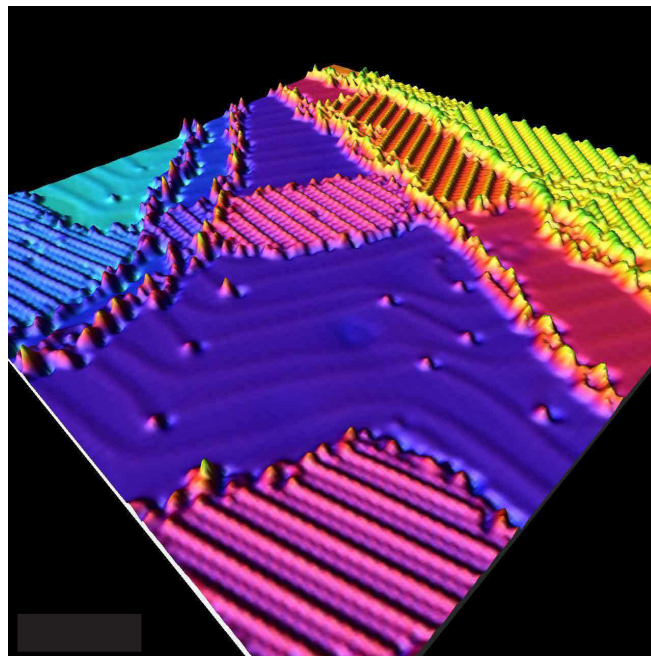


LOCAL SPECTROSCOPY OF
BI-MOLECULAR ASSEMBLIES:
SCREENING, CHARGE TRANSFER, AND
MAGNETISM AT THE MOLECULAR SCALE



DOCTORAL THESIS

submitted to the Department of Physics
of the Freie Universität Berlin

by Isabel Fernández Torrente

Berlin, May 2008

Diese Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe von
Prof. José Ignacio Pascual an der Freien Universität Berlin

Berlin, im Mai 2008

Erstgutachter: Prof. Dr. José Ignacio Pascual
Zweitgutachter: Prof. Dr. Martin Wolf
Tag der Disputation: 9.7.2008

Abstract

The structural and electronic properties of molecular layers on surfaces are driven by intermolecular and molecule-surface interactions. This thesis contributes to decipher the role they play in the formation of molecular complexes and explores on the electronic and magnetic properties of the resulting nanostructures with sub-molecular resolution.

By means of Low Temperature Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy (LT-STM and STS), we have investigated two examples of bi-molecular organic ultra-thin films adsorbed on a Au(111) surface: i) C₆₀ and TPC, and ii) TTF and TCNQ. Density Functional Theory (DFT) calculations of the molecular systems have been employed to corroborate some of the experimental findings.

The individual growth of TPC molecules is extremely dependent on the surface temperature. At a low threshold temperature of 80 K, TPC self-organizes in stable molecular clusters that assemble in multilayer islands driven by the TPC three dimensional shape, which favors intermolecular π -interactions. The mixing with C₆₀ results in the formation of heteromolecular phases that exhibit different patterns based on inclusion complexes mediated also by π -interactions. Local STS measurements reveal a strong dependence of the C₆₀ electronic properties on the molecular neighborhood, detected as a shift of the molecular orbitals. By this shift, we can resolve the polarizability of single molecules and detect a small lifting of molecules from the metallic substrate.

The individual growth of TTF and TCNQ leads to two different molecular networks. On the one hand, the adsorption of TTF is mediated by a large charge donation into the surface, resulting in the formation of a lattice of monomers based in long-range repulsive interactions of electrostatic nature. On the other hand, TCNQ interacts weakly with the underlying surface forming highly ordered self-assembled domains. Co-deposition of TTF and TCNQ on Au(111) form highly anisotropic mixed domains where TTF and TCNQ are distributed in a periodic row arrangement and couple differently to the surface. The periodicity of the TTF-TCNQ layer generates a potential on the surface across the molecular rows that creates at the interface two hybrid bands with different dimensionality. These bands are spatially localized under the molecular rows. STS unveils a metal-like dispersion along one dimension underneath the TCNQ rows. Further STS measurements reveal also a characteristic spin-Kondo fingerprint in the TCNQ molecules. TTF donates one electron to the TCNQ in the self-assembled structure resulting in single molecule magnetism of π -character. Intra-molecular resolution of the spin-Kondo fingerprint reveals the coupling of the spin with vibrations induced in the molecule, dependent on lateral position inside the TCNQ.

Zusammenfassung

Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Moleküladsorbatschichten auf Oberflächen sind sowohl durch intermolekulare wie auch durch Molekül-Substrat-Wechselwirkungen bestimmt. Die Schwerpunkte dieser Arbeit liegen auf der Entschlüsselung ihrer Rolle bei der Bildung von molekularer Strukturen und der Untersuchung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften der resultierenden Nanostrukturen mit sub-molekularer Auflösung.

Mittels Tief-Temperatur Rastertunnelmikroskope und Spektroskopie wurden zwei Beispiele von bi-molekularen ultra-dünnen Filmen auf Au(111) untersucht: i) C₆₀ und TPC, und ii) TTF und TCNQ. Simulationen mit Dichtefunktionaltheorie wurden zur Unterstützung der Interpretation einiger experimenteller Resultate angewandt.

