

Selbstorganisation und Photoisomerisation von Azobenzolderivaten auf Au(111)-Oberflächen



Im Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation von

Roland Schmidt

Berlin 2011

Gutachter/Betreuer:

Prof. Dr. M. Weinelt

Prof. Dr. W. Kuch

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Februar 2011

Die vorgestellten Arbeiten wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Martin Weinelt am *Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie* in Berlin-Adlershof durchgeführt.

Das Projekt wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereich 658 „Elementarprozesse in molekularen Schaltern an Oberflächen“ durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* gefördert.

Kurzfassung

Azobenzol lässt sich durch optische Anregung reversibel aus der *trans*- in seine *cis*-Konformation überführen. Da sich beide Isomere in ihren geometrischen und elektronischen Eigenschaften unterscheiden, gilt das bistabile Schaltermolekül als vielversprechender Baustein für die Funktionalisierung von Oberflächen im Bereich der molekularen Nanoelektronik. Allerdings führt die Wechselwirkung des Moleküls mit dem Substrat und seiner Umgebung in den bisher entwickelten Testsystemen zum teilweisen oder gar vollständigen Verlust seiner Isomerisierbarkeit. In dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit sich Ladungs- und Energietransfer zwischen den Chromophoren, sowie zwischen den Chromophoren und der Au(111)-Oberfläche auf die Schaltfunktion auswirken. Dazu wurden zwei Gruppen von Azobenzol-Derivaten adsorbiert, in denen der Chromophor auf unterschiedliche Arten von der Oberfläche entkoppelt wird. In so genannten selbstorganisierenden Monolagen (*Self-Assembled-Monolayers*, SAMs) dienen Alkylthiolatketten gleichzeitig als Anker und Abstandshalter der Chromophore zum Substrat. In Monolagen physisorbierten Tetra-*tert*-Butyl-Azobenzols (TBA) auf Au(111) wird der Abstand zwischen Chromophor und Oberfläche durch vier *tert*-Butyl-Substituenten hergestellt. Das System TBA/Au(111) gehört zu den wenigen, für die Photoisomerisierung in adsorbierten Monolagen nachgewiesen werden konnte. Beide Systeme wurden mittels resonanter und nicht-resonanter Rumpfelektronen-Spektroskopie an der *Berliner Elektronen-Speicherring Gesellschaft für Synchrotronstrahlung* (BESSY II) untersucht. Mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (*X-ray Photoemission Spectroscopy*, XPS) und Resonanter Photoemissions-Spektroskopie (*Resonant Photoemission Spectroscopy*, RPES), sowie Untersuchungen zur Röntgen-Nahkanten-Absorption (*Near-Edge X-ray Absorption Fine-Structure*, NEXAFS) ließen sich die elektronische Struktur und die Orientierung der adsorbierten Schaltermoleküle bestimmen. Autoionisationsmessungen erlaubten es, Rückschlüsse auf die Rolle von Ladungstransferprozessen zwischen Chromophor und Metallsubstrat für den Schaltprozess zu ziehen. Ergänzend wurden die optischen Eigenschaften der SAMs direkt mittels UV/vis-Spektroskopie untersucht, wodurch Einblicke in die Wechselwirkung zwischen benachbarten Chromophoren gewonnen werden konnten.

Die Homogenität der untersuchten SAMs zeigt sich in den XP-Spektren ihrer S2p-Rumpfniveaus. Dies erlaubt es, die Orientierung der Azobenzol-Einheiten im SAM anhand von NEXAFS-Untersuchungen zu bestimmen. Die Chromophore adsorbieren in der *trans*-Form. Ihre π -Ebenen sind, ähnlich wie in Biphenyl-SAMs, um $15 \pm 10^\circ$ gegen die Oberflächennormale verkippt. Die Azo-Brücke, das heißt die Verbindung der beiden Stickstoffatome, ist nahezu parallel zur Oberfläche orientiert. Mithilfe eines CF_3 -Markers wurde die Neigung der Längsachse des Chromophors von der Oberflächennormalen zu 30° ermittelt. Durch diese drei Parameter ist die Orientierung des Chromophors vollständig bestimmt. Mithilfe des Strukturmodells der SAMs, das sich aus der Kombination der NEXAFS-Daten mit bekannten STM-Untersuchungen ergibt, wurden die gefundenen Verschiebungen in den UV/vis-Spektren der SAMs gegenüber den gelösten Azobenzolen

abgeleitet. Sie gehen auf exzitonische Kopplung zwischen den dicht gepackten Chromophoren zurück. Die damit verbundene Delokalisierung der optischen Anregung geschieht auf der Zeitskala von fs und könnte entscheidend zum Verlust der Photoisomerisierbarkeit der Azobenzole im SAM beitragen. Darüber hinaus wurde die elektronische Struktur der unbesetzten Zustände mittels NEXAFS, jene der besetzten Valenzzustände mittels resonanter Photoemissionsspektroskopie untersucht. Mithilfe der *Core-Hole-Clock*-Technik wurde nachgewiesen, dass C1s-Rumpfelektronen nach resonanter Anregung in Valenzzustände des Chromophors in das Substrat tunneln, falls der Alkanthiolat-Anker sechs Methyleinheiten oder weniger enthält. Der Tunnelprozess geschieht auf der Zeitskala von fs und könnte die Schaltbarkeit auf Oberflächen zusätzlich einschränken. Die Abhängigkeit des Ladungstransfers von den lateralen Molekülabständen war nicht überprüfbar.

Die elektronische Struktur der TBA-Monolagen auf Au(111) wurde mittels NEXAFS-Spektroskopie und RPES, vergleichend zu den Azobenzol-SAMs studiert. TBA adsorbiert in seiner *trans*-Form auf der Au(111)-Oberfläche, wobei sich seine Phenylringe planparallel zum Substrat ausrichten. Wie Messungen zur Autoionisation bestätigen, hybridisieren die Orbitale der *tert*-Butyl-Substituenten mit dem Metall. Die optische Anregung des adsorbierten *trans*-TBA führt zu einer Verschiebung und Intensitätsänderung der N1s-LUMO-Übergangsenergien der NEXAFS-Spektren, die auf die Photoisomerisierung von TBA-Molekülen zurückgeführt werden kann. Der daraus ermittelte Schaltgrad von $53 \pm 5^\circ$ verifiziert die bekannten Literaturwerte. Aus den Kontraständerungen wurde die bereits aus STM-Messungen abgeleitete Adsorptionsgeometrie der *cis*-Form weiter spezifiziert. Demnach liegen die Azo-Brücke und die zwei *tert*-Butyl-Beinchen eines Phenylrings auf dem Substrat auf. Der Neigungswinkel der π -Ebene ergibt sich zu 30° . Die Ebene des zweiten Rings ist nahezu senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet. Die Form des *cis*-Moleküls auf der Oberfläche kommt jener des Moleküls in Lösung näher, als es STM-Aufnahmen vermuten lassen. Hagen *et al.* [Hag08a] schlagen vor, dass ein Lochtransfer aus dem Valenzband des Substrats die Isomerisierung des Chromophors einleitet. Bei der Auswertung der Autoionisationsmessungen an der N1s-Kante mithilfe der *Core-Hole-Clock*-Technik zeigen sich deutliche Hinweise auf einen wenige 10 fs schnellen Elektronentransfer zwischen Adsorbat und Substrat.

Abstract

Upon exposure to UV/vis light the azobenzene molecule interchanges reversibly between its *trans*- and its *cis*-isomer. The fact that the isomers differ in respect of their geometric and electronic properties turns the bistable switch into a promising candidate for the functionalization of surfaces. Yet, the adsorption on a substrate can lead to a partial or even complete loss of the molecule's ability to isomerize. The aim of this thesis is to characterize the charge and energy transfer among neighbouring azobenzene derivatives as well as between the molecules and Au(111) surface. Furthermore the effect of these interactions on the switching function is evaluated. For this purpose two kinds of azobenzene derivatives with different ways of decoupling the chromophore from the substrate are adsorbed on the surface. For self-assembled monolayers (SAMs) alkanethiol entities serve as spacer groups, as well as anchors to the substrate. In monolayers of physisorbed tetra-*tert*-butyl-azobenzene (TBA) the necessary distance between chromophore and substrate is provided by four bulky *tert*-butyl substituents. TBA/Au(111) is one of the few switch/surface systems, that are already proven to photoisomerize. Both systems are investigated by means of resonant and non-resonant X-ray based electron spectroscopy at the *Berliner Elektronen-Speicherring Gesellschaft für Synchrotronstrahlung* (BESSY II). Via *X-ray Photoemission Spectroscopy* (XPS), *Resonant Photoemission Spectroscopy* (RPES) and investigation of the *Near-Edge X-ray Absorption Fine-Structure* (NEXAFS) the electronic structure and the spatial orientation of the adsorbed switches are determined. Autoionization measurements allowed for the investigation of the charge transfer between chromophore and substrate and its effect on the switching efficiency. In addition, the optical properties of the SAMs are studied by UV/vis-spectroscopy, gaining insight into the interaction between neighbouring chromophores.

The alkane-thiolated azobenzene molecules form extremely homogeneous SAMs, as can be seen in the S2p-XP-spectra. This homogeneity allows for drawing a detailed picture of the molecular adsorption geometry within the SAM via the analysis of NEXAFS spectra. The azobenzene entity adopts its *trans*-form when adsorbed on the surface. The tilt angle of its π -plane is $15 \pm 10^\circ$ with respect to the surface normal. The azo-bridge, i. e. the axis between the two nitrogen atoms, is aligned nearly parallel to the surface plane. Using a CF_3 -marker at the top of the azobenzene entity, the tilt angle of the main molecular axis towards the surface normal is calculated to be 30° . Using these three angles the orientation of the chromophore is completely specified. A structural model of the whole SAM is derived from combining the molecular geometry with the known periodicity of the SAM. Based on this structure, the excitonic-dipole model allows for a precise simulation of the observed energetic shifts between the UV/vis-absorption bands in SAMs and those of azobenzene solutions. The shifts derive from excitonic coupling between neighbouring chromophores in the moment of excitation. They can be translated into a spatial diffusion of the optical excitation on a time scale of femtoseconds, which presumably lowers the ability of azobenzene SAMs to photo-isomerize. The electronic structure of non-occupied states is investigated by NEXAFS-spectroscopy. Occupied

states are analyzed via resonant-photoemission spectroscopy. Analyzing the autoionization spectra via the *core-hole-clock*-technique reveals the dynamics of the core-excited electrons. The tunneling from the lowest unoccupied molecular orbitals (LUMOs) of the chromophore into the substrate occurs within a few ten femtoseconds, if the molecular alkane substituent contains six methylene units or less. This fast deexcitation process might also hinder the azobenzene switching in SAMs. Tunneling from one chromophore into its neighbours is not investigated since the lateral distance of the molecules could not be varied reproducibly.

The electronic structure of the TBA monolayers is studied by means of NEXAFS-spectroscopy and RPES. On the Au(111)-substrate the TBA molecule adopts its *trans*-form with the planes of the phenyl rings being aligned parallel to the surface. Autoionization measurements prove that there is hybridization between the *tert*-butyl substituents of TBA and the metallic substrate. The isomerization of the adsorbed TBA leads to a blue shift of the N1s-LUMO-resonance. The shift is used to calculate the fraction of switched molecules to $53 \pm 5\%$. By analysis of the NEXAFS-spectra the adsorption geometry of the *cis*-TBA is specified with respect to the hitherto existing picture. More precisely, the nitrogen bridge and two *tert*-butyl legs of the first phenyl ring contact the substrate. The plane of the according phenyl ring is tilted by 30° from the surface plane, while the second phenyl ring is oriented nearly perpendicular to the surface. The geometry of the adsorbed *cis*-TBA is virtually identical to that of the isolated isomer. Hagen *et al.* [Hag08a] propose a hole transfer from the valence band of the substrate that initiates the isomerization of the adsorbed chromophore. Analysis of the autoionization of the N1s-LUMO+3 resonance of the *trans*-TBA shows strong evidence for a charge transfer between adsorbate and substrate that takes a few 10 fs, only.

Akronyme

2PPE	<i>Zwei-Photonen-Photoemission</i>
ARUPS	<i>Angle-Resolved Ultra-violet Photo-Electron Spectroscopy</i>
DCM	<i>Dielektrisches Kontinuumsmodell</i>
DFT	<i>Dichte-Funktional-Theorie</i>
EDM	<i>Extended Dipole-Model</i>
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
ESCA	<i>Elektronen-Spektroskopie zur Chemischen Analyse</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HREELS	<i>High-Resolution-Electron-Energy-Loss-Spectroscopy</i>
IPS	<i>Inverse Photoemission Spectroscopy</i>
LEED	<i>Low-Energy Electron-Diffraction</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
NEXAFS	<i>Near-Edge X-ray Absorption Fine-Structure</i>
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)</i>
RPES	<i>Resonant Photoemission Spectroscopy</i>
SAM	<i>Self-Assembled Monolayer</i>
SFG	<i>Sum-Frequency-Generation</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>
TDS	<i>Thermal Desorption Spectroscopy</i>
UHV	<i>Ultra-Hoch-Vakuum</i>
UPS	<i>Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy</i>
XAFS	<i>X-ray Absorption Fine Structure</i>
XANES	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>
XAS	<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>
XPS	<i>X-ray Photoemission Spectroscopy</i>

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	V
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	7
2.1 Azobenzolderivate als Konformationsschalter	8
2.2 Experimenteller Aufbau	16
2.3 Photoelektronen-Spektroskopie	22
2.4 Röntgen-Absorptionsspektroskopie	24
2.5 Resonante Raman-Auger-Spektroskopie	30
2.6 UV/vis-Absorptionsspektroskopie	41
3 Azobenzol - SAMs	45
3.1 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	46
3.2 Röntgen-Absorptions-Spektroskopie	58
3.3 Valenzniveaus	72
3.4 Ladungsträgerdynamik	81
3.5 UV/vis Absorptionmessungen	92
3.6 Zusammenfassung und Ausblick	98
4 TBA/Au(111)	105
4.1 Elektronische Struktur unbesetzter Zustände	106
4.2 Adsorptionsgeometrie des <i>trans</i> -TBA	110
4.3 Adsorptionsgeometrie des <i>cis</i> -TBA	111
4.4 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	117
4.5 Valenzniveaus	120
4.6 Ladungsträgerdynamik	123
4.7 Zusammenfassung und Ausblick	128
5 Zusammenfassung	131
Anhang A: UV/vis-Absorptionsspektren der Azobenzolderivate	135
Anhang B: Resonante Photoemission an TFAzon-SAMs	138
Anhang C: Kalibrierung der Messgeräte	141
Anhang D: Auswertung der NEXAFS-Rohdaten	143
Literaturverzeichnis	145

1 Einleitung

Die fortwährende Leistungssteigerung und Preissenkung von Computerprozessoren basiert auf der Miniaturisierung der zugrunde liegenden logischen Schaltkreise. Je stärker dabei die lithographische Strukturierung von beschichtetem Silizium an die Grenzen des optischen Auflösungsvermögens von derzeit ca. 20 nm [Ito00] stößt, desto vielversprechender erscheinen die Möglichkeiten der molekularen Elektronik. So ließen sich auf der Basis molekularer Elemente bereits Gleichrichter [Avi74], Verstärker [Joa97] und Schalter [Avi88] realisieren. Da im Sub-Nanometer-Bereich die quantenphysikalischen Eigenschaften der verwendeten Bausteine eine große Rolle spielen, eröffnen Phänomene wie der Tunneleffekt [Wan03, Str91], das Quantum-Confinement [Pet01, Emp99] oder die Verschränkung von Quantenzuständen [Bao03, Leu01] neue technische Möglichkeiten. Sie können jedoch auch die Erstellung logischer Schaltkreise erschweren, wenn die Funktionalität der verwendeten Moleküle durch die Wechselwirkung mit der Umgebung beeinflusst wird. Aus diesem Grund wurde der *Sonderforschungsbereich Sfb 658* „Elementarprozesse in molekularen Schaltern an Oberflächen“ der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* ins Leben gerufen. Hier wird untersucht, wie sich molekulare Schaltprozesse bei der Adsorption an Oberflächen ändern, und unter welchen Voraussetzungen diese Prozesse beeinflusst werden können. Gegenstand sind die *cis-trans*-Isomerisierung von Azobenzol-, Imin- und Hemithioindigo-Derivaten, aber auch die elektrozyklische Ringöffnungs-/Ringschlussreaktion von Spiropyran-, Diarylethen- und Fulgimid-Derivaten sowie das Schalten des Spinzustands in magnetischen Metallkomplexen von Porphyrin- oder Phtalocyanin-Verbindungen.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Azobenzol ($C_6H_5 - N = N - C_6H_5$). Es ist die einfachste aromatische Azo-Verbindung und somit die Stammsubstanz der Azo-Farbstoffe. Es besteht aus zwei Phenylringen, die durch eine Azo-Brücke, das heißt zwei zweifach gebundene Stickstoffatome miteinander verbunden sind. Wie in Abbildung 1.1 skizziert, befinden sich die Phenylringe des planaren *trans*-Isomers auf gegenüberliegenden Seiten der Azo-Brücke. In der so genannten *cis*-Form liegen sie auf derselben Seite der Brücke, wobei sie aus sterischen Gründen aus der CNNC-Ebene herausgedreht sind [Dok09].

Azobenzol kann durch Anregung im UV/vis-Bereich reversibel von einem Isomer in den anderen überführt werden. Zudem relaxiert es bei thermischer Anregung aus der metastabilen *cis*-Form in die stabile *trans*-Form. Das energetisch niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) des *trans*-Isomers erstreckt sich über den gesamten Chromophor (s. Abb. 2.1). Im Kontakt mit zwei Goldelektroden besitzt das Molekül daher eine relativ gute Leitfähigkeit. In der *cis*-Form verringert sich die Zustandsdichte am Fermi-Niveau, und der elektrische Widerstand des Moleküls erhöht sich [Zha04, Wen05]. Diese Eigenschaft prädestiniert das Molekül für den Aufbau logischer

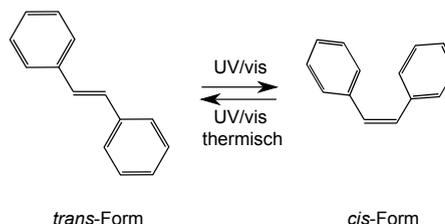


Abbildung 1.1: Die *trans*- und *cis*-Isomere des Azobenzols können sowohl durch optische Anregung als auch thermisch ineinander überführt werden.

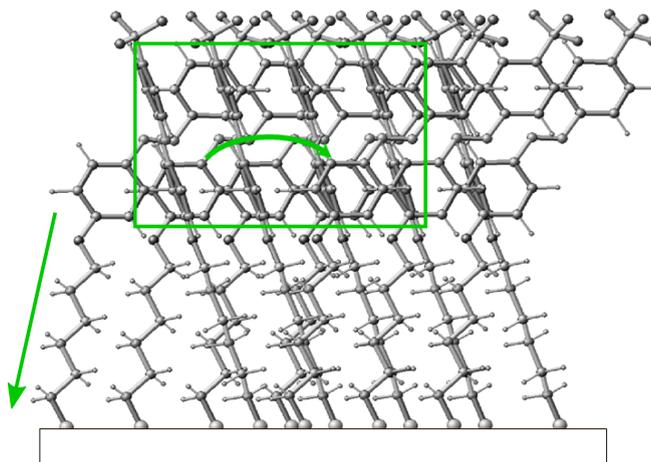


Abbildung 1.2: Im SAM ordnen sich die Azobenzoleinheiten aufgrund von van-der-Waals-Kräften an und sind durch eine Alkylthiolkette vom Substrat getrennt. Die Photoisomerisierung könnte unterdrückt werden, wenn die optisch angeregten Ladungsträger innerhalb der Chromophorschicht oder in das Substrat delocalisieren.

Schaltkreise [Cho06] oder zum Einsatz in zukünftigen Speichermedien [Ike95]. Für Schichten von Azobenzol ist zudem die Steuerung der chemischen Reaktivität von Oberflächen vorstellbar [Wal99, Wan04]. Aufgrund der Konformationsänderung bei der Isomerisierung lassen sich die Moleküle möglicherweise auch für die Verrichtung mechanischer Arbeit auf der Nanometer-Skala [Hug02, Ich00] oder bei der in-situ-Umschreibung von optischen Gittern [Roc95] verwenden.

Die *trans-cis*-Isomerisierung von Azobenzol in Lösung benötigt einige Pikosekunden. Verringert sich die Lebensdauer der optischen Anregung des Moleküls an der Oberfläche aufgrund seiner Wechselwirkung mit dem Substrat oder den umgebenden Molekülen stark, so kann die Isomerisierungsrate deutlich sinken. Da der Adsorbat-Substrat-Abstand an metallischen Oberflächen weit kleiner ist als die zur optischen Anregung verwendeten Wellenlängen, kann die Anregungsenergie auch Förster-artig, das heißt ohne Ladungsfluss, auf Bildladungsdipole des Metallsubstrats übergehen [Geb04]. Für Schichten π -konjugierter Moleküle liegen die Ladungstransferzeiten aus den ersten beiden Monolagen in das Substrat teilweise im niedrigen fs-Bereich [Geb04, Wan06]. Nicht zuletzt aus diesen Gründen, das heißt der elektronischen Wechselwirkung mit dem Substrat, wird für das reine Azobenzol auf Au(111)-Oberflächen keine Isomerisierung beobachtet [Com07].

Voraussetzung für die Funktionalisierung von Oberflächen durch Azobenzol ist somit die ausreichende elektronische Entkopplung der Chromophore von ihrer Umgebung. Im Wesentlichen existieren dafür zwei Ansätze, auf denen diese Arbeit basiert. In so genannten SAMs (*Self-Assembled Monolayers*, Abb. 1.2) arrangieren sich die Moleküle aufgrund der van-der-Waals-Kräfte zu wohlgeordneten Schichten. Die Alkylthiol-Substituenten entkoppeln die Chromophore elektronisch und verankern sie gleichzeitig in der Substratoberfläche. In einer Reihe von Publikationen wird über das erfolgreiche Schalten solcher

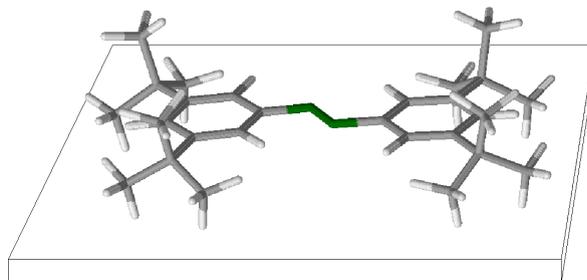


Abbildung 1.3: Beim *trans*-TBA-Molekül soll die Azobenzol-Einheit durch vier *tert*-Butyl-Liganden von der Goldoberfläche abgehoben und elektronisch entkoppelt werden.

Azobenzol-SAMs berichtet (s. Kap. 2.1). Gleichzeitig gilt es als anerkannt, dass die sterische Behinderung in der dicht gepackten Molekülmatrix den Schaltvorgang entscheidend unterdrücken kann. In dieser Arbeit soll neben der Struktur der SAMs untersucht werden, wie der mögliche Abfluss der optisch angeregten Elektronen aus dem Chromophor den Schaltvorgang beeinflussen kann. Gemäß Abbildung Abb. 1.2 sind das der Ladungstransfer in das Substrat und innerhalb der Chromophorschicht. Ebenfalls untersucht wird, wie die Kopplung der Übergangsdipolmomente benachbarter Chromophore zur Dissipation der Anregungsenergie führt.

Auch bei der Physisorption von Azobenzol kann der Chromophor räumlich von der Oberfläche getrennt werden. In Tetra-*tert*-Butyl-Azobenzol (TBA, Abb. 1.3) geschieht das durch die voluminösen *tert*-Butyl-Gruppen. Das System TBA/Au(111) ist schaltbar, wenn auch mit kleinem Wirkungsquerschnitt, und wurde im Rahmen des SFBs durch *Zwei-Photonen-Photoemission* (2PPE)- und STM-Untersuchungen charakterisiert. In dieser Arbeit wird insbesondere die Adsorptionsgeometrie des *trans*- und des *cis*-TBA genauer spezifiziert.

Den Kern der Arbeit bildet die Rumpfniveau-Spektroskopie. So wurden die Adsorptionsgeometrien der SAMs und des TBA mittels Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (*Near-Edge X-ray Absorption Fine-Structure*, NEXAFS) an den elektronischen Übergängen zwischen den 1s-Niveaus und den unbesetzten Orbitalen des Azobenzols ermittelt. Darüber hinaus ermöglichte die Autoionisationsspektroskopie Einblicke in die Ladungsträgerdynamik der angeregten Zustände im Bereich von 1 bis ~ 50 fs. Derartig kurze Delocalisierungszeiten, wie sie beim Ladungstransfer über die Alkanketten der SAMs auftreten [Nep07], sind mithilfe herkömmlicher Zwei-Photonen-Photoemissions-Aufbauten nicht zugänglich. Im Gegensatz zur zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoemission, bei der angeregte Adsorbatzustände überwiegend aus dem Substrat bevölkert werden, basiert die Autoionisation zudem auf einer elementspezifischen Anregung im Adsorbat. Daher konnte die Dynamik der angeregten Zustände der Azo-Brücke getrennt von jener der Phenylringe betrachtet werden. Zu den weiteren eingesetzten Methoden gehört die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (*X-ray Photoemission Spectroscopy*, XPS), mit deren Hilfe chemische Verschiebungen in den Azobenzol-Derivaten untersucht wurden. Die Analyse der elektronischen Struktur unbesetzter und besetzter Zustände erfolgte mit-

tels NEXAFS- bzw. *Resonanter Photoemissions-Spektroskopie (Resonant Photoemission Spectroscopy, RPES)*. Zusätzlich wurde der Einfluss der SAM-Bildung auf die für die Photoisomerisation relevanten optischen Übergänge mittels UV/vis-Absorptionsspektroskopie studiert. Optische Messungen an TBA/Au(111) waren nicht möglich, da der experimentelle Aufbau keine Messungen unter Vakuum zulässt.

Im folgenden, zweiten Kapitel dieser Arbeit werden zunächst die untersuchten Azobenzol-Derivate und der aktuelle Stand der Literatur vorgestellt. Zudem werden die verwendeten Methoden, sowie der experimentelle Aufbau und die Verfahren der Probenpräparation erläutert. Das dritte Kapitel behandelt SAMs aus Azobenzol-Alkanthiolen. Es wird die Orientierung der Moleküle im SAM bestimmt und die chemische Struktur der Moleküle im Detail charakterisiert. Zudem werden die elektronische Kopplung an das Substrat und der Ladungstransfer über die Alkanketten beschrieben, sowie die laterale Kopplung zwischen den Chromophoren ermittelt. Im vierten Kapitel werden die elektronischen Strukturen des *trans*- und des *cis*-TBAs auf Au(111)-Oberflächen dargestellt und die Adsorptionsgeometrien der beiden Isomere visualisiert. Abschließend wird die Ladungsträgerdynamik zwischen Adsorbat und Substrat erörtert. Das fünfte Kapitel stellt die Ergebnisse in den wissenschaftlichen Kontext.

2 Grundlagen

Der erste Teil des Grundlagenkapitels enthält eine Einführung in die Isomerisierung von Azobenzolen. Insbesondere wird dabei auf den Einfluss der sterischen und elektronischen Kopplung von adsorbierten Molekülen an das Substrat eingegangen. Bei der Selbstorganisation chemisorbierender Azobenzol-Derivate in so genannten SAMs (*Self-Assembled Monolayers*) und bei der Verwendung voluminöser Substituenten bei der Physisorption von Azobenzolen werden dazu Chromophor und Substrat räumlich und elektronisch getrennt. Der zweite Teil dieses Kapitels behandelt die hier angewandten Untersuchungsmethoden und stellt die dazugehörigen Versuchsanordnungen vor. Das Kapitel schließt mit der Beschreibung der Probenpräparation.

2.1 Azobenzolderivate als Konformationsschalter

Azobenzol ($C_6H_5 - N = N - C_6H_5$) besteht aus zwei Phenylringen, die durch eine Azo-Brücke, das heißt zwei zweifach gebundene Stickstoffatome miteinander verbunden sind. Im so genannten *trans*-Isomer sind die Phenylringe nahezu parallel zueinander ausgerichtet. Die Konturdarstellung der Wellenfunktionen der unbesetzten und besetzten Orbitale (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO) und *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO)) des *trans*-Azobenzols findet sich in Abbildung 2.1. Anhand der jeweiligen p_z -Komponenten lässt sich deutlich ihr Zustandekommen aus Beiträgen des Benzols (C_6H_6) nachvollziehen. In den beiden Orbitalen LUMO+1 und LUMO+2 zeigt sich das benzolische LUMO + 1_B [Oji98]. Die Verteilungen von LUMO, sowie LUMO+3 und LUMO+4 setzen sich aus dem benzolischen LUMO_B und einem π^* -Orbital über der Azo-Brücke zusammen. Da die LUMO_B-Beiträge beider Ringe und der Azo-Brücke überlappen, kommt es zu einer energetischen Aufspaltung von LUMO, LUMO+3 und LUMO+4. Dagegen überlappen die Beiträge der beiden Phenylringe in LUMO+1 und LUMO+2 kaum, und LUMO+1 ist mit LUMO+2 praktisch entartet.

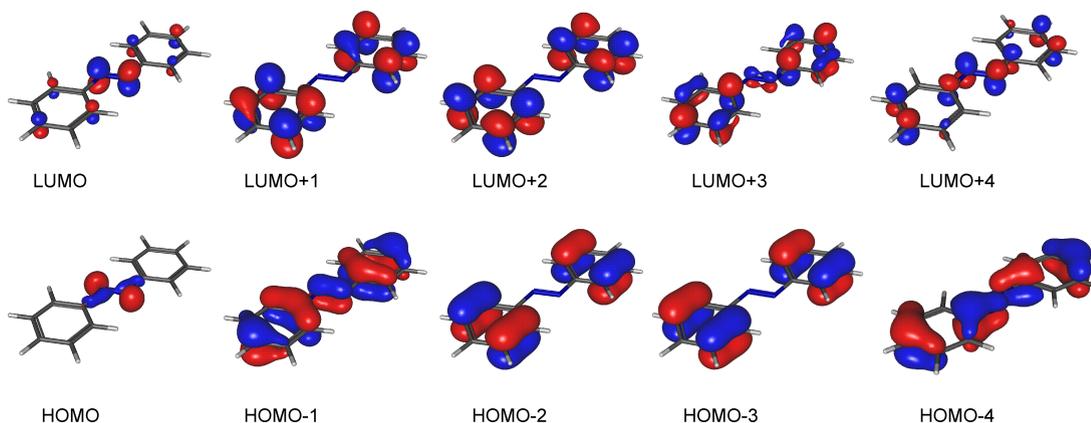


Abbildung 2.1: Die Zustandsdichteverteilung der niedrigsten unbesetzten (LUMO+ n) und obersten besetzten (HOMO− n) Molekülorbitale des *trans*-Azobenzols [McN08]. Die Zusammensetzung aus Beiträgen des Benzols und der Azo-Brücke ist gut erkennbar.

Die Konturdarstellungen der HOMO− n lassen sich aus den besetzten Orbitalen des Benzols ableiten. Deutlich ist die Abstammung der entarteten HOMO−2 und HOMO−3 aus dem benzolischen HOMO_B zu erkennen. Die HOMO − 1_B beider Phenylringe kombinieren zusammen mit dem π -Orbital der Azo-Brücke zu HOMO−1 und HOMO−4. Hier kommt es durch den starken Überlapp der Zustandsdichten zur energetischen Aufspaltung der Orbitale. Allein die Beiträge des *Lone-Pair*-Orbitals, das heißt der nicht-bindenden Elektronen der Stickstoff-Brücke, hybridisieren nicht und sind daher im Wesentlichen als HOMO an der Azo-Brücke lokalisiert. Wie die Abbildungen 3.7 und 3.15, sowie 4.3 zeigen, gleichen die Zustandsdichten der hier verwendeten aliphatischen Azobenzolderivate bzw. des Tetra-*tert*-Butyl-Azobenzol (TBA) im Wesentlichen jenen des reinen Azobenzols.

Während die Phenylringe der *trans*-Form noch auf gegenüberliegenden Seiten der

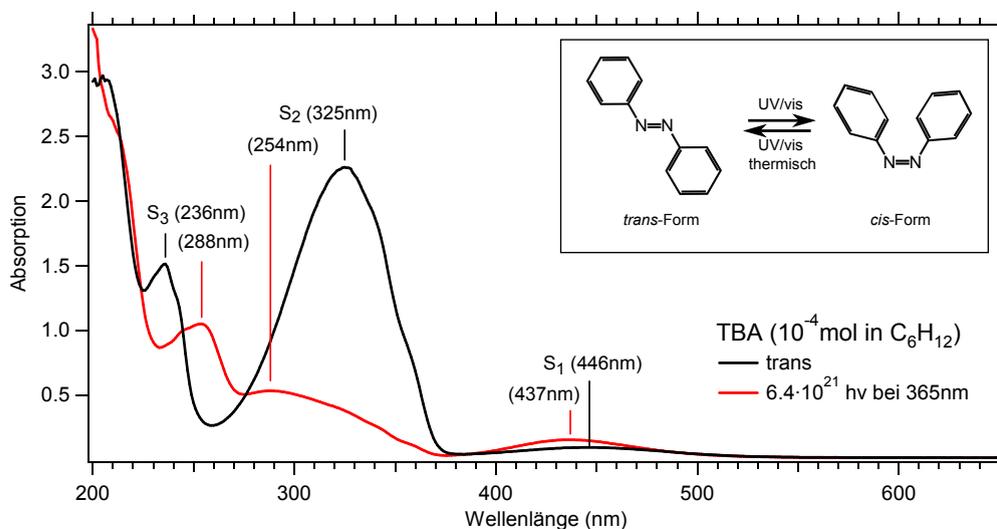


Abbildung 2.2: UV/vis-Spektren des TBA-Moleküls in Cyclohexan. TBA (s. Abb. 2.5) und reines Azobenzol besitzen nahezu identische elektronische Eigenschaften [Fch06, Dok09] und ähnliche Absorptionsspektren. Rechts oben: Die Skizze zeigt die *trans*- und *cis*-Form des reinen Azobenzols. Der Wirkungsquerschnitt der *trans-cis*-Isomerisierung von gelöstem Azobenzol liegt zwischen 10^{-18} cm^2 [Ped00] und 10^{-19} cm^2 [Rau03].

N=N-Achse liegen, befinden sie sich in der *cis*-Form auf derselben Seite (s. Abb. 2.2). Aus sterischen Gründen sind sie dabei aus der CNNC-Ebene herausgedreht [Dok09]. Azobenzol kann durch Anregung im UV/vis-Bereich reversibel von einem Isomer in den anderen überführt werden. Zudem relaxiert es bei thermischer Anregung aus der metastabilen *cis*-Form in die stabile *trans*-Form. Die Höhe der Aktivierungsbarriere dieses Übergangs beträgt 1.6 eV [Sat00]. In Abbildung 2.2 ist das UV/vis-Absorptionsspektrum des TBA-Moleküls dargestellt.¹ Es enthält die drei für Azobenzol typischen Übergänge in die Singulett-Zustände S_1 , S_2 und S_3 bei 446 nm, bzw. 325 nm und 236 nm. Reines Azobenzol und TBA besitzen C_{2v} -Symmetrie (vgl. Abb. 5). Der eigentlich dipolverbotene S_1 -Übergang aus dem totalsymmetrischen HOMO in das LUMO kann stattfinden, wenn Schwingungsanregungen die Auswahlregeln aufheben. Die Übergänge zwischen HOMO–1 und LUMO in S_1 , sowie zwischen HOMO–1 und LUMO+1 in S_2 sind nach den Auswahlregeln erlaubt. In der *cis*-Form ist die S_2 -Bande deutlich blauverschoben und der Übergang in S_1 nicht mehr dipolverboten und daher ausgeprägt.

Wie in Abbildung 2.3 dargestellt ist, relaxiert das *trans*-Molekül unmittelbar nach der optischen Anregung des S_2 -Zustands in den S_1 -Zustand [Nag97, Led98, Fuj01, Ish01, Sat04, Lu05]. Dort propagiert es innerhalb weniger Pikosekunden über den Schnittpunkt mit S_0 in die *trans*- oder *cis*-Form des Grundzustandspotentials. Die Änderung der Konformation kann über die Rotation eines Phenylrings um die N=N-Achse (aus der Papierebene

¹Weitere optische Absorptionsspektren, auch jene der aliphatischen Derivate, finden sich in den Abbildungen 1 und 2 im Anhang.

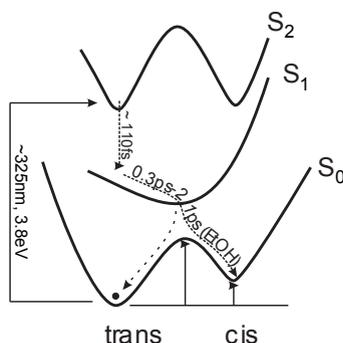


Abbildung 2.3: Dynamik der opto-elektrischen Anregung in reinem Azobenzol nach [Nag97, Fuj01].

heraus) oder die Inversion des N=N–C-Knies geschehen. Der Pfad der Isomerisierung hängt von der jeweils angeregten Potentialfläche ab [Nag97, Fuj01]. So bewirkt die direkte Anregung von S_2 eher eine Rotation, die Anregung in das Potential S_1 dagegen die Inversion [Tam00]. Zudem ist es möglich, dass auf den individuellen Potentialflächen der Azobenzol-Derivate Kombinationen beider Mechanismen stattfinden. So vollzieht sich in Molekülen, in denen die Rotation aus strukturellen Gründen ausgeschlossen ist, nach der Anregung in S_2 eine Inversion [Lu05]. Es ist daher anzunehmen, dass Azobenzole, denen im SAM zu wenig Platz zur Rotation zur Verfügung steht, über die Inversion isomerisieren.

Die Wahrscheinlichkeit eines Azobenzol-Moleküls, nach einer Anregung die *trans*- oder die *cis*-Form anzunehmen, hängt ebenfalls vom Startpunkt auf der jeweils angeregten Potentialfläche ab. Die *trans*-Form wird besonders effektiv unter Einstrahlung bei ca. 350 nm in die *cis*-Form überführt. Die Rückreaktion in den *trans*-Zustand findet bevorzugt in der Bande um ca. 420 nm statt. Eine Probe kann dabei allein durch optische Anregung nicht zu 100 % in eine der beiden Formen umgewandelt werden. Die reine *cis*-Form lässt sich nur durch nachträgliche physikalische Trennung, zum Beispiel chromatographisch herstellen. Die thermisch stabile *trans*-Form liegt energetisch 0.6 eV unterhalb der metastabilen *cis*-Form, mit einer Aktivierungsbarriere von 1.6 eV [Sat00]. Sie kann daher für alle praktischen Belange durch thermische Aktivierung hergestellt werden.

2.1.1 Schalten an Oberflächen

Für reines Azobenzol auf Au(111)-Oberflächen wird keine Isomerisierung beobachtet [Com07]. Möglicherweise verkürzt sich die Lebensdauer der optischen Anregung durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche so stark, dass die Potentialfläche von S_1 nicht mehr bis zum Kreuzungspunkt mit S_0 durchlaufen werden kann. Vorstellbar ist zum Beispiel ein Förster-artiger Transfer der Anregungsenergie auf das Substrat [Geb04]. Ebenso könnte die angeregte Ladung vom Adsorbat in das Substrat fließen, wie es bei Schichten π -konjugierter Moleküle der Fall ist [Geb04, Wan06]. Dies zeigt, dass eine ausreichende, elektronische Entkopplung der Chromophore von der Oberfläche ist für die Funktionalisierung von Oberflächen von essentieller Bedeutung ist. Im Folgenden werden die zwei für diese Arbeit relevanten Methoden vorgestellt.

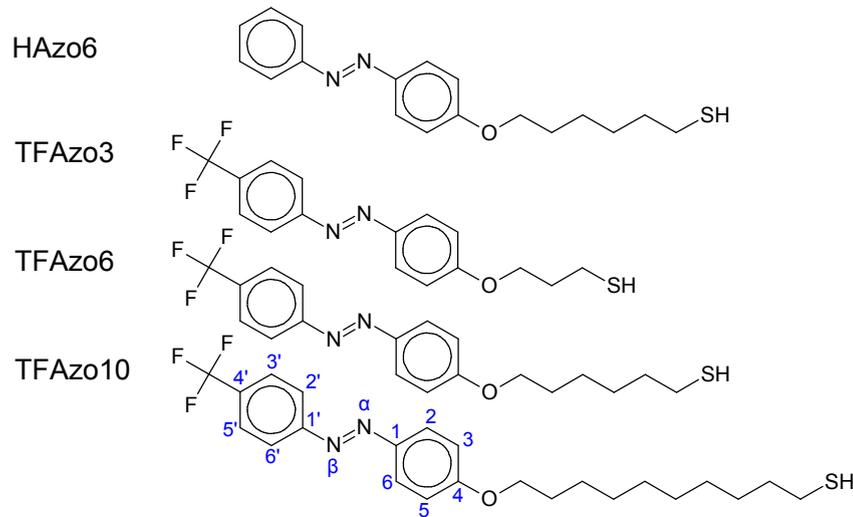


Abbildung 2.4: Strukturformeln der Azobenzole mit Alkanthiolat-Substituenten, die für die untersuchten SAMs benutzt wurden.

Selbstorganisation chemisorbierter Azobenzole Zwischen benachbarten Molekülen kann es aufgrund von van-der-Waals-Kräften zur Bildung von selbst-organisierten molekularen Strukturen (*Self-Assembled Monolayer* (SAM)) kommen [Ulm96, Lov05]. Der Ordnungsprozess wird durch das Anbringen von Substituenten, die an dem Substrat chemisorbieren, entscheidend unterstützt. Die Chemisorption kann kovalent geschehen wie bei Silanen und Siliziumdioxiden, ionisch wie bei Carboxylsäuren oder auf Ladungstransfer beruhen wie bei Alkylthiolaten auf Edelmetallen [Wol95]. In dieser Arbeit wurden die in Abbildung 2.4 dargestellten Azobenzole mittels Alkylthiol-Substituenten an den Au(111)-Oberflächen fixiert. Chromophor und Alkylkette sind jeweils über eine Sauerstoffbrücke miteinander verbunden. Die Alkylkette fixiert den Chromophor an der Oberfläche und ermöglicht durch die lokalisierten, räumlich begrenzten Orbitale der Sauerstoff- und der Methylen-Gruppen seine räumliche und elektronische Entkopplung vom Substrat [Wan08]. Die Stärke der Entkopplung soll über die Länge der Alkylkette (hier mit 3, 6 und 10 Methyleneinheiten) gesteuert werden. Dabei sollen die Spacer gerade lang genug sein, um die optoelektronische Anregung in den Schaltern zu lokalisieren. Darüber hinaus soll ihre Länge jedoch nicht beliebig erhöht werden, da in späteren Anwendungen gerade ein Ladungstransfer in das Substrat erwünscht, und vor allem von der Leitfähigkeit des Chromophors im *trans*- und *cis*-Zustand abhängen soll. Einige der Substanzen besitzen an Position 4' einen Trifluormethyl-Marker, der zur Bestimmung der molekularen Orientierung in den NEXAFS-Messungen dient. Der Name der Substanz richtet sich nach der Kettenlänge und dem Vorhandensein des Markers (s. Abb. 2.4).

Im Weiteren werden reine Alkanthiolat-SAMs als C_n -SAMs bezeichnet. n steht dabei für die Anzahl von Methyleneinheiten der Alkylkette. Ihre Struktur auf Au(111)-Oberflächen ist Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen [Ima98, Poi97, u. enth. Refn.].

Ihre Schwefelatome adsorbieren in einer mit der Au(111)-Oberfläche kommensurablen, hexagonalen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur auf den „threefold-hollow“-Plätzen [Poi97]. Neuere Rechnungen sehen sie deutlich zu den Brückenplätzen verschoben [Car06]. Der Abstand zwischen nächsten Nachbarn beträgt dann 0.5 nm [Tak95]. In neueren STM-Untersuchungen finden sich in einigen Domänen Höhenunterschiede von 0.07 nm zwischen den Molekülen, die zu einer $c(4 \times 2)$ -Überstruktur des $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Gitters führen [Tak95]. Die Höhenunterschiede gehen möglicherweise auf die unterschiedliche Ausrichtungen der Alkylthiol-Ketten oder auf die Ausbildung von Disulfiden zurück [Poi97, und enthaltene Referenzen]. Weitere, weniger häufig beobachtete Überstrukturen finden sich in [Azz03].

In HAzo11-SAMs finden sich die Schwefelatome in den gleichen Adsorptionsplätzen wie in den C_n -SAMs [Cal95]. Die Azobenzol-Einheiten ordnen sich dabei inkommensurabel mit der Au(111)-Oberfläche in einem Fischgrätenmuster an. Der Winkel der Chromophorebenen zur Oberflächennormalen liegt zwischen 20 und 30°. Die Abstände zwischen den Chromophoren von 0.45 nm sind geringer als jene benachbarter Schwefel-Kopfgruppen. Dies führt zur „Bündelung“ der Moleküle in Büscheln von ~ 45 nm Durchmesser. Temperung bei 128 °C führt zu einer Vergrößerung auf 55 nm, wobei sich gleichzeitig der Anstellwinkel der Chromophore irreversibel auf ca. 0° ändert. Vielfältige, irreversible Strukturänderungen bei Temperung sind auch bei Biphenylen mit gerader Anzahl von Methyleinheiten in der Alkylkette bekannt [Cyg06]. STM-Messungen von HAzo10-SAMs zeigen eine „windmühlenartige“ Anordnungen der Chromophore [Wan97]. Die beiden genannten SAM-Strukturen unterscheiden sich von der koplanaren Anordnung in kristallinem HAzo10 [Wan97].

Bei Biphenyl-SAMs mit kurz-kettigen Alkansubstituenten ist mit dem STM eine periodische Ordnung erkennbar. Die Kopplung an das Substrat ruft den *Odd-Even*-Effekt hervor [Cyg06, Ron01]. BP_n -SAMs mit ungeraden Kettenlängen n besitzen $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstrukturen. Für gerades n ergeben sich wesentlich größere $(5\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Einheitszellen [Azz03, Cyg04]. Möglicherweise erklärt die unterschiedliche Kettenlänge der HAzo10- und HAzo11-SAMs ihre abweichenden Strukturen. SAMs ohne Alkylkette zwischen Aromat und Thiolatanker besitzen Cyganik *et al.* [Cyg06] zufolge wesentlich geringere Ordnung als solche mit Alkylkette, da die Unterschiede zwischen den intrinsischen Strukturen der Thiolatgruppen und der Aromate nicht durch die flexible Alkylkette ausgeglichen werden können [Cyg05].

Schaltbarkeit von Azobenzol-SAMs Zahlreiche Veröffentlichungen thematisieren photoisomerisierbare Azobenzol-SAMs. Dazu zählen zum einen Spezialfälle, wie die Photoisomerisierung mittels Feldverstärkung durch eine AFM- oder STM-Spitze [Sti99, Sti00, Mic04] oder die Photoisomerisierung von Azobenzolinseln, die aus einer Alkylmatrix herausragen [Kum08].

Zum anderen findet sich eine Reihe von Untersuchungen an makroskopisch beleuchteten SAMs. So lassen sich Azobenzol-Schichten auf ultradünnen Goldfilmen von weniger als 30 nm Dicke photoisomerisieren, wie mittels UV/vis-Spektroskopie nachgewiesen wurde

[Eva98, Coo02, Sor04, Elb08, Fer08, Pac07]. Dünne Filme bieten den Vorteil, Messungen in Transmission durchführen und diese direkt mit den Spektren gelöster Azobenzole vergleichen zu können. Jedoch handelt es sich hierbei nicht um echte SAMs, da derartige dünne Goldfilme kolloidial aufgebaut sind. Die Zwischenräume der Gold-Cluster nehmen wesentlich mehr und ungeordnete Moleküle auf als eine glatte Oberfläche. Dementsprechend absorbieren diese Schichten deutlich mehr Photonen als SAMs [Eva98, Bre07] und zeigen in NEXAFS-spektroskopischen Messungen wenig Orientierung [Elb08]. Die UV/vis-Spektren echter, aus HAzo6- oder ähnlichen Molekülen aufgebauter SAMs auf Substraten von über 100 nm Dicke werden in Reflektion gemessen. Sie weichen von jenen auf dünnen Substraten deutlich ab und zeigen keinerlei Veränderung auf Beleuchtung mit UV/vis-Licht [Wan97, Tam98, Tam02]. Auch elektrochemische Messungen zeigen, dass weniger als 5 % der Moleküle aus der *trans*- in die *cis*-Form übergehen [Wan97]. Die charakteristischen UV/vis-Eigenschaften von Azobenzol-SAMs und die exzitonische Kopplung zwischen den Chromophoren, die sich daraus ableiten lässt, sind Gegenstand von Kapitel 3.5.

