. Kudernac, H. T. Jonkman, J. J. D. de Jong, T. N. Bowden, J. van Esch, B. L. Feringa, and B. J. van Wees. One-way optoelectronic switching of photochromic molecules on gold. *Phys. Rev. Lett.*, 91(20):207402, 2003.

- [15] Sebastian Hagen, Felix Leyssner, Dhananjay Nandi, Martin Wolf, and Petra Tegeder. Reversible switching of tetra-tert-butyl-azobenzene on a Au(1 1 1) surface induced by light and thermal activation. *Chemical Physics Letters*, 444:85–90, 2007.
- [16] Matthew J. Comstock, Niv Levy, Jongweon Cho, Luis Berbil-Bautista, Michael F. Crommie, Daniel A. Poulsen, and Jean M. J. Fréchet. Measuring reversible photomechanical switching rates for a molecule at a surface. *Applied Physics Letters*, 92:123107, 2008.
- [17] L. Ovari, M. Wolf, and P. Tegeder. Reversible changes in the vibrational structure of tetra-tert-butylazobenzene on a au(111) surface induced by light and thermal activation. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(42):15370–15374, 2007.
- [18] Martin Weinelt. Time-resolved two-photon photoemission from metal surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(43):R1099–R1141, 2002.
- [19] X. Y. Zhu. Electronic structure and electron dynamics at molecule-metal interfaces: implications for molecule-based electronics. *Surface Science Reports*, 56:1–83, 2004.
- [20] Matthew J. Comstock, Niv Levy, Armen Kirakosian, Jongweon Cho, Frank Lauterwasser, Jessica H. Harvey, David A. Strubbe, Jean M. J. Frechet, Dirk Trauner, Steven G. Louie, and Michael F. Crommie. Reversible photomechanical switching of individual engineered molecules at a metallic surface. *Physical Review Letters*, 99:038301, 2007.
- [21] P. Tegeder, S. Hagen, F. Leyssner, M.V. Peters, S. Hecht, T. Klamroth, P. Saalfrank, and M. Wolf. Electronic structure of the molecular switch tetra-tert-butyl-azobenzene adsorbed on Ag(111). *Applied Physics A*, 88:465–472, 2007.
- [22] Sebastian Hagen. *Adsorption Molekularer Schalter und Elektronendynamik an Si(100)- und Si(100)-H-Oberflächen*. Diplomarbeit am Fachbereich Physik der FU Berlin, 2005.
- [23] G. P. Moss. Basic terminology of stereochemistry (IUPAC Recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry*, 68:2193–2222, 1996.
- [24] Yasuo Norikane, Ryuzi Katoh, and Nobuyuki Tamaoki. Unconventional thermodynamically stable cis isomer and trans to cis thermal isomerization in reversibly photoresponsive [0.0](3,3)-azobenzenophane. *Chem. Commun.*, 16:1898–1900, 2008.
- [25] G. Fuechsel, T. Klamroth, J. Dokic, and P. Saalfrank. On the electronic structure of neutral and ionic azobenzenes and their possible role as surface mounted molecular switches. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(33):16337–16345, 2006.
- [26] Heike Fliegl, Andreas Köhn, Christof Hättig, and Reinhart Ahlrichs. Ab Initio Calculation of the Vibrational and Electronic Spectra of trans- and cis-Azobenzene. *Journal of the American Chemical Society*, 125:9821–9827, 2003.
- [27] Jan-Åke Andersson, Roland Petterson, and Lars Tegnér. Flash photolysis experiments in the vapour phase at elevated temperatures I: spectra of azobenzene and the kinetics of its thermal cis-trans isomerization. *Journal of Photochemistry*, 20:17–32, 1982.
- [28] P. P. Birnbaum, J. H. Linfordan, and D. W. G. Style. Absorption spectra of azobenzene and some derivatives. *Transactions of the Faraday Society*, 49:735–744, 1953.
- [29] Si-Jung; Gardner R. W. Jaffe, H. H.; Yeh. Electronic spectra of azobenzene derivatives and their conjugate acids. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2:120–136, 1958.
- [30] T. Nägele, R. Hoche, W. Zinth, and J. Wachtveitl. Femtosecond photoisomerisation of cis-azobenzene. *Chemical Physics Letters*, 272:489–495, 1997.
- [31] Hermann Rau. Features of the photochemically active state surfaces of azobenzene. *Chemical Physics*, 71:87–99, 1997.