Die Wachstumseigenschaften von TPC hängen stark von der Oberflächentemperatur ab. Ab einer Temperatur von nur 80 K bildet TPC Cluster, die aufgrund der dreidimensionalen Molekülstruktur durch π -Wechselwirkungen stabilisiert sind, während die Bindung zur Oberfläche schwach ist. Bei höheren Temperaturen sind diese Cluster die Grundstruktur von geordneten Inseln. Co-adsorption mit C₆₀ führt zur Bildung verschiedener gemischter Phasen, deren Struktur ebenfalls durch π -Wechselwirkungen bestimmt sind. Mittels Tunnelspektroskopie auf Einzelmolekülen wurde gezeigt, dass die molekulare Umgebung einen starken Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften hat. Verschiebungen der Energie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals lassen auf die Polarisierbarkeit einzelner Moleküle oder der Entkopplung von der Oberfläche schließen.

Das separate Wachstum des Elektronendonors TTF und des Elektronenakzeptors TCNQ auf Au(111) führt zu zwei signifikant unterschiedlichen molekularen Netzwerken. Die Adsorption von TTF geht einher mit einem Ladungstransfer in die Oberfläche, welches zur elektrostatischen Abstoßung und folglich zur Bildung eines langreichweitigen molekularen Gitters führt. Im Gegensatz dazu ist die Wechselwirkung zwischen TCNQ und Oberfläche nur schwach, so dass dicht gepackte Inseln charakteristisch für die Adsorptionsstruktur sind. Bei gemischter Adsorption von TTF und TCNQ auf Au(111) bilden sich anisotrope Inseln, die aus homomolekularen Reihen von TTF bzw. TCNQ bestehen. Auch hier ist Wechselwirkung zwischen Molekül und Oberfläche stark im Falle von TTF und schwach für TCNQ, wobei jedoch Ladungstransfer zwischen den Molekülen stattfindet. Die Adsorptionseigenschaften und Periodizität des TTF-TCNQ Films generieren ein Potential auf der Oberfläche, welches zwei gemischte elektronische Bänder unterschiedlicher Dimension an der Grenzfläche entstehen lässt. Die Bänder sind örtlich unterhalb der Molekülreihen lokalisiert, wobei Tunnelspektroskopie eine metall-ähnliche Dispersion unterhalb der TCNQ Reihen zeigt. Desweiteren ist ein klarer Peak in der Spektroskopie auf TCNQ zu erkennen, welcher mit

einer Spin-Kondo Resonanz in Einklang gebracht werden kann. Voraussetzung hierfür ist der Ladungstransfer eines Elektrons von TTF in ein π -Orbital von TCNQ. Dieser Einzelmolekül Magnetismus mit π Charakter zeigt weitere interessante Phänomene auf der sub-molekularen Skala. Hier konnte gezeigt werden, dass der Spin mit molekularen Schwingungsmoden koppelt, dessen Kopplungsstärke abhängig ist von der Lokalisierung im Molekül.

Contents

1	Introduction	1
2	The experimental and theoretical techniques: an introduction	5
2.1	Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy	5
2.1.1	The working principle	5
2.1.2	Theory of Scanning Tunneling Microscopy	5
2.1.3	Scanning Tunneling Spectroscopy	7
2.1.4	Tunneling processes through molecules	9
2.2	Brief introduction to Density Functional Theory	10
2.3	The Au(111) surface	12
2.4	Imaging molecules with STM	13
2.5	Experimental set-up and details	14
I	Local screening on π-stacked bi-molecular systems	17
3	Cluster-mediated three-dimensional growth of triptycene on Au(111)	19
3.1	Triptycene on Au(111)	20
3.1.1	Formation of three-dimensional triptycene ordered islands	20
3.1.2	Structure of the supramolecular cluster	24
3.2	Conclusions	27
4	Screening mechanisms on mixed C₆₀/TPC films	29
4.0.1	Screening and energy level alignment	29
4.0.2	Polarizability of C ₆₀ adsorbed on Au(111)	30
4.1	Co-adsorption of C ₆₀ and triptycene on Au(111)	33
4.1.1	Screening in two-dimensional C ₆₀ /TPC inclusion complexes	34
4.1.2	C ₆₀ /TPC Clusters	37
4.2	Conclusions	39
II	A charge transfer complex on a metallic surface: TTF-TCNQ on Au(111)	41
5	Donor and acceptor molecules on Au(111)	47
5.1	TTF on Au(111)	47

5.1.1	Long-range repulsive growth	47
5.1.2	DFT modeling of the TTF/Au(111) interface	51
5.1.3	Formation of a molecular superlattice	52
5.1.4	TTF nucleation: Long-range repulsive versus short-range attractive interactions	55
5.2	TCNQ on Au(111): A physisorbed acceptor layer	57
5.3	Conclusions	61
6	Mixed adsorption of TTF and TCNQ on Au(111)	63
6.1	Structural properties of an ultra-thin film of TTF-TCNQ on Au(111) .	63
6.2	Electronic properties of a hybrid metal-organic interface	65
6.2.1	DFT modeling of the TTF-TCNQ/Au(111) interface	69
6.2.2	Periodic potential and formation of hybrid bands	73
6.3	Conclusions	76
7	Molecular magnetism induced by charge transfer on TTF-TCNQ	77
7.1	Brief introduction to spin Kondo effect	78
7.2	Kondo effect in an ultra-thin TTF-TCNQ film	80
7.3	Electron-phonon coupling effects on Kondo molecules	83
7.4	Conclusions	86
8	Outlook: Beyond the TTF-TCNQ monolayer	87
9	Summary	89
	Bibliography	93
	Acknowledgements	i
	Curriculum Vitae	iii

Acronyms

DFT	Density Functional Theory
DOS	Density of States
FWHM	Full Width Half Maximum
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LDOS	Local Density of States
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
PDOS	Projected Density of States
STM	Scanning Tunneling Microscopy
STS	Scanning Tunneling Spectroscopy
TCNQ	7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane
TPC	Triptycene
TTF	Tetrathiafulvalene