SAMs aus asymmetrischen Azobenzol-Disulfiden ($C_{12}H_{25}-SS-C_6H_{12}-AzB-C_6H_{13}$) besitzen ähnliche UV/vis-Spektren wie HAzo6-SAMs. Es lässt sich aber mithilfe von Reflektivitäts- [Tam02] und Kontaktwinkelmessungen [Aki03] zeigen, dass sie sich im Gegensatz zu HAzo6-SAMs isomerisieren lassen. Auch unter Beleuchtung mit UV-Licht hergestellte Azobenzol-SAMs erweisen sich als schaltbar [Wei08]. In beiden Fällen lässt sich die erhöhte Isomerisierbarkeit aus dem Platzbedarf des Azobenzols bei der Konversion erklären. Einem weithin akzeptierten Modell zufolge steht dem Azobenzol in der rigiden Matrix des SAM zu wenig freies Volumen zur Verfügung, um zu isomerisieren [Tam02, Wen05]. Es beruht auf Messungen der Photoisomerisierung in Glasmatrizen eingebrachter Azobenzole. Reines Azobenzol benötigt, zusätzlich zum Volumen der *trans*-Form von 144 \AA^3 , weitere 127 \AA^3 zur *trans-cis*-Konversion [Vic87]. In trockenem Silica-Gel, das mikroskopisch extrem stark vernetzt ist [Vic87], steht dem Azobenzol nur ungenügend Platz zum Schalten zur Verfügung. Hier können ca. 30 % der Azobenzole nicht geschaltet werden [Ued92]. In Azobenzol-SAMs befinden sich zwei Moleküle auf der Fläche einer Einheitszelle von 49 \AA^2 [Wol95], so dass auch hier das freie Volumen, das dem Schaltvorgang zur Verfügung steht, sehr klein ist. In weniger rigiden Polymermatrizen ist die Isomerisierung kaum eingeschränkt [Ued94], jedoch verringert sich auch hier die Konversionsrate durch das Erstarren der Matrix bei tiefen Temperaturen [Mit89].

Auf der anderen Seite ist es denkbar, dass die langreichweitige Wechselwirkung der Moleküle in der rigiden Matrix des SAMs zu kooperativem Schalten ganzer Domänen führen könnte. Pace *et al.* zeigen für konjugierte Azobenzol-Derivate Kontraständerungen mit dem STM [Pac07].²

Wie bereits angesprochen, kann eine fehlende Schaltbarkeit auch durch eine verringerte Verweildauer in den Potentialflächen S_1 und S_2 verursacht sein. Durch die Fixierung über die isolierenden Alkanthiolat-Ketten soll die elektronische Entkopplung der Chromophore vom Substrat erreicht und ein vertikaler Abfluss der elektronischen Anregung in das

²Die beobachteten Kontraständerungen könnten ebenfalls durch die Spitze des STM induziert werden [Kum08].

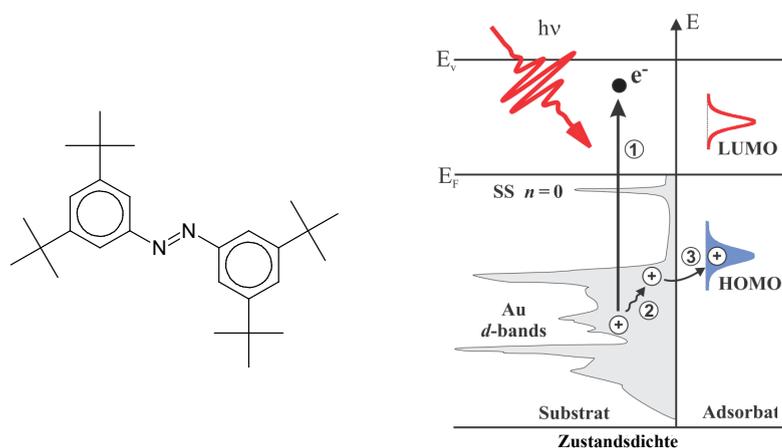


Abbildung 2.5: Links: Strukturformel des tetra-*tert*-Butyl-Azobenzols (TBA). Rechts: Anregungsmechanismus des TBA-Moleküls auf der Au(111)-Oberfläche nach [Hag08a].

Substrat vermieden werden. Aber auch ein lateraler Energietransport scheint möglich. So aggregieren Pentacen-Moleküle wie auch HAzO6-SAMs über die Wechselwirkung zwischen ihren π -Systemen in einem Fischgrätenmuster [Hu05]. Die starke Wechselwirkung der Moleküle äußert sich in einer lateralen Elektronenmobilität von $0.25 \text{ cm}^2/\text{s}$ bei Raumtemperatur, die auf mehrere $10^4 \text{ cm}^2/\text{s}$ bei kryogenen Temperaturen ansteigt [Sch00a, Sch00b]. Sie liegt damit im Bereich der Werte von Halbleitern. SAMs aus planparallel angeordneten Nanographenen bilden Bänder elektronischer Zustände aus und besitzen eine laterale Leitfähigkeit von über $1 \text{ cm}^2/\text{s}$ [Kae09]. Ein möglicher lateraler Ladungsträgertransport zwischen benachbarten Azobenzolen wird in Kapitel 3.4 untersucht.

Physisorbiertes Tetra-*tert*-Butyl-Azobenzol Ein weiterer Weg zur Herstellung strukturierter Schalter-Systeme ist die Physisorption von Chromophoren auf Metallsubstraten. Azobenzol und seine Derivate adsorbieren mit den Benzolebenen parallel zur Oberfläche. Das Fehlen von langen, flexiblen Distanzgruppen wie Alkylketten verleiht dem System mehr Stabilität unter der Tunnelspitze des STMs. Zudem verleiht die fehlende Verankerung den Chromophoren laterale Bewegungsfreiheit, so dass die Adsorptionsstruktur in-situ mithilfe von temperatur- und bedeckungsabhängigen Selbstorganisationsprozessen gesteuert werden kann [Sel08]. Da der Schaltprozess des reinen Azobenzols auf Substraten unterdrückt ist, müssen die Moleküle mit Distanzgruppen versehen werden. Die meisten dieser Azobenzol-Derivate schalten jedoch nicht, wie das Di-*tert*-Butyl-Azobenzol/Au(111) [Com07], oder nur in eine Richtung, wie Methyl-Orange-Azobenzol/Au(111) [Hen07b].

Im Tetra-*tert*-Butyl-Azobenzol (TBA) sind *tert*-Butyl-Gruppen ($-C(CH_3)_3$) an den *meta*-Positionen angebracht (s. Abb. 2.5). Sie heben den Chromophor gleichmäßig von dem Substrat ab und verändern die elektronische Struktur des Azobenzols nur unwesentlich, wie der Vergleich der Molekülorbitale in den Abbildungen 2.1 und 4.3 zeigt. Dementsprechend unterscheiden sich die UV/vis-Absorptionsspektren in Lösung nur geringfügig von jenen

von HAzo6 und TFAzo6 (s. Kap. 5).

TBA isomerisiert weder auf Cu(111)- noch auf Au(001)-Oberflächen, jedoch auf Au(111)-Substraten [Ale08]. Auf Au(111) bilden sich Inseln von *trans*-TBA-Molekülen [Ale08, Gri08], wobei nur solche mit über 40 Molekülen geordnet sind. Mit wachsender Bedeckung wächst die durchschnittliche Inselgröße und die geordnete Phase dominiert.

Mittels thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) unterscheiden Hagen *et al.* [Hag07] eine komprimierte und eine relaxierte Bedeckung von jeweils 1.0 und 0.9 ML (vgl. Kap. 2.2.4). Für 0.9 ML TBA/Au(111) bleibt der Wirkungsquerschnitt der Isomerisierung zwischen 2.2 und 4.8 eV annähernd konstant [Hag08a]. Das Fehlen von Maxima bei den Energien der S_1 - und S_2 -Banden legt nahe, dass auch hier die Wechselwirkung zwischen Chromophor und Substrat sehr groß ist und neu hinzugekommene Zerfallskanäle die Lebensdauer der molekularen Anregungen signifikant verkürzen. Wie sich jedoch zeigt, öffnet die Adsorption auf Gold neue Anregungskanäle, die zur Isomerisierung führen [Hag08a].

So schlagen Hagen *et al.* vor, dass dem eigentlichen Schaltvorgang ein dreiteiliger Anregungsprozess vorausgeht (vgl. Abb. 2.5). Nach der optischen Anregung eines Elektrons aus dem d-Band des Goldsubstrats über das Fermi-Niveau ① relaxiert das verbliebene Loch in einer Reihe von Auger-Prozessen innerhalb weniger Femtosekunden zur oberen Kante des d-Bands ②, von wo aus es in das höchste besetzte Orbital (HOMO) des TBAs tunnelt ③ und die Isomerisierung des nun anionischen TBAs anstößt. Da die Absorptionswahrscheinlichkeit des Au-d-Bands nur schwach von der Photonenenergie abhängt, besitzt die Isomerisierung für $h\nu > E_{d\text{-Band}} - E_F = 2.2\text{ eV}$ einen relativ konstanten Wirkungsquerschnitt von 10^{-21} cm^2 . Er liegt damit immer noch deutlich unter dem Wert in Lösung (s. Abb. 2.2). Für Photonenenergien von $h\nu > 4.4\text{ eV}$ kann das ursprüngliche Loch in einem Auger-Prozess eine Energie von 2.2 eV an ein weiteres Elektron unterhalb der d-Band-Kante abgeben, sodass dem Schaltprozess zwei Löcher zur Verfügung stehen. Dementsprechend steigt der Wirkungsquerschnitt des Schaltprozesses ab $h\nu = 4.4\text{ eV}$ weiter an.

Die Adsorption auf dem Goldsubstrat verändert auch die Potentiallandschaft des molekularen Grundzustands S_0 . So beträgt die Potentialbarriere zwischen der metastabilen *cis*- und der stabilen *trans*-Form für eine Lösung von TBA in Cyclohexan noch 1 eV. Für TBA/Au(111) sinkt sie auf $240 \pm 30\text{ meV}$ [Hag08b]. Die Ursache hierfür sehen Hagen *et al.* in der sterischen Wechselwirkung des Moleküls mit dem Substrat oder der Wechselwirkung mit benachbarten Molekülen. Die Potentialbarriere ist trotz ihrer drastischen Verminderung noch so groß, dass für Probertemperaturen $< 100\text{ K}$ während Messungen keine signifikante thermische Rückreaktion stattfindet. Messungen der thermischen Rückreaktion für verschiedene Bedeckungen sind nicht bekannt. Diese könnten die Rolle intermolekularer Wechselwirkungen beleuchten, die der beobachtete Zusammenhang zwischen der Isomerisierbarkeit der TBA-Moleküle und ihrer räumlichen Periodizität auf der Au(111)-Oberfläche nahe legt [Dri08].

2.2 Experimenteller Aufbau

2.2.1 Synchrotronstrahlung

Die gezeigten Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung wurden an den Undulator-Strahlrohren U41-1-PGM und UE56-1-SGM der mittlerweile in das *Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie* fusionierten *Berliner Elektronen-Speicherring Gesellschaft für Synchrotronstrahlung (BESSY II)* durchgeführt. Synchrotronlicht wird bei der kontrollierten Ablenkung relativistischer Elektronen aus ihrer Ursprungsrichtung entlang des Elektronen-Speicherrings frei. Die natürliche, breitbandige Synchrotronstrahlung fällt in den Ablenkmagneten an, die die Elektronen auf der genäherten Kreisbahn des Speicherrings halten.

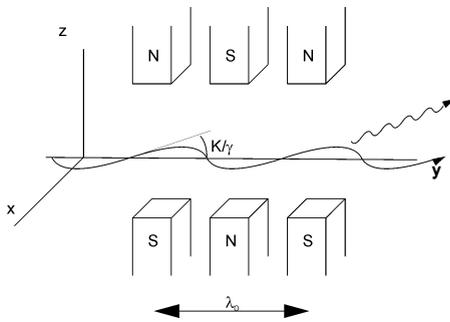


Abbildung 2.6: Erzeugung von Synchrotronstrahlung an Undulatoren und Wigglern.

können Photonen auch bei maximaler Strahlauslenkung noch mit Photonen desselben Elektrons aus anderen Perioden kohärent interferieren und Intensitätspeaks bei den entsprechenden Energien hervorrufen. Da die Bahn der Elektronen in „frühen“ Undulatoren keine ideale Sinusform bildet ($F(x) = \sum_i A_i \sin(2\pi i \cdot x/\lambda_0)$), kommt es zur Emission ungeradzahlig höherer Harmonischer. In den hier verwendeten Undulatoren der „dritten Generation“ werden die Elektronen auch außerhalb der Horizontalen beschleunigt. Sie generieren aufgrund der stark optimierten Elektronenpfade auch geradzahlige Harmonische [Tan95]. Wiggler ($K > 1$) besitzen ein ähnliches Strahlungsspektrum wie Ablenkmagnete, haben jedoch wegen der Periodizität der Quelle eine höhere Brillanz. Da sich die horizontale Auslenkung der Elektronen leichter stabilisieren lässt, ist Synchrotronstrahlung in der Regel in der Kreisebene des Speicherrings polarisiert. Vertikal und zirkular polarisiertes Licht lässt sich durch die geeignete periodische Anordnung von horizontalen und vertikalen Magnetfeldern erzeugen und, wie im Undulator UE56, über die entsprechende Verschiebung der Polschuhstaffeln auch in-situ ineinander überführen.

Der Vorteil von Synchrotronstrahlung gegenüber herkömmlicher Röntgen- und UV-Strahlung liegt in der Durchstimmbarkeit der Photonenenergien über das magnetische Ablenkmagnetfeld. Die Auflösung der Strahlungsquelle von ca. $\Delta E/E \approx 10^{-4}$ (Röntgen-Röhre

Undulatoren und Wiggler dienen ausschließlich der Lichterzeugung. Die Beschleunigung der Elektronen geschieht dabei durch eine Folge magnetischer Polschuhpaare entlang sinusförmiger Bahnen der Periode λ_0 (vgl. Abb. 2.6). Die maximale Auslenkung der Elektronen K/γ ist durch den Stärkeparameter

$$K = \frac{eB\lambda_0}{2\pi mc} \quad (2.1)$$

mit dem halben Öffnungswinkel der natürlichen Synchrotronstrahlung γ gegeben. B bezeichnet das angelegte Magnetfeld, e die Elementarladung, m die relativistische Masse des geladenen Teilchens und c die Lichtgeschwindigkeit. In Undulatoren ($K < 1$)

$\sim 0.7 \text{ eV}$ bei $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) hängt von den verwendeten Bauteilen der Strahlrohre, der Undulatorlänge und der Liniendichte des verwendeten Monochromators ab. Die Fluenz von ca. $10^{13} \text{ h}\nu/\text{cm}^2\text{s}$ lässt sich zudem auf wenige $10 \mu\text{m}^2$ fokussieren.

2.2.2 Ultra-Hochvakuum-Aufbau

Der Ultra-Hochvakuum-Aufbau der Synchrotron-Experimente besteht aus einer Präparations- und einer Analyse- kammer mit einem Basisdruck von $3 \cdot 10^{-11} \text{ mbar}$, die über ein Schiebeventil verbunden sind (s. Abb. 2.7). Über eine Schleuse („Fast-Lock“, 10^{-3} mbar) können die frisch präparierten Proben in eine Probengarage (10^{-8} mbar) oder direkt in die Präparationskammer eingebracht werden. Der Manipulator trägt einen über Direktstrom heizbaren Au(111)-Kristall und einen Halter für die auswechselbaren Molybdän-Klemmplättchen der Au/Glimmer-Substrate. Über ein Quadrupol-Massenspektrometer (QME 220 Prisma von Pfeiffer Vacuum) wurde die TBA-Bedeckung mittels thermischer Desorptionsspektroskopie kalibriert. Ein Feulner-Cup [Feu80] aus vergoldetem Kupfer erwies sich als dafür nicht notwendig.

Die Proben wurden nach der Befestigung auf dem Molybdänhalter des Manipulators in die Analyse- kammer gefahren und unter den hemisphärischen Analysator EA125 von Omicron positioniert. Der Abstand der Proben zum Fokus der Synchrotronstrahlung betrug ca. 60 cm (U41-PGM1), um so bei Spotgrößen von $\sim 0.5 \times 3 \text{ mm}^2$ Strahlenschäden zu vermeiden. Die Synchrotronstrahlung trifft die Proben unter dem Winkel $\vartheta = 22^\circ$ (Au-Einkristall) oder 20° (Au/Glimmer-Substrate). Die Proben lassen sich um den Winkel β um die Manipulatorachse drehen, ohne dass sich der Einfallswinkel ϑ ändert (vgl. Abb. 2.12).

Die instrumentelle Auflösung bei einer Passenergie des Analysators von 5 eV wurde an der Fermi-Kante bei einer Temperatur des Gold-Kristalls von 80 K zu 140 meV bestimmt. Die Breite der Synchrotronstrahlung lag an den genutzten Strahlrohren im Bereich von ca. 100 meV. In Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund lag die Energieauflösung des Analysators, falls nicht anders angegeben ebenfalls bei ca. 100 meV. Für die NEXAFS-Messungen wurde die kinetische Energie des Analysators auf die $KL_1L_{2,3}$ -Auger-Peaks der C1s-Kante bei $E_k = 259 \pm 2.5 \text{ eV}$ und der N1s-Kante bei $E_k = 371 \pm 2.5 \text{ eV}$ eingestellt. Die Passenergie des Analysators wurde dabei zu 50 eV gewählt, da die Auflösung hier rein durch den Monochromator bestimmt wird. Der Synchrotronfluss wurde während der NEXAFS-Messung, jeweils nachdem der Monochromator die neue Photonenenergie

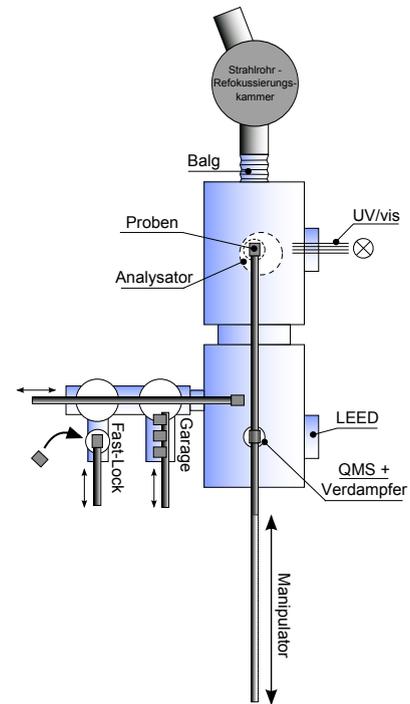


Abbildung 2.7: Aufsicht auf den UHV-Aufbau.

eingestellt hatte, mit einer GaAs-Schottky-Diode gemessen [Kru88].³ Die Diode war auf einem, mit Pressluft angetriebenem Arm befestigt und wurde während jeder Fahrt des Monochromators zur nächsten Photonenenergie in den Strahlengang geschoben. Dies dient gleichzeitig zur Minimierung von Strahlenschäden der Molekülschichten.

2.2.3 UV/vis-Aufbau

Die UV/vis-Absorptionsspektren in Kapitel 5 wurden mit einem *Lambda 900*-Spektrometer von *Perkin Elmer* aufgenommen. Die Messungen wurden in Transmission an 10^{-4} -molaren Lösungen der Azobenzol-Derivate in Cyclohexan durchgeführt (s. Abb. 2.8 a). Dabei durchläuft Licht der Intensität I_0 und der Energie $h\nu$ eine 1 cm starke Küvette. Die Extinktion E ist der negativ dekadische Logarithmus des transmittierten Intensitätsanteils $T = I_T/I_0$.

$$E = -\lg(T) \quad (2.2)$$

In obige Formel geht, neben der Absorption durch das Azobenzol I_A , auch die geringe Extinktion durch das Lösungsmittel I_{Solvent} und die reflektierte Intensität I_R ein ($I_T = I_0 - I_A - I_R - I_{\text{Solvent}}$). Die Reflektion geschieht vor allem an den Grenzflächen der Küvette. Daher wurde I_T durch zeitgleiche Referenzmessung an einer baugleichen Küvette, die nur das Lösungsmittel enthielt, korrigiert.

Um die SAMs auch zwischen den Strahlzeiten charakterisieren zu können, wurde die Extinktion der SAMs auf den opaken Gold/Glimmer-Substraten unter einem Reflektionswinkel von $\alpha = 45^\circ$ gemessen (s. Abb. 2.8 b). Zur Trennung der Extinktion des SAMs von jener des Substrats wurde die Reflektivität $R = I_R/I_0$ der reinen Gold-Probe von der SAM-Probe abgezogen. Dafür wurde, wie auch für die Messungen der gelösten Azobenzole, unpolarisiertes UV/vis-Licht verwendet.

$$E = \lg(R_{\text{Substrat}}) - \lg(R_{\text{SAM}}) \quad (2.3)$$

2.2.4 Probenpräparation

Präparation der SAMs Die azobenzolhaltigen Moleküle HAzo6, sowie TFAzon ($n = \{3; 6; 10\}$) in Abbildung 2.4 wurden von Dr. Wolfgang Freyer am Max-Born-Institut hergestellt [Fre09]. Die verwendeten Alkanthiole (C_n , $n = \{3; 6; 10\}$) stammen von *Sigma Aldrich* und besitzen eine Reinheit von $> 97\%$. Die Gold-Substrate wurden von Georg Albert in Silz bezogen.⁴ Sie bestanden aus 300 nm dicken Goldschichten, die ohne Haftvermittler direkt auf frisch gespaltene Glimmerplättchen aufgedampft waren.

³Wir gehen davon aus, dass die Restgas-Kontamination der GaAs-Diode die Flussmessung nur geringfügig verfälscht, da die Röntgenstrahlung fast ausschließlich im Volumen der Diode absorbiert wird.

⁴Georg Albert PVD-Beschichtungen; Hauptstr.24 D-76857 Silz; <http://georg-albert-pvd.de>

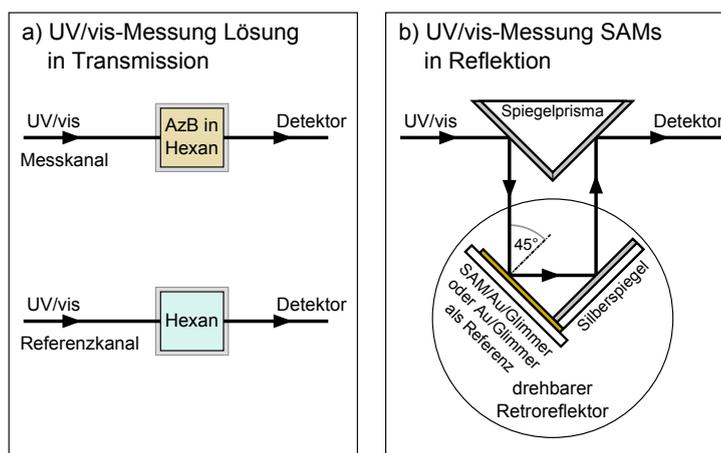


Abbildung 2.8: Schema der UV/vis-Absorptionsmessungen: a) in Transmission für Lösungen von Azobenzolen b) in Reflektion für SAMs.

Direkt nach dem Aufdampfen waren die Goldschichten bei $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ in der Vakuumkammer getempert worden.⁵ Die (111)-Oberfläche besitzt die geringste Energie der Goldoberflächen [Poi97] und kann daher auch für spätere industrielle Anwendungen von Interesse sein. Die Au(111)-Terrassen der polykristallinen Substrate besitzen Durchmesser von ca. 50 nm [Bre07]. Plättchen von $25 \cdot 75 \cdot 0.2\text{ mm}^3$ Größe wurden einige Tage vor der Messzeit unter Argon-Schutzgas geliefert und aufbewahrt. Sie wurden vor der weiteren Behandlung mit einer scharfen Schere auf die endgültige Größe von $1.25 \cdot 1.25\text{ cm}^2$ geschnitten.

Die Präparation der SAMs erfolgte nasschemisch, durch 24-stündiges Einlegen der Substrate in einer 10^{-4} -molaren, ethanolischen Lösung der Moleküle bei Raumtemperatur. Bei der Chemisorption verbinden sich die Wasserstoffatome der HS-Gruppe benachbarter Thiole und entweichen gasförmig [Lov05].⁶ Gründliches Spülen der Proben mit ca. 1 cl Ethanol (Uvasol) und anschließendes Trocknen unter Stickstoffstrom entfernte physisorbierte Moleküle vom SAM. Das standardisierte Vorgehen ermöglichte eine gleich bleibende Probenqualität.

Der nasschemische Wachstumsprozess von Alkanthiolat-SAMs wurde zuerst von Bain *et al.* untersucht [Bai89]. Er lässt sich in zwei Schritte unterteilen. Im ersten Schritt kommt es innerhalb weniger Minuten zur vollständigen Bedeckung des Substrats durch liegende Alkanthiole. Im zweiten, wesentlich langsameren Schritt ordnen sich die Molekülketten parallel zueinander an [Kar94, Cam96a, Pet96]. Aufgrund von Lösungsmittelleffekten und der möglichen Kontamination des Substrats mit Fremdmolekülen geht der Prozess in Lösung langsamer vonstatten als bei der Präparation aus der Gasphase [Xu98]. Die Adsorptionskinetik hängt zudem von der Länge der Alkylketten ab und variiert für ω -substituierte Alkanthiole stark [Ulm96].

⁵Weiteres Tempern oder „Flame-Annealing“ [Edi93] war daher nicht notwendig.

⁶Die Präparation im Vakuum zeigt, dass die Chemisorption nicht unter Bildung von Wasser mit gelöstem Sauerstoff geschieht [Ulm96].

STM-Aufnahmen von C_n -SAMs zeigen Defekte [Edi93]. So genannte „Pinholes“ entstehen bei der Desorption von Molekülen. Senken von 2.5 Å Tiefe und 20 – 60 Å Durchmesser weisen auf das Abtragen der obersten Schicht von Au-Atomen bei der nasschemischen Herstellung hin. Durch Tempern in der Thiol-Lösung bei 78° vergrößern sich die Domänen von Dodekanthiol-SAMs auf > 1000 Å, während gleichzeitig die Fehlstellen ausheilen [Bum99]. In HAZO6-SAMs bewirkt das Tempern bei 100 °C keine Veränderungen des SAMs [Tak95]. Erst bei 128 °C kommt es zu einer Vergrößerung der Azobenzol-Büschel von 45 auf 55 nm [Cal95]. Die Vergrößerung wird von einer irreversiblen Änderung des Anstellwinkels der Chromophore von 20 – 30° auf ca. 0° begleitet. Beim Tempern von Biphenyl-SAMs bei 493 K tritt ein vergleichbarer Polymorphismus mit mindestens drei verschiedenen Phasen unterschiedlicher Überstrukturen für gerade Anzahl von Methylenheiten in der Alkylkette auf [Cyg06]. Da eine systematische Untersuchung der sich ergebenden Strukturen nach der Temperung nicht möglich war, wurden die Proben nach dem Einlegen nicht weiter behandelt.

Die frisch präparierten Proben wurden abgedunkelt und unter Atmosphäre innerhalb von ein bis drei Stunden in die Probengarage der Vakuumkammer eingebracht. SAMs sind unter ambienten Bedingungen lange haltbar. C16-SAMs desorbieren über einen 2-Schritt-Prozess [Sha05]. Innerhalb weniger Minuten desorbieren Moleküle aus Bereichen geringerer Ordnung (Domänenränder, Defektstellen). Daraufhin dominiert die Desorption stärker gebundener Moleküle entweder direkt oder nach Diffusion an die freien Defektstellen. In beiden Prozessen muss unter Vakuumbedingungen eine freie Gibbs'sche Energie von $\Delta G \approx 30$ kcal/mol aufgebracht werden. Sie ist relativ unabhängig von der Kettenlänge und hauptsächlich durch die Schwefel-Gold-Bindung gegeben. Der SAM verliert daher bei Raumtemperatur erst nach 3.4 Jahren 10 % seiner Moleküle.

Präparation der TBA-Monolagen Zur Präparation der TBA-Monolagen wurde die Oberfläche des verwendeten Au(111)-Einkristalls durch zyklisches Ionenzerstäuben (Sputtern) und anschließendes Ausheilen bei 600 K zunächst grundgereinigt. Sauberkeit und Fernordnung wurden mittels XPS und *Low-Energy Electron-Diffraction* (LEED) kontrolliert. Zwischen den TBA-Präparationen wurde die vorangegangene TBA-Lage mit einer Temperaturrampe von 1 K/s thermisch desorbiert (s. Abb. 2.9). Nach dem Abkühlen (mit -1 K/s) wurde die Probe über 10 Minuten mit einem Argon-Ionenstrom von $8 \pm 3 \mu\text{A}$ und 0.8 kV gesputtert und bei 600 K für 5 Minuten ausgeheilt (Temperaturrampe ± 1 K/s).

Mithilfe der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) wurden Bedeckungen von 0.9 ML und 1.0 ML, sowie Multilagen hergestellt. In dieser Ar-

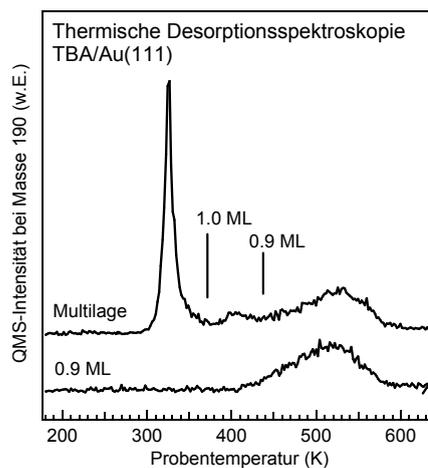


Abbildung 2.9: Thermisches Desorptionsspektrum einer Multilage TBA/Au(111).

beit wurde dazu eine Multilage präpariert und mit einer Heizrate von 1 K/s bis 370 bzw. 420 K desorbiert (s. Abb. 2.9).⁷ Die Methode soll sich durch zehnminütiges Bedampfen der frisch getemperten Goldprobe bei den entsprechenden Temperaturen optimieren lassen [Hag09b].

⁷Die Multilage desorbiert in nullter Ordnung [Hag09a].

2.3 Photoelektronen-Spektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (*X-ray Photoemission Spectroscopy*, XPS) beruht, ebenso wie die Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, UPS, $h\nu \lesssim 100 \text{ eV}$), auf dem Photoelektrischen Effekt. Dabei absorbiert ein Elektron der Bindungsenergie E_b ein Photon der Energie $h\nu$ und wird mit der kinetischen Energie E_k emittiert.

$$E_{k,A} = h\nu - E_b - \Phi_A \quad (2.4)$$

Die im ANALYSATOR gemessene kinetische Energie $E_{k,A}$ hängt nicht von der Austrittsarbeit Φ_P der Probe ab, sondern von der Austrittsarbeit Φ_A des verwendeten Analysators (s. Abb. 2.10). Da Analysator und Probe elektrisch leitend miteinander verbunden sind, eignet sich das gemeinsame Fermi-Niveau E_F als Bezugsniveau der Bindungsenergien. Die Bindungsenergien der untersuchten Rumpfniveaus wurden aus ihrer Position gegenüber den stets ebenfalls gemessenen Au $4f_{7/2}$ -Niveaus, sowie deren bekannter Bindungsenergie von $E_b^{Au} = E^{Au} - E_F = 83.95 \text{ eV}$ [Sea01] ermittelt.

$$E_b = E_b^{Au} + (E_k^{Au} - E_k) \quad (2.5)$$

Die Bindungsenergien wurden auf die Volumenkomponekte des Au $4f_{7/2}$ -Niveaus referenziert, denn an der Probenoberfläche kann sich die Bindungsenergie der Au $4f$ -Niveaus gegenüber dem Volumen um mehrere hundert meV verschieben [Cit78, Maa95, Hei01b].

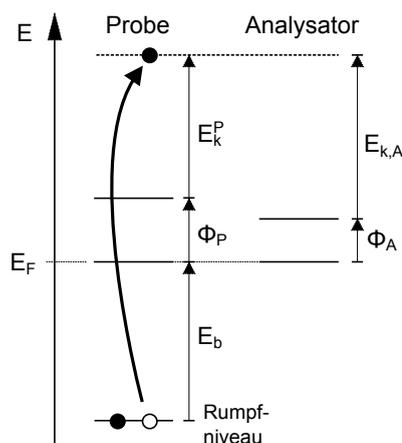


Abbildung 2.10: Energetik der Photoelektronen-Spektroskopie.

Linienform Die endlichen Lebensdauern der erzeugten Rumpfflochzustände erzeugen eine Lorentz-förmige Verbreiterung der XPS-Linien. Zudem verursachen niederenergetische Vibrationsanregungen und die Instrumentenfunktionen von Strahlrohr und Analysator (vgl. Kap. 2.2) eine Verbreiterung, die sich durch eine Gauß'sche Glockenkurve gut nähern lässt. Die XPS-Peaks wurden daher durch ein Voigt-Profil gefittet. Der Beitrag der inelastisch gestreuten Elektronen wird hier durch einen Shirley-Hintergrund wiedergegeben [Shi72]. Die XP-Spektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf die Flächen der Au $4f$ -Peaks normiert. Der Beitrag des Shirley-Untergrund der Gold-Spektren blieb bei der Normierung unberücksichtigt.

Bindungsenergien sind elementspezifisch. Anfangs- und Endzustandseffekte, zum Beispiel chemische Verschiebungen aufgrund elektronegativer Bindungspartner bzw. die von der elektronischen Umgebung abhängende Abschirmung des Rumpfflochs, führen

jedoch zu Variationen der Bindungsenergie eines Elements um mehrere eV. Ist die Stärke der Endzustandseffekte bekannt, lässt sich die chemische Zusammensetzung der Probe aus den Verschiebungen der XP-Linien ableiten. Die Einschätzung der Endzustandseffekte ist Gegenstand von Kapitel 3.1. Die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung einer Probe wird als *Elektronen-Spektroskopie zur Chemischen Analyse* (ESCA) bezeichnet.

Shake-up-Verluste Bei Shake-up Prozessen erhält ein Valenzelektron einen Teil der eingehenden Photonenenergie und wird in einen unbesetzten Zustand angeregt. Die kinetische Energie des emittierten Elektrons ist somit um die Übergangsenergie zwischen dem besetzten und dem unbesetzten Valenzniveau vermindert. Shake-up-Prozesse erzeugen charakteristische Satellitenpeaks neben den Hauptlinien der Photoemission. Ihre Intensität wird vom Überlapp des Shake-Up-Endzustands mit dem Anfangszustand bestimmt.

2.4 Röntgen-Absorptionsspektroskopie

Bei der Absorption eines Röntgen-Photons kann ein Elektron emittiert (XPS) oder, wenn die Photonenenergien unterhalb des Ionisationspotentials (IP) liegt [Sth96], in unbesetzte Valenzzustände angeregt werden (vgl. Abb.2.11). Die Absorptionswahrscheinlichkeit wird in der Nahkanten-Röntgen-Absorptionsspektroskopie (*Near-Edge X-ray Absorption Fine-Structure*, NEXAFS) als Funktion der Energie und der Polarisation des Röntgen-Lichts gemessen.⁸ NEXAFS-Spektroskopie ist aufgrund der Anregung von Rumpfelektronen elementspezifisch. Dies bietet gegenüber der Inversen Photoemissions-Spektroskopie (*Inverse Photoemission Spectroscopy*, IPS) den Vorteil, unbesetzte Valenzstrukturen chemisch- und im weiteren Sinne ortsaufgelöst untersuchen zu können. Wie im Folgenden gezeigt wird, lassen sich Orbital- und Adsorptionsgeometrien zudem mithilfe durchstimmbarer Synchrotronstrahlung mit hohem Polarisationsgrad und unter Ausnutzung der Auswahlregeln untersuchen [Sth96].

Mit Fermis Goldener Regel lässt sich die Übergangswahrscheinlichkeit P_{im} zwischen dem Anfangszustand $|i\rangle$ und dem Zwischenzustand $|m\rangle$ beschreiben.⁹

$$P_{im} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m|\bar{V}|i\rangle|^2 \varrho_m(E_i + h\nu) \quad (2.6)$$

Dabei ist $\bar{V}(t) = \bar{V}e^{-i\omega t}$ die harmonische Störung durch das elektrische Feld des Photons und $\varrho_m(E)$ die Zustandsdichte des Endzustands. Unter Verwendung der Dipolnäherung ergibt sich für den Absorptionsquerschnitt

$$\sigma_x = \frac{4\pi\hbar^2}{m_e^2} \frac{e^2}{\hbar c} \frac{1}{\hbar\omega} |\langle m|\bar{e} \cdot \bar{p}|i\rangle|^2 \varrho_m(E_i + h\nu) \quad (2.7)$$

Er ist durch den Überlapp zwischen dem unbesetzten Orbital $|m\rangle$ und dem Rumpfniveau $|i\rangle$ bestimmt. Da das Rumpfniveau $|i\rangle$ im Allgemeinen räumlich stark lokalisiert ist, wird $|\langle m|\bar{e} \cdot \bar{p}|i\rangle|^2$ auch in Molekülen von atomaren, den Zustand $|m\rangle$ bestimmenden Valenzzustandskomponenten dominiert [Sth96].

Die Absorption der Röntgen-Quanten lässt sich über den Zerfall der Anregung quantifizieren. Bei Elementen niedriger Ordnungszahlen ($Z < 10$) zerfallen 99% der Rumpflöcher über Auger-Prozesse [Sth96] und können daher über den Ausgleichsstrom über den Probenhalter [Pia08] oder, wie hier, durch die emittierten Auger-Elektronen nachgewiesen werden.

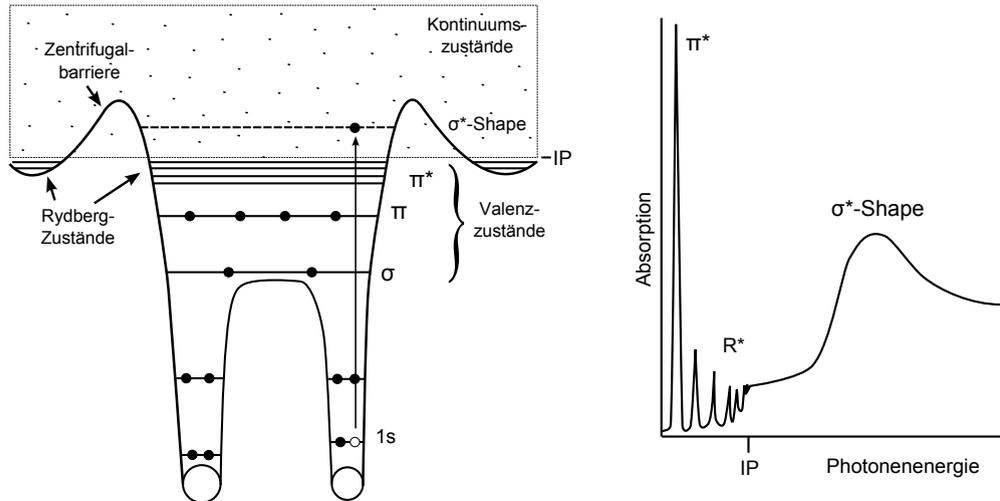


Abbildung 2.11: Skizze des molekularen Potentials eines zweiatomigen Moleküls und des resultierenden NEXAFS-Spektrums nach [Sth96].

2.4.1 Resonanztypen und Linienformen

Das elektronische Potential eines diatomaren Moleküls ist in Abbildung 2.11 skizziert. Es ergibt sich aus der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Atomkernen und Elektronen, sowie der Austauschwechselwirkung und einer Drehimpulsbarriere [Sth96]. Letztere erhält in sphärischen Koordinaten des Schwerpunktsystems die Form $l(l+1)\hbar^2/(2mr^2)$ und teilt das Potential in einen inneren, tiefen Potentialtopf nahe des Rumpfes und eine äußere, flache Potentialsenke.

Die energetisch tief liegenden Resonanzen entsprechen elektronischen Dipolübergängen aus dem Rumpfniveau in unbesetzte Molekülorbitale mit π - oder σ -Symmetrie. Die Linienform molekularer Resonanzen ist durch die Energieverteilung der anregenden Synchrotronstrahlung und die Lebensdauer verbreiterung τ_{res} des angeregten Zustands gegeben. Diese setzt sich nach der Heisenberg'schen Unschärferelation aus der Verweildauer τ_e des angeregten Elektrons im molekularen Potential und der Lebensdauer τ_h des Rumpflochs zusammen [Ohn94].

$$\Gamma \cong \hbar/\tau_{\text{res}} = \frac{\hbar}{\tau_e} + \frac{\hbar}{\tau_h} \quad (2.8)$$

Die Lorentz-förmigen Lebensdauer verbreiterungen der leichten Elemente liegen bei ca. 0.1 eV (vgl. Tab. 2.1). Weitere Verbreiterungen entstehen durch Schwingungen, die bei der

⁸Es existieren auch die Begriffe *X-ray Absorption Spectroscopy* (XAS), *X-ray Absorption Fine Structure* (XAFS) und *X-ray Absorption Near Edge Structure* (XANES), deren Bedeutung sich stark mit dem Akronym NEXAFS überschneiden.

⁹Der Zerfall in den Endzustand $|f\rangle$ wird in Kapitel 2.5 behandelt.

Dipolanregung und anschließenden Ionisation angeregt werden. In heterogenen Proben kann es aufgrund chemischer Verschiebungen zu unterschiedlichen Anregungsenergien des gleichen Elements kommen. Zusätzlich können die Linien durch die Mittelung über größere $k_{||}$ -Bereiche, insbesondere bei einer Dispersion der beobachteten Zustände, verbreitert sein [Bjo92b].

Im Bereich zwischen dem Ionisationspotential und ca. 6 eV unterhalb davon befinden sich die Rydberg-artigen Zustände R^* . Die energiereichsten unter ihnen dehnen sich bis auf die äußere Potentialsenke aus. Infolge des geringeren Überlapps mit den Rumpfniveaus fällt ihre NEXAFS-Intensität geringer aus als die der stärker gebundenen Orbitale. Zudem wechselwirken die delokalisierten Zustände R^* stärker mit ihrer Umgebung und werden zum Beispiel bei der Chemisorption von Alkanen auf Metallen stark unterdrückt [Bag96].

Oberhalb der Ionisationsschwelle mehratomiger Moleküle liegen die σ^* -Shape-Resonanzen. Wie ihr Name andeutet, sind die spektrale Form und die aufzubringende Anregungsenergie $h\nu$ der Resonanzen durch die Form der Potentialbarriere gegeben. Letztere stabilisiert die quasi-gebundenen Anregungszustände gegen den instantanen Zerfall in Vakuumzustände. Mit zunehmender Anregungsenergie geschieht der Tunnelprozess immer effektiver, und die Lebensdauerverbreiterung der Shape-Resonanzen nimmt zu. Die Asymmetrie der Resonanzen lässt sich aus den Schwingungsanregungen während des elektronischen Übergangs erklären. Die periodische Veränderung der nuklearen Abstände verursacht – im vereinfachten Bild eines Potentialtopfes – eine ebenfalls periodische Verschiebung der Resonanzenergie. Die Intensitätsverteilung der Shape-Resonanzen gibt demnach die Wichtung der nuklearen Abstände während des Streuprozesses wieder. Kurze Abstände bewirken eine starke, jedoch nur kurzzeitige Verschiebung der Resonanzenergie. Aus den mittleren Resonanzenergien lassen sich die gemittelten Kernabstände diatomarer (zum Beispiel N_2) und quasi-diatomarer (zum Beispiel C_2H_4) Moleküle mit hoher Genauigkeit ableiten [Sth96].

Frühe Arbeiten beschreiben Shape-Resonanzen vor allem anhand der Streuung an Potentialtöpfen [Sth96, Rab91]. Mittlerweile hat sich eine molekulare Sichtweise auf das Problem etabliert, die auch die energetische Aufspaltung der σ -Resonanzen erklärt. Zur Aufspaltung kommt es beispielsweise in größeren Molekülen (Alkyle, Aromaten) durch die Hybridisierung der σ -Orbitale benachbarter Atome. Anhand des StoBe-Codes wurden so bereits die Übergänge in Azobenzol-Derivaten berechnet [Pia10].

Oberhalb der Shape-Resonanzen kommt es zur direkten Photoemission. Da immer ein Vakuumzustand existiert, der die Auswahlregeln erfüllt, ist die Absorption hier unabhängig von der Orientierung des elektrischen Feldvektors.

2.4.2 Linearer Dichroismus

Die Wahrscheinlichkeit der resonanten Rumpflochanregung σ_x hängt gemäß Gleichung 2.7 von der Orientierung β des anliegenden elektromagnetischen Feldvektors zum Übergangsdipolmoment ab. In Ensembles gleich ausgerichteter Übergangsmomente kommt es zu einem linearen Dichroismus, aus dem sich, falls die Lage der Übergangsdipolmomente im

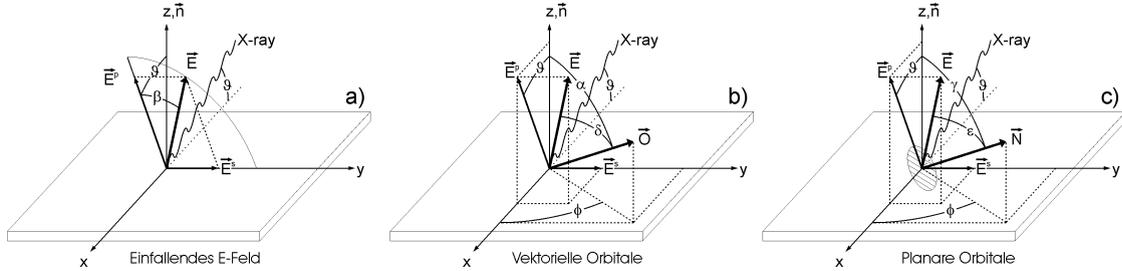


Abbildung 2.12: a) In der verwendeten Messgeometrie trifft das Synchrotron-Licht stets unter dem Winkel ϑ auf die Probe. Die Neigung β des elektrischen Feldvektors ist variabel und erlaubt die Anregung in vektorielle (b) und planare Orbitale (c).

Molekül bekannt ist, die Orientierung der adsorbierten Moleküle berechnen lässt. Da sich der hier verwendete Versuchsaufbau von den herkömmlichen Messgeometrien unterscheidet, werden die dafür notwendigen Beziehungen im Folgenden, analog zur Beschreibung von J. Stöhr [Sth96, Sth87], hergeleitet.

In der verwendeten Messgeometrie trifft polarisiertes Röntgen-Licht unter dem Winkel ϑ auf die Probenoberfläche (s. Abb. 2.12 a). Die spekulare Reflexion am Goldsubstrat ist für die verwendete weiche Röntgen-Strahlung vernachlässigbar [Sth96, S. 281], so dass nur die Polarisation des eingestrahlten Lichts berücksichtigt werden muss. Die Probe ist um die Einfallrichtung des Lichts um den Winkel β drehbar. Für $\beta = 0^\circ$ liegt der elektrische Feldvektor \vec{E} in der x - z -Ebene (p -polarisiertes Licht), für $\beta = 90^\circ$ entlang der y -Achse (s -polarisiertes Licht). Messungen unter Winkeln nahe $\beta = 0^\circ$ – sowie vereinfachend solche unter $\beta = \{10^\circ; 15^\circ; 20^\circ\}$ – werden im Weiteren als p -polarisiert bezeichnet, solche unter $\beta = 90^\circ$ als s -polarisiert (vgl. Abb. 2.12).

Nun soll die Anregung von $1s$ -Elektronen in vektoriell und planare Orbitale berechnet werden. Vektorielle Orbitale besitzen eine Spiegelebene mit Inversionssymmetrie (beispielsweise alle Orbitale in Abb. 2.1), planare Orbitale dagegen nicht (beispielsweise σ^* -Orbitale im Benzol). Die Intensität eines Übergangs in ein vektorartiges Orbital ergibt sich aus der Projektion des \vec{E} -Vektors auf das Übergangsmoment \vec{O} , und ist entsprechend Abbildung 2.12 b proportional zu $\cos^2 \delta$.

$$I_v \propto |\langle m | \vec{E} \cdot \vec{O} | i \rangle|^2 \propto \cos^2 \delta \quad (2.9)$$

Das Skalarprodukt in Gleichung 2.9 lässt sich durch die messbaren Winkel ϑ , β und den gesuchten Winkel α ausdrücken. Die Zustandsdichte $\varrho_m(E_i + h\nu)$ und das elektrische Feld \vec{E} werden dabei vereinfachend in der Konstanten C zusammengefasst.

$$I_v/C = (\cos \beta \cdot \cos \vartheta \cdot \cos \alpha + \cos \beta \cdot \sin \vartheta \cdot \sin \alpha \cdot \cos \phi + \sin \beta \cdot \sin \alpha \cdot \sin \phi)^2 \quad (2.10)$$

Wir nehmen an, dass die Moleküle der SAMs keine Vorzugsausrichtung auf der Probe besitzen, sondern die dreifache Rotationssymmetrie des Au(111)-Substrats annehmen.

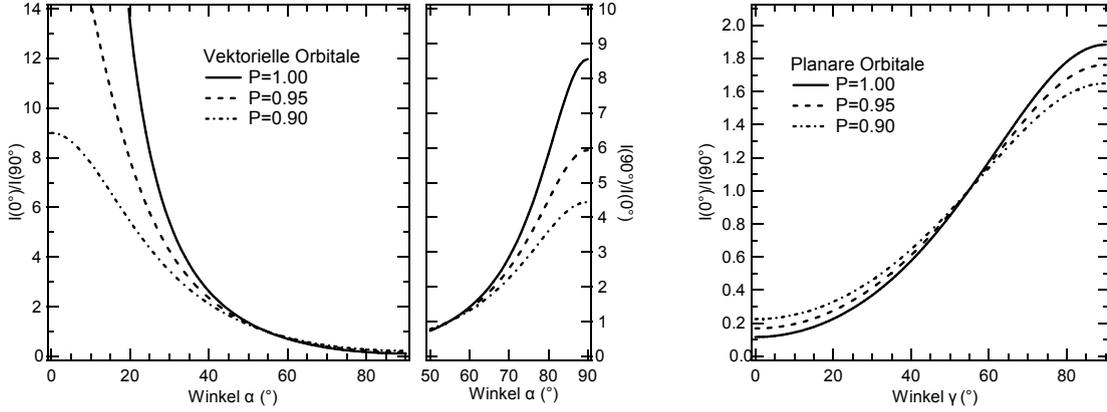


Abbildung 2.13: Intensitätsverhältnis bei Anregung in vektorartige (links) und planare (rechts) Orbitale unter $\beta_2 = 90^\circ$ und $\beta_1 = 0^\circ$.