- [32] Sandra Monti, Giorgio Orlandi, and Paolo Palmieri. Further evidence for rotation in the $[\pi], [\pi]^*$ and inversion in the $n, [\pi]^*$ photoisomerization of azobenzenes. *Journal of Photochemistry*, 26:221–225, 1984.
- [33] I.K. Lednev, T.-Q. Ye, R.E. Hester, and J.N. Moore. Femtosecond time-resolved uv-visible absorption spectroscopy of trans-azobenzene in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 100(32):13338–13341, 1996.
- [34] Paola Cattaneo and Maurizio Persico. An ab initio study of the photochemistry of azobenzene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1:4739–4743, 1999.
- [35] Takeshi Ishikawa, Takeshi Noro, and Takayuki Shoda. Theoretical study on the photoisomerization of azobenzene. *Journal of Chemical Physics*, 115:7503–7512, 2001.
- [36] Petra Sauer and Roland E. Allen. Dynamics of the photoinduced ring-opening of stilbene, a prototypical diarylethene. *Chemical Physics Letters*, 434:260–264, 2006.
- [37] David H. Waldeck. Photoisomerization dynamics of stilbenes. *Chemical Reviews*, 91:415–36, 1991.
- [38] Roseanne J. Sension, Arpad Z. Szarka, and Robin M. Hochstrasser. Vibrational energy redistribution and relaxation in the photoisomerization of cis-stilbene. *Journal of Chemical Physics*, 97(7):p5239 – p5245, 1992.
- [39] Wen-Ge Han, Timothy Lovell, Tiqing Liu, and Louis Noodleman. Density Functional Studies of the Ground- and Excited-State Potential-Energy Curves of Stilbene cis-trans Isomerization. *ChemPhysChem*, 3:168–178, 2002.
- [40] C.-S. Tsai, J.-K. Wang, R.T. Skodje, and J.-C. Lin. A single molecule view of bistilbene photoisomerization on a surface using scanning tunneling microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 127(31):10788–10789, 2005.
- [41] Sebastian Hagen, Peter Kate, Felix Leyssner, Dhananjay Nandi, Martin Wolf, and Petra Tegeder. Excitation Mechanism in the Photoisomerization of a Surface-bound Azobenzene Derivative: Role of Metallic Substrate. *J. Am. Chem. Soc.* - *submitted*.
- [42] M. Schunack, F. Rosei, Y. Naitoh, P. Jiang, A. Gourdon, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim, and F. Besenbacher. Adsorption behavior of lander molecules on cu(110) studied by scanning tunneling microscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 117(13):6259–6265, 2002.
- [43] Francesca Moresco, Gerhard Meyer, Karl-Heinz Rieder, Hao Tang, André Gourdon, and Christian Joachim. Conformational changes of single molecules induced by scanning tunneling microscopy manipulation: A route to molecular switching. *Phys. Rev. Lett.*, 86(4):672–675, 2001.
- [44] T. A. Jung, R. R. Schlittler, and J. K. Gimzewski. Conformational identification of individual adsorbed molecules with the STM. *Nature*, 386:696–698, 1997.
- [45] Sebastian Hagen, Peter Kate, Maik V. Peters, Stefan Hecht, Martin Wolf, and Petra Tegeder. Kinetic analysis of the photochemically and thermally induced isomerization of an azobenzene derivative on Au(111) probed by two-photon photoemission. *Applied physics A* - *submitted*.
- [46] Nelly Castel, Ernst Fischer, K. Rauch, M. Jabalameli, and W. Lüttke. The photochemistry of 3,5,3',5'- tetrasubstituted stilbenes: Formation of an equilibrium mixture of isomeric 4,4'-dihydrophenanthrene derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 50:221–237, 1989.