Gleichung 2.10 lässt sich dann, ebenso wie bei isotroper Verteilung der Winkel, durch azimuthale Integration über ϕ vereinfachen.:

$$I_V/C = \cos^2 \beta \cdot \cos^2 \vartheta \cdot \cos^2 \alpha + 0.5 \cdot \cos^2 \beta \cdot \sin^2 \vartheta \sin^2 \alpha + 0.5 \cdot \sin^2 \beta \cdot \sin^2 \alpha \quad (2.11)$$

Bei bekanntem Einfallswinkel ϑ und unbekanntem Proportionalitätsfaktoren C werden zur Ermittlung des Polarwinkels α mindestens zwei Messungen unter den Winkeln β_1 und β_2 benötigt.

$$\frac{I_{V2}}{I_{V1}} = \frac{\cos^2 \beta_2 \cdot \cos^2 \vartheta \cdot \cos^2 \alpha + 0.5 \cdot \cos^2 \beta_2 \cdot \sin^2 \vartheta \sin^2 \alpha + 0.5 \cdot \sin^2 \beta_2 \cdot \sin^2 \alpha}{\cos^2 \beta_1 \cdot \cos^2 \vartheta \cdot \cos^2 \alpha + 0.5 \cdot \cos^2 \beta_1 \cdot \sin^2 \vartheta \sin^2 \alpha + 0.5 \cdot \sin^2 \beta_1 \cdot \sin^2 \alpha} \quad (2.12)$$

Gleichung 2.12 ist äquivalent zu

$$\frac{1}{\sin^2 \alpha} = 1.5 - 0.5 \cdot \frac{I_{V2} - I_{V1}}{I_{V2} \cos^2 \beta_1 \cos^2 \vartheta - I_{V1} \cos^2 \beta_2 \cos^2 \vartheta} \quad (2.13)$$

Bei der Anregung in planare Orbitale mit dem Lot \vec{N} zur Orbitalebene (vgl. Abb. 2.12 c) gilt statt Gleichung 2.9.

$$I_p \propto |\langle f | \vec{E} \cdot \vec{N} | i \rangle|^2 \propto \sin^2 \epsilon \quad (2.14)$$

Gleichung 2.14 lässt sich analog zu Gleichung 2.9 entwickeln. Da sich das Ergebnis nicht nach der Orientierung γ des planaren Orbitals auflösen lässt, sei auf Abbildung 2.13 verwiesen. Darin sind die Intensitätsverhältnisse $I_{V2}/I_{V1} = I(\beta_2 = 0^\circ)/I(\beta_1 = 90^\circ)$ für

die Anregung in vektorielle und planare Orbitale als Funktion der Orientierung des Übergangsdipolmoments dargestellt.

Bisher gingen wir von perfekt linear polarisiertem Röntgen-Licht aus. Das E -Feld von Synchrotron-Strahlung ist jedoch nicht ausschließlich in der Ebene des Speicherrings orientiert. Die Polarisation P gibt den Intensitätsanteil E^{\parallel} parallel zur Ringebene an der gesamten Feldintensität wieder.

$$P = \frac{|E^{\parallel}|^2}{|E^{\perp}|^2 + |E^{\parallel}|^2} \quad (2.15)$$

Für die Absorptionsintensitäten gilt daher allgemein

$$I(\beta, P) = P \cdot I(\beta, 1) + (1 - P) \cdot I(\beta, 0) \quad (2.16)$$

$$(2.17)$$

In Abbildung 2.13 ist gezeigt, wie der lineare Dichroismus $I(0^\circ)/I(90^\circ)$ mit sinkender Polarisation P abfällt. Die Kurven verschiedener P schneiden einander unter dem *magischen Winkel* $\alpha = 54.7^\circ$ beim Intensitätsverhältnis $I(0^\circ)/I(90^\circ) = 1$. Der magische Winkel $\alpha = 54.7^\circ$ hat die Besonderheit, dass die Absorption hier auch unabhängig vom Winkel β ist. Eine derartige Orientierung der Übergangsmomente ließe sich daher nicht von einer isotropen Verteilung unterscheiden.

Deutlich oberhalb der Ionisationsschwelle ist die Photoemissionswahrscheinlichkeit aus den totalsymmetrischen 1s-Niveaus unabhängig von der Orientierung des Feldvektors \vec{E} . In der Praxis werden die NEXAFS-Spektren verschiedener Winkel β dort an der Höhe des so genannten *Edge Jumps* aufeinander normiert und die Intensitätsverhältnisse $I(\beta_1)/I(\beta_2)$ ermittelt.

Fehlerquellen Bisher nahmen wir an, dass die Übergangsmomente einer Resonanz in allen Molekülen der Probe den gleichen Polarwinkel α besitzen. Aufgrund der nasschemischen Herstellung und der Verwendung biegsamer, nicht stufenfreier Glimmerplättchen werden die Werte α jedoch um einen Hauptwert α_0 streuen. Zusätzlich können die Moleküle einer Einheitszelle unterschiedlich orientiert sein (vgl. Kap. 3.5). In der NEXAFS-Spektroskopie wird das Signal der vom Synchrotronlicht angeregten Moleküle aufintegriert. Diese Mittelung verringert das Intensitätsverhältnis $I(\beta_1)/I(\beta_2)$. Da sich die gemessenen Kontraste mit nachträglichem Tempern der SAMs und der Verwendung monokristalliner Substrate nicht veränderten, gehen wir allerdings von nur geringen Inhomogenitäten in den verwendeten Proben aus.

Die exzitonische Wechselwirkung des Rumpflochs mit dem angeregten Elektron führt zu einer energetischen Absenkung des populierten Valenzniveaus um mehrere eV. Sie hängt zudem vom Überlapp zwischen Rumpfloch und angeregtem Valenzorbital ab. Diese energetische Verschiebung muss bei der Untersuchung der Valenzstruktur mittels NEXAFS-Spektroskopie beachtet werden.

2.5 Resonante Raman-Auger-Spektroskopie

2.5.1 Konzept der strahlungslosen Photonenstreuung

Nach der Photoemission eines Rumpfelektrons ν zerfallen die Rumpflöcher leichter Elemente auf einer Zeitskala von einigen Femtosekunden zu 99 % strahlungslos [McG69]. Dabei wird die Energie $E_{V1} - E_\nu$, die beim Füllen des Rumpflochs mit einem Valenzelektron V1 frei wird, auf ein weiteres Valenz-Elektron V2 der Energie E_{V2} übertragen (s. Abb. 2.14 b). Die Energie ϵ_A des emittierten Auger-Elektrons ist um den Term der Coulomb-Abstoßung $U_{V1,V2}$ der beiden Valenzlöcher des 2-Loch-Endzustandes vermindert.

$$\epsilon_A = E_{V1} - E_\nu - E_{V2} - U_{V1,V2} \quad (2.18)$$

Die Berechnung der Übergangsmatrixelemente des Auger-Prozesses gestaltet sich sehr umfangreich, da alle $N - 2$ Elektronen durch das Fehlen der Valenzelektronen V1 und V2 beeinflusst werden. Unter der Annahme, dass nur die direkt am Zerfallsprozess beteiligten Elektronen zum Übergangsmatrixelement beitragen und die restlichen Ladungsträger unbeeinflusst bleiben („Frozen-Orbital-Näherung“), lässt sich das Problem jedoch auf das eines 3-Elektronen-Systems reduzieren. Bei leichten Elementen lassen sich die Ladungsstromdichten der beiden Elektronen, und damit verbunden die Strom-Strom-Wechselwirkungen, vernachlässigen. Der Störoperator kann dann durch den Coulomb-Operator wiedergegeben und die Übergangswahrscheinlichkeit P nichtrelativistisch genähert werden [Cha76]. Da sich die Valenzelektronen nicht unterscheiden lassen, werden die elektronischen Wellenfunktionen einer Antisymmetrisierung unterzogen.

$$P \propto \left| \underbrace{\iint \Psi_\nu^*(\vec{r}_1) \Psi_{\epsilon_A}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \Psi_{V1}(\vec{r}_1) \Psi_{V2}(\vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2}_{\text{direktes Matrixelement}} - \underbrace{\iint \Psi_\nu^*(\vec{r}_1) \Psi_{\epsilon_A}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \Psi_{V2}(\vec{r}_1) \Psi_{V1}(\vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2}_{\text{Austauschmatrixelement}} \right|^2 \quad (2.19)$$

Neben den herkömmlichen Auger-Prozessen sind in dieser Arbeit auch Zerfälle resonanter Rumpflochanregungen von großer Bedeutung. Diese treten auf, wenn das Rumpfelektron nicht emittiert, sondern in ein gebundenes Niveau angeregt wird. Der Zerfall des neutralen Rumpflochzustands geschieht für isolierte Atome auf zwei Arten (Abb. 2.14 c). Im *Participant*-Kanal ist das angeregte Elektron direkt am Zerfall beteiligt, wobei nicht unterschieden werden kann, ob es das Rumpfloch auffüllt oder emittiert wird. Er führt, wie die direkte Valenzelektronen-Photoemission (Abb. 2.14 d), in einen 1-Loch-Endzustand. „Betrachtet“ das angeregte Elektron den Auger-Zerfall, so spricht man vom *Spectator*-Kanal (Abb. 2.14 c). Sein 2-Loch-1-Elektronen-Endzustand ist identisch mit dem der Photoemission eines Valenzelektrons mit Shake-up-Anregung. Wie in Kapitel 2.4 deutlich

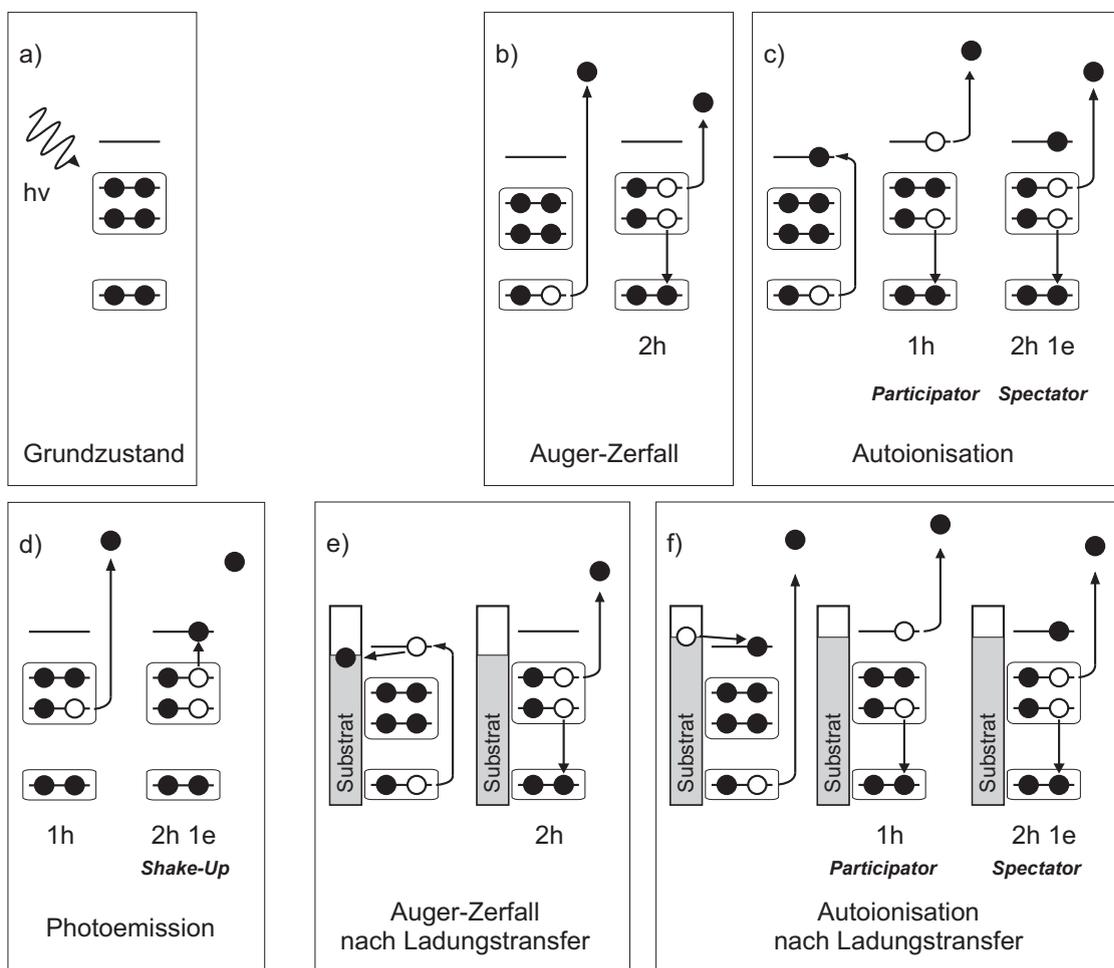


Abbildung 2.14: Zerfallskanäle nach Rumpflochanregung: a) Grundzustand b) Photoemission c) Autoionisation nach resonanter Anregung d) Auger-Zerfall nach nicht-resonanter Anregung e) Ladungstransfer vom Substrat in das Adsorbat nach nicht-resonanter Anregung und anschließende Autoionisation f) Ladungstransfer vom Adsorbat in das Substrat nach resonanter Anregung und anschließender Auger-Zerfall.

wurde, unterliegt die resonante Röntgen-Absorption bestimmten Auswahlregeln. Da einige Anregungszustände dipolverboten sind, werden möglicherweise nicht alle Endzustände der direkten Photoemission erreicht. Man nennt Spectator- und Participator-Zerfall auch „Autoionisation“, da ein neutrales, wenn auch angeregtes Atom scheinbar von selbst ionisiert [Arm00].

Gleichung 2.19 behält ihre Gültigkeit auch für Spectator- und Participator-Zerfälle, und obwohl die räumliche Verteilung der Elektronen des Auger-Zerfalls durch das Spectator-Elektron beeinflusst wird, ähneln sich Spectator- und Auger-Spektren meist stark [Bjo92a, Nep07, Aks88, Gal02b]. Deutlich wird der Einfluss des Spectator-Elektrons

dagegen in der *Spectator-Verschiebung*, die durch die Abschirmung der beiden Valenzbandl cher des Auger-Endzustands durch das Spectator-Elektron hervorgerufen wird. Durch die Verminderung der Coulomb-Abstoßung $U_{V1,V2}$ erhöht sich die kinetische Energie des emittierten Elektrons. Die Höhe der Spectator-Verschiebung hängt von der Dichteverteilung der Valenz-Elektronen und des Spectator-Niveaus ab. In ausgedehnten Elektronensystemen wie den π^* -Orbitalen des Poly(4-Hydroxystyrol), einem Phenol-substituierten Polymer, beträgt sie lediglich 2.5 eV [Gal02b]. Nach der atomaren $\text{Ar } 2p_{3/2} \rightarrow \text{Ar } 4s$ -Anregung liegt sie dagegen bei 6.6 eV [Aks88].

2.5.2 Verallgemeinerte Theorie des resonanten Auger-Zerfalls

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die resonante Anregung eines Atoms in gebundene Zustände und der anschließende Rumpfloch-Zerfall vereinfachend als zwei zeitlich getrennte Prozesse betrachtet. Die korrekte quantenmechanische Beschreibung ist jedoch ein kohärenter 1-Schritt-Streuprozess. Er wurde zuerst von Aberg *et al.* mithilfe zeitunabhängiger Streutheorie entwickelt [Abe92]. Er ist Grundlage des später vorgestellten resonanten Raman-Auger-Effekts. Das Übergangsmatrixelement zwischen dem Anfangszustand $|\Psi_{\alpha,\omega}\rangle$ und dem Endzustand $|\Psi_{\beta\alpha\epsilon_A}\rangle$ enthält sowohl einen nicht-resonanten als auch einen resonanten Beitrag.

$$T_{\beta\alpha}(\epsilon, \epsilon_A) = \underbrace{\langle \Psi_{\beta\epsilon_A}^- | \hat{H}_\gamma | \Psi_{\alpha\omega}^+ \rangle}_{\text{nichtresonante Streuung}} + \underbrace{\sum_{\nu} \int \frac{\langle \Psi_{\beta\epsilon_A}^- | \hat{H} - (\omega - E_0) | \Psi_{\tau\nu} \rangle \langle \Psi_{\tau\nu} | \hat{H}_\gamma | \Psi_{\alpha\omega}^+ \rangle}{\omega - (E_{\tau\nu} - E_0)} d\tau}_{\text{resonante Streuung}} \quad (2.20)$$

$ \Psi_{\alpha\omega}\rangle$	Anfangszustand: Atom + Photon
$ \Phi_{\tau\nu}\rangle$	Zwischenzustand: Rumpfloch und resonant angeregtes Elektron
$ \Psi_{\beta\epsilon_A}\rangle$	Endzustand: Ion + Spectator-Elektron + emittiertes Auger-Elektron
\hat{H}	Gesamt-Hamilton
\hat{H}_γ	Photon-Elektron-Wechselwirkungsoperator
ω	Photonenenergie
$E_{\tau\nu}$	Energie des angeregten Atoms
E_0	Energie des Atoms im Grundzustand
τ	Überschussenergie gegenüber dem Rumpfloch

Dabei enthält die Energie $E_{\tau\nu}$ des Zwischenzustands $|\Psi_{\tau\nu}\rangle$ die komplexe Lebensdauererweiterung Γ_ν des Rumpflochs [Fes58, Fes62].

$$E_{\tau\nu} \approx E_\nu + \tau + \frac{i}{2}\Gamma_\nu \quad (2.21)$$

Die Energie τ nimmt positive und negative Werte an, wenn die Anregung in Zustände über bzw. unterhalb der Kontinuumsgrenze geschieht.

Der Wirkungsquerschnitt $\sigma(\epsilon_A, \omega_0)$ hängt von der spektralen Verteilung $G(\omega - \omega_0, \gamma)$ der einfallenden Photonen um ω_0 mit der Linienbreite γ ab, sowie von der Verteilung $\Omega_{\beta\epsilon\epsilon_A}$ möglicher Endzustände mit der jeweiligen Lebensdauer verbreiterung $\Gamma_{\beta\epsilon\epsilon_A}$.

$$\begin{aligned} \sigma(\epsilon_A, \omega_0) \propto & \int_0^\infty \sum_{\beta\epsilon\epsilon_A} \Omega_{\beta\epsilon\epsilon_A} \left(\omega - \left(\epsilon_A + \left(E_\beta^+ - E_0 \right) \right), \Gamma_{\beta\epsilon\epsilon_A} \right) \\ & \times |T_{\beta\alpha}(\omega, \epsilon, \epsilon_A)|^2 \times G(\omega - \omega_0, \gamma) d\omega \end{aligned} \quad (2.22)$$

Für freie Atome sind diese Endzustände langlebig genug, um $\Omega_{\beta\epsilon\epsilon_A}$ durch eine Dirac'sche δ -Funktion zu beschreiben [Arm95, Kuk96]. In der Resonanz kann der Beitrag des direkten Übergangs in Gleichung 2.20 vernachlässigt werden, denn mögliche Interferenzen mit dem resonanten Kanal fallen dort aufgrund dessen stark ansteigender Intensität kaum ins Gewicht [Cam96b].

Resonanter Raman-Auger-Effekt Der quantenmechanisch abgeleitete Wirkungsquerschnitt der resonanten Streuung in Gleichung 2.22 findet seine Analogie im Bild eines statistischen 2-Schritt-Prozesses [Arm95]. In diesem regt ein Photonenstrahl in einer Probe von Atomen im Grundzustand ($E_i \equiv 0$) ein Rumpfelektron in eine isolierte Resonanz unterhalb der Ionisationsschwelle an (vgl. Abb. 2.15). Die Energieverteilung des resonanten Zwischenzustands sei eine Lorentz-Funktion $L_m(\omega - E_m)$ um das Maximum bei E_m und der Lebensdauer verbreiterung des Rumpflochs $\Gamma_m = \Gamma_h$. Die spektrale Verteilungsfunktion der einfallenden Photonen $G(\omega - \omega_0, \gamma)$ um die mittlere Energie ω_0 habe die Breite γ . Für die Absorptionswahrscheinlichkeit P_m gilt dann

$$P_m(\omega) \propto L_m(\omega - E_m) \cdot G(\omega - \omega_0) \quad (2.23)$$

Die Resonanz zerfällt in einen Endzustand mit Lorentz-förmiger Energieverteilung $L_f(\omega - \epsilon_A - E_f)$. Die Emissionswahrscheinlichkeit P nimmt dann die quantenmechanische Form des Wirkungsquerschnitts (Glg. 2.22) an.

$$P = \int_0^\infty L_f(\omega - \epsilon_A - E_f) \cdot L_m(\omega - E_m) \cdot G(\omega - \omega_0) d\omega \quad (2.24)$$

Es sei zunächst ein langlebiger Endzustand $L_f(\omega - \epsilon_A - E_f) \propto \delta(\omega - \epsilon_A - E_f)$ angenommen. Im Idealfall monochromatischer Röntgen-Strahlung ($G(\omega - \omega_0) \propto \delta(\omega - \omega_0)$) populieren die Photonen der Energie ω_0 einzelne Energien $E = \omega_0$ der Resonanz mit der Wahrscheinlichkeit $P_m = L_m(\omega_0 - E_m)$ (vgl. Abb. 2.15 a). Die Emissionswahrscheinlichkeit ist dann allein durch die Form der Resonanz gegeben.

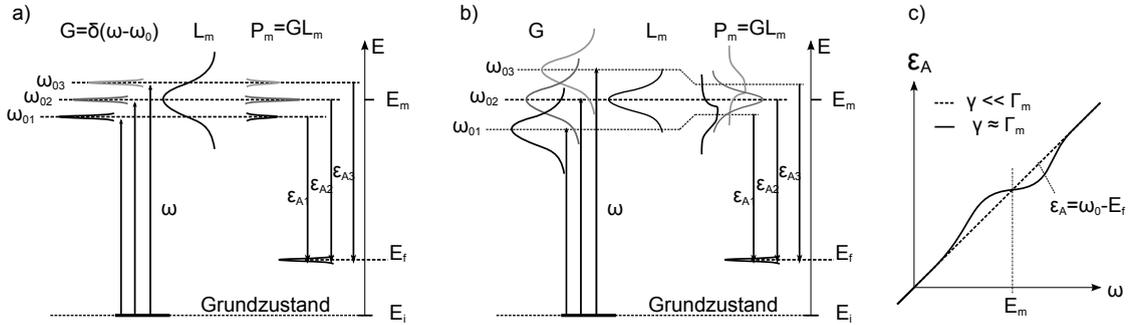


Abbildung 2.15: Bandpasseffekt bei der resonanten Raman-Streuung: a) $\gamma \ll \Gamma_m$, b) $\gamma \gtrsim \Gamma_m$. c) Die kinetische Schwerpunktsenergie des ausgehenden Elektrons dispergiert für $\gamma \ll \Gamma_m$ linear mit $h\nu$, jedoch nicht für $\gamma \geq \Gamma_m$.

$$P = P_m = L_m(\omega_0 - E_m) \quad (2.25)$$

Die Energie des auslaufenden Elektrons ist nach Einsetzen der δ -Funktion, unabhängig von der Form und Breite Γ_h des Zwischenzustands.

$$\epsilon_A = \omega_0 - E_f \quad (2.26)$$

Das heißt zum einen, dass ϵ_A entsprechend der eingestellten Photonenenergie linear anwächst und zum anderen, dass die Bandbreite der bei ω_0 emittierten Elektronen unterhalb der Lebensdauererweiterung $\Gamma_m = \Gamma_h$ des Rumpflochzustands liegt („Bandpass-Effekt“) [Arm00]. Die lineare Verschiebung des auslaufenden Auger-Elektrons bei schmalbandiger Anregung wird als „Resonanter Raman-Auger-Effekt“ bezeichnet.

Liegen die Anregungsbreiten $\gamma \gtrsim \Gamma_m$ über der Lebensdauererweiterung des Zwischenzustands, so werden die Punkte der Zwischenzustandsverteilung mit der Wahrscheinlichkeit $P_m = L_m(\omega - E_m)G(\omega - \omega_0)$ populiert. In Abbildung 2.15 b ist skizziert, dass die Energieverteilung der ausgehenden Auger-Elektronen eine gewisse Breite hat und ihre Schwerpunktsenergie sich nicht linear mit der Anregungsenergie ω_0 verschiebt. Für $\omega_0 < E_m$ gilt $\epsilon_A > \omega_0 - E_f$, für $\omega_0 > E_m$ gilt $\epsilon_A < \omega_0 - E_f$ (s. Abb. 2.15 c).

In der Praxis besitzt die spektrale Funktion $G(\omega - \omega_0)$ eine endliche Bandbreite γ . Für $\gamma < \Gamma_m$ ist die Energieverteilung der Auger-Elektronen im Resonanzmaximum $\omega_0 = E_m$ und weit außerhalb der Resonanz weiterhin Gauß-förmig, kann jedoch speziell an den Flanken der Resonanz davon abweichen. Trotz der schmalbandigen Anregungsbreiten heutiger Strahlungsquellen dispergieren die ausgehenden Elektronen molekularer Streuprozesse in der Regel nicht-linear, da die Anregungsenergie in Schwingungsanregung dissipieren kann [Hen07a]. Dies ist das Thema des folgenden Abschnitts.

2.5.3 Einfluss der nuklearen Dynamik

Die Bewegung der Elektronen ist über die Coulomb-Anziehung an die Bewegung und Lage der positiv geladenen Atomkerne gekoppelt. Aufgrund der relativen Trägheit der wesentlich schwereren Kerne darf die Elektronen-Bewegung als für kurze Zeiten unabhängig von der Kernbewegung angenommen werden (Born-Oppenheimer-Näherung). Die Gesamtwellenfunktion $|\Psi\rangle$ eines Moleküls kann als Produkt der Wellenfunktionen des Kerns $|\Psi^K(\vec{r}_K)\rangle$ und der Elektronen $|\Psi^E(\vec{r}_E, \vec{r}_K)\rangle$ geschrieben werden.

$$|\Psi\rangle \approx |\Psi^K(\vec{R}_K)\rangle \cdot |\Psi^E(\vec{r}_E, \vec{R}_K)\rangle \quad (2.27)$$

Der Gesamt-Hamilton ergibt sich aus der Summe der Hamilton-Operatoren von Kern- und Elektronenbewegung. Entsprechendes gilt für seine Eigenenergien.

$$\begin{aligned} H &\approx H^K + H^E \\ E &\approx E^K + E^E \end{aligned} \quad (2.28)$$

Die Dauer einer resonanten atomaren Anregung durch ein Röntgen-Photon ($\sim 10^{-17}$ s [Ohn94]) ist deutlich kürzer als jede nukleare Bewegung, so dass sich während der Anregung weder der Ort noch der Impuls der Kerne merklich ändern (Franck-Condon-Prinzip). Die Born-Oppenheimer-Näherung behält somit ihre Gültigkeit für den Anregungsprozess. Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen dem Anfangszustand $|\Psi_\alpha\rangle$ und dem zerfallendem Zwischenzustand $|\Psi_{\tau\nu}\rangle$ hängt dann zum einen vom elektronischen Übergangselement und zum anderen vom Überlapp der Kernwellenfunktionen ab, der in den Franck-Condon-Faktoren beschrieben wird.

Im Anfangszustand $|\Psi_\alpha\rangle$ befinde sich nun das nukleare Wellenpaket $|\Psi_\alpha^K\rangle$ im vibronischen Grundzustand $n_\alpha = 0$. Entsprechend dem Franck-Condon-Prinzip gleichen Ort und Impuls des Wellenpakets nach der resonanten Anregung zunächst noch dem des Anfangszustands $|\Psi_{\tau\nu}^K(t=0)\rangle = |\Psi_\alpha^K\rangle$ (vgl. Abb. 2.16 a). Das Paket lässt sich als Überlagerung stationärer Kernwellenfunktionen $|n_{\tau\nu}\rangle$ innerhalb der Bandbreite Δ der Einhüllenden der Vibrationsverteilung beschreiben. Die Einhüllende ist umso breiter, je mehr sich die Potentiale von Anfangs- und angeregtem Zwischenzustand unterscheiden.

$$|\Psi_{\tau\nu}^K(t)\rangle = \sum_{n_{\tau\nu}} a_{\tau\nu} |n_{\tau\nu}\rangle e^{-iE_{\tau\nu}^K \cdot t} \quad (2.29)$$

Nach der Anregung beginnt das Wellenpaket augenblicklich, entlang der Potentialfläche des Zwischenzustands $|\Psi_{\tau\nu}\rangle$ zu propagieren. Aufgrund der Anharmonizität des Potentials gehen dabei die Phasenbeziehung und Kohärenz der einzelnen stationären Kernwellenfunktionen verloren, was zu einer Verbreiterung des zerfallenden Wellenpakets führt [Fri90].

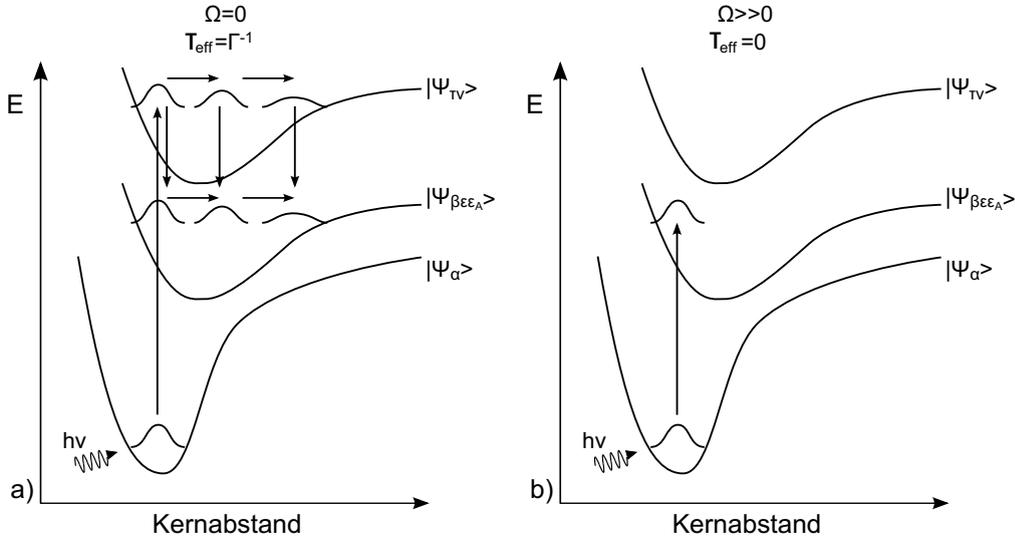


Abbildung 2.16: a) Nukleare Dynamik während des Zerfallsprozesses nach [Ced93]. b) Das Detuning Ω vermindert die effektive Streuzeit τ_{eff} , in der das nukleare Wellenpaket entlang der Zwischenzustands propagieren kann. Für sehr großes Ω wird der Anfangszustand $|\Psi_\alpha\rangle$ direkt auf den Endzustand $|\Psi_{\beta\epsilon\epsilon_A}\rangle$ abgebildet.

Die Propagation sei vom Zerfall in den langlebigen Endzustand $|\Psi_{\beta\epsilon\epsilon_A}\rangle$ begleitet [Pah96]. Dieser bildet wiederum gemäß dem Franck-Condon-Prinzip die Verteilung der Zwischenzustands-Wellenfunktionen $|\Psi_{\tau\nu}^K(t_d)\rangle$ zum jeweiligen Zeitpunkt des Zerfalls t_d auf die Endzustands-Kernwellenfunktionen $|\Psi_{\beta\epsilon\epsilon_A}^K\rangle$ ab. Da die Schwerpunktsbewegung des Kernwellenpakets der Beschreibung der klassischen Mechanik genügt, besitzt es an den klassischen Umkehrpunkten des Potentials maximale Aufenthaltsdauer. Bei langlebigen Zwischenzuständen, in denen das Wellenpaket vor dem Zerfall einige Male oszillieren kann, weist das Zerfallsspektrum daher in erster Näherung eine 2-Peak-Struktur auf [Nee94].

Das Wellenpaket des Zwischenzustands zerfällt kontinuierlich mit einer Rate $1/\tau_\nu$ in den Endzustand $|\Psi_{\beta\epsilon\epsilon_A}\rangle$. Dort propagiert es weiter und überlagert kohärent mit zu späteren Zeitpunkten zerfallenen Paket-Teilen (vgl. Abb. 2.16 a, [Ced93]). Die unterschiedlichen Phasen der zeitlichen Entwicklungen $\exp(-iE_{\tau\nu}t)|\Psi_{\tau\nu}\rangle$ und $\exp(-iE_{\beta\epsilon\epsilon_A}t)|\Psi_{\beta\epsilon\epsilon_A}\rangle$ führen zu Interferenzmaxima und -minima in der zeitabhängigen Amplitude des resonanten Auger-Prozesses.

Lebensdauer-Vibrations-Interferenz Erreicht die Lebensdauererweiterung Γ_ν des Zwischenzustands den Abstand benachbarter Vibrationsniveaus, so werden diese kohärent angeregt [Flo85, Ced93, Nee94, Pia00] und interferieren beim Zerfall in den gleichen Endzustand konstruktiv oder destruktiv. Die Interferenzen fallen umso mehr ins Gewicht, je größer die Lebensdauererweiterung Γ_ν ist und je enger die Vibrationsniveaus zusammenliegen. Die energetische Lage der Interferenzmaxima unterscheidet sich im Allgemeinen geringfügig von denen der direkten Terme [Osb95].

Anregung abseits des Resonanzmaximums In den Ausläufern der Resonanz kommt es, anders als in der Resonanz, zur vollständigen Entkopplung des Streuprozesses von der nuklearen Dynamik. Dieser Spezialfall wird im Folgenden anhand der zeitunabhängigen Herleitung von Sundin *et al.* [Sun97, Gel97, Pia00] vorgestellt. Die zeitabhängige Entwicklung findet sich bei [Gor98, Gel99, Pia00].

Der Anfangszustand $|i\rangle$ sei weiterhin nicht schwingungsangeregt ($n_i = 0$). Für den Wirkungsquerschnitt der Resonanz gilt

$$\sigma(\Omega, \epsilon) = \sum_{n_f} |F_{n_f}|^2 \Phi(\Omega, \gamma), \quad (2.30)$$

mit der Streuamplitude

$$F_{n_f} = \beta_f \sum_{n_m} \frac{\langle n_f | n_m \rangle \langle n_m | 0 \rangle}{h\nu - (E_m - E_0) + i\Gamma} \quad (2.31)$$

Das Detuning $\Omega = h\nu - (E_m - E_0)$ bezeichnet die Differenz der Anregungsenergie $h\nu$ zur Resonanzenergie $E_m - E_0$ des Zwischenzustands im Schwingungsniveau $n_m = 0$. Ist die Anregung Φ schmalbandig und Ω deutlich größer die Schwingungsverbreiterung Δ des Zwischenzustands, so tragen die einzelnen Schwingungsniveaus n_m gleich stark zu σ bei. Sie lassen sich daher aufsummieren ($\sum_m |n_m\rangle \langle n_m| = 1$). Es gilt dann

$$F_{n_f}^R = \beta_f \frac{\langle n_f | 0 \rangle}{\Omega + i\Gamma} \quad (2.32)$$

Der Wirkungsquerschnitt ist nun unabhängig von der Resonanz $|m\rangle$. Man spricht von „Fast Auger Resonant Raman Scattering“. Fallen zudem Potentialfläche des Anfangs- und des Endzustands zusammen, so gilt $\langle n_f | 0 \rangle = \delta_{n_f,0}$, und damit

$$\sigma(\Omega, \epsilon) = \frac{\beta_f^2}{\Omega^2 + \Gamma^2} \Phi(\Omega, \gamma). \quad (2.33)$$

Der Ausdruck $\tau_{\text{eff}} = 1/\sqrt{\Omega^2 + \Gamma^2}$ wird als „Korrelationszeit“ oder „effektiven Streuzeit“ bezeichnet. Anders, als ihr Name suggeriert, stellt sie jedoch keine physikalische Größe dar. Die Zeitkonstante der molekularen Anregung τ_h bleibt von τ_{eff} unberührt. τ_{eff} ist lediglich ein Konzept zur Verbildlichung des Streuprozesses. Dieses besagt, dass die Entwicklung der Kernwellenfunktionen in der Potentialfläche des Zwischenzustands umso geringer ausfällt, je weiter die Photonenenergie von der Resonanz entfernt ist. Bei großem Ω erfährt das Wellenpaket des Grundzustands im Zwischenzustand keine Veränderung und wird direkt auf den Endzustand abgebildet. Im Allgemeinen gilt Ω als groß in den Ausläufern der Resonanz [Sun97, Pia99], denn ist $|\Omega|$ größer als die Schwingungsverbreiterung Δ der Resonanz, so ist die effektive Streuzeit τ_{eff} geringer als die Zeitskala $1/\Delta$, auf der das Wellenpaket im Zwischenzustand deformiert wird.

2.5.4 Elektronen-Dynamik schwach wechselwirkender Adsorbat-Substrat-Systeme

Die vorangegangene Beschreibung der resonanten und nicht-resonanten Rumpflochanregung behält ihre Gültigkeit auch für adsorbierte Atome und Moleküle. Natürlich wirkt sich die Wechselwirkung mit dem Substrat auf den Streuprozess aus. So tragen Bildladungen im Metall [Chi86] oder Polarisierungseffekte in benachbarten Adsorbaten zur Abschirmung der Valenzlöcher des Adsorbat-Endzustands bei. In Chemisorbaten führt Ladungstransferausgleich häufig sogar zur vollständigen Neutralisierung des 2-Loch-Auger-Endzustands [Sch79, Ohn94]. An der Oberfläche erhöht sich die ohnehin starke Abschirmung der Endzustände im Auger-Kanal also durch die Anwesenheit eines Spectator-Elektrons nicht wesentlich. Die Spectator-Verschiebung von Adsorbaten ist daher meist geringer als in der Gasphase. Darüber hinaus unterscheiden sich die Zerfallsspektren des Adsorbats wegen der möglichen Vielteilchen-Wechselwirkung mit Substrat-Ladungsträgern in der Regel von jenen freier Moleküle [Sch79].

Ein weiterer Unterschied zwischen Adsorbaten und isolierten Molekülen besteht in einem zusätzlichen Zerfallskanal der resonanten Anregung. Insofern Adsorbat und Substrat elektronisch gekoppelt sind, kann ein angeregtes Adsorbat-Elektron aus einem Zustand oberhalb des Fermi-Niveaus in energetisch günstigere Substratzustände relaxieren (s. Abb. 2.14 e). Beim Ladungstransfer in das Substrat geht die Kohärenz von Anregung und Zerfall verloren, und die Beschreibung als 1-Schritt-Prozess in Gleichung 2.20 ist nicht mehr zulässig. Nach dem Verlust des angeregten Elektrons zerfällt der ionisierte Rumpflochzustand des Adsorbats in den 2-Loch-Endzustand des Auger-Prozesses. Das auslaufende Elektron besitzt daher eine konstante kinetische Energie.

In Abbildung 2.17 ist das Verhalten der drei Zerfallskanäle für zwei Resonanzen $|m_1\rangle$ und $|m_2\rangle$ zusammengefasst. Für beide Resonanzen befindet sich das Adsorbat nach einem Ladungstransfer in das Substrat im gleichen Endzustand. Das ausgehende Auger-Elektron besitzt stets die gleiche Energie ϵ_A . Auch in den Participator-Kanälen enthält der Endzustand keine Information über die angeregte Resonanz, und bei gleichem 1-Loch-Endzustand hängt die relative Energie des ausgehenden Elektrons nur von der Photonenenergie $h\nu$ ab. In den Spectator-Kanälen der beiden Resonanzen kann die Abschirmung des 2-Loch-Endzustands durch das Spectator-Elektron unterschiedlich stark ausfallen. Abbildung 2.17 enthält daher zwei verschieden starke Spectator-Verschiebungen.

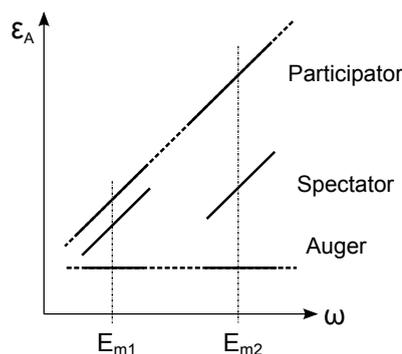


Abbildung 2.17: Mögliche Kanäle der Autoionisation von Adsorbaten.

Core-Hole-Clock-Methode Die *Core-Hole-Clock*-Methode ermöglicht es, die Transferate des angeregten Elektrons vom Adsorbat in das Substrat aus den Intensitäten des

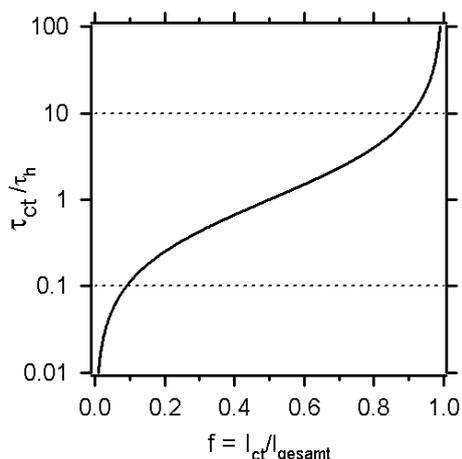


Abbildung 2.18: Ladungstransferzeit τ_{ct} in Vielfachen der Rumpflochlebensdauer τ_h . Für $\tau_{ct} < 0.1 \tau_h$ und $\tau_{ct} > 10 \tau_h$ fallen Fehler in f besonders stark ins Gewicht. Daher wird die Core-Hole-Clock-Technik nur für $0.1 \tau_h < \tau_{ct} < 10 \tau_h$ angewendet.

Spectator-, des Participator- und des Auger-Kanals in den Zerfallsspektren zu berechnen [Bjo92a, Ohn94]. Dabei dient die Rumpflochlebensdauer τ_h als interne, weitestgehend von ihrer chemischen Umgebung unabhängige Zeitreferenz (s. Tab. 2.1). Unter der Annahme eines exponentiellen Rumpflochzerfalls mit der Rate $1/\tau_h$ sowie eines elastischen Tunnelprozesses des angeregten Elektrons gemäß $\exp(-t/\tau_{ct})$ gilt:

$$\tau_{ct} = \tau_h \frac{I - I_{ct}}{I_{ct}} \quad (2.34)$$

I_{ct} ist die Intensität des Zerfallskanals, dem der Ladungstransfer vorausgeht („ct“ für „charge transfer“). Für den Fall des Elektronentransports in das Substrat ist $I_{ct} \equiv I_{\text{inkohärent}} = I_{\text{Auger}}$ und $I - I_{ct} \equiv I_{\text{kohärent}} = I_{\text{Spectator}} + I_{\text{Participator}}$.

$$\tau_{ct} = \tau_h \frac{I_{\text{Spectator}} + I_{\text{Participator}}}{I_{\text{Auger}}} = \tau_h \frac{1}{f^{-1} - 1} \quad (2.35)$$

Die Darstellung mittels $f = I_{ct}/I_{\text{gesamt}}$ in Abbildung 2.18 zeigt den Gültigkeitsbereich der Core-Hole-Clock-Methode. Bei sehr großen und kleinen Werten von f nimmt die Steigung in Gleichung 2.35 stark zu- bzw. ab. Da hier kleine Fehler in f große Unsicherheiten für τ_{ct} bewirken, sind Aussagen über Transferzeiten nur für den Bereich $\tau_{ct} = [0.1 \tau_h; 10 \tau_h]$ sinnvoll.

Ladungstransfer vom Substrat in das Adsorbat ist ebenfalls möglich (s. Abb. 2.14f). Muss für die Rumpflochresonanz weniger Energie aufgebracht werden als für die Rumpfloch-Ionisation, so kann – die entsprechende elektronische Kopplung vorausgesetzt – ein Elektron des Substrats in das ionisierte Adsorbat tunneln. Bei ausreichend hoher Tunnelrate treten Participator und Spectator-Kanäle im Zerfallsspektrum auf. Es gilt dann $I_{ct} = I - I_{\text{Auger}}$ [Bjo92a].

$$\tau_{ct} = \tau_h \frac{I_{\text{Auger}}}{I_{\text{Spectator}} - I_{\text{Participator}}} \quad (2.36)$$

Rumpfloch	Lebensdauer	
C1s	6.8 – 10.0 fs	[Cov91]
C1s	6.8 fs	[Os95]
N1s	6.4 fs	[Kem96]
N1s	4.8 – 7.5 fs	[Cov91]
O1s	3.9 – 5.0 fs	[Cov91]

Tabelle 2.1: Die Rumpflochlebensdauern τ_h ergeben sich aus den Lebensdauerbreitungen Δ der jeweiligen XPS-Linien zu $\tau_h = \hbar/\Delta$. τ_h hängt von der Dichte der Valenzelektronen am Rumpfloch ab [Cov91]. Im Allgemeinen variiert sie jedoch nur geringfügig mit der chemischen Umgebung und eignet sich daher als interne Zeitreferenz der Core-Hole-Clock-Technik.

Die Verwendung exponentieller Ratengleichungen in der Core-Hole-Clock-Methode ist ein stark vereinfachendes Modell des Ladungstransfers. In dieser Form erfasst sie beispielsweise nicht die periodischen Schwankungen der Tunnelwahrscheinlichkeit eines schwingungsangeregten Adsorbats. Im Fall eines dissoziierenden Adsorbats muss die Exponentialfunktion mit einer Stufenfunktion überlagert werden [Brh02]. Im Limes starker Kopplung ($\tau_{ct} \ll \tau_h$) wird das genaue Transferverhalten jedoch unwichtig, da das angeregte Elektron ohnehin schon frühzeitig delokalisiert. Zudem basiert die Technik auf der Konstanz der Zerfallsrate $1/\tau_h$ des Rumpflochs. Da diese von der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Rumpfloch und Valenzbandwellenfunktionen abhängt, spiegelt τ_h für leichte Elemente die Population der 2p- und 2s-Orbitale wieder. Sie variiert mit der chemischen Umgebung um maximal ± 1 Elektron und führt deswegen zu Variationen von τ_h um $\pm 20\%$ (vgl. Tab. 2.1).

Im Allgemeinen wird der exponentielle Ladungstransfer für $\tau_{ct} \sim \tau_h$ als gute Näherung betrachtet [Ohn94, Gor01]. Die Selbstkonsistenz der Core-Hole-Clock-Methode wurde bereits an $c(4 \times 2)S/Ru(0001)$ durch den Vergleich von Koster-Kronig-Zerfällen der $S2s \rightarrow 3p$ -Anregung ($\tau_{ct,S2s} = 0.5$ fs) mit dem langsameren Zerfall der $S1s$ -Anregung ($\tau_{ct,S1s} = 0.99$ fs) bestätigt. Die Methode liefert zudem mit der zeitaufgelösten 2PPE-Technik übereinstimmende Ergebnisse [Foh07]. Teilweise unterbietet die Core-Hole-Clock-Methode die zeitliche Auflösung herkömmlicher 2PPE-Aufbauten (10 – 100 fs). So können mithilfe des Koster-Kronig-Zerfalls Prozesse im Attosekundenbereich beobachtet werden, bei denen das angeregte Elektron in ein Niveau der gleichen Hauptschale relaxiert. Aufgrund des großen Überlapps zwischen dem angeregten Zustand und dem Endzustand liegen die Zerfallsraten deutlich über 1 fs^{-1} [Foh05].

2.6 UV/vis-Absorptionsspektroskopie

Über kombinierte Beleuchtungs- und Absorptionsexperimente im UV- und sichtbaren Bereich (UV/vis) lässt sich die Dynamik der Photoisomerisierung gelöster Azobenzole einfach und direkt im Energiebereich des Schaltprozesses analysieren (vgl. Kap. 5, [Ale06a, Hag09a]). Zudem können Azobenzol-SAMs zwischen den Strahlzeiten am Synchrotron charakterisiert werden (Kap. 3.5, [Wan97, Tam98, Tam02]). Der folgende Abschnitt erläutert die Charakteristika der UV/vis-Spektren von chromophorhaltigen-SAMs.

Absorptionsbanden von Aggregaten organischer Farbstoffmoleküle sind typischerweise gegenüber jenen gelöster Monomere verschoben oder aufgespalten. Die spektralen Veränderungen gehen sowohl auf die Wechselwirkungen zwischen den Übergangsdipolmomenten der aggregierten Chromophore, als auch auf die Wechselwirkung zwischen ihren statischen Dipolmomenten zurück. Davydov *et al.* erklärten dieses Verhalten mit den Eigenschaften von Frenckel-Exzitonen [Dav62]. Ursprünglich wurden die Übergangsdipolmomente dabei als Punkt-Dipole beschrieben [Kas65]. Für den Fall, dass der Abstand der Chromophore in der Größenordnung ihrer Ausdehnung liegt, erhält man mit dem *Extended Dipole-Model* bessere Ergebnisse [Czi70, Kat05]. Dazu werden die Übergangsdipolmomente als positive und negative Punktladungen im Abstand l_{tr} dargestellt, wie in Abbildung 2.19 a gezeigt ist.

Im Folgenden wird ein 2-dimensionales Aggregat einzelner Monomere m betrachtet. Die Verschiebung E_{shift} der Absorptionbanden ergibt sich aus der Differenz der Eigenwerte des Gesamt-Hamiltons $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}_{\text{int}}$ des angeregten Monomers und des Aggregats unter der Anwendung der Auswahlregeln [Kat05, und enthaltene Referenzen]. $\hat{H}^{(0)}$ ist dabei die Summe aller Monomer-Hamiltons und \hat{H}_{int} der Hamilton ihrer elektrostatischen Wechselwirkungen. Mit der Ladungsverteilung $\hat{\rho}_m(r)$ im Molekül m , der Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 und der relativen Permittivität ϵ_r schreibt sich \hat{H}_{int} als

$$\hat{H}_{\text{int}} = 1/2 \sum_m \sum_{n \neq m} \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \int d^3r_m \int d^3r_n \frac{\hat{\rho}_m(r_m)\hat{\rho}_n(r_n)}{|r_m - r_n|} \quad (2.37)$$

Da die Abmessungen der Chromophore den intermolekularen Abständen entsprechen, kann das Extended Dipole Model angewendet werden [Kuh95, Kat05]. Die Determinante $E_{\text{shift}} = J + K$ der Schrödinger-Gleichung $\hat{H}\Psi = E\Psi$ des angeregten Aggregats setzt sich aus den Beiträgen der Übergangsdipolmomente J (nicht-Diagonalen-Elemente) und der statischen Dipole K (Diagonalen-Elemente) zusammen.

$$J = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_{n \neq m} \int d^3r_m \int d^3r_n \frac{\rho_m^{(tr)}(r_m)[\rho_n^{(tr)}(r_n)]^*}{|r_m - r_n|} \quad (2.38)$$

wobei $\rho_m^{(tr)} \equiv \langle e_m | \hat{\rho}_m | g_m \rangle$ gilt. $|e_m\rangle$ und $|g_m\rangle$ sind Wellenfunktionen des Chromophors m im angeregten bzw. im Grundzustand. Das Dipolmoment $\mu_m^{(tr)} = \int d^3r_m \hat{r}_m \hat{\rho}_m^{(tr)} = -e \langle e | \hat{r}_m | g \rangle$ von $\rho_m^{(tr)}$ entspricht dem Übergangsdipolmoment zwischen $|g_m\rangle$ und $|e_m\rangle$. Die

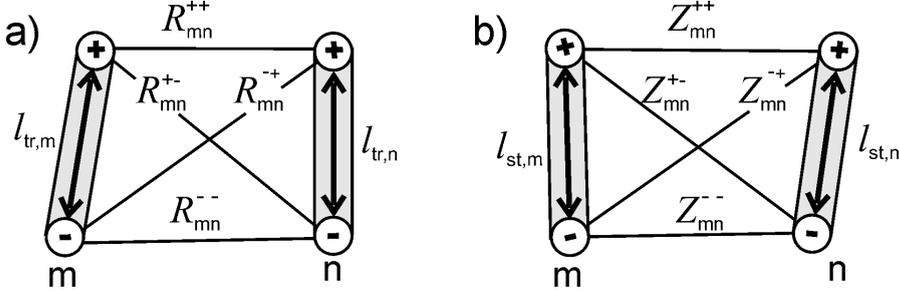


Abbildung 2.19: Im *Extended Dipole-Model* werden die Übergangsdipolmomente J (a) und die statischen Dipolmomente K (b) als Dimere dargestellt.

quantenmechanische Beschreibung in Gleichung 2.38 vereinfacht sich für gleiche Moleküle m und n ($\mu_m^{(tr)} = \mu_n^{(tr)}$) im Extended Dipole Model zu

$$J_{mn} = \frac{|\mu_{tr}|^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon l_{tr}^2} \left(\frac{1}{R_{mn}^{++}} + \frac{1}{R_{mn}^{--}} - \frac{1}{R_{mn}^{+-}} - \frac{1}{R_{mn}^{-+}} \right) \quad (2.39)$$

Für den Beitrag der statischen Dipolmomente K ergibt sich in der quantenmechanischen Beschreibung

$$K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_{n \neq m} \int d^3r_m \int d^3r_n \frac{\Delta\rho_m^{(eg)}(r_m)\rho_n^{(g)}(r_n)}{|r_m - r_n|} \quad (2.40)$$

mit der Ladungsverteilung im Grundzustand $\rho_n^{(g)}(r_n)$ und der Differenz der Ladungsverteilungen im angeregten und im Grundzustand $\Delta\rho_m^{(eg)}(r_m)$. Gleichung 2.40 lässt sich analog zu Gleichung 2.38 vereinfachen.

$$K_{mn} = \frac{|\mu_g||\Delta\mu_{eg}|}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r l_g l_{eg}} \left(\frac{1}{Z_{mn}^{++}} + \frac{1}{Z_{mn}^{--}} - \frac{1}{Z_{mn}^{+-}} - \frac{1}{Z_{mn}^{-+}} \right) \quad (2.41)$$

Der Beitrag der statischen Dipolmomente zur Verschiebung E_{shift} spielt nur eine Rolle, wenn das Molekül im Grundzustand ein endliches Dipolmoment $|\mu_g|$ besitzt, das sich von dem des angeregten Moleküls $|\mu_{eg}|$ unterscheidet ($\Delta\mu_{eg} = \mu_e - \mu_g$; vgl. Glg. 2.41). Die elektrostatischen Dipole stabilisieren oder schwächen den angeregten Zustand also nur für ein polares Molekül im Grundzustand, dessen Ladung sich bei der Anregung umverteilt [Kat05]. In der Regel fällt ihr Anteil an der Gesamtverschiebung klein aus.

Die Bedeutung der SAM-Struktur für die Verschiebung E_{shift} ist groß, da die Abstände der Punktladungen (Abb. 2.19) im Nenner der Gleichungen 2.39 und 2.41 stehen und eine drastische Erhöhung von $|E_{\text{shift}}|$ bei Annäherung der Dipole bewirken. Aufgrund dessen lassen sich beispielsweise H- und J-Aggregate unterscheiden. Die Absorptionsbanden der H-Aggregate sind blauverschoben. Sie bestehen aus Chromophorketten, deren molekulare Übergangsdipolmomente jeweils senkrecht zur Reihenrichtung stehen. Im Gegensatz

dazu führt die Anordnung der Übergangsdipolmomente von J-Aggregaten parallel zur Reihenrichtung zur Rotverschiebung der Absorptionsbanden.

3 Azobenzol-SAMs

Azobenzol-SAMs werden in dieser Arbeit am Beispiel von TFAzon- und HAzo6-SAMs dargestellt. Um die Interpretation der Messergebnisse zu erleichtern, findet zudem das Modellsystem der Alkanthiol-SAMs Eingang in die Diskussion.

Mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (*X-ray Photoemission Spectroscopy*, XPS) wird zunächst die homogene Chemisorption der Moleküle auf der Goldoberfläche sichergestellt, sowie die chemischen Verschiebungen der C1s- und N1s-Rumpfniveaus charakterisiert. Besonderes Augenmerk gilt dabei auch der Beurteilung eines möglichen, durch Synchrotronlicht hervorgerufenen Strahlenschadens.

Mithilfe der Kombination von NEXAFS-Messungen (*Near-Edge X-ray Absorption Fine-Structure*) mit Grundzustandsrechnungen zum freien TFAzo6-Molekül werden daraufhin die unbesetzten elektronischen Zustände der Chromophore identifiziert und die Orientierung der Moleküle auf der Goldoberfläche ermittelt. Autoionsationsmessungen in den NEXAFS-Resonanzen werden hinsichtlich der Ladungsträgerdynamik im fs-Bereich analysiert.

Auf Grundlage der NEXAFS-Daten sowie von UV/vis-Messungen ergibt sich ein Strukturmodell des Azobenzol-SAMs, das mit den bekannten Veröffentlichungen konsistent ist. Darüber hinaus wird anhand der spektralen Verschiebungen, die die optischen Übergänge im SAM in den UV/vis-Messungen im Vergleich zur Azobenzol-Lösung erfahren, die exzitonische Kopplung der Moleküle im SAM beschrieben. Diese stellt, ebenso wie die sterische Behinderung durch benachbarte Chromophore, einen Grund für die Abnahme der optischen Isomerisierbarkeit der Azobenzol-SAMs im Vergleich zur Lösung dar. Eine Diskussion zur optischen Schaltbarkeit schließt dieses Kapitel ab.

3.1 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Die Bindungsenergien von Rumpfniveaus sind elementspezifisch, hängen für chemisch gebundene Atome jedoch auch von der Art der Bindung sowie dem Element des Bindungspartners ab. Dies verursacht energetische Verschiebungen in XP-Spektren, anhand derer sich wiederum Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung unbekannter Proben ziehen lassen (*Elektronen-Spektroskopie zur Chemischen Analyse*, ESCA). Durch den Vergleich der XP-Spektren der TFAzon-SAMs mit jenen der HAzo6- und der Alkanthiol-SAMs sollen im Folgenden die verschiedenen, energetisch gegeneinander verschobenen Beiträge identifiziert werden. Auf Endzustandeffekte der Photoelektronen-Emission, die die XPS-Bindungsenergien zusätzlich beeinflussen, wird am Ende des Kapitels gesondert eingegangen. Alkanthiol-SAMs werden im Weiteren als C_n -SAMs bezeichnet, wobei n für die Anzahl der Methylenheiten in der Alkankette steht.

Die Identifizierung einzelner Substituenten aus den chemischen Verschiebungen setzt eine ausreichende instrumentelle Auflösung voraus. In den vorgestellten Messungen betrug diese, soweit nicht anders angegeben, 140 meV. Dabei entfielen jeweils 100 meV auf die Beiträge von Analysator und Röntgen-Quelle. Die Spektren besitzen damit eine bessere Auflösung als die bereits von uns veröffentlichten [Sch08]. Die Photoemissionslinien wurden mittels Voigt-Profilen, der Beitrag inelastisch gestreuter Elektronen über einen Shirley-Untergrund angepasst [Shi72, Sea06]. Die Bindungsenergien E_b der Rumpfniveaus beziehen sich auf die Fermi-Energie. Sie wurden aus der Differenz der kinetischen Energie E_k des gemessenen Photoemissionspeaks und des Au4f_{7/2}-Peaks ermittelt. Das Au4f_{7/2}-Niveau besitzt die Bindungsenergie von $E_b = 83.95$ eV [Sea01].

$$E_b = E_b(\text{Au4f}_{7/2}) + (E_k(\text{Au4f}_{7/2}) - E_k) \quad (3.1)$$

Die XPS-Intensitäten sind auf die Flächen der Au4f-Peaks normiert. Die Bindungsenergien sowie die Halbwertsbreiten der Voigt-Profile sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

3.1.1 Die Schwefel-Gold-Bindung

Die reproduzierbare Herstellung homogener SAMs setzt die definierte Chemisorption des Thiol-Ankers am Au(111)-Substrat voraus. Eine Zusammenstellung der teilweise stark auseinandergehenden Ansichten über den Adsorptionsplatz des Schwefels auf der Au(111)-Oberfläche findet sich in Kapitel 2.1. In allen diesen Bildern bestehen die S2p-Spektren der Alkanthiolat-SAMs aus einem Dublett von S2p_{3/2}- und S2p_{1/2}-Niveaus mit einer Spin-Bahn-Aufspaltung von 1.18 eV [Sha06, und enthaltene Referenzen],[Cas96] und einem Intensitätsverhältnis von 2 : 1. Der S2p_{3/2}-Peak liegt für $C_n/\text{Au}(111)$ -SAMs zwischen Bindungsenergien von 161.90 eV [Hei01c] und 162.1 eV [Yan02] und besitzt Halbwertsbreiten von 0.56 bzw. 0.63 eV. Der Beitrag der experimentellen Auflösung von 0.1 eV ist in den zitierten Arbeiten vernachlässigbar. Im Weiteren bezeichnet die Bindungsenergie E_b die Lage des S2p_{3/2}-Niveaus.

Die Bindungsenergien aller in Abbildung 3.2 gezeigten $S2p_{3/2}$ -Niveaus von $E_b = 162.0\text{ eV}$, sowie ihre vergleichsweise geringe Linienbreiten von 0.37 und 0.47 eV belegen die korrekte, homogene Anbindung der Moleküle an die Oberfläche. Das C6-Spektrum zeigt aufgrund einer verwendeten Auflösung von 0.2 eV eine geringfügig vergrößerte Halbwertsbreite von 0.55 eV . Die $S2p$ -Intensitäten der Cn - und TFAzon-SAMs verringern sich mit zunehmender Länge der Alkylketten, da die emittierten Elektronen des Schwefels beim Durchqueren der organischen Schicht inelastisch gestreut werden.

Ein weiteres $S2p$ -Dublett befindet sich bei 160.98 eV . Im C10-SAM besitzt es eine ungewöhnlich kleine Halbwertsbreite von 0.27 eV und macht lediglich ca. 2% der Fläche des Hauptdubletts aus. Peaks um $E_b = 161.1\text{ eV}$ werden vereinzelt auf Alkylthiolate mit einer abweichend koordinierten S-Au-Bindung zurückgeführt [Cas96, Hut96], weit häufiger jedoch auf atomaren Schwefel [Duw04, Hei01a, Hei01c, Feu04, Feu05]. Dieser kann bei der Dissoziation der S–C-Bindungen unter fortwährender Röntgen-Strahlungsexposition entstehen [Feu05]. Im vorliegenden Fall geht das Dublett jedoch nicht auf Strahlenschäden zurück, da sich die Peakhöhe während aufeinander folgenden Messungen und in Relation zur initialen Peakhöhe kaum ändert. Eine Verunreinigung der verwendeten Substanzen, die mittels *Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)* (NMR) und Massenspektroskopie fortwährend auf ihre Reinheit überprüft wurden, lässt sich ebenfalls mit großer Sicherheit ausschließen. Da das Dublett fehlt, wenn die Proben unter UHV-Bedingungen durch Aufdampfen auf frisch präparierten, unkontaminierten Gold-Einkristallen hergestellt wurden (nicht gezeigt), muss der atomare Schwefel aus der Raumluft stammen. Bei der nasschemischen Präparation kann er offenbar nicht vollständig durch den SAM verdrängt werden (s. auch [Bre07]). In Übereinstimmung damit beobachtet man das Schwefel-Dublett in Abbildung 3.2 vor allem bei Azobenzol-SAMs, die aufgrund ihrer voluminösen Kopfgruppe weniger Adsorptionsplätze belegen und den Schwefel dadurch schlechter verdrängen können. So benötigen zwei Moleküle des HAzo6-SAMs 48 \AA^2 [Wol95], im Cn -SAM dagegen 43 \AA^2 [Cal95].

Mit zunehmender Kettenlänge und Molekülgröße tritt an der niederenergetischen Flanke des dominierenden $S2p$ -Dubletts eine erhöhte Intensität auf. Es könnte sich hierbei um einen geringen Anteil physisorbierter Moleküle handeln, die sich aufgrund der stärkeren van-der-Waals-Kräfte zwischen großen Molekülen im Anschluss an das Einlegen schlechter abspülen lassen. Hinweise auf physisorbierte Moleküle ergeben sich aus der Literatur: bei C22-SAMs erzeugen die ungebundenen Thiole ein Dublett bei 163.5 eV [Cas96], bei physisorbiertem Methanthiol tritt es bei 164 eV [Nuz87] auf. Gerade die Zunahme des Signals mit steigender Molekülgröße spricht aber dafür, dass es sich um inelastisch gestreute Elektronen des $S2p$ -Dubletts bei 162 eV handelt. Diese Vermutung stützt sich auch auf die ungewöhnlich große Halbwertsbreite von 1.3 eV . Es ist auszuschließen, dass das Signal auf das Aufbrechen der S-Au-Bindung durch die Wechselwirkung mit langsamen Sekundärelektronen und die Bildung von Dialkylsulfiden (R_1-S-R_2) zurückgeht. Zwar stimmt deren Bindungsenergie von 163.3 eV für Cn -SAMs [Hei01c, Zha02, Feu05] mit der Lage des hier gefundenen Signals gut überein, da sich die $S2p$ -Spektren nach den ersten Messungen jedoch nur marginal ändern, kann das Signal nicht auf die Erzeugung von

Dialkylsulfiden durch Röntgen-Bestrahlung zurück geführt werden.

Das Vorhandensein von Sulfonaten ($R-SO_2-O^-$), die bei der Lagerung von Thiolen entstehen können [Yan02], wurde durch Messung der XP-Spektren bis zu einer Bindungsenergie von 178 eV ausgeschlossen. Da kein oxidiertes Schwefel auftrat, wird diese Region hier nicht gezeigt. Auch der *Odd-Even*-Effekt wurde nicht beobachtet. Er tritt auf, wenn große Substituenten wie Azobenzol bei der Aggregation im SAM starke intermolekulare Kräfte entwickeln, die über die Alkylkette an die S-Au-Bindung weitergegeben werden. Aufgrund dessen besitzen kurzkettige Alkanthiolat-Biphenyle ($HS-(CH_2)_n-BP$) mit gerader Anzahl von Methylgruppen ($n = \{4; 6\}$) gleiche $S2p_{3/2}$ -Bindungsenergien [Cyg06], während sie zwischen $n = 3$ und $n = 4$ um 40 meV variiert. Da Alkylketten mit zunehmender Länge jedoch flexibler werden, ist der *Odd-Even*-Effekt ab $n \approx 7$ nicht mehr wirksam. Die hier verwendeten Kettenlängen $n = \{3 + 1; 6 + 1; 10 + 1\}$ (+1 für das zusätzliche Sauerstoffatom) sind daher zu lang, um den Effekt sicher nachweisen oder ausschließen zu können.

Das $S2p$ -Dublett bei $E_b = 162.0$ eV dominiert die Schwefel-XP-Spektren der verwendeten SAMs. Seine geringe Halbwertsbreite sowie die lediglich geringfügigen Anteile weiterer $S2p$ -Spezies belegen die Homogenität der Anbindung der Thiolate an das Goldsubstrat, so dass für die weiteren Messungen Proben in gleichbleibend guter Qualität zur Verfügung stehen.

3.1.2 Photoemission aus dem $C1s$ -Niveau

In den Molekülen C_n , HAZo6 und TFAzo6 besitzen die Nachbaratome des Kohlenstoffs mitunter stark voneinander abweichende Elektronegativität. Die so hervorgerufene Umverteilung der elektrischen Ladung im Molekül (s. Abb. 3.1) sowie Endzustandseffekte verursachen stark voneinander abweichende XPS-Bindungsenergien der $C1s$ -Niveaus. Diese werden im Folgenden durch sukzessive Analyse der C_n -, HAZo6- und TFAzo6-XP-Spektren den jeweiligen atomaren Gruppen zugeordnet.

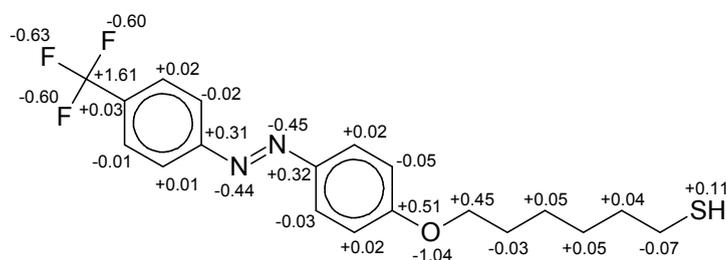


Abbildung 3.1: Nettoladungen in Einheiten der Elementarladung im TFAzo6-Molekül [McN08]. Negative Werte entsprechen einem Elektronenüberschuss. Im C_n -SAM erhält das Schwefelatom einen Ladungsübertrag von 0.09 Elektronen aus dem Au-Substrat [Car06].

Messungen an C_n -SAMs Die Bindungsenergien der $C1s$ -Hauptlinie liegen für den $C10$ - und den $C6$ -SAM bei 284.60 ± 0.11 eV bzw. 284.41 ± 0.03 eV (Peak 1 in Abb. 3.2),

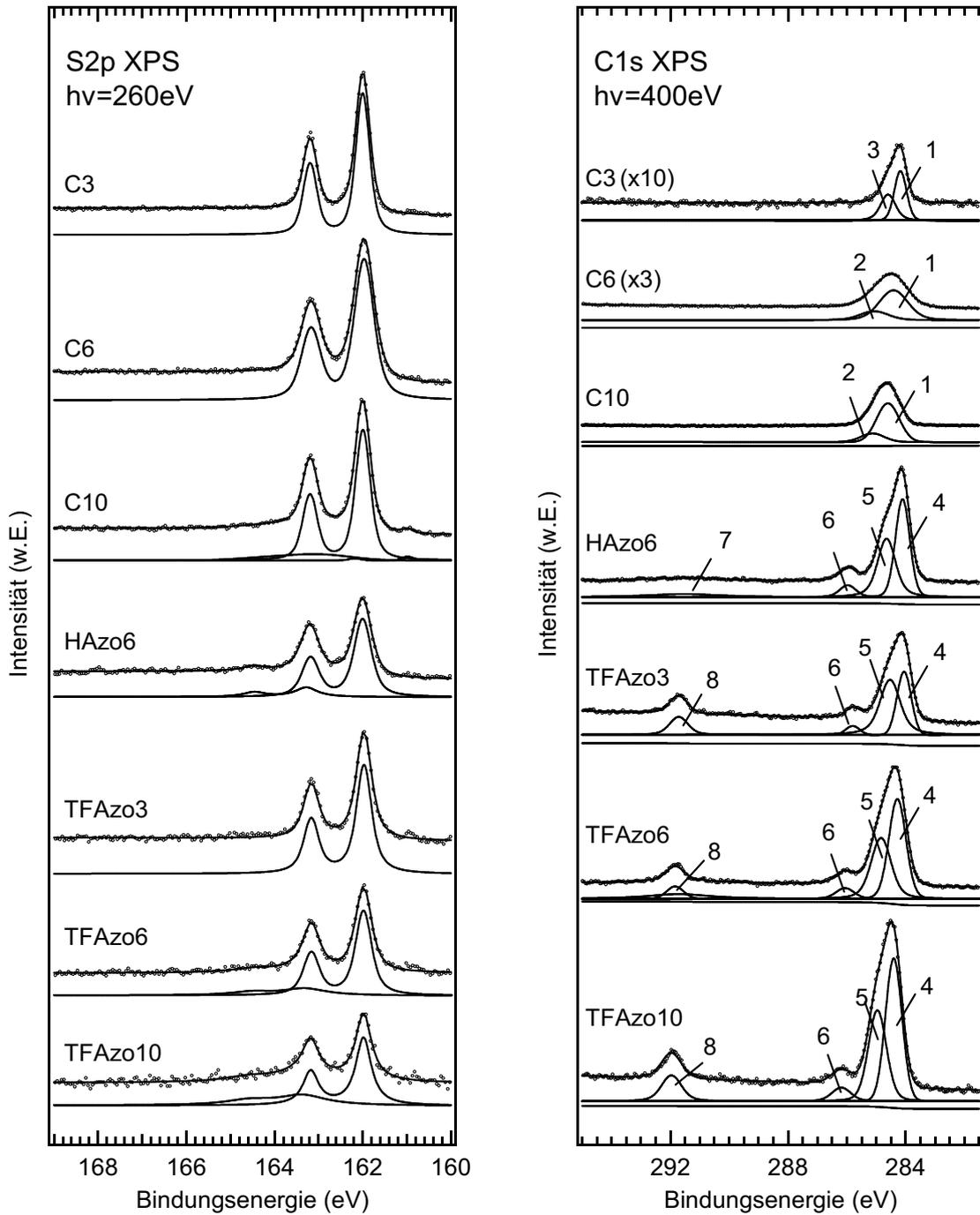


Abbildung 3.2: XP-Spektren der S2p- und C1s-Niveaus der untersuchten SAMs. Markierungen der C1s-Spektren: 1. C–C; 2. C–C_{Volumen}; 3. C–S; 4. C=C; 5. C–N, C–C; 6. C–O; 7. Shake-Up; 8. CF₃. Die Messungen wurden an Strahlrohr U41-1 PGM durchgeführt.

und damit im Rahmen der bekannten Literaturwerte von 285.0 eV (C12) und 284.4 eV (C2) [Bie94]. Der Abfall der Bindungsenergie mit der Kettenlänge entsteht durch die unterschiedlich starke Abschirmung der C1s-Rumpflöcher durch das Metallsubstrat, die vor allem für substratnahe Rumpflöcher wirksam ist [Hei03, Nep07]. Da die mittlere freie Weglänge der emittierten Elektronen für die verwendeten kinetischen Energien von $E_k = 100$ eV bei ca. 5.4 \AA liegt [Lam99], tragen bei langkettigen SAMs vor allem die äußeren Kohlenstoffatome, das heißt solche mit ähnlichen C1s-Bindungsenergien zum Signal bei. Für kurz-kettige SAMs, in denen vor allem substratnahe C1s-Niveaus geprobt werden, verbreitert sich der Emissionspeak aufgrund der sich stärker unterscheidenden Bindungsenergien. So verringert sich die Halbwertsbreite von C12- zu C14-SAMs von 0.92 auf 0.83 eV [Hei03]. In den vorliegenden C_n -SAMs beträgt sie 0.91 eV (C10; instrumentelle Auflösung 0.14 eV) und 1.14 eV (C6; instrumentelle Auflösung 0.2 eV). Diese relativ niedrigen Werte belegen zusätzlich zu den S2p-Peaks die Homogenität der verwendeten SAMs.

Der C10-SAM besitzt neben seinem Hauptpeak eine um 0.53 eV verschobene Schulter bei 285.13 ± 0.55 eV (Peak 2 in Abb. 3.2), die $20 \pm 7\%$ der C1s-Gesamtintensität ausmacht. Im C6-SAM liegt sie um 0.66 eV verschoben bei 285.07 ± 0.07 eV und trägt $23 \pm 7\%$ zur Gesamtintensität bei. Mögliche Gründe für das Auftreten dieser Schulter sollen im Folgenden kurz diskutiert werden.

Heister *et al.* [Hei03] finden in C_n -SAMs eine stets um 0.47 eV von der Hauptlinie verschobene Komponente, die bei langen Alkylketten einen von n unabhängigen Anteil von 25 % der Gesamtintensität ausmacht. Sie folgern daraus, dass es sich hierbei um eine Volumenkomponente handelt, die aus einem Energieverlust bei Mehrelektronenprozessen oder Schwingungsanregungen, beispielsweise der C-H-Streckschwingung zwischen 0.35 und 0.39 eV, herrührt. Diese Erklärung lässt sich im Rahmen der Fehlergrenze sowohl auf die hier gefundene energetische Verschiebung als auch den Flächenanteil der Schulter anwenden.

Teilweise wird die Schulter auch dem Beitrag des Kohlenstoffs der C_n -SAMs in direkter Nachbarschaft des Schwefels zugesprochen [Sha06, Cyg06, und enthaltene Referenzen]. In diesem Fall würde die relative Signalstärke der Schulter mit sinkender Kettenlänge der C_n -SAMs anwachsen. Dies ist nur für den C3-SAM der Fall, dessen Schulter 42 % der Gesamtfläche ausmacht.

Im C3-SAM liegt die Schulter bei 284.69 eV (Peak 3), das heißt 0.71 eV neben dem Hauptpeak bei 283.98 eV (Peak 1). Mit $E_b = 283.98$ eV ist die minimale C1s-Bindungsenergie auf Au(111) erreicht. Sie stimmt mit jener der *Lying-Down*-Phase kurzzeitig eingelegter C10/Au(111)-SAMs überein. Deren flach auf dem Substrat liegenden Moleküle besitzen eine Bindungsenergie von 284.0 eV [Yan02]. Trotz ihrer Adsorptionsgeometrie zeigt die *Lying-Down*-Phase das für SAMs typische S2p-Dublett bei $E_b = 162.0$ eV. Es besteht daher die Möglichkeit, dass ein Teil des C3-SAMs ebenfalls in der *Lying-Down*-Phase vorliegt, zumal der Ordnungsprozess der C3-Moleküle aufgrund geringerer van-der-Waals-Kräfte länger benötigt als bei den C6- oder C10-Molekülen.

Offenbar dominiert oberhalb von $n = 6$ der Volumenbeitrag der C_n -SAMs über jenen

der Grenzschicht. Bei kleineren Kettenlängen gewinnt das Signal des an den Schwefel gebundenen Kohlenstoffs an Bedeutung, da es nur geringfügig von der darüber liegenden Alkylmatrix gedämpft wird.

Messungen an HAzo6-SAMs Die Spektren der HAzo6-SAMs enthalten vier deutlich unterscheidbare Komponenten. Die Hauptlinie des HAzo6-SAM liegt bei 284.11 eV (Halbwertsbreite 0.58 eV, Peak 4), dem Wert aromatisch gebundenen Kohlenstoffs in Biphenyl-SAMs von 284.1 – 284.2 eV [Cyg06]. Ein deutlich separierter Peak bei 285.97 eV (0.66 eV, Peak 6) reproduziert die C1s-Bindungsenergie von Ester-Phenoxy-Gruppen 1.7 eV neben den Phenyl-Peaks [Nor88]. Wir ordnen ihn daher den beiden Kohlenstoffatomen in direkter Nachbarschaft des Sauerstoffs. Ihre chemische Verschiebung geht, wie Abbildung 3.1 verdeutlicht, auf ihre positive Partialladung von jeweils 0.5 e zurück. Im Vergleich dazu fällt die Nettoladung von 0.3 e der an die Azo-Gruppe angrenzenden Kohlenstoffatome (1 und 1' in Abb. 2.4) klein aus. Dementsprechend müssen die entsprechenden Beiträge zum XP-Spektrum, sowie jene der Alkylkette, in der Schulter des Hauptpeaks 284.65 eV (0.72 eV, Peak 5) liegen. Die relative schwache Shake-Up-Struktur bei 291.54 eV (3 eV, Peak 7) stammt aus Übergängen innerhalb der Phenylringe [Nor88, Cla76, Wei98]. In den Spektren der TFAzo n -SAMs wird sie vom Signal der CF₃-Gruppe überlagert, so dass ein Shake-Up-Peak lediglich zur Simulation des TFAzo6-Spektrums angenommen wurde.

Für den folgenden Intensitätsvergleich ist zu bedenken, dass die mittlere freie Weglänge bei einer kinetischen Energie von $E_k = 100$ eV lediglich 5.4 Å beträgt [Lam99].¹⁰ Im vorliegenden Experiment nimmt die Signalstärke somit schon nach dem ersten Phenylring deutlich ab. Dennoch bestätigt das Intensitätsverhältnis der vier Peaks die stöchiometrischen Verhältnisse der vorgenommenen Aufteilung im HAzo6-Molekül. Es liegt bei $I(\text{C}=\text{C}) : I(\text{C}-\text{N}, \text{C}-\text{C}) : I(\text{C}-\text{O}) : I(\text{C}=\text{C}_{\text{Shake-Up}}) = 7.5 : 3.4 : 1.9 : 1.5$. Die Beiträge der Hauptlinie und der Shake-Up-Struktur entsprechen den neun, chemisch nicht verschobenen, Kohlenstoffatomen der Phenylringe: $7.5 + 1.5 = 9$ (Position 2,3,5,6 und 2', 3', 4', 5', 6' in Abb. 2.4). Der Anteil des Esterpeaks von 1.9 macht den Beitrag der zwei an den Sauerstoff gebundenen Kohlenstoffatome aus. Die restlichen 3.4 Einheiten verbleiben für die beiden Nachbaratome des Stickstoffs sowie das stark gedämpfte Signal der Alkylkette.

Messungen an TFAzo6-SAMs Die Trifluormethylgruppe des TFAzo6 verursacht Peak 8 bei $E_b = 291.84$ eV des XP-Spektrums. Dessen Verschiebung gegenüber den Phenylbeiträgen um 6.6 eV hat ihren Ursprung in der hohen Elektronegativität der Fluoratome [Fre00]. Die geringe Halbwertsbreite von 0.68 eV liegt deutlich unter dem bereits veröffentlichten Wert von 0.95 eV [Sch08]. Starke Schwingungsanregungen der Trifluormethylgruppe, wie in [Sch08] vermutet, schließen wir daher aus.

Die übrigen Bestandteile der TFAzo6-Spektren ähneln jenen des HAzo6 stark. Der aromatische Kohlenstoff der Positionen 2, 3, 5 und 6 sowie 2', 3', 5' und 6' (s. Abb. 2.4) findet

¹⁰Der Wert von 5.4 Å gilt für Cn -SAMs. $E_k = 100$ eV ist die kinetische Energie der hier detektierten Photoelektronen.

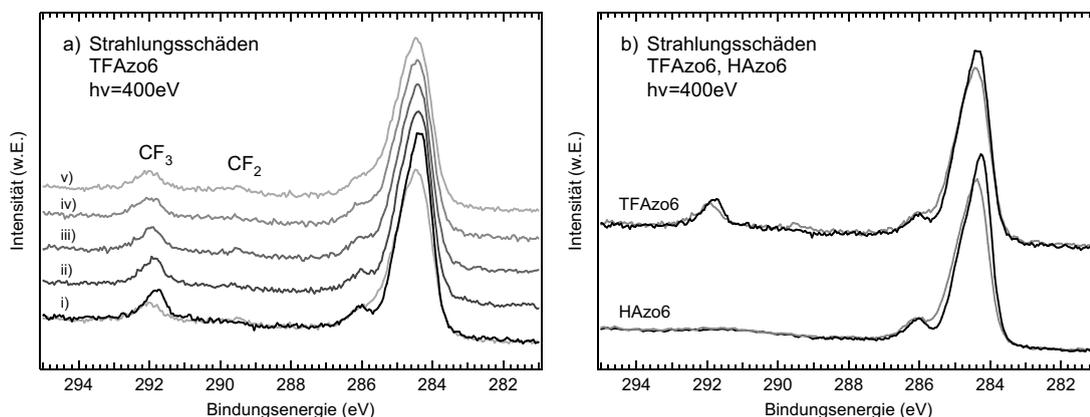


Abbildung 3.3: a) Serie aufeinander folgender C1s-XP-Spektren am TFAzo6-SAM mit einer Dosis von jeweils $1.5 \cdot 10^{15} \text{ h}\nu/\text{cm}^2$ bei $T = 90 \text{ K}$. Das Spektrum des nahezu unbeschädigten SAMs (i) wurde zum direkten Vergleich mit dem der fünften Messung (v) unterlegt. b) HAzo6- und TFAzo6-SAM zeigen im Bereich der Hauptlinie ähnliche Veränderungen.

sich bei 284.28 eV . Die C1s-Niveaus in Nachbarschaft der Stickstoffatome sowie in der Alkylkette treten bei 284.84 eV zutage. Die Peaks der Phenoxy-Gruppe erscheinen bei 286.06 eV . Eine flache Shake-Up-Struktur der Phenylringe bei 291.71 eV komplettiert das Spektrum. Die Intensitätsverhältnisse aller TFAzon-SAMs weichen von jenen des HAzo6 deutlich ab ($I(\text{C}=\text{C}) : I(\text{CN}, \text{C}-\text{C}) : I(\text{CO}) : I(\text{C}=\text{C}_{\text{Shake-Up}}) : I(\text{CF}_3)) = 6.5 : 5.0 : 0.8 : 1.5 : 0.8$).

Die Verschiebung aller XPS-Linien (C1s- und auch N1s) des TFAzo6-SAMs gegenüber dem HAzo6-SAM um $0.1 - 0.2 \text{ eV}$ zu höheren Bindungsenergien ist kein Anfangszustandseffekt, denn wie in Abbildung 3.1 deutlich wird, verursacht die CF_3 -Gruppe keine starken Ladungsverschiebungen innerhalb der Phenylringe oder gar der Alkylkette. Eine möglicher Endzustandseffekt könnte in einer unterschiedlichen Abschirmung der Ladungen in TFAzo6- und HAzo6-SAM liegen (vgl. Kap. 3.4 und 3.2.2).

Strahlungsschäden In der Röntgen-basierten Elektronenspektroskopie stellt die chemische Modifikation organischer Schichten während der Messung ein ernstzunehmendes Problem dar [Hei01c, Hei04]. Durch die Wechselwirkung der Moleküle mit Sekundärelektronen aus dem Substrat kann es dabei zur Dissoziation und zur Umlagerung kovalenter Bindungen kommen [Men01, Oht90, Fre00, und enthaltene Referenzen]. Die Veränderungen lassen sich durch Verringerung der Proben Temperaturen stark reduzieren, da die dissoziierenden Fragmente aufgrund ihrer geringeren Mobilität an ihren ursprünglichen Positionen „einfrieren“ [Feu04]. Eine nur kurzzeitig geschwächte Bindung kann so nach der Abregung wieder gebildet werden, ohne dass das Molekül auseinander bricht. Aus diesem Grund wurden alle Messungen dieser Arbeit bei Proben Temperaturen von $\sim 90 \text{ K}$ durchgeführt. Aromatisch-aliphatische SAMs sind gegen die Zerstörung durch langsame Elektronen resistenter als rein aliphatische, wie der Beschuss mit Elektronen der kinetischen Energie $E_k = 10 \text{ eV}$ zeigt [Hei04, Ron01]. Dennoch sind Strahlenschäden im

Allgemeinen unvermeidbar, und gerade bei hochauflösenden Messungen muss ein Kompromiss zwischen ausreichender Zählrate und vertretbarem Ausmaß an Strahlenschaden gefunden werden, wie die folgenden Messungen an TFAzo6-SAMs belegen.

Die irreversible Bildung von Doppelbindungen und atomarem Schwefel ist bei einer Dosis von $5 \cdot 10^{16} \text{ h}\nu/\text{cm}^2$ nicht mehr zu vernachlässigen [Feu04, Feu05]. Abbildung 3.3 a enthält eine Serie von C1s-Spektren bei einer Dosis von jeweils $1.5 \cdot 10^{15} \text{ h}\nu/\text{cm}^2$. Die Trifluoromethyl-Gruppen der TFAzon-SAMs dissoziieren aufgrund ihrer Lage an der Grenzschicht zum Vakuum verhältnismäßig leicht vom Molekülrumpf. Der Vergleich des ersten Spektrums mit dem fünften verdeutlicht die Intensitätsabnahme des CF_3 -Peaks um $50 \pm 15 \%$. Seine Verschiebung um 0.2 eV zu höheren Bindungsenergien geht mit einer leichten Verbreiterung einher. Bei 289.53 eV entsteht unterdessen ein weiterer Peak, der dem chemisch weniger stark verschobenem CF_2 -Radikal zugerechnet wird [Fre00]. Er ist in [Sch08] noch deutlicher zu erkennen. Der Hauptpeak bei 284.28 eV verliert über die fünf Spektren hinweg $10 \pm 3 \%$ seiner Intensität. Seine Verschiebung um 0.1 eV geht mit einer gleich starken Verbreiterung einher. Sie kann auf eine Verbreiterung der Beiträge aus Peak 5 zurückgeführt werden. Dieser schließt die Intensitätslücke zwischen Phenoxygruppe und Hauptpeak bei 286 eV nach schon einem XPS-Spektrum deutlich. Da die Ester-Gruppe vergleichsweise stabil gegen Strahlungsschäden ist [Hei04] und sich zudem auch weder in den N1s-XP- noch in den N1s-NEXAFS-Spektren Schäden erkennen lassen, muss die Verbreiterung von Peak 5 aus Schäden der Alkylketten hervorgehen. HAzo6-SAMs zeigen im Bereich des Hauptpeaks eine identische Veränderung (s. Abb. 3.3 b). Dies zeigt, dass die dortigen Veränderungen nicht auf die CF_3 -Gruppe zurückzuführen sind.

Bei den vorliegenden Messungen lag der Photonenfluss im Bereich von $4 \cdot 10^{13} \text{ h}\nu/\text{cm}^2\text{s}$. Ein typisches XP-Spektrum entspricht einer Dosis von ca. $5 \cdot 10^{15} \text{ h}\nu/\text{cm}^2$, eine NEXAFS-Messung einer Dosis von ca. $10^{16} \text{ h}\nu/\text{cm}^2$. Um die Auswirkung des Strahlenschadens auf die Messungen gering zu halten, wurden stärker strukturierte Bereiche der Spektren, insbesondere bei NEXAFS- und Autoionisationsmessungen, stets zuerst aufgenommen.

3.1.3 Photoemission aus dem N1s-Niveau

Die Bindungsenergien der N1s-XPS-Linien in Abbildung 3.4 b zeigen, wie bereits die C1s-Linien, eine klare Abhängigkeit von der Länge der Alkylketten. Für die TFAzo10-SAMs liegt sie bei 399.50 eV, für TFAzo6 bei 399.38 eV und für TFAzo3 bei 399.17 eV. Die Abwesenheit der CF_3 -Gruppe im HAzo6-SAM verschiebt die N1s-Bindungsenergie, analog zum C1s-Niveau, um 0.1 – 0.2 eV auf 399.24 eV. Die Halbwertsbreiten der N1s-Linien sind mit 0.9 eV deutlich größer als jene der benachbarten Kohlenstoffatome. Dies geht auf eine stärkere Schwingungsanregung bei der Erzeugung des N1s-Rumpflochs zurück, wie in Kapitel 3.3 gezeigt wird. Die starken Shake-Up-Beiträge der N1s-XP-Spektren werden im folgenden Abschnitt behandelt.

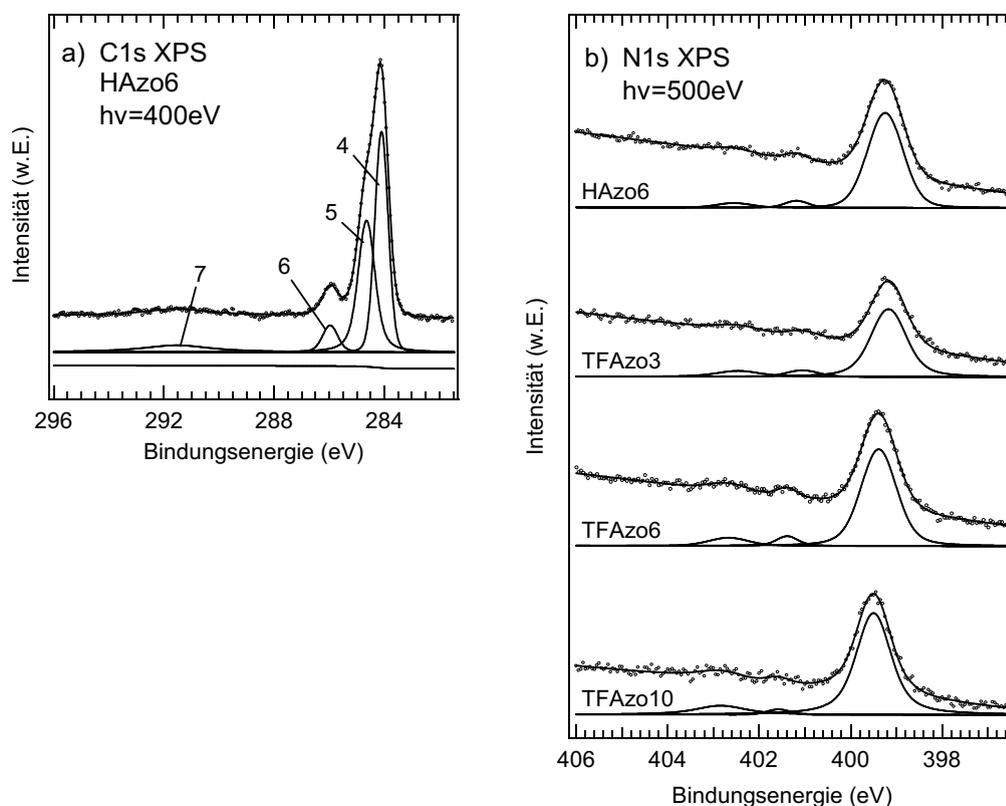


Abbildung 3.4: a) C1s-XP-Spektrum des HAzo6 SAM. Die Nummerierung der Peaks wurde aus Abb. 3.2 übernommen. 4. C=C; 5. C–N, C–C; 6. C–O; 7. Shake-Up. Die Shake-Up-Struktur (7) ist wesentlich stärker gegen die Hauptlinie (4) verschoben als in den N1s-XP-Spektren. b) XPS an den N1s-Niveaus der azobenzolhaltigen SAMs.

3.1.4 Shake-Up-Prozesse

Die N1s-Linie des HAzo6-SAMs in Abbildung 3.4 b besitzt, wie die übrigen Azobenzol-SAMs, zwei ausgeprägte Shake-Up-Satelliten im Abstand von 2.0 und 3.3 eV von der Hauptlinie. Für gelöstes HAzo6 finden bei den ähnlichen Energien von 2.8 eV und 3.6 eV die optischen Übergänge $n - \pi^*$ bzw. $\pi - \pi^*$ in die angeregten Zustände S_1 bzw. S_2 statt. Dies legt nahe, dass es sich bei den gefundenen Shake-Up-Strukturen um die Übergänge von HOMO in LUMO, sowie von HOMO–1 in LUMO handelt. Shake-Up-Übergänge sind empfindlich auf Endzustandseffekte, so dass die energetischen Abweichungen zwischen den Übergangsennergien, insbesondere zwischen 2.0 und 2.8 eV, vermutlich auf die Wechselwirkung des angeregten Elektron-Loch-Paars mit dem Rumpfloch des Endzustands zurückgeht.

Bei der C1s-Photoemission in den Azobenzol-SAMs kommt es ebenfalls zu Shake-Up-Verlusten (Peak 7 in Abbildung 3.4 a). Sie beginnen 5 eV neben der Hauptlinie und sind bei einem Verlust von 7.4 eV maximal. Bei der C1s-Emission aus dem freien

Benzol und dem Phenol (C_6H_5OH) [Nor88, Wei98], sowie in einfachen, π -konjugierten Polymeren [Cla76, Ful99] werden mehrere Shake-Up-Verluste zwischen 5 und 11 eV den $\pi - \pi^*$ -Übergängen zugeordnet. Die große Breite des Energiefensters ergibt sich aus der Reduzierung der D_{6h} -Symmetrie des Benzols zu C_{2v} in Anwesenheit des Rumpflochs und der damit verbundenen Aufspaltung der ursprünglich entarteten π^* -Orbitale. Für Phenol und Azobenzol besteht diese Symmetriereduzierung, sowie die energetische Aufspaltung bereits im Grundzustand.

Die Shake-Up-Energien der C1s-Emission liegen deutlich über jenen der N1s-Emission. Ihre Übergänge müssen daher zwischen niedrigeren besetzten und höheren unbesetzten π -Orbitalen als HOMO und LUMO vonstatten gehen. Aus der Auftragung der Zustandsdichte unbesetzter Zustände des TFAzo6 in Abbildung 3.7 wird deutlich, dass sich das π -Orbital des LUMOs auf das gesamte Molekül erstreckt und an der Azo-Brücke maximale Dichte besitzt. Es ist daher aus Gründen des räumlichen Überlapps prädestiniert für die Besetzung mit Elektronen des *Lone-Pair*-HOMO, vor allem bei der Anregung von N1s-Elektronen. Demgegenüber sind die entarteten Orbitale LUMO+1 und LUMO+2 (1.8 eV oberhalb des LUMOs, s. Tab. 3.2), sowie HOMO-2 und HOMO-3 (1.2 eV unterhalb des HOMO-1, s. Tab. 3.4) fast ausschließlich auf die Phenylringe konzentriert. Aufgrund ihres starken Überlapps kommt es bei der C1s-Emission vor allem zu intensiven Übergängen zwischen diesen vier Orbitalen. Die Summe der Energieunterschiede von 1.8 eV + 1.23 eV und der N1s-Shake-Up-Energie von 3.3 eV liegt im Bereich des beobachteten Intensitätsmaximums der C1s-Shake-Up-Übergänge von 7 eV.