- [47] H. Eckardt, I. Fritsche, and J. Noffke. Self-consistent relativistic band structure of the noble metals. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 14:97–112, 1984.
- [48] R. Courths, H. G. Zimmer, A. Goldmann, and H. Saalfeld. Electronic structure of gold: An angle-resolved photoemission study along the λ line. *Phys. Rev. B*, 34(6):3577–3585, 1986.
- [49] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag, München - Wien, 1999.
- [50] Martin Weinelt. Festkörperphysik 2 - Systeme reduzierter Dimension. Vorlesung gehalten im Sommersemester 2008.
- [51] N. Egede Christensen and B. O. Seraphin. Relativistic band calculation and the optical properties of gold. *Phys. Rev. B*, 4(10):3321–3344, 1971.
- [52] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Hüfner. Direct measurements of the l-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 63(11):115415, 2001.
- [53] R. Paniago, R. Matzdorf, G. Meister, and A. Goldmann. Temperature dependence of Shockley-type surface energy bands on Cu(111), Ag(111) and Au(111). *Surface Science*, 336:113–122, 1995.
- [54] G. Wedler. *Lehrbuch zur Physikalischen Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [55] Micol Alemani, Sofia Selvanathan, Francisco Ample, Maike V. Peters, Karl-Heinz Rieder, Francesca Moresco, Christian Joachim, Stefan Hecht, and Leonhard Grill. Adsorption and switching properties of azobenzene derivatives on different noble metal surfaces: Au(111), Cu(111), and Au(100). *Journal of Physical Chemistry C*, 112:10509–10514, 2008.
- [56] M. Schunack, I. Petersen, A. Kühnle, F. Lægsgaard, I. Stensgaard, I. Johannsen, and F. Besenbacher. Anchoring of organic molecules to a metal surface: Htbdc on Cu(110). *Phys. Rev. Lett.*, 86:456–459, 2001.
- [57] Robert W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, 1992.
- [58] Patrick Kirchmann. *Ultrakurzzeitdynamik von Elektronentransferprozessen im Adsorbatsystem C6F6/Cu(111)*. Diplomarbeit am Fachbereich Physik der FU Berlin, 2004.
- [59] A. Kirakosian, M. J. Comstock, Jongweon Cho, and M. F. Crommie. Molecular commensurability with a surface reconstruction: STM study of azobenzene on Au(111). *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 71(11):113409, 2005.
- [60] P. Jakob and D. Menzel. Initial stages of multilayer growth and structural phase transitions of physisorbed benzene on Ru(001). *Journal of Chemical Physics*, 105:3838–3848, 1996.
- [61] M.C. Yang, T.J. Rockey, D. Pursell, and H.I. Dai. Layer-by-layer structure in ultrathin aniline and pyridine films on Ag(111). *Journal of Physical Chemistry B*, 105(48):11945–11948, 2001.
- [62] T. Fauster and W. Steinmann. *Electromagnetic Waves: Recent Developments in Research*. edited by P. Halevi, Elsevier - Amsterdam, 1995.
- [63] C. D. Lindstrom, Daniel Quinn, and X.-Y. Zhu. Using image resonances to probe molecular conduction at the n-heptane/Au(111) interface. *Journal of Chemical Physics*, 122:124714, 2005.
- [64] Micol Alemani. *Low Temperature STM Investigation of Molecular Manipulation, Decoupling and Switching*. Doktorarbeit am Fachbereich Physik der FU Berlin, 2007.