3.1.5 Endzustandseffekte

Für den Fall stark unterschiedlicher Endzustandseffekte einzelner molekularer Gruppen bei der Photoemission, beispielsweise bei der intramolekularen Abschirmung der Rumpflöcher, wäre die vorgenommene Zuordnung der gefundenen XP-Bindungsenergie allein anhand chemischer Verschiebungen unter Umständen fehlerhaft. Der folgende Abschnitt beleuchtet die auftretenden Endzustandseffekte daher quantitativ. Die beiden Stickstoffatome an der Azo-Brücke erfahren im Wesentlichen die gleiche intramolekulare Abschirmung, da die Umgebung beider Atome bis zu den Kohlenstoffatomen 4 und 4' gleich aufgebaut ist (s. Abb. 2.4). Uneinheitliche Endzustandseffekte lassen sich viel eher bei der Emission von C1s-Elektronen vermuten, da sie stark verschiedene chemische Umgebungen besitzen. Um die Abschirmung der C1s-Rumpflöcher durch intra- und extramolekulare Effekte abzuschätzen, wurden die gefundenen XPS-Bindungsenergien gemäß [Liz01] gegen die chemische Verschiebung des Anfangszustands, entsprechend der Einteilchenenergien der DFT-Rechnungen [McN08, Sch08], aufgetragen (Abb. 3.5). Dabei wurde die chemische Verschiebung des Kohlenstoffs der Alkylketten als Nullpunkt der Abszisse gewählt. Eine Gerade der Steigung 1 markiert alle [C1s]-Endzustände, die ebenso stark abgeschirmt sind wie jene der Alkylkette. Die C1s-Energien der Positionen 2, 3, 5 und 6 sowie 2', 3', 5' und 6' (C=C) sowie jene in Nachbarschaft der Azo-Brücke (C-N) liegen 0.5 bzw. 0.4 eV unterhalb dieser Geraden, das heißt die Endzustände im konjugierten π -System werden

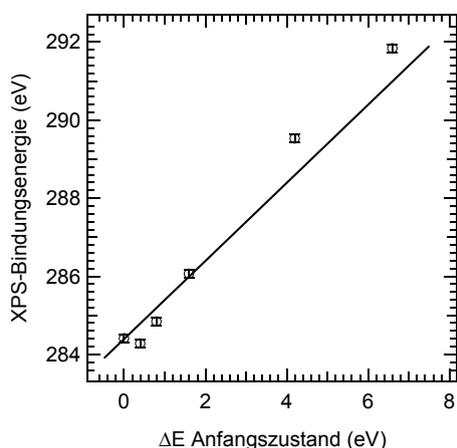


Abbildung 3.5: XPS-Bindungsenergien als Funktion der berechneten Verschiebung im Anfangszustand [McN08]. Unterhalb der Geraden mit Steigung 1 liegen diejenigen C1s-Rumpflöcher, die effektiver abgeschirmt werden als jene der Alkylkette. Dazu gehören jene innerhalb des π -Systems des Azobenzols. Darüberliegende werden schwächer abgeschirmt. Die Fehler bei der Bestimmung der XPS-Bindungsenergien liegen unterhalb von ± 0.1 eV.

besser abgeschirmt als jene der Alkylkette. Die Atome in Nachbarschaft des Sauerstoffs (C–O) liegen teilweise in der Alkylkette, und auch ihre Bindungsenergie ist auf der Geraden zu finden. Die CF_3 - und CF_2 -Gruppen sind nur schwach mit dem π -System verbunden und gleichzeitig maximal vom Substrat entfernt gelegen. Die Abschirmung ihrer C1s-Rumpflöcher ist daher minimal und ihre XPS-Bindungsenergien liegen 0.9 eV oberhalb der Geraden. Die vorgenommene Gegenüberstellung der XPS-Bindungsenergien und der Einteilchenenergien der DFT-Rechnungen zeigt, dass die differentielle Korrektur durch unterschiedliche Abschirmung der C1s-Rumpflöcher im Vergleich zur chemischen Verschiebung gering ist. Es ist daher gerechtfertigt, wie in den vorangegangenen Abschnitten geschehen, einzelne Komponenten der XP-Spektren anhand der berechneten chemischen Verschiebung und des Ladungstransfers speziellen molekularen Baugruppen zuzuordnen.

C3	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_2 - \text{S} - \text{Au}$								
S2p _{3/2}	C-C	C-S							
162.00 (0.37)	283.98 (0.72)	284.69 (0.83)							
G6	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{S} - \text{Au}$								
S2p _{3/2}	C-C	C _{Volumen}							
162.01 (0.55)	284.41 (1.14)	285.07 (1.14)							
C10	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_9 - \text{S} - \text{Au}$								
S2p _{3/2}	C-C	C _{Volumen}							
162.00 (0.40)	284.60 (0.91)	285.13 (0.94)							
HAzo6	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_6 - \text{S} - \text{Au}$								
S2p _{3/2}	C=C	C-N/C-C	C-O	C=C ^{Shake-Up}				N	N=N ^{Shake-Up}
162.00 (0.47)	284.11 (0.58)	284.65 (0.72)	285.97 (0.66)	291.54 (3.00)				399.24 (0.91)	401.18; 402.55 (0.59); (0.90)
TFazo3	$\text{CF}_3 - \text{C}_5\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{S} - \text{Au}$								
S2p _{3/2}	C=C	C-N / C-C / C-CF ₃	C-O	C=C ^{Shake-Up}	CF ₂	CF ₃		N	N=N ^{Shake-Up}
161.97 (0.41)	284.05 (0.57)	284.53 (0.81)	285.80 (0.55)	-	-	291.72 (0.73)		399.17 (0.91)	401.05; 402.46 (0.82); (1.11)
TFazo6	$\text{CF}_3 - \text{C}_5\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_6 - \text{S} - \text{Au}$								
S2p _{3/2}	C=C	C-N / C-C / C-CF ₃	C-O	C=C ^{Shake-Up}	CF ₂	CF ₃		N	N=N ^{Shake-Up}
161.97 (0.43)	284.28 (0.68)	284.84 (0.80)	286.06 (0.58)	291.71 (2.47)	289.53	291.84 (0.68)		399.38 (0.9)	401.39; 402.67 (0.56); (1.02)
TFazo10	$\text{CF}_3 - \text{C}_5\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_{10} - \text{S} - \text{Au}$								
S2p _{3/2}	C=C	C-N / C-C / C-CF ₃	C-O	C=C ^{Shake-Up}	CF ₂	CF ₃		N	N=N ^{Shake-Up}
161.99 (0.43)	284.41 (0.66)	284.96 (0.72)	286.19 (0.76)	-	-	291.96 (0.80)		399.50 (0.89)	401.57; 402.84 (0.60); (1.29)

Tabelle 3.1: XPS-Bindungsenergien der S2p_{3/2}-, C1s- und N1s-Niveaus der verwendeten SAMs in eV. Voigt-Halbwidths sind in Klammern gesetzt.

3.2 Röntgen-Absorptions-Spektroskopie

Mittels resonanter Röntgen-Absorption werden Rumpfelektronen in unbesetzte molekulare Zustände von Adsorbaten angeregt. Durch die Anwendung von Auswahlregeln auf die Polarisationsabhängigkeit der Absorption lässt sich dabei die Orientierung der jeweiligen Übergangsdipolmomente relativ zur Oberflächennormalen ermitteln und, bei bekannter Lage der Übergangsdipolmomente im Molekül, die molekulare Orientierung ableiten. Da sich auf diese Weise voneinander abweichende molekulare Ausrichtungen unterscheiden lassen, eignet sich NEXAFS-Spektroskopie (*Near-Edge X-ray Absorption Fine-Structure*) auch zum Nachweis der Photoisomerisierung von Azobenzol-SAMs.

Die energetische Reihenfolge und die Orientierung der unbesetzten Molekülorbitale werden im Folgenden aus dem Vergleich der NEXAFS-Spektren mit DFT-Rechnungen ermittelt. Dazu wurden die gezeigten NEXAFS-Spektren unter *s*- und *p*-polarisierter Anregung aufgenommen und entsprechend der in Kapitel 5 beschriebenen Vorgehensweise auf den Photonenfluss skaliert, sowie auf die Höhe des *Edge-Jumps* normiert.

3.2.1 Reine Alkanthiolat-SAMs

Als Modellsystem funktionalisierter Oberflächen sind Alkanthiolat-SAMs bereits weitreichend untersucht worden. Die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten NEXAFS-Spektren von C10-SAMs stimmen im Wesentlichen mit jenen existierender Arbeiten überein [Out88, Hah91, Ima98]. Sie zeigen jedoch eine bisher nicht veröffentlichte, mit einer Breite von 0.2 eV sehr scharfe Resonanz bei $h\nu = 286.65$ eV, die nur unter *p*-polarisierter Anregung erkennbar ist (Abb. 3.6). Feulner *et al.* [Feu09] ordnen sie einem Übergang in der CH₃-Endgruppe der Alkylkette zu. Als Grundlage hierfür dient ihnen die starke Erhöhung des H⁺-Ionen-Signals bei $h\nu = 286.65$ eV, die sich auf die hohe Dissoziierbarkeit der molekularen Gruppe am Rand der Alkyl-Matrix zurückführen lässt [Feu04, Feu05].¹¹ Die Lage am Ende der Alkanthiole verhindert aufgrund der geringen Wechselwirkung mit benachbarten Molekülen die energetische Verbreiterung der schmalen Resonanz. Es ist anzunehmen, dass sie aufgrund der hohen Dissoziierbarkeit der CH₃-Gruppe in den uns bekannten Veröffentlichungen fehlt. Den schmalen Peak bei 287.05 eV ordnen wir ebenfalls dem Übergang in der CH₃-Endgruppe zu. Aufgrund der energetischen Verschiebung von 0.4 eV findet hier zusätzlich eine Schwingungsprogression statt. Übereinstimmend liegen die Progressionen der CH-Streckschwingung bei 368 und 380 eV [McN10].

Weiterhin findet sich eine breite, für *C_n*-SAMs charakteristische Absorptionsbande mit Maximum bei 287.8 eV. Unter *s*-polarisierter Anregung besitzt sie eine Schulter bei 287.3 eV, unter *p*-polarisierter Anregung dagegen bei 288.3 eV. Schon Stöhr *et al.* [Sto87] fanden eine vergleichbare Resonanz in kondensiertem Polyethylen bei 288 eV. Diese interpretierten sie auf Grundlage theoretischer Betrachtungen am Modellsystem Propan als Kombination eines C1s- $\sigma^*(\text{C-H})$ - und eines C1s- $\pi^*(\text{C-H})$ -Übergangs mit

¹¹Die C-H-Bindungen dissoziieren demnach nicht durch Sekundärelektronenbeschuss, sondern auf Grund der resonanten Anregung antibindender Zustände (vgl. auch [Men01]).

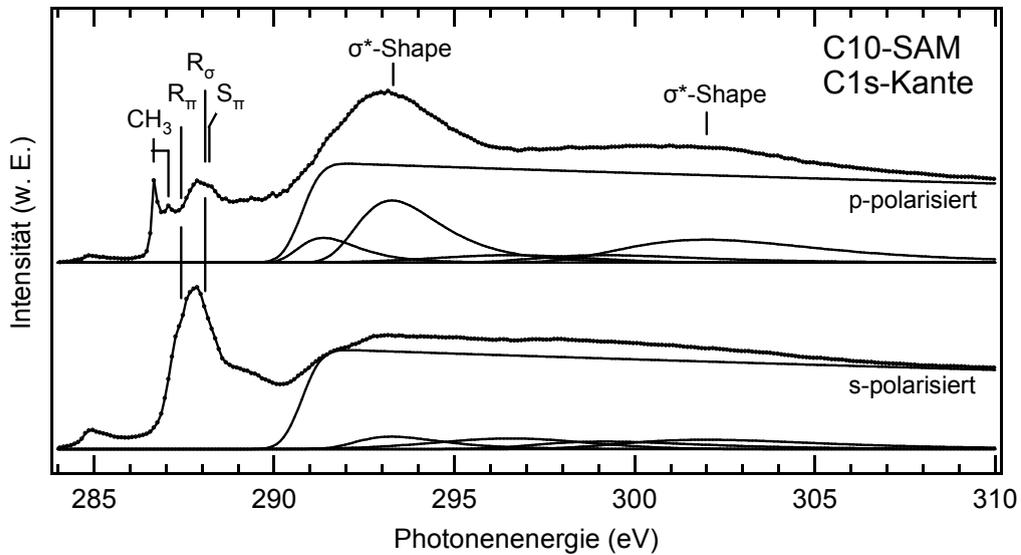


Abbildung 3.6: NEXAFS-Spektren des C10-SAMs auf Au(111) unter s - und p -polarisierter Anregung. Bei $h\nu = 290.65$ eV befindet sich das Ionisationspotential von Propan [Bag96]. Aus [Bag96] ist ebenfalls die Lage der Resonanzen R_π , R_σ und S_π entnommen, die mit den Schultern der hier gefundenen Resonanzen bei 287.3 und 288.3 eV zusammenfallen.

einer energetischen Aufspaltung von 1.1 eV. Beide Resonanzen können den Rechnungen zufolge weder als reine Rydberg-, noch als Valenz-Zustände klassifiziert werden.

Bagus *et al.* [Bag96] bestätigen die Resonanzposition von 287.7 eV anhand von NEXAFS-Messungen an kondensiertem $C_{37}H_{76}/Cu$ mit einer Auflösung von $\Delta E = 0.6$ eV. In weiteren, hochaufgelösten Messungen konnten sie die Resonanz in fünf Komponenten unterteilen. Den intensivsten Beiträgen R_σ bei 287.4 eV und R_π bei 288.1 eV ($h\nu_{\text{theo}} = 287.65$ bzw. $h\nu_{\text{theo}} = 288.30$ eV) bescheinigen sie hauptsächlich Rydberg-Charakter, ebenso wie einer schwächeren, S_π genannten Resonanz bei $h\nu_{\text{exp}} = 288.2$ eV ($h\nu_{\text{theo}} = 288.56$ eV). Nicht näher behandelt werden weitere Komponenten bei 287.8 und 288.5 eV. Die Indizes π und σ bezeichnen die jeweilige Symmetrie bezüglich der C-C-C-Ebene der Alkane. Die Übergangsdipolmomente von R_π und R_σ liegen senkrecht zur Molekülachse, jeweils parallel bzw. senkrecht zur Verbindungsachse zweier Wasserstoffatome einer CH_2 -Einheit [Sto87].

Die Ionisationsschwelle von Propan liegt bei 290.65 eV [Bag96]. Oberhalb davon finden sich bei Energien von 293.3 eV und 302.0 eV die bekannten C1s-Shape-Resonanzen, die sich durch asymmetrisch verbreiterte Gauß-Funktionen darstellen lassen [Sth96]. Ihre Aufspaltung leitet sich vom Überlapp benachbarter, ursprünglich entarteter $\sigma^*(C-C)$ -Orbitale in der Alkylkette ab [Sto87]. Möglicherweise gibt die empirisch gefundene, asymmetrische Gauß-Funktion die Form der Shape-Resonanz nur unzureichend wieder, denn sowohl unter s - als auch unter p -polarisierter Anregung sind zusätzliche Peaks notwendig, um die Region oberhalb des Ionisationspotentials ausreichend gut zu fitten.

Bei der für C1s- π^* -Resonanzen typischen Energie von $h\nu \sim 285$ eV findet sich ein Artefakt, das durch die Normierung hervorgerufen wird (vgl. Kap. 5).

Linearer Dichroismus und Orientierung Die Intensitäten der resonanten Übergänge hängen stark von der Polarisierung des anregenden Röntgen-Lichts ab. Wie in Kapitel 2.4.2 dargestellt, lassen sich daraus die Orientierungen der jeweiligen Übergangsdipolmomente berechnen. Da die Dipolmomente der Übergänge R_σ , R_π und S_π bezüglich der Kette unterschiedlich orientiert sind, ist es notwendig, ihre Beiträge spektroskopisch zu trennen, um den Neigungswinkel der Kette zu ermitteln. Dies ist in den bekannten Fällen nicht durchführbar. Hähner *et al.* [Hah91] bestimmen den Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der Molekülachse daher aus der Polarisationsabhängigkeit der Shape-Resonanzen. Dabei ergibt sich ein Winkel von 35° . Dieses Vorgehen ist zum einen möglich, weil die Übergangsdipolmomente eine definierte Orientierung entlang der Molekül-Längsachsen besitzen [Wat98, Sth96]. Zum anderen gilt es als gesichert, dass in Cn-SAMs keine *Gauge*-Transformationen, das heißt Verdrillungen der Alkylketten auftreten [Hah91], die zur Mittelung über Molekülanteile mit unterschiedlicher Orientierung führen könnten. Anhand der Shape-Resonanzen in Abbildung 3.6 bei $h\nu = 293.3$ und 302.0 eV lassen sich die Neigungswinkel der C10-Alkylketten auf $30 \pm 7^\circ$ und $41 \pm 8^\circ$ abschätzen. Beide Shape-Resonanzen reproduzieren die gleiche Polarisationsabhängigkeit [Sto87] und damit im Rahmen des Fehlers den bereits bekannten Wert von 35° . Zudem werden damit die über Infrarot-Spektroskopie (27° und 34° in [Nuz90b] bzw. [Nuz90a]) und Röntgen-Beugung (30.3° in [Fen93]) ermittelten Winkel bestätigt.

3.2.2 SAMs mit Azobenzol-Substituenten

Abbildung 3.7 zeigt Flächen gleicher Zustandsdichteverteilung der niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMO+ n) des TFAzo6 im Grundzustand. Sie visualisieren entsprechende DFT-Rechnungen (*Dichte-Funktional-Theorie*) unserer Kooperationspartner im Sfb 658 [McN08]. Da die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Rumpfloch und angeregtem Elektron in den Berechnungen unberücksichtigt bleibt, entsprechen ihre energetischen Positionen nicht den beobachteten Lagen der NEXAFS-Übergänge. Jedoch können die gefundenen Resonanzen anhand von Überlappargumenten auf die Orbitale der DFT-Rechnung zurückgeführt und identifiziert werden, da die Zustandsdichteverteilungen im Grund- und im angeregten Zustand zumeist große Ähnlichkeiten aufweisen [Oji98]. In Tabelle 3.2 sind die quasi-entarteten Grundzustandsenergien den beobachteten NEXAFS-Übergangsenergien gegenübergestellt. Die entarteten Orbitale LUMO+1 und LUMO+2 der DFT-Rechnungen werden im Weiteren als LUMO+1/2 bezeichnet.

Anregung an der N1s-Kante Abbildung 3.8 enthält die N1s-NEXAFS-Spektren der HAzo6- und TFAzon-SAMs. Ihre große Ähnlichkeit zeigt, dass die elektronische Struktur an der Azo-Brücke weitestgehend unabhängig von der Länge der Alkylketten sowie dem Vorhandensein des CF₃-Substituenten sein muss. Auf die vorhandenen Unterschiede der

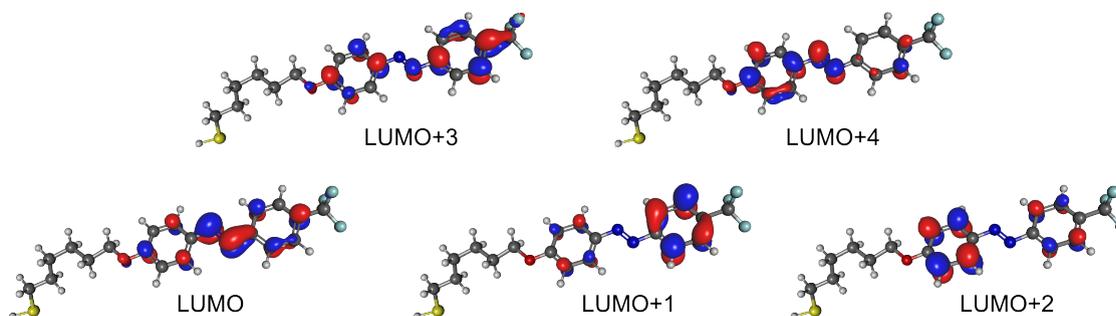


Abbildung 3.7: Flächen gleicher Zustandsdichte der niedrigsten unbesetzten molekularen Orbitale des TFAzo6 im Grundzustand [McN08]. Orbitale vernachlässigbarer Zustandsdichte am Azobenzol sind nicht gezeigt.

Polarisationsabhängigkeit und der Auflösbarkeit wird später eingegangen. Zuvor werden die Spektren jedoch am Beispiel des HAZo6-SAMs analysiert.

Abbildung 3.9 enthält einen Fit der HAZo6-Spektren. Die Ionisationspotentiale gasförmigen Stickstoffs ($\text{N}\equiv\text{N}$) und des Methylamins ($\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$) liegen bei 409.9 bzw. 406.8 eV [Sth96], so dass sich unterhalb von 404 eV mit großer Wahrscheinlichkeit nur gebundene Resonanzen befinden. Diese werden im Allgemeinen durch Gauß-Profile gefittet (vgl. Kap. 2.4). Eine mögliche Schwingungsverbreiterung des N1s-LUMO-Übergangs wird dabei nicht erfasst. Sie ist Gegenstand von Kapitel 3.3.

Typisch für resonant angeregte π -Systeme ist die hohe Intensität der LUMO-Resonanz [Oji98]. Dem Übergang in das LUMO, das an der Azo-Brücke hohe Zustandsdichte besitzt, ordnen wir daher den dominanten Peak bei 398.3 eV in Abbildung 3.9 a zu. Die nächsthöheren Orbitale LUMO+1/2 besitzen nur vernachlässigbar geringe Zustandsdichte an der Azo-Brücke und fehlen daher im N1s-NEXAFS-Spektrum. Die der LUMO-Resonanz folgenden Strukturen bei 401.0 und 402.2 eV stammen demnach aus den N1s-Übergängen in LUMO+3 bzw. LUMO+4. Beide besitzen deutliche Zustandsdichte an den Stickstoffatomen.

Die N1s-NEXAFS-Spektren der TFAzon-SAMs besitzen weniger Kontur als jene der HAZo6-SAM. Insbesondere die LUMO+3- und LUMO+4-Resonanzen sind kaum voneinander zu trennen (s. Abb. 3.8). Die beobachteten Unterschiede gehen nicht auf intramolekulare Effekte zurück. Beide Stickstoffatome besitzen nach den DFT-Rechnungen gleiche Partialladungen (s. Abb. 3.1), so dass eine chemische Verschiebung der Anfangszustände durch die elektronegative Wirkung der CF_3 -Gruppe nicht stattfindet. Auch eine unterschiedliche Abschirmung der beiden Stickstoff-Rumpflöcher ist auszuschließen, da sich die jeweiligen chemischen Umgebungen bis hin zu Atom 4 und 4' gleichen (s. Abb. 2.4). Möglicherweise sind intermolekulare Effekte für die unterschiedlichen Spektrenformen verantwortlich. Es ist bekannt, dass die Einheitszellen von Azobenzol-SAMs mehr als nur eine Anordnung aufweisen können (vgl. Kap. 3.5). Sind diese in den TFAzon-SAMs anders gewichtet als im HAZo6-SAM, so sind die End- und eventuell auch Zwischenzustände der SAMs unterschiedlich stark durch ihre Umgebung abgeschirmt. Die Unterschiede fallen

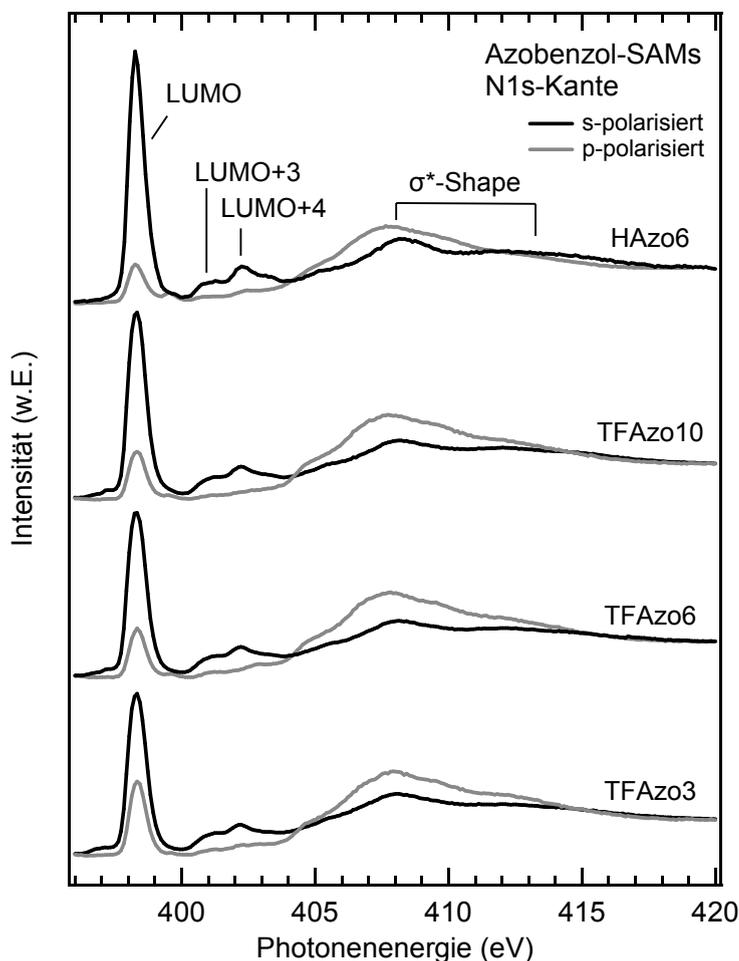


Abbildung 3.8: N1s-NEXAFS-Spektren des HAzo6- und der TFAzo n -SAMs mit $n=\{3,6,10\}$. Die Spektren des HAzo6 stammen von Strahlrohr UE52-SGM, jene der TFAzo n -SAMs von Strahlrohr U41/1-PGM der BESSY II.

jedoch nicht drastisch aus. So haben beispielsweise OH-Endgruppen von Alkyl-SAMs keinen Einfluss auf die Ordnung [Dan97]. Zudem kommt es in den Azobenzol-SAMs zu einer ordnenden Wirkung durch das π -Stacking.

Das LUMO konzentriert sich vor allem auf die Azo-Brücke. Infolgedessen erwartet man eine starke Coulomb-Wechselwirkung des N1s-Rumpflochs mit dem angeregten Elektron und eine dementsprechend starke Absenkung der N1s-LUMO-Anregungsenergie. Im Vergleich zum LUMO ist die Zustandsdichte des LUMO+3 an der Azo-Brücke wesentlich geringer, so dass dessen Anregungsenergie weniger stark durch die Coulomb-Wechselwirkung abgesenkt wird. Aus diesem Grund vergrößert sich der Abstand beider Übergänge von 2.2 eV in der Grundzustandsrechnung auf 2.5 eV in den NEXAFS-Messungen (vgl. Tab. 3.2). LUMO+4 ist ähnlich stark an der Azo-Brücke lokalisiert wie das LUMO+3, so dass dessen

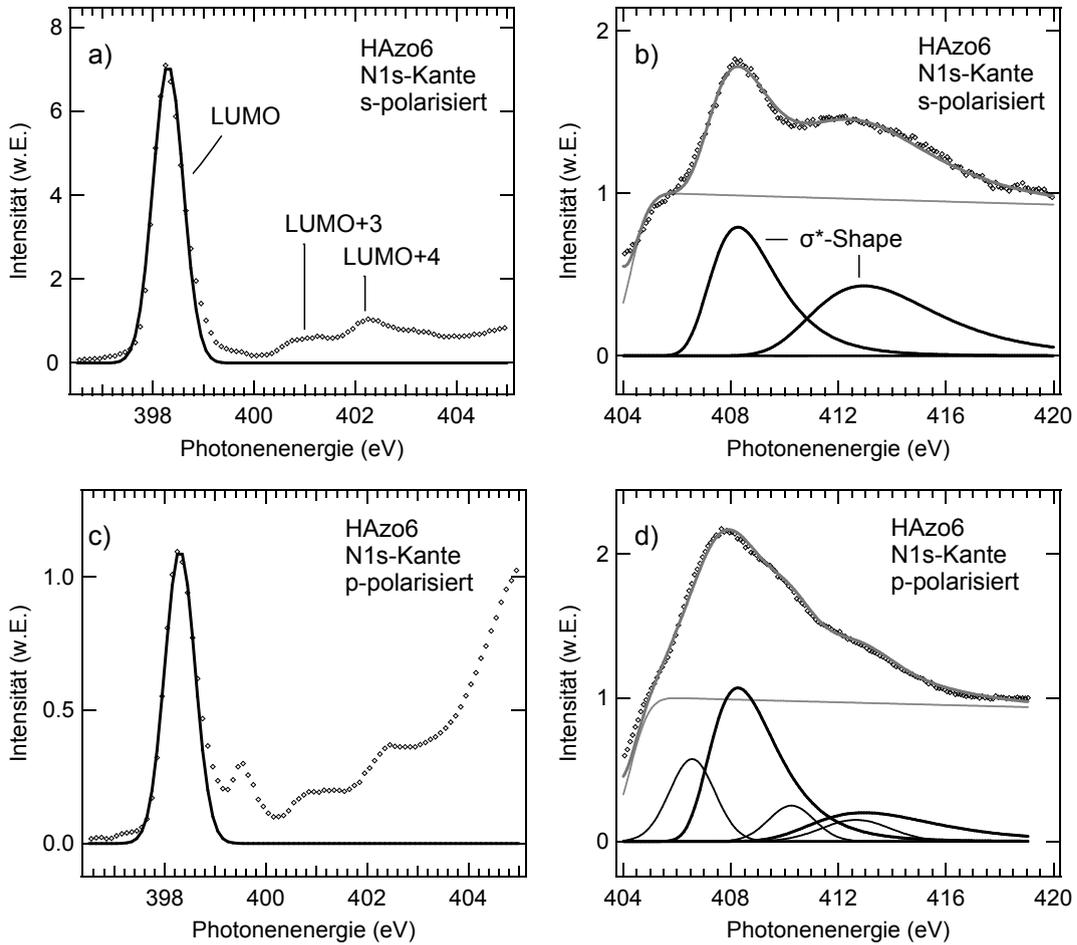


Abbildung 3.9: Analyse der N1s-NEXAFS-Spektren des HAZo6-SAMs unter *s*- und *p*-polarisierter Anregung. Shape-Resonanzen sind fett gedruckt, dünn gezeichnete Linien in d) gehen teilweise auf Multi-Elektronen-Anregungen zurück.

N1s-Übergangsenergie nur geringfügig abgesenkt wird. Dementsprechend vergrößert sich der Abstand zwischen LUMO+3 und LUMO im Grundzustand von 3.3 eV auf 3.9 eV in der Resonanz.

Übergänge oberhalb von 403 eV können keinem spezifischen Orbital zugeordnet werden, da die Grundzustandsrechnung zu TFAzo6 in diesem Energiebereich eine hohe Orbitaldichte aufweist. Da ihre Polarisationsabhängigkeit jedoch jener bei niedrigeren Anregungsenergien ähnelt, müssen die zugehörigen unbesetzten Orbitale, ebenso wie LUMO, LUMO+3 und LUMO+4, π -Symmetrie besitzen.

Unter *p*-polarisierter Anregung in Abbildung 3.9c findet man bei $h\nu = 399.5$ eV, zwischen LUMO- und LUMO+3-Übergang eine weitere Resonanz, die auch für die TFAzo n -SAMs zu beobachten ist. Ihre energetische Lage sowie ihre geringe Intensität legen zwar

	Theorie G_0	N1s-NEXAFS		C1s-NEXAFS	
LUMO	(0)	398.3	(0)	284.5	(0)
LUMO+1/2	(1.8)	-	-	285.2	(0.7)
LUMO+3	(2.2)	401.0	(2.7)	286.4	(1.9)
LUMO+4	(3.3)	402.2	(3.9)	286.9	(2.4)

Tabelle 3.2: Positionen der Übergänge in die unbesetzten Orbitale an der N1s- und C1s-Kante im HAzo6-SAM in eV, sowie deren energetischen Abstände in den Grundzustandsrechnungen zum TFAzo6-Molekül [McN08].

zunächst nahe, dass es sich hierbei um den Übergang in das π -artige LUMO+1/2 handelt, ihre Polarisationsabhängigkeit, die sich entgegengesetzt zu jener der übrigen π -Resonanzen verhält, schließt diese Möglichkeit jedoch aus. Es erscheint auch unwahrscheinlich, dass die Resonanz durch die Existenz geringfügiger Mengen der *cis*-Form im SAM verursacht wird. Eine Verschiebung des N1s-LUMO-Übergangs um 1.2 eV zwischen *trans*- und *cis*-Form läge weit über dem Wert von 0.4 eV, der für *tert*-Butyl-Azobenzol (TBA/Au(111)) gefunden wird (s. Tab. 4.1). Da die *cis*-Form des TBA die Geometrie der Gasphase annimmt, ist anzunehmen, dass für die N1s-LUMO-Resonanz in SAM und Physisorbat die gleiche Anregungsenergie aufgebracht werden muss.

Die hohen Intensitäten der gebundenen Resonanzen unter *s*-Polarisation zeigen, dass ihre Übergangsdipolmomente vorwiegend parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind. Die Winkel zwischen LUMO-Übergangsdipolmoment und Oberflächennormale wurden entsprechend Kapitel 2.4.2 für die N1s-LUMO-Resonanzen der HAzo6- und TFAzon-SAMs berechnet und in Tabelle 3.3 aufgelistet. Sie liegen für die N1s-LUMO-Resonanzen bei $\alpha_{\text{Azo}} = 81 \pm 9^\circ$ (HAzo6), $77 \pm 6^\circ$ (TFAzo6, TFAzo10) und $73 \pm 10^\circ$ (TFAzo3). Die Fehlerbreiten ergeben sich aus der Verteilung mehrerer ausgewerteter Proben. Für die Übergänge in die ebenfalls π -artigen Orbitale LUMO+3 und LUMO+4 erhält man ähnliche Werte (nicht gezeigt). Die Winkel α_{Azo} (und α_{Phenyl} , s. Tab. 3.3) zeigen den *Odd-Even*-Effekt. In Biphenylen erzeugt dieser für ungerade und gerade Anzahlen n von Methylenheiten in der Alkankette Winkel von 79° bzw. 70° [Ron01]. Aufgrund der Verlängerung der Alkankette des Azobenzols durch eine Sauerstoffbrücke entstehen hier für ungerade Werte von n die geringeren Winkel. Da die Übergangsdipolmomente senkrecht zur Knotenebene des π -Systems, also vertikal auf der Molekülebene stehen, lassen sich die Winkel α_{Azo} im Weiteren bei der Bestimmung der Orientierung der Chromophore auf dem Substrat nutzen (vgl. Abb. 3.14).

Das Ionisationskontinuum wird durch eine exponentiell abfallende Stufenfunktion angenähert, die mit einer Gauß-Funktion der Breite 1.5 eV gefaltet wurde. Die Lage des für den Fit verwendeten Ionisationspotentials von 404.3 eV liegt nahe der Summe der N1s-Bindungsenergie und der Austrittsarbeit Φ der Probe von 403.6 eV = 399.5 eV + 4.1 eV. Letztere stammt aus 2ppe-Messungen (*Zwei-Photonen-Photoemission*). Für TFAzon-SAMs gilt $\Phi = 5.7$ eV.

Die Shape-Resonanzen in Abbildung 3.9 b, d bei $h\nu = 408.3$ eV und 413.2 eV wurden

durch zwei asymmetrisch verbreiterte Gauß-Funktionen gefittet [Sth96]. Die Stickstoffatome des Azobenzols sind sp^2 -hybridisiert. Analog zu den $\sigma^*(CC)$ -Orbitalen der C_n -SAMs ist daher zu erwarten, dass $\sigma^*(NN)$ - sowie $\sigma^*(CN)$ -Orbital aufgrund ihres jeweiligen räumlichen Überlapps aufspalten. Im Allgemeinen enthält das so entstandene, höher gelegene Hybrid-Orbital mehr Anteile des energetisch höheren σ^* -Orbitals und umgekehrt. Um dies zu beurteilen, ist zu beachten, dass σ -Bindungen zwischen benachbarten Atomen um so stärker aufspalten, je geringer deren Abstand ist. Im TFAzo6 beträgt der Abstand eines Stickstoffatoms zum benachbarten Stickstoffatom $R_{NN} = 1.25 \text{ \AA}$, jener zum benachbarten Kohlenstoffatom $R_{NC} = 1.42 \text{ \AA}$ [McN08]. Das reine $\sigma^*(NN)$ -Orbital läge daher weiter über dem Ionisationspotential als das reine $\sigma^*(NC)$. Dementsprechend enthält das höher gelegene Hybrid-Orbital vor allem Anteile des $\sigma^*(NN)$ -Orbitals, und das tiefer gelegene wird von $\sigma^*(NC)$ -Beiträgen dominiert.

Aus dem Intensitätsverhältnis des Übergangs bei 413.2 eV von $I(0^\circ)/I'(90^\circ) = 0.46$ lässt sich, ungeachtet der Hybridisierung der Orbitale, der Winkel seines Übergangsmoments zur Oberflächennormalen zu $\alpha = 68^\circ$ ablesen. Im Fall der C_n -SAMs ließ sich aus der ermittelten Polarisationsabhängigkeit der Shape-Resonanzen die Orientierung der Alkylkette zur Oberflächennormalen bestimmen. Dies geschah unter der Voraussetzung einer definierten Lage der Übergangsdipolmomente in der C_n -Kette. Für die N1s-Shape-Resonanzen ist dieses Vorgehen aufgrund der Vermischung des $\sigma^*(NN)$ - und des $\sigma^*(NC)$ -Orbitals nicht anwendbar. Da der Übergang bei 413.2 eV durch das $\sigma^*(NN)$ -Orbital dominiert wird, lässt sich jedoch feststellen, dass die Azo-Brücke eher parallel als senkrecht zur Oberfläche steht, zumal der Winkel aufgrund der Beimischung der $\sigma^*(NC)$ -Anteile eher zu klein abgeschätzt ist. Aus $I(0^\circ)/I'(90^\circ) = 1.82$ des Übergangs bei $h\nu = 408.3 \text{ eV}$ ergibt sich $\alpha = 44^\circ$. Die N–C-Achse besitzt die gleiche Orientierung wie die C–F₃-Achse, die später zu 30° berechnet wird. Die Abweichung beider Winkel ist der Beimischung des $\sigma^*(NN)$ -Beitrags zu dem vorwiegend aus $\sigma^*(NC)$ -Beiträgen bestehenden Übergang geschuldet.

Neben den σ^* -Shape-Resonanzen werden oberhalb des Ionisationspotentials unter p -polarisierter Anregung zusätzliche Peaks beobachtet, die Mehr-Elektronen-Anregungen zugeordnet werden, ähnlich dem gasförmigen Stickstoff, 5 eV oberhalb des Ionisationspotentials. Sie haben eine zusätzliche Stufenfunktion zur Folge [Sth96, Abb. 7.1, 7.11], die hier nicht eingezeichnet ist.

Anregung in gebundene Zustände der C1s-Kante Abbildung 3.10 enthält die NEXAFS-Spektren der Azobenzol-SAMs an der C1s-Kante. Unterhalb von $h\nu = 290 \text{ eV}$ ähneln sie einander stark und sollen daher am Beispiel des HAzo6-SAMs näher dargestellt werden.

Abbildung 3.11 zeigt die gebundenen Resonanzen des HAzo6-SAMs. Alle Orbitale aus Abbildung 3.7 erstrecken sich über die Phenylringe und können daher, im Gegensatz zur N1s-Kante, an der C1s-Kante resonant populiert werden. Wie in Kapitel 3.3 mit Hilfe der resonanten Photoemission festgestellt wird, stammt der Beitrag bei 284.5 eV aus dem C1s-LUMO-Übergang. Der Peak bei 285.3 eV wird dabei den Übergängen in

LUMO+1/2 zugeordnet. Zwischen beiden Resonanzen erscheint bei $h\nu = 285.0\text{ eV}$ stets eine Schulter, die dem C1s-LUMO-Übergang in der Nachbarschaft des elektronegativen Sauerstoffs zugesprochen wird, denn am Atom 4 (s. Abb. 2.4) ist die C1s-Bindungsenergie um 0.5 eV vergrößert. Da LUMO+1/2 keine Zustandsdichte an Atom 4 besitzt, fehlt ihm eine entsprechende hochenergetische Schulter. Die Anregungen in LUMO+3 und LUMO+4 ordnen wir den Peaks bei $h\nu = 286.4$ bzw. 286.9 eV zu. Beide Orbitale sind zwar an Atom 4 lokalisiert, aufgrund der geringen Übergangsintensitäten und weiterer Resonanzen in diesem Energiebereich lässt sich die Schulter hier jedoch nicht auflösen.

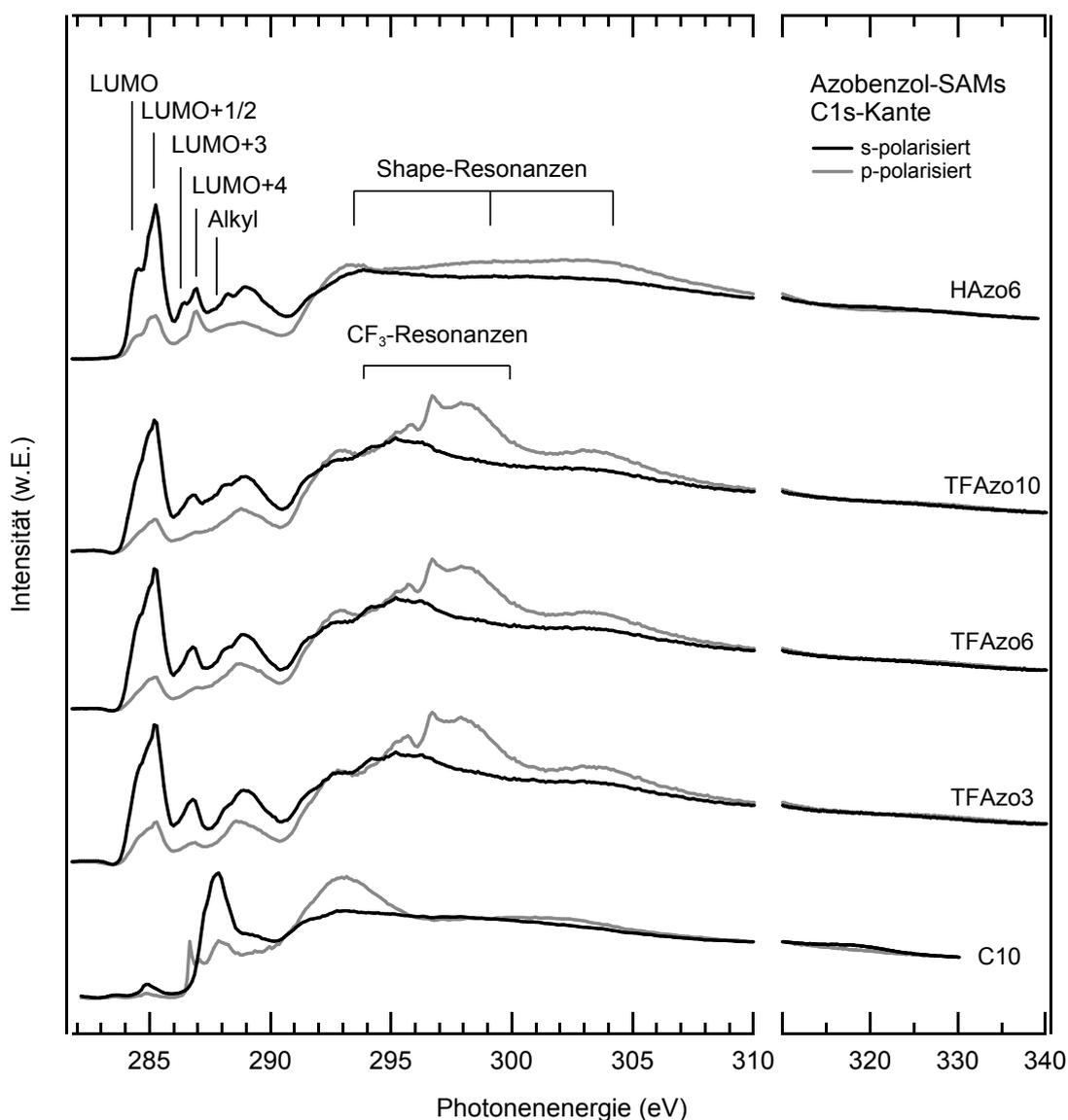


Abbildung 3.10: C1s-NEXAFS-Spektren der HAzo₆- und TFAzo_n-SAMs mit $n=\{3,6,10\}$.

An der N1s-Kante verlieren die Strukturen der TFAzon-SAMs gegenüber jenen der HAzo6-SAMs an Prägnanz. Nach Abbildung 3.1, sind die Partialladungen, und damit die Anfangszustände beider Phenylringe kaum von der CF_3 -Gruppe beeinflusst. Wir vermuten daher analog zur N1s-Kante, dass die Kontrastverluste an der C1s-Kante der TFAzon-SAMs auf Ordnungseffekte zurückgehen.

In den Grundzustandsrechnungen liegt der Energieunterschied zwischen dem LUMO und LUMO+1/2 bei 1.8 eV, gegenüber lediglich 0.7 eV in den NEXAFS-Spektren (s. auch Tab. 3.2). Da die Zustandsdichte im LUMO auf mehr Atome verteilt ist als in LUMO+1/2 (s. Abb. 3.7), fällt die Coulomb-Wechselwirkung zwischen resonant angeregtem Elektron und Rumpfloch geringer aus, und die Resonanzenergie wird weniger abgesenkt. Die Zustandsdichte von LUMO+3 und LUMO+4 ist jeweils stärker auf die Phenylringe konzentriert als beim LUMO. Die resonante C1s-Rumpflochanregung ist daher entsprechend stärker abgesenkt.

Die TFAzon-SAMs in Abbildung 3.10 besitzen bei 287.7 eV eine Intensitätslücke, die sich mit zunehmender Kettenlänge $n = \{3; 6; 10\}$ auffüllt. Der Vergleich mit den Rydberg-Resonanzen der C10-SAMs zeigt, dass dort das Signal der Alkylketten beiträgt. Die übrigen Bereiche der Azobenzol-Spektren zeigen keine erkennbare Abhängigkeit von der Kettenlänge. Die elektronischen Strukturen beider Substituenten sind somit weitestgehend voneinander entkoppelt.

Bei höheren Anregungsenergien erwartet man Rydberg-Zustände, die in den gezeigten Grundzustandsrechnungen nicht enthalten sind. Für Benzol weisen Püttner *et al.* [Ptt04] auf Basis des *StoBe*-Codes Übergänge in delokalisierte Zustände bei $h\nu = 287.17$ und 287.92 eV aus.

HAzo6 – C1s-Anregung oberhalb des Ionisationspotentials Oberhalb der Ionisationsschwelle besitzt der HAzo6-SAM bei $h\nu = 294, 299$ und 306 eV drei Shape-Resonanzen (vgl. Abb. 3.12). Ihre Positionen fallen im Wesentlichen mit jenen des reinen Benzols bei 294, 299 und 302 eV zusammen [Sth96, Abb. 8.16] und [Ren00]. Die Existenz mehrerer Resonanzen illustriert die energetische Aufspaltung beim Überlapp benachbarter $\sigma^*(\text{CC})$ -Orbitale, ähnlich wie im C1s-NEXAFS-Spektrum des C10-SAM [Sth96]. Aufgrund der Azo- und Oxyl-Substituenten sind leichte Abweichungen vom NEXAFS-Spektrum des reinen Benzols zu erwarten, die möglicherweise zur Verschiebung der Resonanz bei 302 eV zu 306 eV führen.

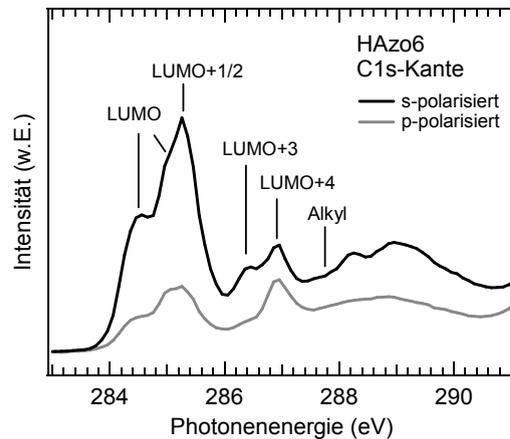


Abbildung 3.11: Gebundene C1s-Resonanzen im HAzo6-SAM.

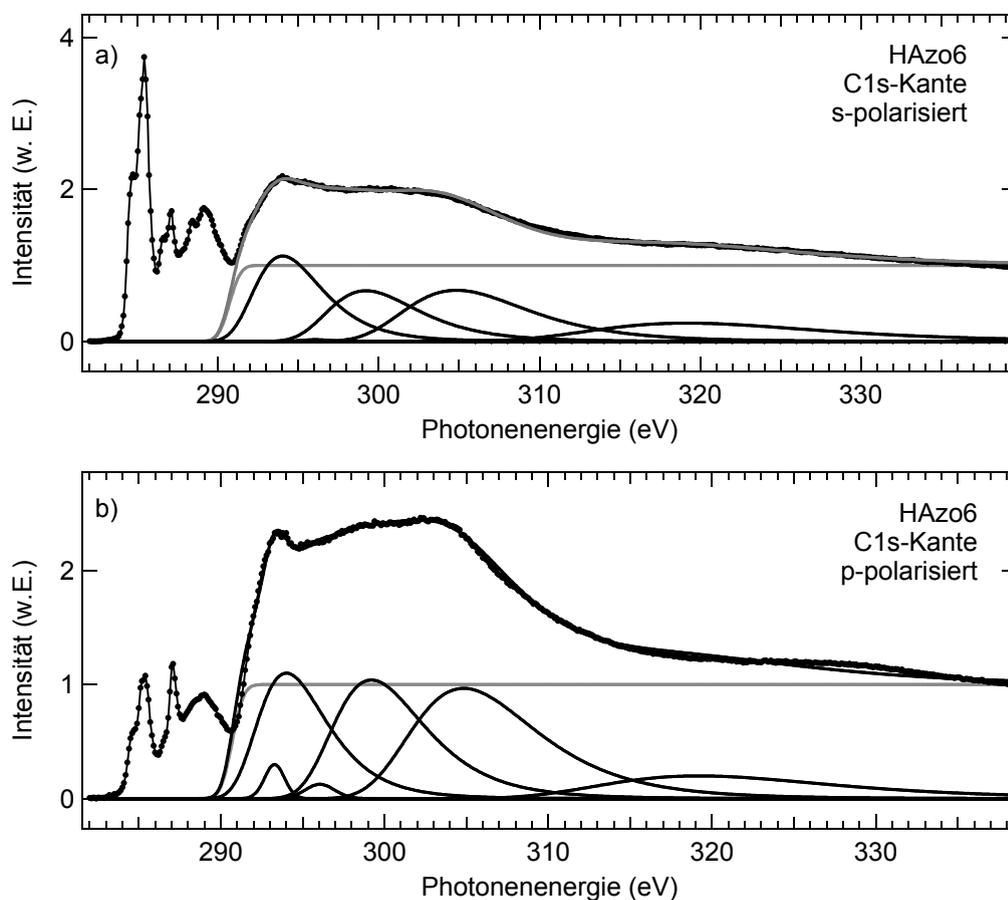


Abbildung 3.12: Die C1s-NEXAFS-Spektren des HAzo6 lassen sich oberhalb des Ionisationspotentials durch drei Shape-Resonanzen und eine exponentiell abfallende Stufenfunktion fitten. Zum Beitrag bei 320 eV findet sich keine Entsprechung in der bekannten Literatur.