- [65] X. L. Zhou, X. Y. Zhu, and J. M. White. Photochemistry at adsorbate/metal interfaces. *Surface Science Reports*, 13:73–220, 1991.
- [66] H. Petek, H. Nagano, and S. Ogawa. Hot-electron dynamics in copper revisited: The d-band effect. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 68:369–375, 1999.
- [67] R. Matzdorf, A. Gerlach, F. Theilmann, G. Meister, and A. Goldmann. New lifetime estimates for d-band holes at noble metal surfaces. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 68:393–395, 1999.
- [68] F. Knoesel, A. Hotzel, and M. Wolf. Ultrafast dynamics of hot electrons and holes in copper: Excitation, energy relaxation, and transport effects. *Phys. Rev. B*, 57(20):12812–12824, 1998.
- [69] H. Petek, H. Nagano, and S. Ogawa. Hole decoherence of *d* bands in copper. *Phys. Rev. Lett.*, 83(4):832–835, 1999.
- [70] Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahnemann. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95:69–96, 1995.
- [71] Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu, and John T. Yates Jr. Photocatalysis on titanium surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.*, 95:735–758, 1995.
- [72] T.L. Thompson and J.T. Yates. Surface science studies of the photoactivation of tio₂-new photochemical processes. *Chemical Reviews*, 106(10):4428–4453, 2006.
- [73] Jörg Henzl, Michael Mehlhorn, Heiko Gawronski, Prof. Karl-Heinz Rieder, and Prof Karina Morgenstern. Reversible cis-trans Isomerization of a Single Azobenzene Molecule. *Angewandte Chemie International Edition*, 45:603–606, 2005.
- [74] Henry Eyring, Harold Gershinowitz, and Cheng F. Sun. The absolute rate of homogeneous atomic reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 3:786–796, 1935.
- [75] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, and W. L. Hase. *Chemical Kinetics and Dynamics*. Prentice Hall, 1998.
- [76] Sigrid Weigelt, Carsten Busse, Lars Petersen, Eva Rauls, Bjork Hammer, Kurt V. Gothelf, Flemming Besenbacher, and Trolle R. Linderoth. Chiral switching by spontaneous conformational change in adsorbed organic molecules. *Nat Mater*, 5:112–117, 2006.
- [77] T.J. Rockey, M. Yang, and H.-L. Dai. Adsorption energies, inter-adsorbate interactions, and the two binding sites within monolayer benzene on ag(111). *Journal of Physical Chemistry B*, 110(40):19973–19978, 2006.
- [78] T. Vondrak and X.-Y. Zhu. Two-photon photoemission study of heterogeneous electron transfer: C6f6 on cu(111). *Journal of Physical Chemistry B*, 103(17):3449–3456, 1999.
- [79] Yusheng Dou and Roland E. Allen. Detailed dynamics of a complex photochemical reaction: Cis-trans photoisomerization of stilbene. *Journal of Chemical Physics*, 119:10658–10666, 2007.
- [80] Katarzyna Matyjasek. Temperature dependence of switching process in telluric acid ammonium phosphate (TAAP) crystals. *Ferroelectrics*, 269:165–170, 2002.
- [81] Joerg Henzl, Thomas Bredow, and Karina Morgenstern. Irreversible isomerization of the azobenzene derivative Methyl Orange on Au(111). *Chemical Physics Letters*, 435:278–282, 2007.
- [82] Martin Wolf. Festkörperphysik 2 - Einführung in die Oberflächenphysik und zeitaufgelöste Festkörperspektroskopie. Vorlesung gehalten im Wintersemester 2007/2008.