Unter *p*-polarisierter Anregung besitzen die Spektren Beiträge bei $h\nu = 294.3$ und 296 eV, die vermutlich, wie im Benzol, auf Mehr-Elektronen-Anregungsprozesse im π -System zurückgehen [Sth96, Kap. 6.4.4]. Eine weitere Resonanz bei 320 eV lässt sich, wie die Shape-Resonanzen, durch eine asymmetrische Gauß-Funktion fitten. In der Literatur findet sich jedoch keine Bestätigung dieses Peaks.

TFazo6 – C1s-Anregung oberhalb des Ionisationspotentials Wie der Vergleich der Spektren von TFazo6 und HAzo6 in Abbildung 3.13 a zeigt, verursacht der CF_3 -Substituent im TFazo6 zwischen $h\nu = 294$ und 300 eV zahlreiche Resonanzen. Unterhalb von $h\nu = 292$ eV und oberhalb von 305 eV zeigen die Spektren der HAzo6- und TFazo6-SAMs jedoch sowohl hinsichtlich der Position der Übergänge als auch deren Polarisationsabhängigkeit so gut wie keine Unterschiede. Lediglich die Übergänge in das LUMO+3, das sich auch auf die CF_3 -Gruppe erstreckt (s. Abb. 3.7), sind in HAzo6-SAM etwas stärker

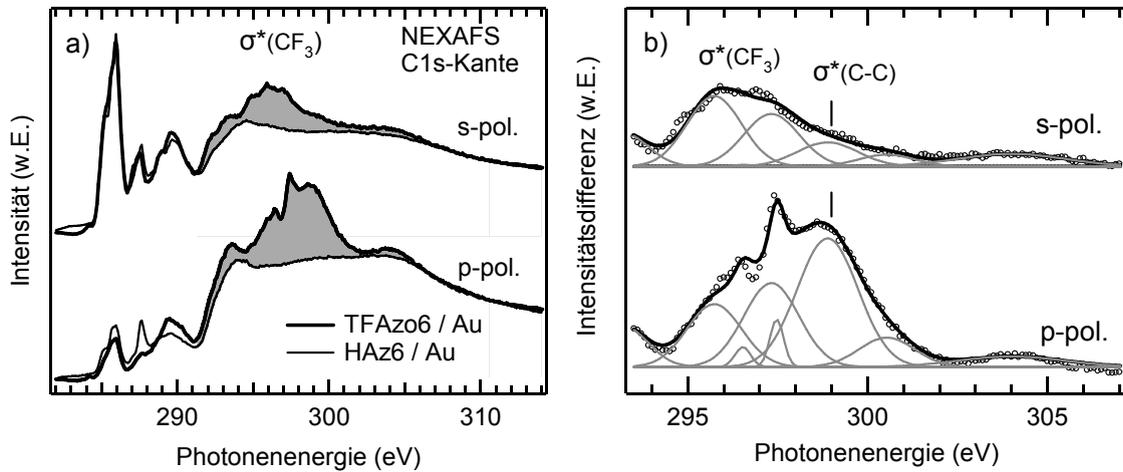


Abbildung 3.13: a) NEXAFS-Spektren von TFAzo6 und HAzo6; b) Fits der Differenzspektren (graue Fläche in Abb. a).

ausgeprägt. Aufgrund der ansonsten großen Übereinstimmung der Spektren gehen wir davon aus, dass TFAzo6- und HAzo6-Moleküle bezüglich der Oberflächennormalen gleich orientiert sind. Daher lassen sich die Übergänge in der CF_3 -Gruppe auf Grundlage der *Building-Block-Methode* als Differenz der Spektren des TFAzo6- und des HAzo6-SAMs darstellen. Eine leichte Einschränkung ergibt sich dabei aus der ungesicherten Annahme, dass die Auswirkung der CF_3 -Gruppe auf die Position und Höhe der Shape-Resonanzen vernachlässigbar ist.

Das Differenzspektrum zwischen TFAzo6 und HAzo6 in Abbildung 3.13 b weist große Ähnlichkeit mit dem NEXAFS-Spektrum des Hexafluoroethans auf. Der Zerlegung der C_2F_6 -Spektren folgend ordnen wir die Resonanzen zwischen $h\nu = 295$ und 298 eV den $\text{C1s-}\sigma^*(\text{CF}_3)$ -Anregungen zu. Jene bei 299 eV stammen aus $\text{C1s-}\sigma^*(\text{C-CF}_3)$ -Übergängen [Ish88, Agr95]. Die CF_3 -Resonanzen zwischen 295 und 298 eV sind gegenüber den Übergängen in der CH_3 -Gruppe der C10-SAMs bei 286.2 eV um 9.2 bis 11.8 eV verschoben. Dies übersteigt die Differenz der C1s-Bindungsenergien der CH_3 -Gruppe im C10 von 284.6 eV und der CF_3 -Gruppe von 291.9 eV zwar um 2 eV (s. Tab. 3.1). Dennoch lässt sich schließen, dass die CF- und C– CF_3 -Resonanzen gebunden und ihre Anregungsenergien hauptsächlich durch die Verschiebung der C1s-Bindungsenergie im CF_3 erhöht sind.

Aus der Polarisationsabhängigkeit der $\text{C1s-}\sigma^*(\text{C-CF}_3)$ -Resonanz in den Differenzspektren lässt sich die Orientierung der C– CF_3 -Achse ermitteln. Der Kontrast der NEXAFS-Peaks bei 299 eV beträgt $(5.3 \pm 0.3) : 1$. In Anbetracht der Unsicherheit bei der Bildung des Differenzspektrums und der Variation der Intensitätsverhältnisse zwischen den Proben ergibt sich ein Neigungswinkel $\vartheta = 30^\circ$ mit einem Fehler von $\Delta\vartheta = \pm 6^\circ$. Obwohl die CF_3 -Einheiten bei der Einwirkung langsamer Sekundärelektronen aus dem Substrat relativ schnell dissoziieren [Sch08, Fre00], lassen sich die TFAzo n -Spektren für unterschiedliche Photonendosen gut reproduzieren. Die mögliche Dissoziation der

	α_{Azo}	α_{Phenyl}
HAzo6	$83 \pm 10^\circ$	$75 \pm 6^\circ$
TFAzo10	$77 \pm 6^\circ$	$78 \pm 6^\circ$
TFAzo6	$77 \pm 6^\circ$	$78 \pm 6^\circ$
TFAzo3	$73 \pm 10^\circ$	$75 \pm 6^\circ$

Tabelle 3.3: Aus den NEXAFS-Spektren berechnete Winkel.

fluorinierten Kohlenwasserstoffe kann bei der Fehlerbetrachtung daher vernachlässigt werden.

Konformation und Orientierung im SAM Tabelle 3.3 enthält die Orientierungen α_{Azo} und α_{Phenyl} der Dipolmomente der N1s- und C1s-Übergänge, die aus den Verhältnissen der Resonanzintensitäten unter *s*- und *p*-polarisierter Anregung ermittelt wurden. α_{Azo} wurde am N1s-LUMO-Übergang, α_{Phenyl} am C1s-LUMO+1/2-Übergang berechnet. Sie liegen für die verwendeten SAMs zwischen 75 und 78° . Da zum einen α_{Azo} und α_{Phenyl} im Rahmen des Fehlers identisch sind und zum anderen die Übergangsdipolmomente der entsprechenden Orbitale mit π -Symmetrie senkrecht auf der Chromophorebene stehen, schließen wir, dass die Moleküle die planare *trans*-Form annehmen. In der *cis*-Konformation würden die Winkel α_{Phenyl} und α_{Azo} deutlich voneinander abweichen (vgl. Kap.4.3).

Um die Orientierung der Chromophore vollständig festzulegen, werden der Neigungswinkel ϑ und die Orientierung der Azo-Brücke α_{NN} benötigt. Diese könnten auch für feste Werte α noch immer Werte zwischen 0 und 90° annehmen (s. Abb. 3.14). ϑ ergibt sich aus der Winkelabhängigkeit der C–CF₃-Resonanz zu $30 \pm 6^\circ$.

Bei bekanntem $\alpha_{\text{Phenyl}} \approx \alpha_{\text{Azo}}$ und ϑ sind noch zwei Orientierungen der Azo-Brücke möglich, die durch Drehung des Chromophors um die C–CF₃-Achse um 180° ineinander überführt werden können. Werden die Werte α und ϑ mit dem Modell des freien TFAzo-Moleküls aus den geometrieoptimierten Grundzustandsrechnungen [McN08] in Abbildung 3.7 kombiniert, so erwartet man eine Verkippung der Azo-Brücke gegen die Oberflächennormale um 88° oder 20° . Die Polarisationsabhängigkeit der Shape-Resonanz bei $h\nu = 414 \text{ eV}$ spricht, wenn auch aufgrund der Hybridisierung von $\sigma^*(\text{NC})$ - und $\sigma^*(\text{NN})$ -Orbital mit Einschränkungen, für eine Ausrichtung der Azo-Brücke parallel zur Oberfläche, das heißt für einen Winkel von 88° .

Rong *et al.* [Ron01] ergänzen ihre NEXAFS-Messungen an Biphenylen durch die Angabe der Verdrillung γ des Chromophors, die sie durch IR-Spektroskopie ermitteln. In neueren Messungen an kurzkettigen Biphenylen wurde γ anhand des NEXAFS Signals von Nitrilsubstituenten bestimmt [Bal07]. Der Winkel γ gibt an, wie stark die Phenylebenen um die Längsachse des Moleküls verdreht werden, nachdem das Molekül senkrecht zur Phenylebene von $\vartheta = 0^\circ$ nach ϑ verkippert wurde (s. Abb. 3.14). Er lässt sich durch die einfache Beziehung

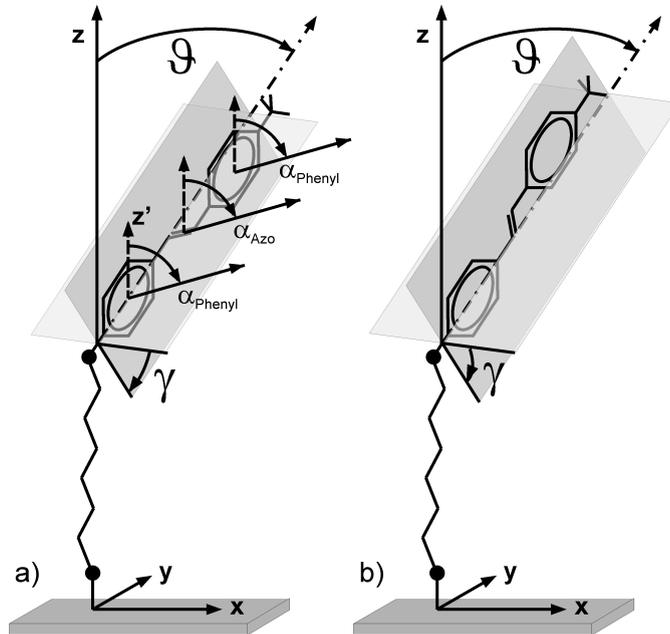


Abbildung 3.14: Die Übergangsmomente stehen senkrecht zur Molekülebene und bilden die Winkel α_{Azo} und α_{Phenyl} mit der Oberflächennormalen. Sie repräsentieren die π -Resonanzen der N1s- und C1s-Kante. ϑ wurde aus dem Differenzenspektrum von TFAzo6 mit HAzo6 ermittelt. Die Orientierung der Azo-Brücke kann eher parallel (a) oder senkrecht (b) zur Oberfläche liegen, wobei die Polarisationsabhängigkeit der N1s-Shape-Resonanzen Fall a favorisieren.

$$\cos \alpha = \sin \vartheta \cdot \cos \gamma \quad (3.2)$$

in den anschaulicheren Kippwinkel ϑ überführen. Die Orientierung von Biphenylen ist somit bereits durch zwei der Winkel α , γ und ϑ vollständig bestimmt. Auch für die Azobenzol-SAMs ist die Angabe von γ redundant. Sie ermöglicht jedoch den Vergleich mit ähnlichen Messungen, wie solchen an kurzkettigen Nitril-Biphenylen von Ballav *et al.*, für die α zwischen 60 und 65° , γ zwischen 40 und 50° , sowie ϑ zwischen 33 und 42° liegen [Bal07]. Den Grund für den etwas größeren Kippwinkel ϑ der Biphenyle sehen wir in der Azo-Brücke. Liegt sie eher parallel zur Oberfläche wie in Abbildung 3.14 a, so „verlängert“ sie das Molekül horizontal. Möglicherweise minimiert sich die Energie im SAM, wenn die Azobenzole daraufhin etwas steiler angestellt werden als die Biphenyle.

3.3 Valenzniveaus

Die resonante Rumpflochanregung zerfällt bei leichten Elementen unter Emission eines Elektrons. Im Participator-Kanal nimmt das resonant angeregte Elektron am Emissionsprozess teil (s. Kap. 2.5). Die 1-Loch-Endzustände dieses Zerfalls sind identisch mit den Zuständen der direkten Photoemission, jedoch liegen die Intensitäten weit über jenen der direkten Photoemission. Die s. g. resonante Photoemission (RPE) eignet sich daher sehr gut zur Untersuchung von Lage und Symmetrie der Valenzzustände in Adsorbaten.

Abbildungen 3.16 a und 3.17 a enthalten die Zerfallsspektren der N1s- und C1s-Nahkantenanregung im HAzo6-SAM.¹² Um die Beiträge des resonanten Zerfalls gesondert von der direkten Photoemission betrachten zu können, wurden die Rohspektren zunächst auf die Höhe des *sp*-Bands des Goldsubstrats normiert. Von diesen Spektren wurde der Beitrag der direkten Photoemission, der unterhalb der jeweiligen Absorptionskanten bei $h\nu = 392$ und $h\nu = 275$ eV aufgenommen wurde, abgezogen. Um die Lage einzelner Participator-Peaks besser über die jeweils angeregte Resonanz verfolgen zu können, wurden die Serien anschließend bei der Position der KVV-Auger-Peaks von $E_k = 379$ eV und $E_k = 259$ eV auf gleiche Intensität normiert und gegen die Bindungsenergie aufgetragen.

Die N1s-LUMO-Resonanz bei $h\nu = 397.8$ eV zerfällt mit einem intensiven Participator-Peak bei einer Bindungsenergie von $E_b = 2.4$ eV, sowie einem schwächeren Vertreter bei $E_b = 5.0$ eV (vgl. Abb. 3.16 a und Tab. 3.4). An der Kohlenstoffkante (Abb. 3.17 a) hängt die Intensität der Peaks zwischen 2 und 6 eV von der Wahl der angeregten Resonanz ab. In der C1s-LUMO-Resonanz bei $h\nu = 284.1$ eV liegen die Participator-Peaks bei 2.5 und 4.8 eV. In der C1s-LUMO+1/2-Resonanz bei $h\nu = 285.1$ eV entfallen diese zugunsten einer dominierenden Participator-Linie bei $E_b = 3.7$ eV.

Den RPE-Spektren sind jene der direkten Photoemission bei $h\nu = 100$ eV beigelegt. Um wiederum das Signal der Chromophore separat betrachten zu können, wurden – nach Normierung auf die Höhe des *sp*-Bands – die Spektren eines unbeschichteten Goldsubstrats abgezogen. Die Peakpositionen der Ultraviolett-Photoemission stimmen mit jenen der RPE weitestgehend überein. Ihre Peaks liegen im HAzo6-SAM bei $E_b = 2.7$ eV mit einer Schulter bis $E_b = 2.4$ eV, 3.6 eV sowie 5.0 eV.

Die Peak-Intensitäten der RPE hängen entscheidend vom räumlichen Überlapp sowie

	HAzo6	TFAzo10	TFAzo6	TFAzo3	TFAzo6 (DFT)
HOMO (397.8 eV)	2.4	3.0	2.8	2.9	6.59
HOMO-1 (284.1 eV)	2.5	2.9	2.9	2.9	6.31
HOMO-2/3 (285.1 eV)	3.7	4.1	4.1	3.7	7.52 / 7.58
HOMO-4 (284.1 eV/397.8 eV)	4.8/5.0	5.1/5.4	5.2	5.2/5.0	7.69

Tabelle 3.4: Bindungsenergien der höchsten besetzten Molekülorbitale der HAzo6- und TFAzo6-SAMs in den RPE-Spektren in eV. Die Werte gelten für die in Klammern angegebenen Anregungsenergien. Die Werte der Dichte-Funktional-Theorie stammen aus [McN08].

¹²Die Spektren des TFAzo6-SAMs befinden sich in Kap. 5.

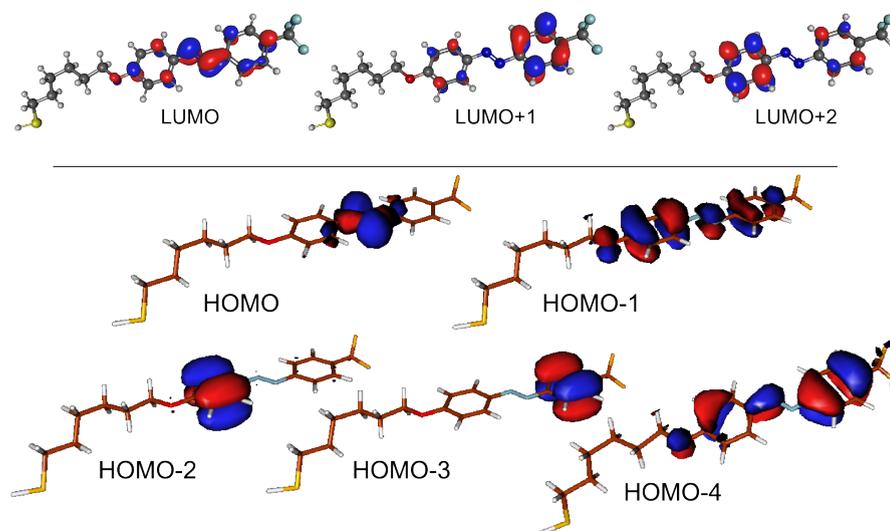


Abbildung 3.15: Flächen gleicher Zustandsdichte für die höchsten besetzten Zustände (HOMO bis HOMO-4) des TFAzo6-Moleküls [McN08].

der Phasenrelation zwischen Anfangs-, Zwischen- und Endzustand ab (s. Glg. 2.20). Für die vorliegende Arbeit stehen zwar ausschließlich die Berechnungen des Grundzustands zur Verfügung, diese stellen jedoch im Allgemeinen eine gute Näherung der Verteilungsfunktionen rumpfangerer Zustände dar [Oji98]. Die Identifizierung der Valenzorbitale stützt sich daher auf einfache räumliche Überlappargumente zwischen den besetzten und unbesetzten Grundzustandsorbitalen in Abbildung 3.15. Symmetrieargumente sind im vorliegenden Experiment nicht anwendbar, da die Chromophore der SAMs aufgrund ihrer Anordnung in Domänen, ebenso wie der Endzustand der detektierten Elektronen, gegenüber der Probenoberfläche keine Hochsymmetrie besitzen. Weder die Substitution durch Alkyl-Oxy-Gruppe noch die Trifluormethyl-Gruppe verändert die Zustandsdichte des TFAzo6 (Abb. 3.15) gegenüber jener des reinen Azobenzols (Abb. 2.1) wesentlich. Wir gehen daher davon aus, dass sich die Spektren der HAZo6-SAMs ebenfalls mithilfe der TFAzo6-Orbitale auswerten lassen.

Das nicht-bindende *Lone-Pair*-Orbital der Stickstoffatome (HOMO in Abb. 3.15) besitzt nur sehr geringe Zustandsdichte an den Phenylringen und kann daher im Wesentlichen nur an der N1s-Kante angeregt werden. Den markanten Peak bei 2.4 eV in Abbildung 3.16 identifizieren wir daher als HOMO-Participator. Der erste Peak der C1s-Kante bei 2.5 eV ist nur schwach ausgeprägt. Da das HOMO hier keine Participator-Intensität hervorrufen kann, rechnen wir ihn dem π -artigen HOMO-1 zu. Das HOMO-1 besitzt erkennbare Zustandsdichte an der Azo-Brücke (s. Abb. 3.15). Es muss daher auch zur Intensität an der N1s-Kante beitragen. Die *Lone-Pair*-Elektronen sind den DFT-Rechnungen zufolge 0.3 eV stärker gebunden als jene des höchsten besetzten π -Orbitals. Die energetische Umkehr der Orbitalreihenfolge im Experiment wird wahrscheinlich durch Schwingungsanregungen im HOMO-1-Kanal des resonanten Streuprozesses verursacht, die weiter unten genauer

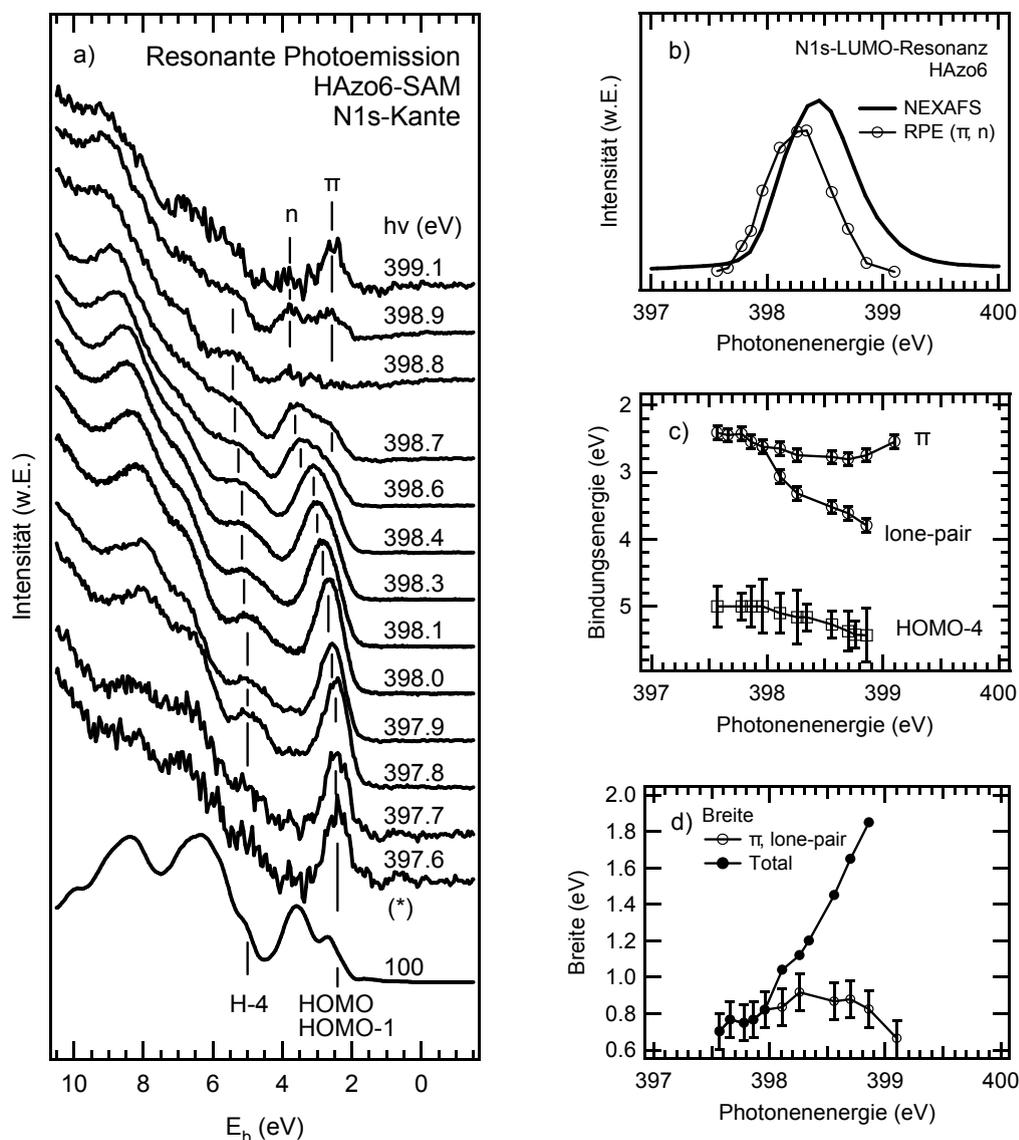


Abbildung 3.16: a) Anteil der resonanten Photoemission an den Zerfallsspektren der resonanten Rumpflochanregung an der N1s-Kante. Vom UP-Spektrum bei $h\nu = 100$ eV wurde der Beitrag des Goldsubstrats bereits abgezogen. b) Die Verschiebung zwischen RPE- und NEXAFS-Maximum ergibt sich möglicherweise durch veränderte Überlappbedingungen aufgrund verstärkter Schwingungsanregung bei steigender Anregungsenergie. c) HOMO und HOMO-1 besitzen dieselbe Bindungsenergie. Aufgrund unterschiedlich starker Schwingungsverluste bei der Emission von *Lone-Pair*- und π -Elektronen verschieben sich beide Peaks unterschiedlich stark. Die Bindungsenergien wurden durch Zerlegung des Signals zwischen $E_b = 0$ eV und 6 eV in zwei Gauß-Peaks ermittelt. d) Halbwertsbreiten der HOMO- und HOMO-1-Participators. „Total“ gibt die Breite der gesamten Struktur an.

untersucht werden. Zudem können Beugungsprozesse der Goldelektronen im SAM bewirken, dass sich das Spektrum des reinen Goldsubstrats vom Beitrag des Goldsubstrats zum SAM-Signal stark unterscheidet. In den Differenzspektren des Experiments würde dies ebenfalls zur energetischen Verschiebung der Participator-Linien beitragen. Endzustandseffekte schließen wir als Ursache für die Umkehr der beobachteten Orbitalreihenfolge aus, da sich für die dazu nötige, stärkere Abschirmung des N1s-Rumpflochs kein Anhaltspunkt finden lässt. Die Ungenauigkeit ΔE_b bei der Bestimmung der Bindungsenergien könnte sich, speziell bei kleinen Participator-Peaks wie dem HOMO-1 auf 0.3 eV summieren. Die Orbitale HOMO und HOMO-1 betrachten wir daher im Rahmen der experimentellen Auflösung als entartet.

Der starke Participator-Kanal der C1s-Kante bei $E_b = 3.7$ eV wird den beiden nächsttieferen Orbitalen HOMO-2/3 zugeordnet, die den DFT-Rechnungen zufolge nahezu entartet sind. Da ihre Zustandsdichte an der Azo-Brücke vernachlässigbar ist, erscheinen sie lediglich bei der Anregung an der C1s-Kante. Das HOMO-4 erstreckt sich dagegen sowohl auf Kohlenstoff- als auch auf Stickstoffatome und ist daher an beiden Kanten bei $E_b = 4.9$ eV zu finden.

Die Abhängigkeit der Participator-Intensitäten von der Anregungsenergie lässt sich nutzen, um die sich teilweise überlappenden C1s-LUMO- und C1s-LUMO+1/2-Resonanzen spektroskopisch aufzulösen (vgl. [Sch02, inkl. Anhang]). Wie schon mit bloßem Auge erkennbar ist, gliedert sich die C1s-Absorptionskante des HAzo6-SAMs zwischen $h\nu = 283.4$ und 285.7 eV in mindestens drei Beiträge (Abb. 3.17 b). Dabei werden die Peaks bei $h\nu = 284.5$ eV und 285.2 eV durch die Intensität der Participator-Kanäle HOMO-4 bzw. HOMO-2/3 nachgezeichnet. Wie bei der Identifizierung der Participator-Peaks deutlich wurde, geht dies auf den Überlapp der Zwischen- und Endzustände zurück. Aufgrund der großen Ähnlichkeit zwischen HOMO-2/3 und LUMO+1/2 ordnen wir die Beiträge bei 285.2 eV den Übergängen in die LUMO+1/2 zu, jene bei 284.5 eV dagegen dem C1s-LUMO-Übergang.

Der Peak bei $h\nu = 285.0$ eV besitzt keine erkennbaren resonanten Photoemissions-Beiträge. Er ist um 0.5 eV gegenüber dem C1s-LUMO-Übergang verschoben. Das LUMO in Abbildung 3.15 erstreckt sich zum einen über jene Kohlenstoffatome der Phenylringe, die nur an Kohlenstoff- und Wasserstoffatome gebunden sind (Atome 2, 6, 2', 4' und 6' in Abb. 2.4) und zum anderen auf jenes in der Nachbarschaft des Sauerstoffatoms (Atom 4). Weil die C1s-Bindungsenergie von Atom 4 ebenfalls um 0.5 eV größer ist als die der übrigen, ordnen wir den Übergang bei $h\nu = 285.0$ eV der dortigen LUMO-Anregung zu. Da sich nur ca. 20 % der LUMO-Zustandsdichte an Atom 4 befindet, ist die entsprechende RPE-Intensität nicht signifikant.

In Abbildung 3.16 b werden die summierten RPE-Intensitäten von HOMO und HOMO-1 mit dem NEXAFS-Signal verglichen. HOMO und HOMO-1 kehren mit zunehmender Anregungsenergie ihre energetische Reihenfolge um. Sie werden daher im weiteren auch als „n“ oder „Lone-Pair“ bzw. als „ π “ bezeichnet. Die RPE-Intensität erreicht ihr Maximum bei $h\nu = 398.3$ eV, also rund 0.2 eV vor dem NEXAFS-Signal. Letzteres gibt die Auger-Intensitäten bei $E_k = 377$ eV wieder. Möglicherweise vergrößert

ßern Schwingungsanregungen oberhalb des RPE-Maximums die Wahrscheinlichkeit für Auger-Übergänge.

Die anregungsenergieabhängigen Intensitäten der RPE Spektren der TF-terminierten SAMS unterscheiden sich nur geringfügig von jenen des HAzo6-SAMs. Im TFAzo6-SAM sind die besetzten Valenzniveaus gegenüber dem HAzo6-SAMs um 0.4 eV zu größeren Bindungsenergien verschoben (s. Abbn. 3, 4 und Tab. 3.4). An der Stickstoffkante liegt das HOMO bei 2.8 eV ($h\nu = 398.8$ eV) und das HOMO-4 bei 5.2 eV. An der Kohlenstoffkante fällt das HOMO-1 ebenfalls auf 2.9 eV ($h\nu = 284.5$ eV), HOMO-2/3 auf 4.1 eV ($h\nu = 285.4$ eV) und HOMO-4 auf 5.2 eV ($h\nu = 284.5$ eV). Die Lage der schwachen HOMO-1-Linie in den Spektren des TFAzo6 wurde aus anderen, nicht gezeigten Spektrenserien übernommen. Der elektronegative CF_3 -Substituent verursacht eine Verschiebung der N1s- und C1s-Rumpfniveaus um 0.1 – 0.2 eV (s. Tab. 3.1). Da Valenzzustände im Allgemeinen aber stärker auf Potential-Änderungen reagieren, erfahren diese mit 0.4 eV eine deutlich stärkere Verschiebung als die Rumpfniveau-Zustände.

Schwingungsanregung Abbildungen 3.16 c und d zeigen die Positionen und Halbwertsbreiten der beobachteten Participatorpeaks für verschiedene Anregungsenergien der N1s-LUMO-Resonanz. Das π - und das *Lone-Pair*-Niveau sind am unteren Rand der Resonanz noch entartet, doch über die Resonanz hinweg spaltet ihr Participator-Peak auf. Die Aufspaltung wirkt zunächst wie ein typisches Phänomen der Lebensdauer-Vibrations-Interferenz (s. Kap. 2.5.3). Sie kommt zustande, wenn es die Lebensdauererweiterung ermöglicht, mehrere Schwingungsniveaus des Zwischenzustands kohärent anzuregen. Zerfallen diese in den gleichen Endzustand, so kommt es in Abhängigkeit von der Anregungsenergie zu konstruktiven oder destruktiven Interferenzen. Für kleine Moleküle wie das Ethen (C_2H_4) ist die Lebensdauer-Vibrations-Interferenz ausschlaggebend [Hen07a]. Ihre Rolle für das verhältnismäßig große HAzo6 lässt sich hier aufgrund der Vielfalt möglicher Schwingungsanregungen nicht beurteilen. Wahrscheinlich ist der Kontrast zwischen Interferenzminima und -maxima wegen der hohen, fast kontinuumsartigen Dichte unterschiedlicher Schwingungsanregungen nur gering. Wir schließen daher die Lebensdauer-Vibrations-Interferenz als Ursache der beobachteten Aufspaltung des Participator-Peaks bei 2.4 eV aus.

Wesentlich wahrscheinlicher ist die Aufspaltung des π -Participator-Signals vom *Lone-Pair*-Signal in der N1s-LUMO-Resonanz aufgrund unterschiedlich starker Schwingungsanregung in beiden Zerfallskanälen. Die Bindungsenergie des einen Beitrags vergrößert sich in der Resonanz von 2.4 eV auf 2.8 eV, um am oberen Rand der Resonanz fast auf ihren Ursprungswert zurückzukehren. Unterdessen vergrößert sich die Bindungsenergie des anderen Beitrags auf 3.8 eV. Zwischen $h\nu = 397.9$ und 398.6 eV wandern die beiden Komponenten gemäß $\Delta E_b/\Delta h\nu = 1$ und $\Delta E_b/\Delta h\nu = 0.5$ zu größeren Bindungsenergien (vgl. Abb. 3.16 c). Die Verschiebung von $\Delta E_b/\Delta h\nu \sim 0.5$ stimmt mit jener der π -artigen Niveaus HOMO-2/3 und HOMO-4 überein. Daher ordnen wir diesen Zweig dem π -artigen Participator-Kanal zu, den mit $\Delta E_b/\Delta h\nu \sim 1.0$ verschiebenden Zweig dagegen dem *Lone-Pair*-Participator.

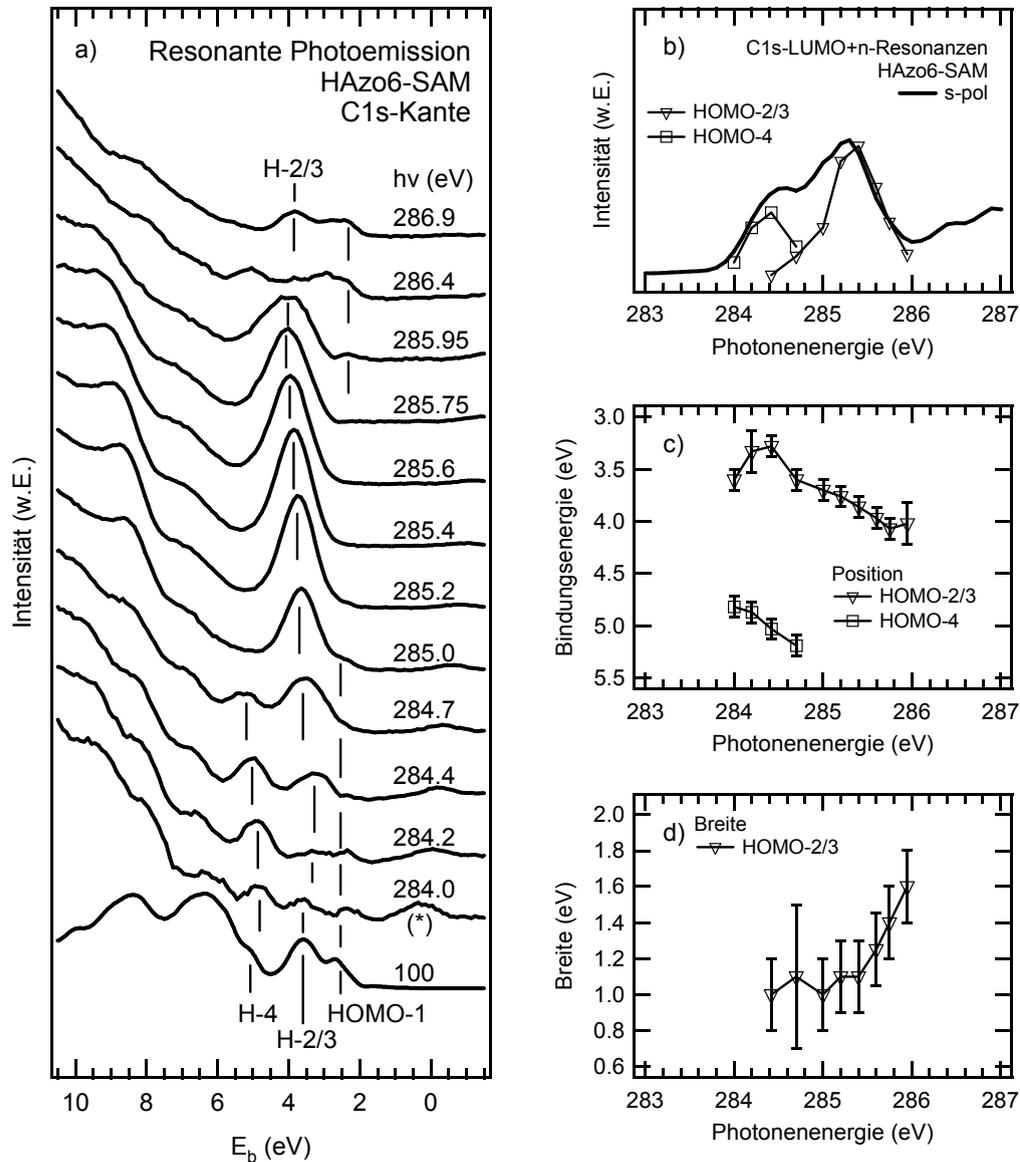


Abbildung 3.17: a) Anteil der resonanten Photoemission an den Zerfallsspektren der resonanten Rumpflochanregung an der C1s-Kante. Vom UP-Spektrum bei $h\nu = 100$ eV wurde der Beitrag des Goldsubstrats bereits abgezogen. b) Die vordersten NEXAFS-Resonanzen lassen sich mithilfe der *resonanten Photoemission* in die Anregungen in LUMO und LUMO+1/2 zerlegen. c) HOMO-2/3 und HOMO-4 sind π -artig. Die 1-Loch-Endzustände verschieben sich aufgrund ähnlicher Schwingungsanregung ähnlich stark mit der Anregungsenergie. d) Schwingungsanregungen zeigen sich auch in der Verbreiterung der HOMO-2/3-Participantor-Linie mit steigender Photonenergie.

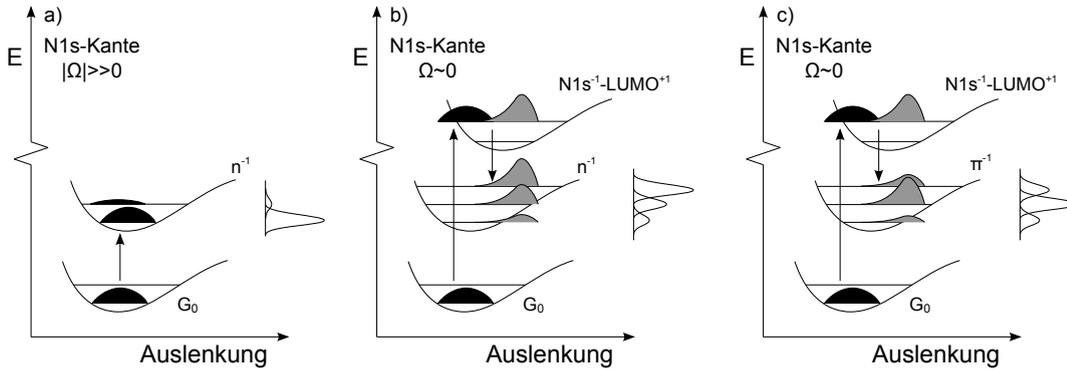


Abbildung 3.18: Skizze der Potentiale des Grund-, sowie der Zwischen- und Endzustände bei resonanter N1s-Anregung. Für Erläuterungen s. Text.

Das unterschiedliche Verhalten der Participator-Peaks lässt sich auf die Abhängigkeit der effektiven Streuzzeit τ_{eff} von der Anregungsenergie zurückführen. τ_{eff} gibt an, wie lange das nukleare Wellenpaket entlang des Potentials des Zwischenzustands propagiert, bevor dieser in den Endzustand zerfällt (s. Kap. 2.5.3).

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega^2 + \Gamma_h^2}} \quad (3.3)$$

Bei großer Abweichung Ω der Anregungs- von der Resonanzenergie strebt τ_{eff} gegen Null und die Form des nuklearen Wellenpakets verändert sich im Zwischenzustand nicht.¹³ Für großes Ω ist die Verteilung der Schwingungsquanten im Endzustand unabhängig von der Form des Zwischenzustandspotentials. Sie hängt allein von den Franck-Condon-Faktoren zwischen Anfangs- und Endzustand ab.

In den Abbildungen 3.18 und 3.19 sind die Anordnungen der Potentialflächen skizziert, die wir dem gefundenen Szenario zugrunde legen. Es sei angenommen, dass sich die Azobenzol-SAMs bei den verwendeten Temperaturen von $T \approx 90$ K im vibronischen Grundzustand $\nu_0 = 0$ befinden. An den Ausläufern der Resonanz ($|\Omega| \gg 0$) wird das nukleare Wellenpaket $\nu_0 = 0$ des Anfangszustands unverändert auf den Endzustand $\text{HOMO}^{-1} = n^{-1}$ des halbleeren *Lone-Pair*-Orbitals abgebildet. Da das *Lone-Pair*-Elektron nicht zur N=N-Bindung beiträgt, verändern sich die nuklearen Abstände am Stickstoff bei seiner Emission kaum. Die Potentialkurven von n^{-1} und dem Grundzustand G_0 in Abbildung 3.18 a sind daher nur schwach gegeneinander verschoben. Für den Fall eines nicht-schwingungsangeregten Grundzustands besitzt somit auch der Endzustand kaum Schwingungsanregungen („Vibrations-Kollaps“ [Gel97]). Die Elektronen des π -artigen $\text{HOMO}-1$ halten sich dagegen auch zwischen den beiden Stickstoff-Atomkernen auf, und tragen daher zur Bindung bei. Der Endzustand π^{-1} in Abbildung 3.19 a ist somit

¹³Die effektive Streuzzeit τ_{eff} im Zwischenzustand darf nicht mit der konstanten Lebensdauer des Zwischenzustands τ_h verwechselt werden. S. Kap. 2.5.

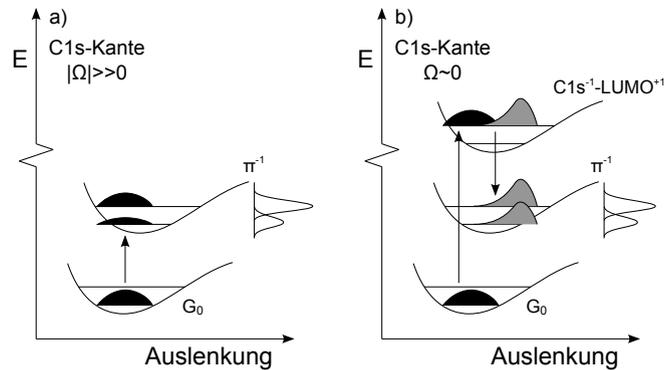


Abbildung 3.19: Skizze der Potentiale des Grund-, sowie der Zwischen- und Endzustände bei resonanter C1s-Anregung. Für Erläuterungen s. Text.

gegenüber G_0 weiter verschoben als n^{-1} . Für die RPE-Spektren bedeutet dies, dass die Linie des π -artigen HOMO-1 bei $\Omega \ll 0$ etwas stärker zu größeren Bindungsenergien schwingungsverschieben ist als die *Lone-Pair*-Linie.

Innerhalb der N1s-LUMO-Resonanz ($\Omega \approx 0$) erhöht sich die effektive Streuzeit des Kernwellenpakets im Zwischenzustand auf $\frac{1}{\Gamma_h} = \tau_h \approx 6$ fs. Auf der für Schwingungsenergien von $\Delta \sim 100$ meV typischen Zeitskala von ca. $\hbar/\Delta = 12$ fs kann sich das Wellenpaket daher deutlich verformen. Die treibende Kraft hinter der nuklearen Beschleunigung im Zwischenzustand wird zum Teil bei der Besetzung des anti-bindenden LUMO-Orbitals, vor allem aber bei der Erzeugung des N1s-Rumpflochs freigesetzt. Dies wird in der $Z + 1$ -Approximation deutlich. Sie besagt, dass bei der direkten Photoemission eines Rumpfelektrons das betreffende Atom gedanklich durch jenes mit der nächsthöheren Ordnungszahl ersetzt werden kann. So kann beispielsweise ein N1s $^{-1}$ -Rumpfloch des N₂/Pt durch ein Sauerstoffatom genähert werden [San93]. Da NO mit 1.15 Å eine größere atomare Bindungslänge als N₂ (1.10 Å) besitzt, gerät das Molekül bei der Emission eines Rumpfelektrons in Schwingung [Sth96, Tab. 8.6]. Wird die $Z + 1$ -Approximation auf den resonanten N1s $^{-1} - \text{LUMO}^{+1}$ -Zustand angewendet, so wird das Stickstoff- durch ein Sauerstoffatom mit Aufelektron im LUMO ersetzt. Analog zum Beispiel der Photoemission ist das Potential des N1s $^{-1}$ -Zwischenzustands in Abbildung 3.18 erkennbar gegenüber G_0 zu größeren N=N-Abständen verschoben.

In der resonanten N1s-Anregung beim HAZO6-SAM führt die Verschiebung der Potentialflächen zu starken Schwingungsanregungen. Beim Übergang von N1s $^{-1} - \text{LUMO}^{+1}$ -Zustand in den n^{-1} -Endzustand (s. Abb. 3.18 b) werden dabei aufgrund der größeren Versetzung der beiden Potentialflächen mehr Schwingungen erzeugt als beim Übergang in den π^{-1} -Endzustand (s. in Abb. 3.18 c). Die n^{-1} -Participator-Linie verschiebt dementsprechend stärker als die π^{-1} -Linie.

Für die Diskussion der Zerfallsspektren an der C1s-Kante muss beachtet werden, dass die Änderung der Bindungslänge im Zwischenzustand auch von der Lokalisierung des

Rumpflochs abhängt. Da beispielsweise das C1s-Rumpfloch des reinen Benzols auf alle sechs gleichwertigen Kohlenstoffatome verteilt ist, wird die $Z + 1$ -Näherung durch eine $Z + 1/6$ -Näherung ersetzt [Sch87, Oji98]. Das N1s-Kernloch ist im HAZo6 auf maximal zwei, ein C1s-Kernloch auf durchaus mehr gleichwertige Atome verteilt, s. d. das Potential des C1s-Zwischenzustands in Abbildung 3.19 b auch weniger gegen G_0 verschoben ist als in der N1s-Anregung. Die unterschiedlich starke Lokalisierung der Rumpflöcher bestätigt sich in der direkten Photoemission der N1s- und C1s-Elektronen. Da die N1s⁻¹-Endzustände stärker gegenüber dem Grundzustand verschoben sind als die C1s⁻¹-Endzustände, besitzt die N1s-XPS-Linie eine Breite von ca. 0.9 eV gegenüber lediglich 0.6 eV bei der C1s-Linie (s. Tab. 3.1).

Die Elektronen der π -artigen Orbitale HOMO-1 und HOMO-2/3 tragen zur molekularen Bindung bei. Deshalb vergrößert sich bei ihrer Emission der Abstand der Kohlenstoffatome im Phenylring. Die Potentialfläche entsprechenden Endzustands ist dementsprechend stärker gegen jene des Grundzustands G_0 verschoben als für das *Lone-Pair*-Orbital (s. Abb. 3.19 a). Für $\Omega \ll 0$ bewirkt dies die Schwingungsverbreiterung des HOMO - 2/3⁻¹-Endzustands auf > 1.0 eV in Abbildung 3.17 d. An der N1s-Kante geschieht dagegen eine Verbreiterung des HOMO auf lediglich < 0.8 eV (s. Abb. 3.17 d).

Innerhalb der C1s-LUMO-Resonanz ($\Omega \approx 0$) kann das nukleare Wellenpaket wiederum in der Zeit τ_{eff} entlang der Potentialfläche des C1s-LUMO-Zustands propagieren. Aufgrund der geringeren Verschiebung des Zwischenzustands-Potentials wandert der HOMO-2/3-Participator-Peak zwar ebenfalls zu größeren Bindungsenergien, allerdings nur mit dem für π -Orbitale typischen Wert von $\Delta E_b/\Delta h\nu = 0.5$. Die im Vergleich zur N1s-Kante geringere Steigung resultiert also aus der geringeren Verschiebung des Zwischenzustandspotentials.

3.4 Ladungsträgerdynamik

In gelöstem Azobenzol besitzt der optisch angeregte S_2 -Zustand eine Lebensdauer von ca. 110 fs. Nach dem Übergang in den S_1 -Zustand propagiert das Molekül mit einer Zeitkonstanten von 1 ps zum Schnittpunkt der S_1 -Potentialfläche mit dem S_0 -Grundzustandspotential. Erst beim Übergang in das Maximum von S_0 entscheidet sich, ob es die *trans*- oder die *cis*-Form annehmen wird (s. Abb. 2.3). Gelangt das Molekül in den Grundzustand S_0 , bevor es das Minimum von S_1 erreicht, verringert sich die Konversionsrate stark. Die Isomerisierbarkeit würde sich ebenfalls stark ändern, wenn einer der angeregten Ladungsträger aus S_1 in einen benachbarten Chromophor oder in das Substrat übergeht, da dies die Potentiallandschaft dramatisch umbauen kann. So verringert sich die Potentialbarriere des Inversionspfads zwischen *cis*- und *trans*-Zustand des CMA (3,3'-Carboxylmethylester-Azobenzol) von 1.63 eV im neutralen Molekül zu 0.01 eV im Kation [Fch06].¹⁴ In SAMs π -konjugierter Moleküle wie dem Azobenzol ist die Möglichkeit eines lateralen Ladungstransfers durchaus gegeben, wie die hohe elektrische Leitfähigkeit von aggregiertem Pentacen und von Nanographen-SAMs zeigt, die jene von Halbleitern erreicht (s. Kap. 2.1).

Erfolgt ein Ladungstransfer zum Substrat oder innerhalb der Molekülschicht innerhalb von 100 fs, so ist mit einer starken Reduzierung der Isomerisierungsrate zu rechnen. Diese Zeitskala liegt im Bereich der Rumpfloch-Lebensdauern des Kohlenstoffs, des Stickstoffs und des Sauerstoffs. Die Anwendung der *Core-Hole-Clock*-Methode auf die Autoionisations-Spektren an den C1s-, N1s- und O1s-Kanten sollte sich daher prinzipiell gut zur Einschätzung der Elektronen-Dynamik in den Azobenzol-SAMs eignen.¹⁵

3.4.1 Autoionisation an der N1s-Kante

In den Abbildungen 3.21 a und b sind die N1s-NEXAFS- und N1s-XP-Spektren von HAzo6 bzw. TFAzo6 gegenübergestellt. Für die Anregung der N1s-LUMO-Resonanz ist lediglich eine Energie von 398.3 eV nötig, während Bindungsenergien von $E_b = 399.3$ bzw. 399.7 eV aufgebracht werden müssen, um das N1s-Elektron auf die Höhe des Fermi-Niveaus anzuregen. Die Bindungsenergie E_b entspricht somit der minimalen Anregungsenergie, die notwendig ist, um dem Rumpfelektron das Tunneln in unbesetzte Zustände des Substrats zu ermöglichen. Der Vergleich mit E_b zeigt, dass das angeregte Elektron der N1s-LUMO-Resonanz an den Chromophor gebunden ist. Die Zerfallsspektren bestehen daher ausschließlich aus Spectator- und Participator-Anteilen.

Senkrechte Linien entlang der Energieachse der NEXAFS-Spektren markieren die Anregungsenergien der Zerfallsspektren in den Abbildungen 3.20 a und b. Diese sind bereits,

¹⁴Die Veränderungen zeigen eine große Abhängigkeit vom Substituenten [Fch06].

¹⁵Führt die intermolekulare Wechselwirkung der Azobenzol-SAMs zu lateralem Ladungstransfer, so ist auch die Bildung dispergierender Valenzbänder zu erwarten. Dies lässt sich für die SAMs, die mindestens drei Domänen der schräg angestellten Chromophore besitzen, allerdings nur schwer nachweisen. Mittels winkelaufgelöster Photoemission (*Angle-Resolved Ultra-violet Photo-Electron Spectroscopy* (ARUPS)) bei $h\nu = 22.4$ eV wurde keine $k_{||}$ -Abhängigkeit der Bindungsenergien der Valenzzustände gefunden.

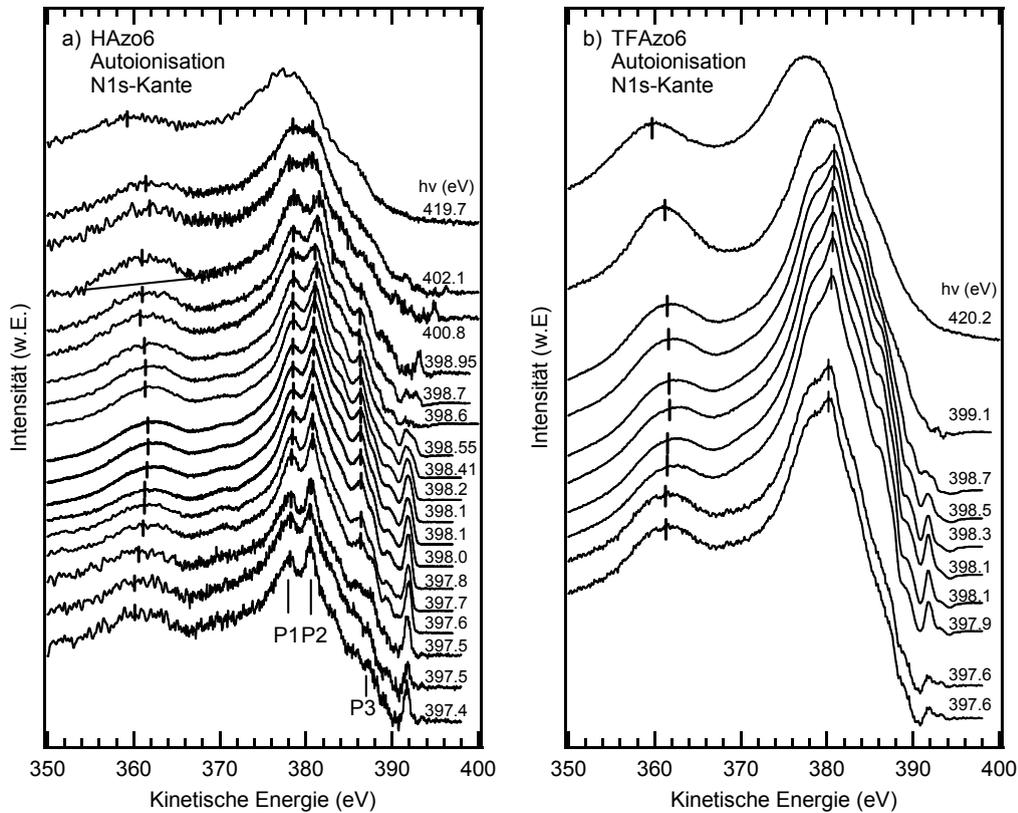


Abbildung 3.20: Zerfallsspektren der HAzo6- und TFAzo6-SAMs an der N1s-Kante, gemessen an Strahlrohr U41-1 PGM. Die Gerade in a) dient zur Schwerpunktsbestimmung des $KL_1L_{2/3}$ -Übergangs.

wie schon in Kapitel 3.3, um ihre Photoemissionsanteile bereinigt und bei $E_k = 379$ eV, der Position des $KL_{2/3}L_{2/3}$ -Auger-Peaks [Gal02a], auf gleiche Intensität normiert. Der zweite Auger-Peak bei ca. $E_k \sim 361$ eV stammt aus dem $KL_1L_{2/3}$ -Übergang.

Einige Participator-Linien der N1s-LUMO-Resonanz wurden bereits in Kapitel 3.3 diskutiert. Ihre kinetischen Energien wandern in der Nähe des Resonanzmaximums nicht linear mit der Photonenenergie $h\nu$, da während der resonanten Raman-Auger-Streuung ein Teil der Anregungsenergie auf Schwingungen des Moleküls übergeht. Dasselbe Verhalten zeigen auch die weiteren Participator-Peaks des HAzo6-SAMs bei kinetischen Energien von 378 eV (Peak 1), 380 eV (Peak 2) und 386 eV (Peak 3) (Abbn. 3.20 a und 3.21 c). Peak 1 und 2 wandern lediglich unterhalb von $h\nu = 398.7$ eV mit der Anregungsenergie. In der N1s-LUMO-Resonanz bleiben ihre kinetischen Energien dagegen konstant (Peak 1 und 3) oder wandern zumindest deutlich schwächer als mit $\Delta E_k/\Delta h\nu = 1$ (Peak 2). Wie schon in den übrigen Participator-Linien führt auch hier die Erhöhung der effektiven Streuzeit τ_{eff} in der Nähe des Resonanzmaximums ($\Omega \sim 0$) zur Erzeugung starker Schwingungsanregungen des Endzustands (s. Kap. 3.3).

Die gefundenen Participator-Strukturen sind in den Zerfallsspektren der TFAzo-*n*-SAMs ($n = \{3; 6; 10\}$) weit weniger ausgeprägt (vgl. auch Abb. 5 für TFAzo3 und TFAzo10). Dies geht nicht auf Unterschiede in der chemischen Struktur zurück. Zwar liegen die Verschiebungen der Valenzorbitale, die durch die CF₃-Gruppen des TFAzo6-SAMs hervorgerufen werden, im Bereich von 0.4 eV (vgl. Tab. 3.4). Allerdings ermöglicht eine Verschiebung der Valenzniveaus allein keine Verbreiterung der Participator-Linien. Nur eine stärkere Aufspaltung der Niveaus könnte eine Verbreiterung der spektralen Merkmale verursachen. Überdies entstehen die Verbreiterungen nicht bei der Verringerung der chemischen Verschiebungen aufgrund von Strahlungsschäden an den empfindlichen Trifluormethylen. Schwerwiegende Strahlungsschäden lassen sich hier ausschließen, da die TFAzo-*n*-Spektren unabhängig von der Photonendosis und der Messrichtung (von großen oder kleinen kinetischen Energien startend) identisch sind. Möglicherweise zwingt die repulsive Wirkung der polaren CF₃-Kopfgruppen die TFAzo-*n*-SAMs gegenüber den HAz06-SAMs in leicht veränderte Ordnung. Dies führt nicht zu einer veränderten Orientierung der Chromophore selbst, wie die Auswertung der NEXAFS-Spektren zeigt. Vielmehr ergeben sich möglicherweise andere Koordinationen in der Einheitszelle, die unterschiedliche Abschirmungen der Endzustände nach sich ziehen und so die spektrale Verbreiterung in den TFAzo-*n*-SAMs verursachen.

Abbildung 3.21 a und b zeigen die Schwerpunktsenergien des KL₁L_{2/3}-Peaks im Resonanzbereich als gefüllte und leere Kreise. Die ermittelten Positionen ergeben sich aus dem Abzug eines linearen Untergrundes des Peaks zwischen $h\nu = 350$ und 365 eV (vgl. Spektrum $h\nu = 398.98$ eV in Abb. 3.20 a). Innerhalb der Resonanz sind die Energien mit einer Unsicherheit von ± 0.3 eV behaftet, im Auger-Zerfall mit ± 1.0 eV. Dies geht zum einen auf die Statistik in den Spektren zurück. Zum anderen lassen sich vor allem im Auger-Zerfall die Positionen der Start- und Endpunkte des linearen Untergrundes nur schwer festlegen, da der KLL-Peak graduell in den Untergrund der Sekundärelektronen ausläuft. Der KL₁L_{2/3}-Peak des HAz06-SAMs wandert vom Beginn der N1s-LUMO-Resonanz an bis zum Resonanzmaximum bei $h\nu = 398.2$ eV, so wie es für den resonanten Raman-Auger-Effekt erwartet wird, linear mit der Photonenenergie ($\Delta E_k / \Delta h\nu = 1$) von $E_k = 360.2$ eV zu 361.7 eV. Im Resonanzmaximum beträgt die Spectator-Verschiebung 2.4 ± 1.3 eV. Sie berechnet sich aus der Differenz zur Position im reinen Auger-Zerfall von $E_k = 359.3 \pm 0.6$ eV. Oberhalb des Resonanzmaximums verschiebt sich der KL₁L_{2/3}-Peak hin zu kleineren kinetischen Energien ($\Delta E_k / \Delta h\nu = -1.1$). Da das Elektron aus energetischen Gründen weiterhin an das N1s-Rumpfloch gebunden ist, muss dieses Verhalten, analog zu den Participator-Linien, auf Schwingungsverluste während des Streuprozesses zurückgehen.

Ladungstransfer Zur Ermittlung der Ladungstransferzeit über die Core-Hole-Clock-Methode wird üblicherweise das Intensitätsverhältnis der Auger- und Spectator-Anteile in den Zerfallsspektren bestimmt. Deren Beiträge lassen sich jedoch aufgrund der großen KLL-Peakbreiten von ca. 10 eV gegenüber der vergleichsweise geringen Spectator-Verschiebung von wenigen eV nicht separieren. Sowohl an der N1s-, als auch an der C1s- und O1s-Kante werden die Spektren daher nicht entsprechend der *Building-Block*-Methode in ihre

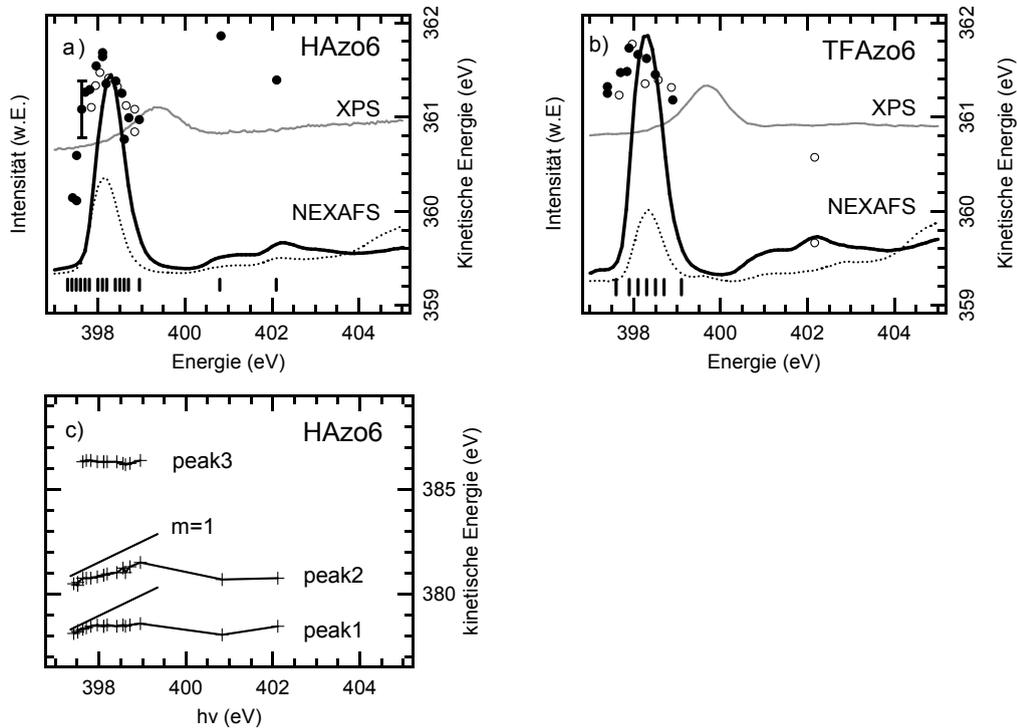


Abbildung 3.21: a) und b) NEXAFS- und XP-Spektren der HAZo6- bzw. TFAzo6-SAMs an der N1s-Kante. Die Anregungsenergien der zugehörigen Zerfallsspektren in Abb. 3.20 a bzw. b sind entlang der Abszissen vertikal markiert. Gefüllte Kreise in a) und b) markieren die Lage der $KL_{2,3}L_{2,3}$ -Peaks in Abb. 3.20. Leere Kreise jene nicht gezeigter Serien. c) Position der Participator-Peaks 1, 2 und 3 in Abb. 3.20 bei verschiedenen Anregungsenergien. Die Gerade der Steigung $m = 1$ zeigt zum Vergleich die lineare Dispersion der kohärenten Streuung.

Spectator- und Auger-Anteile zerlegt [Nep07]. Stattdessen wird die Ladungsträgerdynamik, soweit möglich, anhand der Spectator-Verschiebung und der Intensität der Resonanten Photoemission bestimmt (vgl. [Sch03a]).

Da das angeregte Elektron in der N1s-LUMO-Resonanz an das Rumpfloch gebunden ist, zeigen die entsprechenden Zerfallsspektren in Abbildung 3.22 keine Abhängigkeit der Participator-Intensität von der Kettenlänge n des TFAzo n -SAMs. Für $h\nu > E_b(N1s)$ besitzen die Zerfallsspektren keine Participator-Peaks, mithilfe derer sich die Abhängigkeit von der Kettenlänge n auswerten ließe. Besteht eine Kopplung an das Substrat, so ist es jedoch denkbar, dass sich die Spectator-Verschiebung der N1s-LUMO+3- und der N1s-LUMO+4-Resonanz mit abnehmender Kettenlänge verringert. Leider liegen für TFAzo6, sowie die Spektrenserien der TFAzo n -SAMs mit $n = \{3; 10\}$ in Abbildung 5 nur wenige Datenpunkte vor, die zudem um bis zu 1 eV streuen. Die Ergebnisse der C1s- und O1s-Kante lassen sich daher weder bestätigen noch widerlegen. Im Rahmen dieser Messunsicherheit lässt sich auch die Tendenz der HAZo6-SAMs zu stärkeren Spectator-Verschiebungen in der LUMO+3- und LUMO+4-Resonanz nicht untermauern.

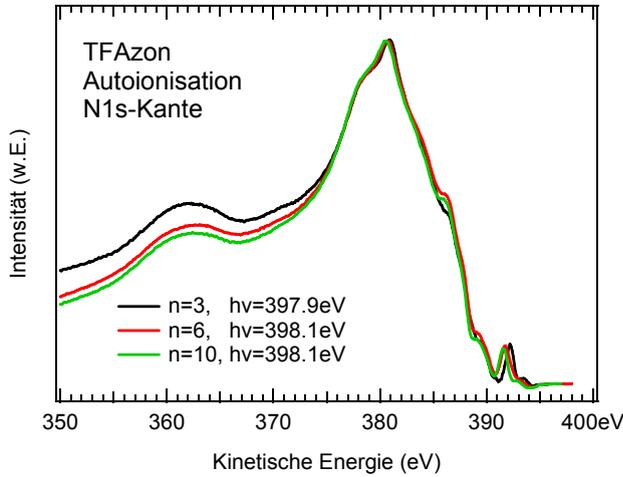


Abbildung 3.22: An der N1s-LUMO-Kante kann das angeregte Elektron den Chromophor aus energetischen Gründen nicht verlassen. Die Intensität der Participator-Beiträge in den Zerfallsspektren ist daher unabhängig von der Kettenlänge n .

Ein weiterer Ansatz, den Ladungstransfer an der N1s-Kante zu untersuchen, ergibt sich aus der Energetik der N1s-LUMO-Resonanz (s. Abb. 3.21). Es ist energetisch günstiger, ein gebundenes N1s-LUMO-Exziton zu erzeugen als das Rumpfelektron vollständig aus dem Chromophor zu entfernen. Bei ausreichender Kopplung zwischen Substrat und Chromophor könnte daher ein Elektron aus dem Reservoir des Substrats in das rumpffionierte Molekül tunneln und das LUMO besetzen. Das so entstandene N1s-LUMO-Exziton würde beim Zerfall des Rumpflochs einen HOMO-Participator-Peak bei $E_k \approx 392$ eV hervorrufen. Betrachtet man Elektronentransfer und Zerfall als statistische, voneinander unabhängige Prozesse, so läuft das Elektron mit der Wahrscheinlichkeit P_{ct} in den Chromophor, bevor es mit derselben Wahrscheinlichkeitsverteilung wie nach der resonanten Anregung in Participator-, Spectator- und Auger-Kanal (P_P , P_S und P_A) zerfällt. Damit wäre die Transferzeit τ_{ct} aus dem Intensitätsverhältnis am HOMO bei resonanter und ionisierender Anregung ablesbar

$$\tau_{ct} = \tau_h \cdot \frac{I_{\text{HOMO}, h\nu \sim 420 \text{ eV}}}{I_{\text{HOMO}, h\nu \sim 398 \text{ eV}}} \quad (3.4)$$

Ein Participator-Peak ist jedoch weder bei den HAZo6-, noch bei den TFAzo6-SAMs zu erkennen. Die Kopplung zwischen Substrat und Azo-Brücke reicht in diesem Fall also nicht aus, um einen Ladungstransfer sichtbar zu machen.

3.4.2 Autoionisation an der C1s-Kante

In Abbildung 3.23 a und b sind die Zerfallsspektren für HAZo6 und TFAzo6 dargestellt. Sie wurden wiederum durch den Abzug des Photoemissionsanteils von den gemessenen Spektren und der anschließenden Normierung auf die Intensität des $KL_{2/3}L_{2/3}$ -Auger-Peaks, hier bei $E_k = 260$ eV, erzeugt. Die Zerfalls-Spektren der direkten Ionisation des Azobenzols bei $h\nu \sim 298$ eV ähneln denen des reinen Benzols [Men92, Ren00]. Sie bestehen aus einem nur schwach strukturierten Auger-Peak um $E_k = 259$ eV und einer

Schulter bei $E_k = 240$ eV. Dagegen existiert bei der resonanten Rumpflochanregung, ebenso wie im Benzol, ein markanter „Auger-Dip“ bei $E_k \approx 249$ eV, der beide Auger-Peaks voneinander trennt. Zudem enthalten die resonanten Zerfälle zahlreiche Participator-Beiträge, deren Zusammensetzung und Lage über die verschiedenen Resonanzen hinweg stark variiert (vgl. Kap. 3.3). In der C1s-LUMO-Resonanz finden sich drei markante Peaks bei kinetischen Energien von $E_k = 262$, 258 und 253 eV. Ihre Bindungsenergien von $E_b = 18$, 22 und 28 eV (vgl. Markierungen des Fermi-Niveaus in Abb. 3.23) stimmen mit Participator-Linien des reinen Benzols gut überein (18 eV für $1e_{2g}$; 22 eV für $1e_{1a}$ [Men92]). Lediglich die Schulter bei 28 eV unterscheidet sich geringfügig vom Literaturwert von 25 eV für $1a_{1g}$. Diese relativ stark gebundenen benzolischen Niveaus wechselwirken nur geringfügig mit den Ring-Substituenten Stickstoff und Sauerstoff und verändern somit ihre Bindungsenergien gegenüber dem Benzol kaum. In den C1s-LUMO+1/2-Resonanzen verlieren ihre Participator-Linien an Schärfe.

Die Zerfallsspektren der Übergänge in LUMO+3 ähneln jenen in das LUMO. Dies korrespondiert mit der Ähnlichkeit der entsprechenden Verteilungen der Zustandsdichte, die sowohl für LUMO als auch für LUMO+3 hauptsächlich auf die Atome 1, 4, 1' und 4' konzentriert sind (s. Abb. 2.4 und 3.7). Die Zerfallsspektren der LUMO+1/2 unterscheiden sich hingegen von jenen seiner beiden Nachbarn, denn die LUMO+1/2 sind vor allem auf die Atome 2,3,5,6, 2', 3', 5' und 6' verteilt. Trotz der Ähnlichkeit der Zustandsdichte von LUMO+4 mit LUMO und LUMO+3 unterscheiden sich seine Zerfallsspektren auffällig. Dies rührt daher, dass bei $h\nu = 286.8$ eV auch Zustände entlang der Alkylkette angeregt werden, die die Zerfälle der C1s-LUMO+4-Resonanz überlagern (s. Abb. 3.10).

Wie bereits an der N1s-Kante und in Kapitel 3.3 deutlich wurde, weist die Verschiebung der Participator-Linien bei großen Molekülen wie dem Azobenzol aufgrund von Schwingungsanregungen keine lineare Abhängigkeit von der Photonenenergie auf. Auch in der C1s-LUMO- und C1s-LUMO+1/2 -Resonanz ($\Omega \sim 0$) gilt für sämtliche Bestandteile der Zerfallsspektren $\Delta E_k / \Delta h\nu < 1$. Dies ist in Abbildung 3.24 c am $1e_{1u}$ -Peak des HAZo6-SAMs verdeutlicht. Lediglich zwischen den Resonanzen wächst die kinetische Energie des $1e_{1u}$ -Participators mit $\Delta E_k / \Delta h\nu = 1$ an.

Für HAZo6- und TFAzo6-SAMS lässt sich die Spectator-Verschiebung in Abbildung 3.23 aus der Verschiebung des Auger-Dips zwischen den Spektren bei $h\nu = 297.6$ eV und 284.3 eV auf maximal 1 eV abschätzen. Die Genauigkeit dieses Wertes ist aufgrund der schlechten Bestimmbarkeit der Position des Auger-Dips gering. Der Wert liegt dennoch deutlich unter jenem des gasförmigen Benzols (3.5 eV [Men92]) oder des PHS (2.6 eV [Gal02b]), einem Polymer mit einem hydroxierten Phenylring. Die vergleichsweise geringe Verschiebung im SAM geht vor allem darauf zurück, dass das Spectator-Elektron im LUMO auf zwei statt einen Phenylring ausgedehnt ist. Die zwei Valenz-Löcher des Spectator-Endzustands sind somit nur halb so stark abgeschirmt wie im Benzol.

Mit zunehmender Kettenlänge sind die Elemente der Spektren, wie zum Beispiel der Auger-Dip oder die Participator-Linien, besser erkennbar (s. Abb. 3.25). Dies lässt sich auf die unterschiedlich steife Ankopplung der Chromophore an das Substrat zurückführen. Bei der kurz-kettigen Anbindung im TFAzo3 ist die Anordnung der Chromophore stark vom

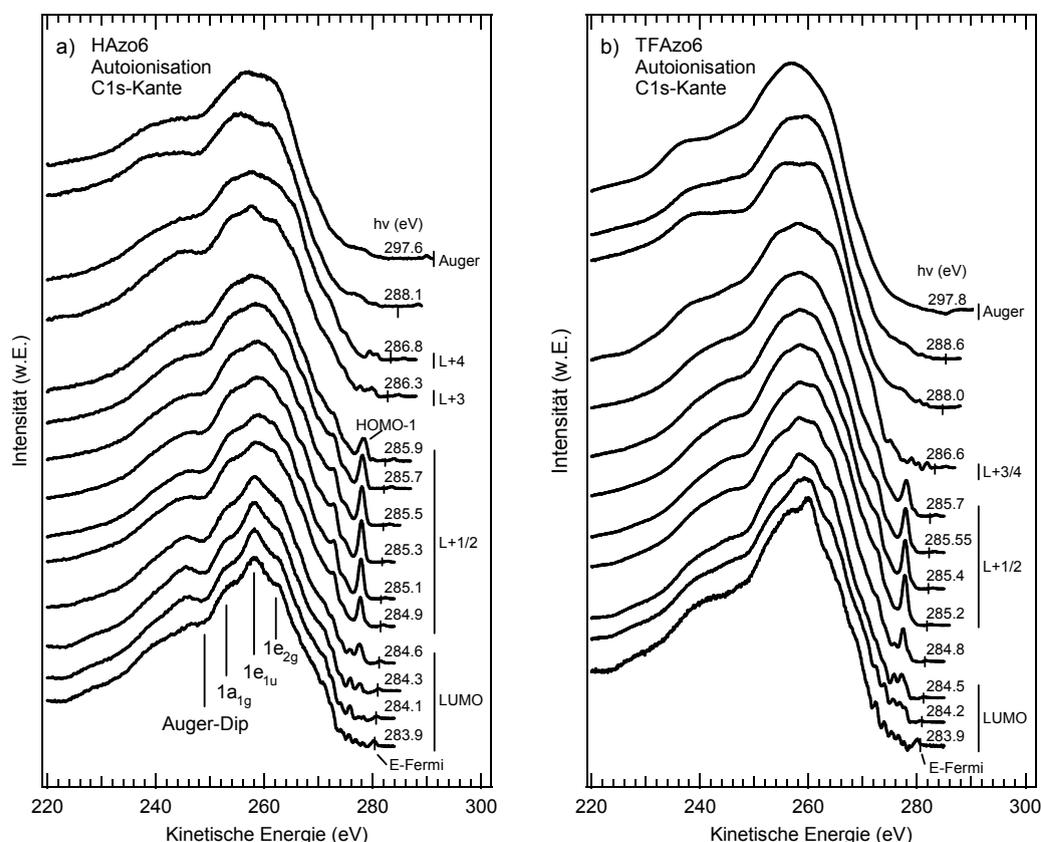


Abbildung 3.23: Zerfallsspektren der HAZo6- und TFAzo6-SAMs an der C1s-Kante. Die kinetische Energie der Elektronen des Fermi-Niveaus sind durch vertikale Linien gekennzeichnet.

Substrat beeinflusst. Die Alkylketten von TFAzo10 sind dagegen aufgrund ihrer Länge so flexibel, dass die Ordnung der Chromophore vor allem durch die Kräfte innerhalb der Azobenzol-Schicht bestimmt wird. Die unterschiedliche Anbindung an das Substrat könnte zu einer erhöhten Inhomogenität führen, zum einen in Form von einer Auflösung des π -Stackings. Zum anderen aber könnten, wie schon bei der Diskussion der N1s-Kante aufgrund der Wirkung der CF_3 -Gruppe vermutet wurde, andere Anordnungen der Chromophore begünstigt werden. Beiden Fällen wäre gemein, dass die Participator-Linien wegen der uneinheitlichen Abschirmung der Endzustände bei unterschiedlichen Bindungsenergien liegen und sich dadurch verbreitern.

Zusätzlich zu dem Kontrastverlust verschieben sich die Zerfallsspektren der C1s-LUMO- und C1s-LUMO+1/2-Resonanz in Abbildung 3.25 für kürzere Kettenlängen n zu höheren kinetischen Energien. Um dies zu verdeutlichen, wurden der Auger-Dip, die KLL -Peaks und der HOMO-2/3-Participator-Peak durch vertikale Linien gekennzeichnet.

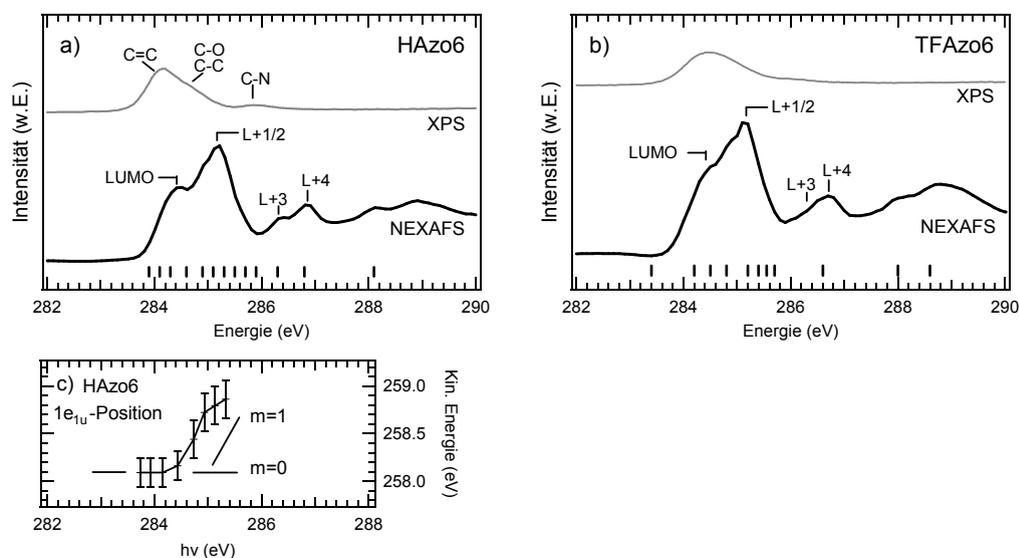


Abbildung 3.24: a) und b) NEXAFS- und XP-Spektren der HAzo6- bzw. TFAzo6-SAMs an der C1s-Kante. Die Anregungsenergien der zugehörigen Zerfallsspektren in Abb. 3.23 a bzw. b sind entlang der Abszissen vertikal markiert. c) Position des $1e_{1u}$ -Participator-Peaks bei verschiedenen Anregungsenergien.

Ladungstransfer Die C1s-Bindungsenergie der SAMs variiert mit der chemischen Umgebung des jeweils angeregten Kohlenstoffatoms im Phenyl um bis zu 2 eV (vgl. Abb. 3.24 a). Infolgedessen hängt die Energie der C1s-LUMO+ n -Übergänge vom Ort der Anregung ab. Die C1s-NEXAFS-Spektren lassen sich daher ohne detaillierte Kenntnis der Verschiebungen und der Übergangsmomente nicht in ihre Bestandteile zerlegen. Grundsätzlich aber liegt die C1s-LUMO-Resonanzenergie jener Kohlenstoffatome der Phenylringe, die nur an Kohlenstoff- oder Wasserstoffatome gebunden sind (Atome 2,3,5,6 und 2', 3',5',6' in Abb. 2.4), über der jeweiligen C1s-Bindungsenergie. Der Transfer des LUMO-Elektrons in das Substrat ist also, anders als an der Stickstoffkante, energetisch erlaubt.

Für breite Auger-Peaks und geringe Spectator-Verschiebungen lassen sich Auger- und Spectator-Beiträge nicht separat voneinander messen. Stattdessen vermindert sich die Höhe der gemessenen Spectator-Verschiebung durch die Auger-Beiträge. Das heißt, je kleiner τ_{ct} gegenüber der Rumpflochlebensdauer τ_h ist, desto kleiner fällt die gemessene Spectator-Verschiebung aus. Die maximale Spectator-Verschiebung eines Systems lässt sich, wie an der N1s-LUMO-Resonanz des HAzo6- und TFAzo6-SAMs, ermitteln, wenn das angeregte Rumpfelektron energetisch an das Rumpfloch gebunden ist. An der C1s-Kante ist dies, wie bereits erläutert, in keiner Resonanz der Fall. Hier lässt sich die Ladungsträgerdynamik daher nicht aus der Größe der Spectator-Verschiebung berechnen.

Eine andere Möglichkeit, den Ladungstransfer in das Substrat zu untersuchen, ist der Vergleich der HOMO-2/3-Participator-Intensität für verschiedene Kettenlängen. In

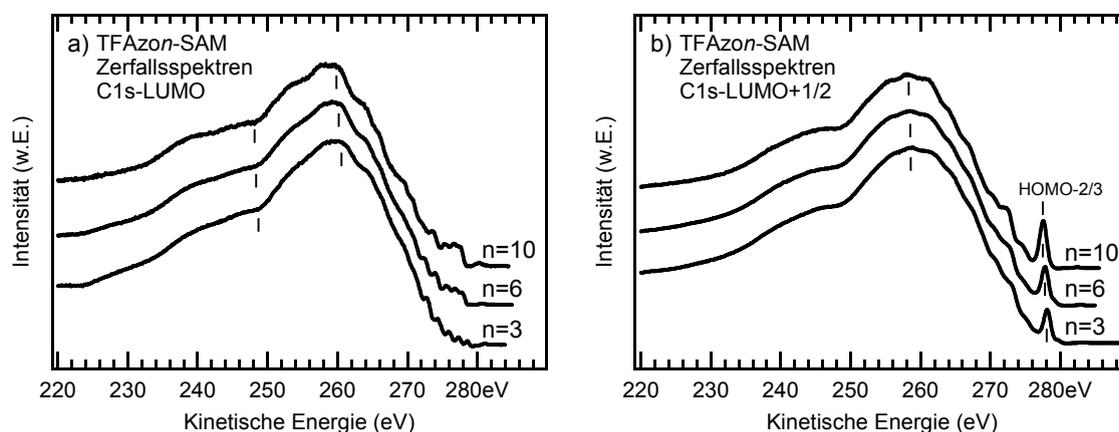


Abbildung 3.25: C1s-LUMO- und C1s-LUMO+1/2-Resonanz für TFAzon.

Abbildung 3.25 b ist dies durch Normierung der Zerfallsspektren auf die Höhe des KLL-Auger-Peaks möglich. TFAzo3 besitzt die geringste Intensität, gefolgt von TFAzo6 und TFAzo10 (Flächenverhältnis 0.56 : 0.74 : 1.00). Gestützt auf Abbildung 3.22 und 3.8 gehen wir im Weiteren davon aus, dass die elektronische Struktur der Chromophore und damit auch die Wahrscheinlichkeit des Participator-Endzustands unabhängig von der Kettenlänge ist. Dann ist die verringerte Participator-Intensität des HOMO-2/3 für $n = \{3; 6\}$ durch den Abfluss des angeregten Elektrons verursacht. Ferner ist anhand der Autoionisationsmessungen von Nepl *et al.* [Nep07] davon auszugehen, dass der Ladungstransfer für die Alkylkettenlänge $n = 10$ zum Erliegen kommt. Es gilt also mit den HOMO-2/3-Intensitäten I_n der verschiedenen Kettenlängen n nach Formel 2.35

$$\tau_{ct,n} = \tau_h \cdot \frac{I_{koh.}}{I_{inkoh.}} = \tau_h \cdot \frac{I_n}{(I_{10} - I_n)} \quad (3.5)$$

Mit $\tau_h(C1s) = 7$ fs (Tab. 2.1) und einem Fehler bei der Bestimmung der Intensitäten I_n von ca. $\pm 10\%$ gilt $\tau_{ct,n=6} = 20 \pm 9$ fs und $\tau_{ct,n=3} = 9 \pm 3$ fs.

3.4.3 Autoionisation O1s-Kante

An der O1s-Kante lässt sich die Abschätzung der Ladungstransferzeiten über die unterschiedlich langen Alkylketten an der C1s-Kante qualitativ verifizieren. An den TFAzo3- und TFAzo10-SAMs ermöglicht das Sauerstoffatom als Bindeglied zum Chromophor eine lokalisierte O1s- π^* -Anregung am Ende der Alkylkette, deren Zerfallswahrscheinlichkeit in das Substrat besonders stark von der jeweiligen Spacer-Länge abhängen sollte.

Die resonanten Anteile der O1s-Zerfallsspektren sind in Abbildung 3.26 a dargestellt. Man erhält sie, wie schon an der N1s- und C1s-Kante, nach der Normierung der gemessenen Spektren auf die *sp*-Bänder des Gold-Substrats und dem Abzug des entsprechend verschobenen Photoemissionsspektrums bei $h\nu = 525$ eV. Bei der Differenzenbildung

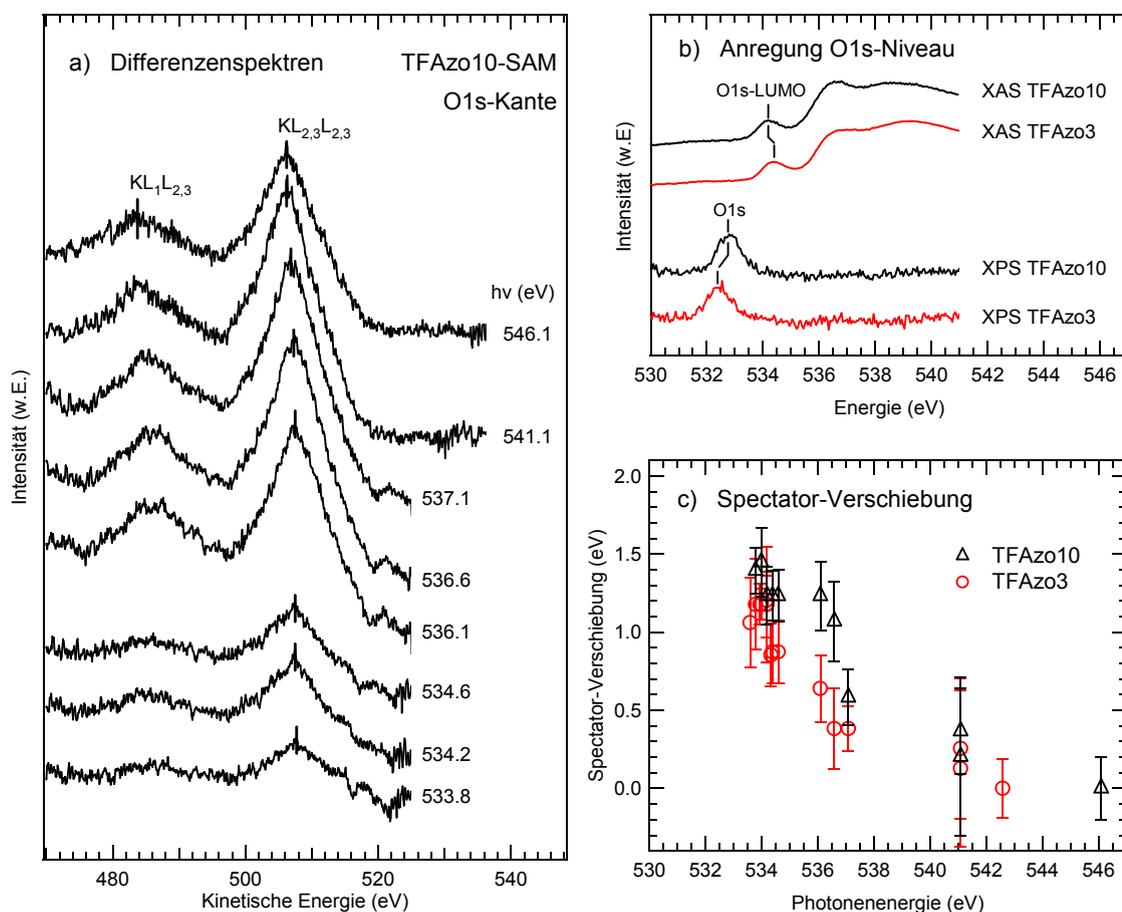


Abbildung 3.26: a) Resonanter Anteil der Zerfallsspektren des TFAzo10-SAMs an der O1s-Kante. b) XPS- und NEXAFS-Spektren. c) Spectator-Verschiebung der TFAzo3- und TFAzo10-SAMs

wird ein konstanter Wirkungsquerschnitt der direkten Photoemission über den gesamten Anregungsbereich angenommen. Jedoch kommt es aufgrund von Beugungseffekten im Segment der Au-*d*-Bänder, oberhalb von $E_k = 525$ eV mitunter zu Artefakten, die hier nicht abgebildet wurden. Der Bildausschnitt beschränkt sich auf die für die Auswertung relevanten $KL_1L_{2/3}$ - und $KL_{2/3}L_{2/3}$ -Auger-Peaks bei $E_k \approx 486$ eV und 508 eV [Gal02b].

Da die O1s-LUMO-Resonanzen bei 534.2 bzw. 534.4 eV oberhalb der O1s-Bindungsenergien von 532.8 bzw. 532.4 eV liegen, ist der Ladungstransfer in das Substrat sowohl für $n = 10$ als auch für $n = 3$ energetisch erlaubt (Abb. 3.26 b). Die geringere O1s-Bindungsenergie im TFAzo3 im Vergleich zum TFAzo10 geht auf die bessere Abschirmung des Endzustands durch das Substrat zurück. Der geringfügige Unterschied zwischen den Resonanzenergien findet keine Entsprechung an der N1s- und der C1s-Kante.

Die Spectator-Verschiebung wird, wie schon an der N1s- und C1s-Kante, aus der relativen Lage der $KL_1L_{2/3}$ -Peak-Maxima gegenüber der Lage im Auger-Kanal ermittelt.

Diese ist in Abbildung 3.26 c für die Kettenlängen $n = \{3; 10\}$ gegen die Photonenergie aufgetragen. Bei $h\nu = 534.0 \text{ eV}$ beträgt die Spectator-Verschiebung im TFAzo3-SAM ca. 1.2 eV . Sie verringert sich noch vor dem Maximum der O1s-LUMO-Resonanz auf 0.9 eV , eventuell, wie auch schon an der N1s-Kante, aufgrund von Schwingungsanregungen. In der folgenden Resonanz bei $h\nu \sim 536.0 \text{ eV}$ ist die Verschiebung auf 0.7 eV gesunken. In Graph 3.26 c hat die Spectator-Verschiebung bei $h\nu = 534.0 \text{ eV}$ mit 1.2 eV offenbar einen Maximalwert erreicht. Im Folgenden sei daher angenommen, dass die Zerfallsspektren bei der Spectator-Verschiebung von ca. 1.2 eV nur aus Spectator-Anteilen bestehen. Unter dieser Annahme gibt das Verhältnis der aktuellen gegenüber der maximalen Spectator-Verschiebung grob das Intensitätsverhältnis von Spectator- zu Auger-Kanal wieder. Für die TFAzo3-SAMs ergibt sich dann mit Gleichung 2.35 aus der Halbierung der Spectator-Verschiebung eine Delokalisierungszeit im Bereich der Rumpfloch-Lebensdauer von ca. 5 fs . Diese stellt aufgrund der vorausgesetzten Annahme einen oberen Grenzwert dar.

Für die Kettenlänge $n = 10$ verhält sich die Spectator-Verschiebung unterhalb der O1s-LUMO-Resonanz ähnlich wie für $n = 3$. Um $h\nu = 534.0 \text{ eV}$ liegt sie zwischen 1.3 und 1.5 eV . Bei $h\nu \sim 536.0 \text{ eV}$ hat sie im Unterschied zu $n = 3$ jedoch kaum abgenommen und liegt bei 1.2 eV . Die vergleichsweise konstante Spectator-Verschiebung des TFAzo10-SAM zeigt, dass das angeregte Elektron die längere Potentialbarriere der Alkylkette schlechter durchtunneln kann als im TFAzo3-SAM. Dieses Ergebnis bestätigt Neppl *et al.* [Nep07]. Sie ermittelten die Tunnelwahrscheinlichkeit über Alkylketten in $\text{Au-S-(CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{N-SAMs}$ mit $n = \{2; 16\}$. Die Transferzeit über die Propanthiolat-Kette in der N1s-LUMO-Resonanz schätzen sie auf $13 \pm 4 \text{ fs}$. Jene des Hexadecanthiolats liegt oberhalb des zugänglichen Messbereichs von $10 \cdot \tau_{h,N1s} \sim 64 \text{ fs}$.

Die Wahrscheinlichkeit des Tunnelprozesses in das Substrat steigt mit der Anregungsenergie, das heißt mit der Verminderung der effektiven Tunnelbarriere. Neppl *et al.* [Nep07] referenzieren die Anregungsenergie auf die N1s-Bindungsenergie $E_{\text{rel}} = h\nu - E_{\text{b}} = 1.1 \text{ eV}$. Im TFAzo3-SAM gilt $E_{\text{rel}} = h\nu - E_{\text{b}} = 536 \text{ eV} - 534.4 \text{ eV} = 1.6 \text{ eV}$. Die höhere relative Anregungsenergie E_{rel} entspricht einer geringeren Tunnelbarriere. Dies begründet möglicherweise geringere Ladungstransferzeit von 5 fs gegenüber 13 fs bei [Nep07].

3.5 UV/vis Absorptionsmessungen

UV/vis-Spektroskopie ist eine verbreitete Methode, um die Isomerisierungseigenschaften von gelösten Azobenzol-Derivaten zu überprüfen. Insbesondere die *trans*- und *cis*-Konfiguration der Schaltermoleküle lassen sich anhand der charakteristischen Lage ihrer Absorptionsbanden meist leicht unterscheiden.¹⁶ Die Untersuchung von Azobenzol-SAMs gestaltet sich dagegen vergleichsweise aufwendig, da hier nur die Moleküle einer einzigen Monolage zum Absorptionssignal beitragen. Dementsprechend existieren relativ wenige Veröffentlichungen zu UV/vis-Untersuchungen von Azobenzol-SAMs [Wan97, Eva98, Tam02]. Diese zeigen deutliche Veränderungen gegenüber den Spektren gelöster Azobenzole sowie keinerlei Anzeichen von Photoisomerisierbarkeit von HAzo6-SAMs. Im Folgenden führen wir diese Veränderungen auf die exzitonische Kopplung, das heißt die ultraschnelle Delokalisierung der Anregung zwischen benachbarten Chromophoren zurück (s. Kap. 2.6). Dieser Effekt kann, neben der sterischen Behinderung, entscheidend zur Verringerung der Photoisomerisierbarkeit im SAM beitragen.

Abbildung 3.27 enthält im unteren Teil die UV/vis-Absorptionsspektren von *trans*-TFAzo6 und *trans*-HAzo6 in 10^{-4} -molaren ethanolischen Lösungen. Das Spektrum des HAzo6 (graue Kurve) gliedert sich in drei Banden. Jene des $n - \pi^*(LUMO)$ -Übergangs in den Zustand S_1 bei $h\nu = 2.8 \text{ eV}$ ist nur schwach ausgeprägt. Dieser Übergang ist im inversionssymmetrischen Azobenzol noch dipolverboten (s. Kap. 5). In gelöstem TFAzo6 und HAzo6 findet er jedoch statt, da die Symmetrie des Azobenzols sowohl durch die asymmetrisch angebrachten Substituenten als auch durch die molekularen Schwingungen gebrochen wird. Der dipolerlaubte $\pi - \pi^*(LUMO)$ -Übergang (S_2) bei $h\nu = 3.5 \text{ eV}$ dominiert das Absorptionsspektrum des HAzo6. Um $h\nu \approx 5 \text{ eV}$ ist eine Gruppe von mindestens drei $\pi - \pi^*$ -Übergängen in höhere π^* -Orbitale durch vertikale Linien markiert (S_3). Im TFAzo6 (schwarze Kurve) finden sich die gleichen Übergänge wie im HAzo6. Allerdings ist der S_2 -Übergang aufgrund des mesomeren $+M$ -Effekts, das heißt der Ausweitung des π -Systems auf den CF_3 -Substituenten, um 0.1 eV rotverschoben.

Die Spektren des *cis*-HAzo6 (nach Beleuchten der *trans*-Lösung mit $h\nu = 3.5 \text{ eV}$) belegen eine Verschiebung der $\pi - \pi^*(LUMO)$ -Bande von 3.5 eV zu 4.0 eV bei gleichzeitiger Intensitätsabnahme. Zusätzlich hat der nun ebenfalls dipolerlaubte $n - \pi^*(LUMO)$ -Übergang an Intensität gewonnen.

Fügt man der ethanolischen Lösung von *trans*-TFAzo6 Wasser hinzu, so verliert der Übergang S_2 an Intensität und eine Absorptionsbande bei 4.1 eV baut sich auf [Fre09]. Die S_3 -Subbanden zeigen währenddessen eine leicht vergrößerte Aufspaltung sowie eine geringe Rotverschiebung. Im mittleren Teil von Abbildung 3.27 ist die Absorption für ein Verhältnis $\text{H}_2\text{O} : \text{EtOH} = 4 : 1$ abgebildet. Diese Veränderungen lassen sich wegen der schlechten Lösbarkeit der Azobenzole in Wasser der Aggregatbildung des TFAzo6 zuschreiben [Fre09].