- [83] Dietrich Pelte. *Physik für Biologen*. Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [84] Hermann Haken and Hans Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [85] Wolfgang Gärtner. The light shall show the way - or: The conformational changes of the retinal chromophore in rhodopsin upon light activation. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(16):2977–2981, 2001.
- [86] P. Gray, S. R. Kay, and S. K. Scott. Oscillations of an exothermic reaction in a closed system i. approximate (exponential) representation of arrhenius temperature-dependence. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 416(1851):321–341, 1988.
- [87] Anjan Chakraborty, Debabrata Seth, Palash Setua, and Nilmoni Sarkar. Photoinduced electron transfer reaction in polymer-surfactant aggregates: Photoinduced electron transfer between n,n-dimethylaniline and 7-amino coumarin dyes. *The Journal of Chemical Physics*, 128(20):204510, 2008.
- [88] Y. Kimura and N. Saga. Application of the time-resolved spectroscopy on the photodissociation dynamics of disulfide compounds in supercritical fluids. *Journal of Molecular Liquids*, 119:113–117, 2005.
- [89] Werner Schmidt. Bluelight-induced, flavin-mediated transport of redox equivalents across artificial bilayer membranes. *Journal of Membrane Biology*, 82:113–122, 2005.
- [90] Eric L. Peterson. Photoreceptors and visual interneurons in the medicinal leech. *Journal of Neurobiology*, 15:413–428, 1984.
- [91] David L. Beveridge and H. H. Jaffé. The Electronic Structure and Spectra of cis and trans-Azobenzene. *Journal of the American Chemical Society*, 88:1948–1953, 1966.
- [92] J. Wachtveitl, S. Spörlein, H. Satzger, B. Fonrobert, C. Renner, R. Behrendt, D. Oesterhelt, L. Moroder, and W. Zinth. Ultrafast Conformational Dynamics in Cyclic Azobenzene Peptides of Increased Flexibility. *Biophysical Journal*, 86:2350–2362, 2004.
- [93] Jill A. Miwa, Sigrid Weigelt, Henkjan Gersen, Flemming Besenbacher, Federico Rosei, and Trolle R Linderoth. Azobenzene on Cu(110). Adsorption site-dependent diffusion. *Journal of the American Chemical Society*, 128:3164–3165, 2006.
- [94] Nils Henningsen, Katharina J. Franke, Gunnar Schulze, Isabel Fernández-Torrente, Beate Prieuwisch, Karola Rück-Braun, and Jose Ignacio Pascual. Active Intramolecular Conformational Dynamics Controlling the Assembly of Azobenzene Derivatives at Surfaces. *Chem-PhysChem*, 9:71–73, 2008.
- [95] C. Dietl, E. Papastathopoulos, P. Niklaus, R. Improta, F. Santoro, and G. Gerber. Femtosecond photoelectron spectroscopy of trans-stilbene above the reaction barrier. *Chemical Physics*, 310:201–211, 2005.
- [96] Ig. Tamm. A possible kind of electron binding on crystal surfaces. *Zeitschrift fuer Physik*, 76:840–50, 1932.
- [97] William Shockley. On the Surface States Associated with a Periodic Potential. *Phys. Rev.*, 56(4):317–323, 1939.
- [98] S Rousset, V Repain, G Baudot, Y Garreau, and J Lecoeur. Self-ordering of Au(111) vicinal surfaces and application to nanostructure organized growth. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(47):S3363–S3392, 2003.

- [99] E. V. Chulkov, V. M. Silkin, and P. M. Echenique. Image potential states on metal surfaces: binding energies and wave functions. *Surface Science*, 437:330–352, 1999.
- [100] U. Harten, A. M. Lahee, J. Peter Toennies, and Ch. Wöll. Observation of a soliton reconstruction of au(111) by high-resolution helium-atom diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, 54(24):2619–2622, 1985.
- [101] Niels Egede Christensen and Volker Heine. Analysis of the electronic pressure in transition and noble metals. *Phys. Rev. B*, 32(10):6145–6156, 1985.
- [102] Volker Heine and L.D. Marks. Competition between pairwise and multi-atom forces at noble metal surfaces. *Surface Science*, 165:65–82, 1985.
- [103] R. Courths, H. G. Zimmer, A. Goldmann, and H. Saalfeld. Electronic structure of gold: An angle-resolved photoemission study along the λ line. *Phys. Rev. B*, 34(6):3577–3585, 1986.
- [104] Felix Leysner. *Adsorption und elektronische Struktur des molekularen Schalters tetra-tert-butyl-Azobenzol auf Ag(111) und Au(111)*. Diplomarbeit am Fachbereich Physik der FU Berlin, 2007.
- [105] Michael Meyer. *Ultraschnelle Dynamik von Elektronentransfer- und Solvatisierungsprozessen an adsorbatbedeckten Metalloberflächen*. Diplomarbeit am Fachbereich Physik der FU Berlin, 2007.
- [106] Konrad von Volkmann. *Charakterisierung komplex geformter, verstärkter Laserpulse mit einem Differenzfrequenz-XFROG-Aufbau*. Diplomarbeit am Fachbereich Physik der FU Berlin, 2005.
- [107] Coherent Laser Group. *Operator's Manual, RegA Model 9000 Laser*. Coherent Inc., Santa Clara, 1997.
- [108] Coherent Laser Group. *Operator's Manual, The Coherent Model 9400 Optical Parametric Amplifier (OPA)*. Coherent Inc., Santa Clara, 1994.
- [109] Coherent Laser Group. *Operator's Manual, The Coherent Mira Seed Laser*. Coherent Inc., Santa Clara, 1996.

Danksagung

Mein Dank gilt all jenen Personen, die mir in den letzten 12 Monaten geholfen haben, dass ich diese Arbeit anfertigen konnte.

Als erstes ist Martin Wolf zu nennen, der ideale Bedingungen zur Forschung bereitstellt und für eine wirklich ausgezeichnete Atmosphäre in der Arbeitsgruppe sorgt. Es war mir eine große Freude, hier meine Diplomarbeit anfertigen zu können.

Ebenfalls geht ein großes Dankeschön an Petra Tegeder, die immer wieder mit Fragen zur Physik der molekularen Schalter und dessen, was unser Ergebnisse bedeuten, genervt wurde.

Ganz klar muss hier auch Sebastian Hagen genannt werden, der mit seiner gutgelaunten Art und seinen wiederkehrenden Überprüfungen, ob ich denn verstanden habe, was ich im Labor mache, sehr viel zu meinem Verständnis beigetragen hat. Und ja, wenn das Messen nicht richtig funktioniert: ich hab vergessen, eines der unzähligen Pinholes zu öffnen!

Ein weiteres Dankeschön geht an Felix Leysner, der bei Fragen und spontan auftretenden Problemen mit dem Experiment immer hilfsbereit war.

Auch bei Laura Foglia, die am gleichen Experiment ihre Bachelor-Arbeit angefertigt hat und mit ihrer humorvollen Art für viel Schwung im Labor gesorgt hat, möchte ich mich bedanken.

Des Weiteren muss hier Peter West erwähnt werden, der nicht nur bei Problemen mit dem Rechner helfen konnte, sondern in der Mensa auch immer für Gesprächsthemen gesorgt hat, die nichts mit Physik zu tun haben. Ohne dies wäre ich wahrscheinlich verzweifelt.

Neben diesen waren auch die anderen Mitglieder der AG Wolf immer eine Hilfe und immer, wenn man ein Problem hatte, war jemand da, der einem helfen konnte, es zu lösen.

Ein großer Dank geht auch an die Mitarbeiter des Tieftemperaturlabors, die immer wieder für unsere spontanen Einfälle noch ein wenig Helium vorrätig hatten und zu Anfang auch eine sehr interessante Einführung in das Arbeiten mit flüssigem Helium gegeben haben.

Ein großer Dank geht auch an die Korrekturleser, die immer wieder mit unverständlichen und verwirrenden Sätzen zu kämpfen hatten. Neben den bereits erwähnten Personen ist da Silke Hutt zu erwähnen, die trotz ihrer Bachelorarbeit Zeit gefunden hat, meine Arbeit auf die Deutsche Sprache hin zu korrigieren.

Ebenfalls ist meine Familie an dieser Stelle zu nennen, die mich immer wieder motiviert hat und voller Vertrauen in mich war.

Als letztes muss ich noch Martin Scheuch danken, der nicht nur als Korrekturleser unverzichtbar war, sondern der mich auch immer wieder mit seinen zahllosen Problemen beschäftigt und für Aufregung gesorgt hat.

Danke, Danke, Danke!

Erklärung gemäß Paragraph 17 Abs. 7 DPO

Ich versichere hiermit, diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben.

Berlin, den 31. Juli 2008