Die UV/vis-Spektren unserer HAzo6- und TFAzo6-SAMs reproduzieren die schon von

¹⁶In Kapitel 5 des Anhangs sind die UV/vis-Spektren der verwendeten Azobenzole in Lösung während der Isomerisierung detailliert dargestellt.

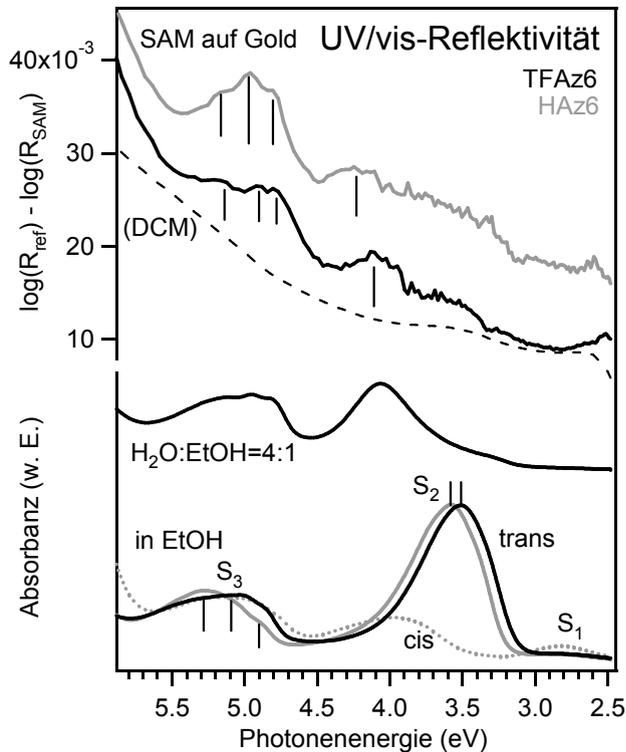


Abbildung 3.27: Absorptionsspektren der *trans*-Form von TFAzo6 und HAZo6 sowie der *cis*-Form des HAZo6 in ethanologischer Lösung (unten). Die Zugabe von Wasser zur *trans*-Form führt zur Aggregation der Chromophore und zu starken Veränderungen der Absorptionsbanden (mittig). Die Spektren der TFAzo6- und HAZo6-SAMs ähneln jenen des Aggregats (oben). Der Intensitätsanstieg ihres Untergrunds lässt sich mithilfe eines *Dielektrischen Kontinuumsmodells* erklären (gestrichelte Linie).

Evans *et al.* [Eva98] gefundenen Unterschiede gegenüber den Spektren gelöster Azobenzole. Zum einen ist die S_2 -Bande der SAMs stark verbreitert und erhält eine zusätzliche, um 0.6 eV blauverschobene Komponente. Zum anderen sind die Übergänge S_3 bei $h\nu \approx 5$ eV um 0.1 eV rotverschoben sowie ihre drei Subkomponenten klarer getrennt als noch in der ethanologischen Lösung. Ähnlich wie bei Evans *et al.* verursachte die Bestrahlung der SAMs mit Photonendosen von bis zu $5 \cdot 10^{20} \text{ h}\nu/\text{cm}^2$ im UV-Bereich keine Veränderungen.

Die Absorptionsspektren der SAMs zeigen die Differenz der Proben-Absorbanz nach und vor dem SAM-Wachstum ($\log(R_{\text{ref}}) - \log(R_{\text{SAM}})$; R ist die Intensität des von der Probe reflektierten Signals). Neben den bereits beschriebenen Veränderungen tritt ein Anstieg der Reflektivität mit der Photonenergie auf, der sich auf Basis eines *Dielektrischen Kontinuumsmodells* (DCM) modellieren lässt (gestrichelte Linie) [Orr86, Wak06]. Dabei wird der SAM als eine dielektrische Schicht mit einer Stärke von 2.0 nm und der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon = 2.5$ behandelt.¹⁷ Zwar ist die Änderung der Gesamt-Reflektivität der Probe durch die dielektrische Schicht um $\sim 0.1\%$ gering, sie trägt jedoch deutlich zum Differenzspektrum $\log(R_{\text{ref}}) - \log(R_{\text{SAM}})$ bei. Der so modellierte Untergrund besitzt bei $h\nu = 2.6$ eV eine Schulter, die von der optischen Anregung von Au-*d*-Elektronen in unbesetzte Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus stammt. Ein Peak des Substrats bei $h\nu = 3.5$ eV fällt mit dem ursprünglichen Übergang S_2 zusammen.

¹⁷ $\epsilon = 2.5$ gilt als typischer Wert für π -Systeme [Czi70]. Die optischen Konstanten des Golds stammen aus Referenz [Pal88].

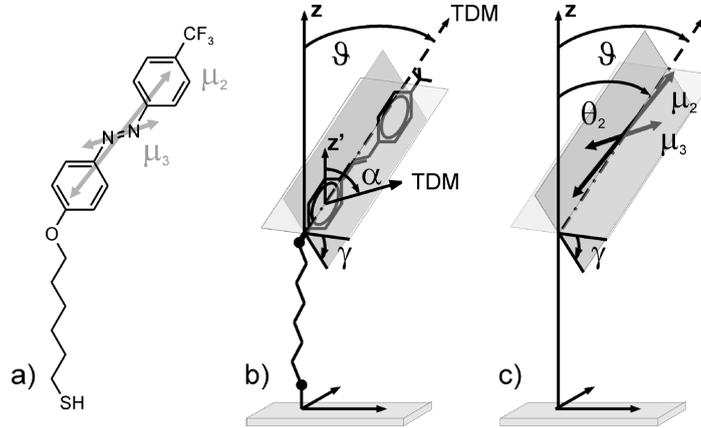


Abbildung 3.28: a) Lage der UV/vis-Übergangsdipolmomente im TFAzo6-Molekül. b) Die aus den NEXAFS-Messungen bekannten Winkel α , ϑ und γ . c) Der aus a) und b) abgeleitete Polarwinkel θ_2 des Übergangsdipolmoments S_2 . θ_3 ergibt sich analog aus S_3 .

3.5.1 Exzitonische Kopplung

Die exzitonische Kopplung benachbarter Chromophore, das heißt die Wechselwirkung ihrer Übergangs- (J) und statischen Dipolmomente (K) bewirkt eine Verschiebung $\Delta E = K + J$ der Absorptionsbanden von Aggregaten relativ zu jenen der Monomere (s. Kap. 2.6). Da das statische Dipolmoment klein gegenüber dem Übergangsdipolmoment ist, darf sein Beitrag zur Kopplung insbesondere für die S_2 -Bande unberücksichtigt bleiben. Substratvermittelte Effekte sind ebenfalls vernachlässigbar, da die Chromophore durch die Alkylketten elektronisch weitestgehend vom Substrat entkoppelt sind (s. Kap. 3.4).

Da die Ausdehnung der Chromophore im Bereich der intermolekularen Abstände liegt, wird das *Extended-Dipole-Modell* (EDM) zur Berechnung von J angewendet [Kuh95, Kat05]. Dazu werden die Dipole $\vec{\mu}_{tr}$ des optischen Übergangs durch zwei entgegengesetzte Monopole im Abstand l_{tr} beschrieben (Abb. 2.19). Die Wechselwirkung der Übergangsdipolmomente J_{mn} zweier Chromophore m und n des SAMs ergibt sich dann aus den Abständen R_{mn} ihrer vier Ladungen.

$$J_{mn} = \frac{|\mu_{tr}|^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon l_{tr}^2} \left(\frac{1}{R_{mn}^{++}} + \frac{1}{R_{mn}^{--}} - \frac{1}{R_{mn}^{+-}} - \frac{1}{R_{mn}^{-+}} \right) \quad (3.6)$$

Die Stärke der Dipol-Momente der Übergänge S_2 und S_3 von $|\vec{\mu}_2| = 8.94\text{D}$ und $|\vec{\mu}_3| = 3.03\text{D}$, sowie ihre Lage in der Knotenebene des π -Systems des Chromophors (s. Abb. 3.28 a) stammen aus Referenz [McN08]. Die Ausrichtungen von $\vec{\mu}_2$ entlang der Längsachse und jener von $\vec{\mu}_3$ tendenziell quer dazu werden in Anhang 5 anhand des unsubstituierten Azobenzols nachvollzogen. Der Symmetrie des Chromophors entsprechend werden die ausgedehnten Dipolmomente so angeordnet, dass ihre Mittelpunkte auf der Azo-Brücke liegen. Ihre Längen l_{tr} von 10Å bzw. 4Å orientieren sich an der Längs- bzw. Quer-Ausdehnung des π -Systems.

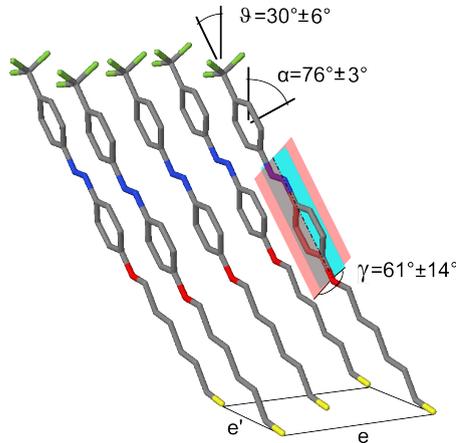


Abbildung 3.29: Modell des SAM mit einer flächenzentrierten Einheitszelle. Der sp^3 -hybridisierte Schwefel zeigt den für die Adsorption von Alkylthiolen auf Au(111) typischen Winkel von $\sim 104^\circ$ [Ulm96].

Da die Orientierung der Chromophore zur Oberflächennormale durch die aus den NEXAFS-Messungen erhaltenen Winkel α , ϑ sowie die Orientierung der Azo-Brücke festgelegt ist (Abb. 3.28 b), lassen sich die Ausrichtungen der Übergangsmomente zur Oberflächennormalen bestimmen. Diese sind durch die Polarwinkel $\theta_2 = 38^\circ$ und $\theta_3 \sim 74^\circ$ gegeben (Abb. 3.28 c).

Die intermolekularen Abstände basieren auf der SAM-Struktur in Abbildung 3.29. Aus den AFM-Messungen von Wolf und Jaschke *et al.* [Wol95, Jas96] geht hervor, dass die rechteckige Einheitszelle des HAzo6-SAMs mit den Seitenlängen $e = 6.05 \text{ \AA}$ und $e' = 7.80 \text{ \AA}$ in ihrem Zentrum sowie den Eckpunkten jeweils einen Chromophor enthält. Mannsfeld *et al.* [Man02] beschreiben eine geringfügig größere Einheitszelle ($e = 6.3 \text{ \AA}$ und $e' = 8.2 \text{ \AA}$). Neben der äquidistanten Anordnung der Moleküle, wie sie in Abbildung 3.29 zu sehen ist, existieren auch solche, die den zentrierten Chromophor näher an den Eckchromophor gerückt sehen [Wol95, Jas96]. Für HAzo10- [Wan97] und HAzo11-SAMs [Cal95] findet sich statt der koplanaren Anordnung der Ringebenen auch ein Fischgrätenmuster oder eine hexagonale Einheitszelle [Cal95]. Durch Hinzunahme der Azimutwinkel Φ_a und Φ_b der beiden Chromophore der Einheitszelle (s. Abb. 3.30 a) sind die Abstände R_{mn} endgültig festgelegt. In der koplanaren molekularen Anordnung in Abbildung 3.29 ist $\Phi_a = \Phi_b = 0^\circ$ angenommen, sowie $e = 6.05 \text{ \AA}$ und $e' = 7.80 \text{ \AA}$.

Die Dipole $\vec{\mu}_2$ benachbarter Chromophore sind mit $\theta_2 = 38^\circ$ tendenziell parallel zueinander angeordnet. Dies führt zu der beobachteten, für derartige H-Aggregate typischen Blauverschiebung der S_2 -Absorptionsbande. Die Dipole $\vec{\mu}_3$ zeigen mit $\theta_2 = 74^\circ$ dagegen eher entlang der Reihenrichtung. Die S_3 -Banden dieser J-Aggregate verschieben, wie in unseren Messungen in Abbildung 3.27, erwartungsgemäß zu kleineren Anregungsenergien. Für einen quantifizierenden Vergleich wurden die Verschiebungen ΔE beider Banden anhand der Wechselwirkung ihrer jeweiligen Übergangsmomente J_{mn} in einer Matrix aus 50×50 Einheitszellen berechnet. In einem, wie hier zweidimensionalen Gitter mit gleich ausgerichteten Molekülen ergeben sich im Grenzfall großer Aggregate nur Beiträge zum Absorptionsspektrum, wenn alle exzitonischen Dipole in Phase schwingen. In der Fischgräten-Struktur existiert eine zusätzliche Mode mit kleinerem Dipol-Übergangsmoment, in der

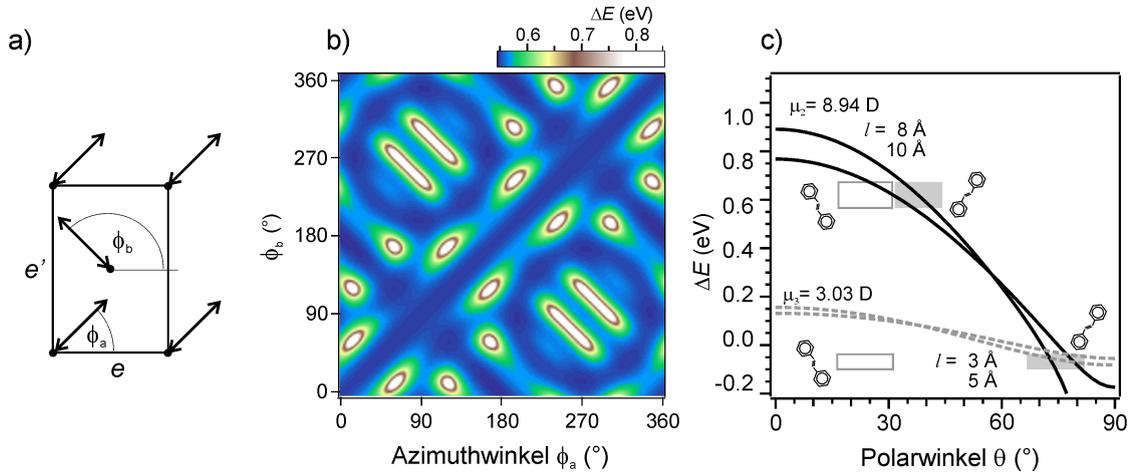


Abbildung 3.30: a) Zentrierte Einheitszelle des SAMs mit den Azimutwinkeln Φ_a und Φ_b und den Seitenlängen $e_1 = 6.05$ Å und $e_2 = 7.80$ Å. b) Verschiebung ΔE der Absorptionsbanden von S_2 aufgrund der Kopplung der molekularen Übergangsdipolmomente im Aggregat als Funktion der Azimutwinkel Φ_a und Φ_b . c) ΔE als Funktion der Polarwinkel Θ_2 und Θ_3 der Übergänge S_2 und S_3 . Graue Felder geben die Lage der entsprechend Abb. 3.28 abgeleiteten Polarwinkel Θ_2 und Θ_3 der Übergangsdipole an. Für die eher vertikale Orientierung der Azo-Brücke zur Oberfläche (umrandete Felder, s. Diskussion in Kap. 3.2) zeigt die Simulation weniger Übereinstimmung mit dem UV/vis-Experiment.

die beiden Spezies nicht in Phase angeregt werden. Die Amplitude dieser Mode ist jedoch für die hier diskutierten Orientierungen klein.

Abbildung 3.30 b zeigt die energetische Verschiebung ΔE der S_2 -Absorptionsbande in Abhängigkeit von den Azimutwinkeln Φ_a und Φ_b . Die Bereiche maximaler Verschiebung ($\Delta E > 0.75$ eV) sind aufgrund der geringen Abstände R_{mn}^{++} und R_{mn}^{--} aus sterischen Gründen ausgeschlossen. Die geringste exzitonische Kopplung tritt entlang der dunklen Streifen bei gleicher ($\Phi_a = \Phi_b$) und bei entgegengesetzter ($\Phi_a = 180^\circ - \Phi_b$) azimuthaler Orientierung der Übergangsdipolmomente auf. Die dortige Blauverschiebung von ca. 0.55 eV erreicht fast den gemessenen Wert von 0.6 eV.

In Abbildung 3.30 c ist die Abhängigkeit der Verschiebung ΔE vom Polarwinkel θ am Beispiel von $\Phi_a = \Phi_b = 0$ dargestellt, da hier weder eine sterische Behinderung noch eine abstoßende Dipol-Dipol-Wechselwirkung auftritt.¹⁸ Für den Übergang S_3 fällt die maximale Verschiebung ΔE aufgrund des kleineren Dipolmoments geringer aus als für S_2 . Graue Felder markieren die gemessene Verschiebung ΔE sowie den mit den NEXAFS-Messungen konformen Winkelbereich Θ . Grau umrandete, weiße Felder zeigen die Lage der Polarwinkel Θ einer eher senkrecht zur Oberflächennormalen ausgerichteten Azo-Brücke. Die Simulationen bevorzugen deutlich die parallel zur Oberfläche orientierte Azo-Brücke und bestätigen damit die Interpretation der NEXAFS-Daten.

Die auf Grundlage der NEXAFS- und DFT-Daten berechnete Verschiebung zeigt

¹⁸Andere Kombinationen, wie $\Phi_2 = 180^\circ - \Phi_1$ sind dazu um maximal 50 meV verschoben.

eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Trotz der starken Abhängigkeit der Verschiebung ΔE vom Polarwinkel Θ bleibt diese Übereinstimmung auch für andere mögliche, von der angenommenen Struktur abweichende Polarwinkel in der Einheitszelle gültig. Um dies zu überprüfen, wurde ΔE für zwei unterschiedlich orientierte Chromophore in der Einheitszelle berechnet, die die gefundene Polarisationsabhängigkeit der NEXAFS-Spektren ebenfalls verursachen können. Im Extremfall $\Theta_a = 6^\circ$ und $\Theta_b = 50^\circ$ liegt ΔE zwischen 0.50 und 0.52 eV, das heißt im Bereich der experimentell gefundenen Verschiebung. $\Delta E = 0.5$ eV stellt des weiteren einen unteren Grenzwert bei lateraler Verschiebung des zentrierten Chromophors in der Einheitszelle dar. Je näher er einem Eckchromophor käme, desto stärker fiel die Verschiebung ΔE aus, da die Abstände R_{mn} im Nenner von Gleichung 3.6 klein werden.

Mögliche Korrekturen der berechneten exzitonischen Kopplung durch die Beiträge K sind zwar klein, können hier jedoch nicht abgeschätzt werden, da dazu die Änderung des statischen Dipolmoments während der optischen Anregung bekannt sein muss. Die Berechnung anhand des EDM belegt jedoch klar, dass die Verschiebungen der UV/vis-Absorptionsbanden im SAM durch die exzitonische Wechselwirkung seiner Dipolübergangsmomente hervorgerufen wird.

Die mögliche Beeinträchtigung des Photoisomerisierungsprozesses durch die exzitonische Wechselwirkung lässt sich auf folgende zwei Arten abschätzen. Für die erste Methode greifen wir auf die Argumentation Eisfelds *et al.* [Eis06] zurück, die die Verschiebungen der Absorptionsbanden von H-Aggregaten, wie sie bei der S_2 -Bande des TFAzo6- und HAzo6-SAMs vorliegen, untersuchen. Sie korrelieren die Verschiebung ΔE über die Heisenberg'sche Unschärferelation $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$ mit der Delokalisierungszeit Δt , in der die optische Anregung des Monomers in das Aggregat übergeht. Die hier gefundene energetische Verschiebung von 0.6 eV entspricht demnach einer Delokalisierungszeit Δt von 1 fs. Diese liegt deutlich unterhalb der Zeitkonstanten der Photoisomerisierung im Bereich von ~ 1 ps [Nag97, Fuj01]. Da ΔE auch über der Schwingungsverbreiterung des Monomers von ca. 0.3 eV im Aggregat liegt, geschieht die Dissipation der optischen Anregungsenergie in die Chromophorschicht schneller als der Übertrag auf eine nukleare Bewegung des Chromophors.

Alternativ lässt sich die Dissipation der Anregungsenergie auch über die Gruppengeschwindigkeit v_g des elektronischen Wellenpakets abschätzen.

$$v_g = 1/\hbar \cdot \delta E/\delta k \quad (3.7)$$

Nähert man die Ableitung $\delta E/\delta k$ durch den Quotienten aus der Blauverschiebung ΔE der S_2 -Bande und dem reziproken Gittervektor der Einheitszelle, so ergibt sich $\delta E/\delta k \approx 0.5 \text{ eV}/(7 \text{ \AA})^{-1}$. Die Anregungsenergie dissipiert also mit einer Gruppengeschwindigkeit von $v_g \approx 1 \text{ \AA}/\text{fs}$ aus dem Chromophor. Beide Abschätzungen machen deutlich, dass die Delokalisierung der Anregung durch die exzitonische Kopplung entscheidend zur Ineffizienz der Photoisomerisierung von Azobenzolen in SAMs beiträgt.

3.6 Zusammenfassung und Ausblick

Mittels NEXAFS-Spektroskopie an den N1s- und C1s-Kanten wurden die Orientierungen der verwendeten Azobenzol-Derivate auf polykristallinen Au(111)-Substraten bestimmt. Die Übergangsdipolmomente der π -artigen LUMO-Orbitale, die senkrecht zu den Ringebenen stehen, sind um $\sim 76^\circ$ gegen die Oberflächennormale geneigt. Da die Winkel sowohl für die N1s- als auch die C1s-Kante übereinstimmen, folgern wir, dass sich die Moleküle in ihrer planaren *trans*-Konfiguration befinden. Der Neigungswinkel der molekularen Hauptachsen in den TFAzo n -SAMs ließ sich anhand des C1s- $\sigma^*(\text{C}-\text{CF}_3)$ -Übergangs zu 30° ermitteln. Aus der Auswertung der NEXAFS- und UV/vis-Spektren ist bekannt, dass die N=N-Achse der Azo-Verbindung eher parallel zur Probenoberfläche ausgerichtet ist. Wir gehen davon aus, dass die Chromophore der HAzo6-SAMS ähnlich zur Oberflächennormalen orientiert sind wie die der TFAzo6-SAMS, wobei die polare CF_3 -Gruppe der TFAzo n -Moleküle die intermolekulare Anordnung wahrscheinlich zu einem gewissen Grad ändert. Die Verschiebungen der S_1 - und S_2 -Absorptionsbanden in den UV/vis-Spektren führen wir auf das dichte Arrangement der Moleküle im SAM zurück.

Die Abhängigkeit des Ladungstransfers in das Substrat von der Länge der Alkylkette wurde anhand von Autoionisationsmessungen an der C1s- und O1s-Kante verifiziert. Dieser erfolgt auch für $n = 6$ Methylenheiten noch innerhalb von 20 fs und könnte die Photoisomerisierung maßgeblich unterdrücken. Für Kettenlängen von $n = 10$ erwarten wir jedoch, dass die Dissipation der Anregungsenergie in das Substrat vernachlässigbar ist.

3.6.1 Ursache der geringen Schaltbarkeit von Azobenzol-SAMs

Der Großteil der in unserer Gruppe durchgeführten Experimente zur Photoisomerisierung von Azobenzol-SAMs zeigte keinerlei Anzeichen des Schaltens der *trans*-Proben, obwohl die Isomerisierung ähnlicher Systeme bereits vielfach berichtet wurde. Es wird seit langem vermutet, dass die sterische Behinderung durch benachbarte Chromophore das Schalten in dicht gepackten Azobenzolschichten maßgeblich unterdrückt. Das Ziel dieser Arbeit bestand unter anderem darin, weitere mögliche Ursachen, wie zum Beispiel den ultraschnellen Ladungstransfer aus dem angeregten Chromophor in das Substrat, zu finden und zu charakterisieren.

Schichten π -konjugierter System sind für ihre große laterale Leitfähigkeit bekannt. Es ist daher vorstellbar, dass – neben dem Ladungstransfer in das Substrat – auch ein Abfließen parallel zum Substrat zur vorzeitigen Dissipation der Anregungsenergie aus dem Schaltermolekül führt. Die damit zusammenhängende Dynamik lässt sich mit der Autoionisationsspektroskopie nicht untersuchen, da das LUMO-Orbital aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem angeregten Elektron und dem Rumpfloch um mehrere eV abgesenkt wird und deutlich von den LUMO-Orbitalen benachbarter Chromophore entkoppelt.

Nach der sterischen Behinderung, dem lateralen und dem vertikalen Ladungstransfer wurde als weitere mögliche Ursache für die verminderte Schalteffizienz in Azobenzol-SAMs

erstmalig die exzitonische Kopplung benachbarter Chromophore untersucht. Wir konnten mittels UV/vis-Spektroskopie und deren Simulation zeigen, dass die Anregungsenergie, die zur Photoisomerisierung notwendig ist, auf einer Zeitskala von wenigen fs auf die benachbarten Chromophore übergeht.

Auch in Hinblick auf eine zukünftige Anwendung von Azobenzol-SAMs soll hier abgeschätzt werden, unter welchen Bedingungen die genannten Ursachen für die Verminderung der Photoisomerisierbarkeit vernachlässigbar sind. Für die elektronische Entkopplung der Chromophore vom Substrat halten wir die Verwendung von Alkylketten mit $n = 10$ Methyleinheiten für ausreichend. Dies soll in einer zukünftigen Messzeit an der C1s- und O1s-Kante für $n = 20$, mithilfe von Autoionisationsmessungen, verifiziert werden. Um die sterische Behinderung benachbarter Moleküle für den Schaltprozess auszuschließen, benötigt *trans*-Azobenzol zusätzlich zu seinem verdrängten Volumen ein freies Volumen von $127 \text{ \AA}^3 \sim 5^3 \text{ \AA}^3$ [Ued92, und enthaltene Referenzen][Vic87]. Bei einem Durchmesser von ca. 5 \AA entspricht dies dem Volumen des „umklappenden“ Benzolrings. Die zusätzlich benötigte Grundfläche von 25 \AA^2 entspricht der bereits besetzten Grundfläche des *trans*-Moleküls von 24 \AA^2 [Wol95]. Die Grundfläche eines Chromophors müsste sich daher ungefähr verdoppeln, um sterische Behinderung benachbarter Moleküle auszuschließen. Ähnlich verhält es sich mit dem intermolekularen Ladungstransfer, der nur stattfinden kann, wenn die elektronischen Wellenfunktionen der π -Systeme überlappen. Auf mögliche Methoden, den Abstand zwischen den Chromophoren zu regulieren, wird weiter unten eingegangen.

Die exzitonische Kopplung des HAz06-SAMs wurde bereits erfolgreich simuliert, indem die gemessene Blauverschiebung ΔE_0 der $\pi - \pi^*$ -Absorptionsbande von 0.67 eV für die Gitterkonstanten $a = 0.63 \text{ nm}$ und $b = 0.78 \text{ nm}$ der zentrierten Einheitszelle reproduziert wurde. Dem Bild von Eisfeld *et al.* [Eis06] folgend verbleibt die Anregung lediglich während einer Dauer von ca. $\Delta t \geq \hbar/\Delta E \approx 1 \text{ fs}$ auf dem einzelnen Chromophor, bevor sie in den SAM dissipiert wird. Damit die Anregungsenergie auf die nukleare Bewegung übergehen kann, muss die Verschiebung jedoch geringer als die Schwingungsverbreiterung sein. Abgesehen davon ist hier zu beachten, dass Azobenzol vor Einsetzen der nuklearen Bewegung bereits mit einer Zerfallskonstanten von ca. 100 fs aus dem S_2 - in den S_1 -Zustand übergehen muss. Um eine Photoisomerisierung von ca. 20% der Chromophore im SAMs zu ermöglichen, sollte die Dissipation im Bereich von mindestens 20 fs vonstatten gehen. Dies entspricht einer Blauverschiebung von $0.05 \cdot \Delta E_0 \approx 30 \text{ meV}$. In Abbildung 3.31 ist die zu erwartende Blau-Verschiebung ΔE für mit r skalierte Ein-

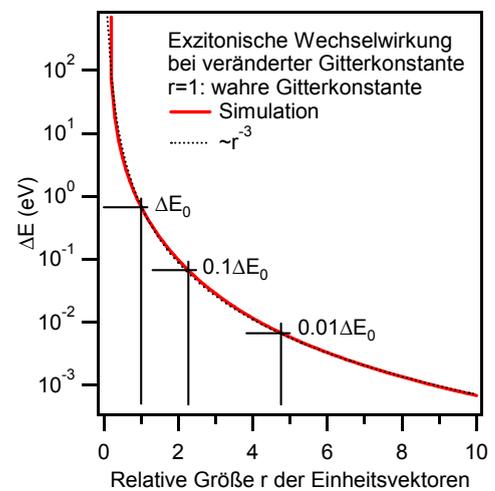


Abbildung 3.31: Die Blauverschiebung ΔE als Funktion der relativen Größe r der Vektoren der Einheitszelle.

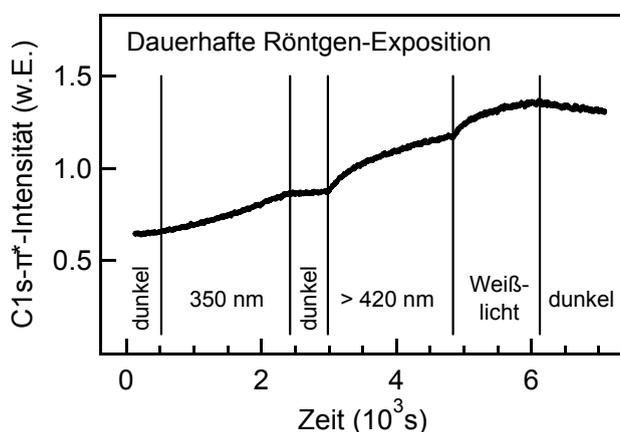


Abbildung 3.32: C1s-LUMO-Resonanz unter dauerhafter Bestrahlung mit *p*-polarisiertem Röntgen-Licht. Sequenzen von UV/vis-Beleuchtung erhöhen die Resonanzintensität, Dunkelheit verursacht keine Veränderung. Nach kontinuierlicher Schädigung durch Röntgen-Strahlung kann der SAM an den Störstellen photoisomerisieren.

heitszellen aufgetragen. $\Delta E = 0.05\Delta E_0$ ist bei $r = 3$, das heißt bei Abständen zwischen benachbarten Molekülen von 1.5 nm erreicht.

Ungeachtet der Frage, worin nun die Hauptursache der verringerten Schaltbarkeit von Azobenzol-SAMs liegt, lässt sich zeigen, dass sie sich mit der Dichte der Störstellen im SAM erhöht. Dazu ist in Abbildung 3.32 die Intensität der C1s-LUMO+1/2-Resonanz als Reaktion auf *p*-polarisierte Synchrotron- und zusätzliche UV-Bestrahlung gezeigt.¹⁹ Während der „dunklen“ Phase ab $t = 2.5 \cdot 10^3$ s verursacht alleinige Synchrotronstrahlung nur wenig Veränderung. Der anschließende Anstieg der C1s-LUMO+1/2-Intensität mit einsetzender UV/vis-Bestrahlung belegt eine kontinuierliche Ausrichtung der Phenylringe parallel zur Oberfläche. In Abbildung 3.33 ist der Anstieg der C1s-LUMO+1/2-Resonanz in den NEXAFS-Spektren unter *p*-polarisierter Anregung vor und nach dem Versuch gezeigt. Die Region der an die CF₃-Gruppe gebundenen Übergänge verliert aufgrund von Strahlungsschäden ihre Struktur. Das Anwachsen der Resonanz bei $h\nu = 399.3$ eV an der N1s-Kante bei gleichzeitigem Intensitätsverlust der Shape-Resonanzen oberhalb von 406 eV verdeutlicht die Umorientierung der Azo-Brücke der geschalteten Moleküle.

Die Konstanz des C1s-LUMO+1/2-Signals während der alleinigen Bestrahlung mit Synchrotronlicht zeigt, dass sich die Moleküle nicht aus dem dichtgepackten SAM lösen können, wenn sie dissoziieren. Das „Einfrieren“ der Fragmente wurde schon von Feulner *et al.* beschrieben [Feu04]. Erst das Zusammenwirken des kurzzeitigen Aufbrechens molekularer Bindungen durch Synchrotronlicht und der photoinduzierten Bewegung von Nachbarmolekülen ermöglicht das endgültige Herauslösen einzelner Fragmente aus der Molekülmatrix. Je mehr Chromophore die *cis*-Geometrie annehmen können, desto mehr Platz steht den Schaltern in ihrer direkten Umgebung zur Verfügung. Mit diesem Lawinen-Effekt lassen sich große Teile des SAMs isomerisieren. In den zerstörten Chromophoren sind nun die Übergänge in S_1 und S_2 nicht mehr möglich. Sie tragen daher nicht mehr zur exzitonischen Wechselwirkung bei. Es ist daher offen, ob sich die SAMs allein aufgrund der weggefallenen sterischen Beeinträchtigung, oder auch wegen der verringerten exzitonischen

¹⁹Als UV/vis-Quelle wurde eine fokussierte 75 W-Xenonlampe von L.O.T. Oriol mit Metallfilter und einer eingestrahelten Leistung von ca. 5 mW/cm⁻² verwendet.

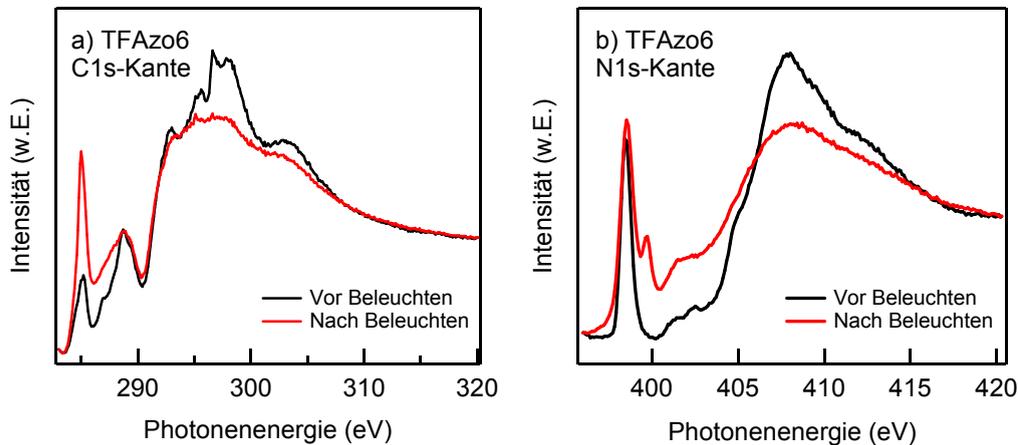


Abbildung 3.33: C1s- und N1s-Kante von TFAzo6-SAMs unter p -Polarisation vor und nach dem Schaltexperiment von Abb. 3.32. Die Spektren unter s -polarisierter Anregung fehlen, da der kleine UV/vis-Fokus nach der Geometrieänderung nicht wiedergefunden werden konnte.

Wechselwirkung isomerisieren lassen.

3.6.2 Ansätze zur Verbesserung der Schaltbarkeit von Azobenzol-SAMs

Um die Schaltbarkeit im SAM zu erhöhen, muss der Abstand zwischen den Chromophoren vergrößert werden. Weidner *et al.* [Wei08] erreichten dies durch dauerhafte Beleuchtung während des Einlegens. Da den so aufgebrauchten *cis*-Azobenzolen mehr Platz zur Verfügung steht, lassen sie sich unter Beleuchten reversibel in den *trans*-Zustand überführen. Allerdings ist die *trans*-Phase wesentlich ungeordneter als in konventionell hergestellten Azobenzol-SAMs.

Mischen mit Spacermolekülen Um die Schaltbarkeit dicht gepackter SAMs zu erhöhen, liegt es nahe, die Chromophore durch Einbau weiterer Moleküle ohne Schaltfunktion voneinander zu separieren. Dies kann durch Beimischen der weiteren Komponenten während des Einlegens oder durch nachträgliche Austauschreaktionen geschehen. Im Allgemeinen führt die Verdünnung der verwendeten Lösung jedoch lediglich zu einer Verdünnung auf der Oberfläche im Mikrometer-Bereich [Bai88]. Die dabei auftretende Problematik der Entmischung und Phasenbildung wird bei der Präparation von SAMs aus Disulfid-Alkanthiolen deutlich. Nasschemisch präparierte SAMs von 11-hydroxyundecyl-octadecyl-Disulfid ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{SS}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{OH}$) zeigten schon nach einer Einlegezeit von drei Minuten eine deutliche Separation in zwei Phasen, die aus den beiden unterschiedlichen Alkanthiolaten ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{S}-\text{Au}$ und $\text{Au}-\text{S}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{OH}$) bestehen [Noh00]. Bei der Koadsorption verschiedener Thiole verstärkt sich der Effekt weiter. Die treibende Kraft bei der Phasensegregation ist die van-der-Waals-Wechselwirkung benachbarter Moleküle. Die Freie Energie F minimiert sich, wenn mehr gleichartige Moleküle miteinander

wechselwirken. Das Problem der Segregation verschärft sich durch das π -Stacking der Azobenzole. So kam es in dieser Arbeit bei der Beimischung von Alkanthiolen zu den Azobenzolen bei der nasschemischen Präparation teilweise zur vollständigen Verdrängung der Alkylketten von der Oberfläche (nicht gezeigt, vgl. auch [Lov05]). Auch mithilfe „ähnlicher“ Spacermoleküle ($\text{HS}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ (ChemBridge)) ließen sich die SAMs nicht reproduzierbar verdünnen. Weitere Überlegungen zur Verdünnung finden sich in der Diplomarbeit von D. Brete [Bre07]. So wurden bereits Azobenzole nachträglich in Fehlstellen von Alkyl-SAMs eingebaut [Kum08]. Die Größe dieser molekularen „Büschel“ lassen sich auf makroskopischer Skala aufgrund von Verdrängungsreaktionen jedoch schlecht kontrollieren. Erschwerend kommt hinzu, dass das Signal der Chromophore bei derartig starken Verdünnungen unter der Nachweisgrenze integrativer Methoden wie der XP- und der UV/vis-Spektroskopie liegt, da diese über makroskopische Probenbereiche mitteln.

Strukturierte Substrate Für Alkanthiole wurde bisher keine präferenzielle Adsorption an den Stufen vizinaler Au(111)-Oberflächen beobachtet, mithilfe derer sich die Moleküle voneinander separieren ließen. Vielversprechender erscheint hier die Ausbildung von Nanographen-Netzwerken, in deren Zwischenräumen eine strukturierte Adsorption von Azobenzol-Alkanthiolen möglich ist [Mad08]. Die in „Büscheln“ aufwachsenden Schaltermoleküle könnten sich unter UV-Bestrahlung isomerisieren lassen [Kum08].

Große Ankergruppen Die oben angesprochenen Nanographen-Netzwerke sind zwar thermisch stabil, wurden bisher aber nur auf mikroskopischer Skala hergestellt. Für die Untersuchung durch Synchrotron- und UV/vis-Experimente ist jedoch die Präparation auf makroskopischer Basis notwendig. Der „Königsweg“ wäre daher die Regulierung der intermolekularen Abstände im SAM durch die Größe der Ankergruppen. Dieser Ansatz wurde hier bereits in Zusammenarbeit mit den Bereichen B1 und B6 des Sfb 658 bei der Verwendung von Azobenzolen mit tripodalen Ankergruppen aus Adamanthanthiolen verfolgt (s. Abb. 3.34). Auf Goldsubstraten lassen sich die Moleküle photoisomerisieren. Sie zeigen nach Interpretation der Daten aus der IR/vis-SFG (*Sum-Frequency-Generation*), starke Kennzeichen einer Vorzugsorientierung [Wag09]. Diese ließ sich mittels NEXAFS jedoch nicht belegen. Zudem belegen die zugehörigen XP-Spektren, dass nur ein kleiner Teil der Schwefelanker bei der typischen Bindungsenergie von 162.0 eV an das Goldsubstrat chemisorbiert. Daraus geht hervor, dass sich die drei Thioacetat-Schutzgruppen nur unvollständig substituieren lassen und nicht alle drei Ankergruppen wie beabsichtigt an die Oberfläche binden. Geordnete SAMs bilden sich daher nicht aus.

Ein neuerer Ansatz ist die Verwendung von Nanographenen als Ankergruppen der Azobenzole [Bai09]. Diese lassen sich auch nach Funktionalisierung kontrolliert und vorwiegend koplanar auf Goldsubstraten adsorbieren. Untersuchungen zur Isomerisierbarkeit solcher SAMs wurden bisher jedoch noch nicht veröffentlicht.

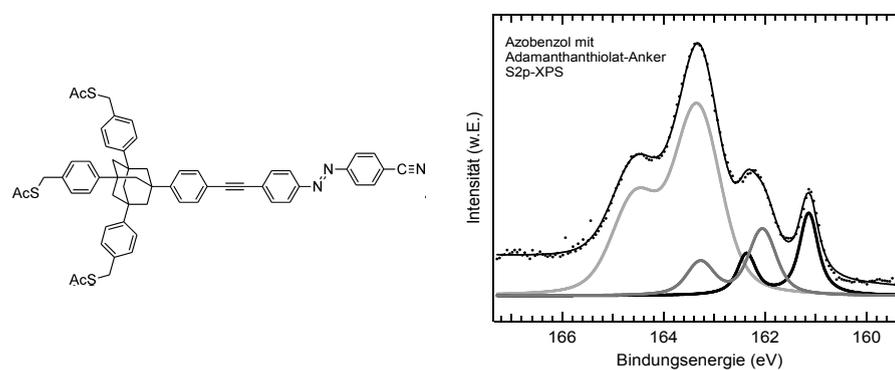


Abbildung 3.34: Azobenzol mit Ankergruppe aus Adamanthanthiol. Die S₂p-XP-Spektren zeigen, dass sich die Thioacetat-Schutzgruppe nicht vollständig öffnen lässt.

4 Tetra-*tert*-Butyl-Azobenzol auf Gold

Während die Chromophore im SAM chemisch an das Substrat binden, physisorbiert Azobenzol ohne Ankergruppe über die relativ schwachen van-der-Waals-Kräfte. Um die Wechselwirkung mit dem Substrat zu maximieren, ordnen sich die Phenylringe dabei parallel zum Substrat an. Durch den größeren Platzbedarf minimiert sich die intermolekulare Wechselwirkung. Aufgrund der hohen Mobilität der Moleküle bilden sich aber dennoch periodische Strukturen aus, deren Selbstorganisation stark temperatur-, bedeckungs- und substratabhängig ist [Dri08, Sel08]. Dieses Verhalten verspricht eine Steuerung des Schaltverhaltens über eine Vielzahl von Parametern. Im Fall des reinen Azobenzols führt die Wechselwirkung mit dem darunter liegenden Metall (Cu, Ag, Au) allerdings zur vollständigen Unterdrückung der Photoisomerisierung [Com07]. Im 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-Butyl-Azobenzol (TBA, Abb. 4.3) wird daher der Abstand zum Substrat durch das Anbringen von *tert*-Butyl-Substituenten ($-C - (CH_3)_3$) um 0.5 Å vergrößert [McN10]. Diese Entkopplung führt für Photonenenergien zwischen 2.5 und 4.5 eV zu einem Wirkungsquerschnitt der *trans-cis*-Photoisomerisierung von 10^{-23} bis 10^{-21} cm² [Hag08a]. Für Azobenzol in Lösung liegt der Wirkungsquerschnitt im selben Energiebereich zwischen 10^{-18} cm² [Ped00] und 10^{-19} cm² [Rau03].

STM-Untersuchungen (*Scanning Tunneling Microscopy*) belegen die Koexistenz dreier geordneter Phasen von TBA/Au(111), die sich sowohl in der Ausrichtung der Moleküle zueinander als auch bezüglich der Kristallachsen des Goldsubstrats unterscheiden [Lev09, Com07, Ale06b, Ale08]. Dabei dominiert eine dichtgepackte Phase die beiden übrigen um zwei Größenordnungen [Lev09]. Mithilfe der über makroskopische Bereiche mittelnden NEXAFS- und XP-Spektroskopie werden folglich die geometrischen und die elektronischen Eigenschaften der vorherrschenden Adsorptionsstruktur untersucht. Diese sind im folgenden Kapitel für die *trans*- und die *cis*-Form des TBA/Au(111) dargestellt.

Mittels thermischer Desorptionsspektroskopie (*Thermal Desorption Spectroscopy* (TDS)) lässt sich zeigen, dass das System TBA/Au(111) eine komprimierte sowie eine relaxierte Monolagenstruktur mit Bedeckungen von 1.0 ML bzw. 0.9 ML annimmt (s. Kap. 2.2.4). Da in den bisher veröffentlichten STM-Arbeiten ausschließlich Inseln mit Gesamtbedeckungen von weniger als 1.0 ML untersucht wurden, sind keine strukturellen oder elektronischen Unterschiede zwischen den Präparationen bekannt. Zwar belegen 2PPE-Untersuchungen (*Zwei-Photonen-Photoemission*) abweichende Austrittsarbeiten [Hag09a], komprimierte und relaxierte Lage zeigen jedoch die gleiche Photoisomerisierbarkeit [Teg09]. Auch mittels NEXAFS- und XP-Spektroskopie lassen sich beide Bedeckungen nicht voneinander unterscheiden.

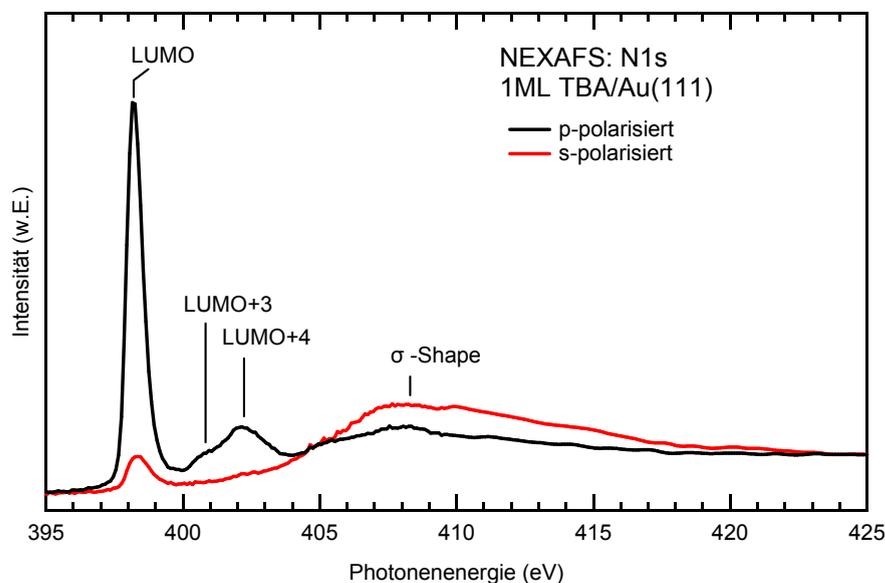


Abbildung 4.1: N1s-NEXAFS-Spektren von 1.0 ML TBA/Au(111) unter s - und p -polarisierter Anregung, aufgenommen unter $\beta = 90^\circ$ bzw. $\beta = 20^\circ$ am Strahlrohr UE52-1-SGM. Die σ -Shape-Resonanzen konnten wegen des geringen Signal/Rausch-Verhältnisses nicht in ihre Komponenten zerlegt werden.

4.1 Elektronische Struktur unbesetzter Zustände

Die N1s- und C1s-NEXAFS-Spektren in den Abbildungen 4.1 und 4.2 weisen zwischen $h\nu = 399$ und 403 eV bzw. zwischen $h\nu = 284$ und 288 eV schmale Übergänge in gebundene Zustände auf. Die Benennung dieser Resonanzen orientiert sich vereinfachend am Überlapp der Kohn-Sham-Molekülorbitale mit den Stickstoff- und Kohlenstoffatomen des freien *trans*-TBAs in Abbildung 4.3. In Tabelle 4.1 sind die NEXAFS-Anregungsenergien mit den berechneten Grundzustandsenergien verglichen. Die elektronische Struktur des adsorbierten Moleküls kann durch die Wechselwirkung mit dem Substrat leicht modifiziert sein. Die vorgenommene Identifizierung der NEXAFS-Peaks und die anschließende Auswertung sollte gegen diese Einflüsse jedoch robust sein, wie auch der Vergleich mit Interpretationen der STM-Messungen [Com07, Ale08] und neuen Rechnungen zur Geometrie von adsorbiertem TBA/Au(111) [McN10] zeigt.

Die N1s-LUMO-Resonanz liegt bei $h\nu = 398.2$ eV. Sie ist, wie auch im SAM, geringfügig schwingungsverbreitert. Die sich andeutende Asymmetrie unter s -polarisierter Anregung könnte auf die Aktivierung von $\nu(\text{C-N})$ -Streckschwingungen bei 147 meV oder $\delta(\text{C-N})$ -Biegeschwingungen bei 25, 37, 63 und 153 meV zurückgehen [Ova07]. Für N=N-Schwingungen im TBA/Au(111) liegen keine Werte vor. Diese lassen sich beispielsweise mittels *Electron Energy Loss Spectroscopy* (EELS) aufgrund von Auswahlregeln nicht anregen [Teg09]. Da das LUMO+1 und das LUMO+2 an der Azo-Brücke nur sehr geringe Zustandsdichte besitzen, fehlen die entsprechenden Übergänge im N1s-Spektrum. Zwischen

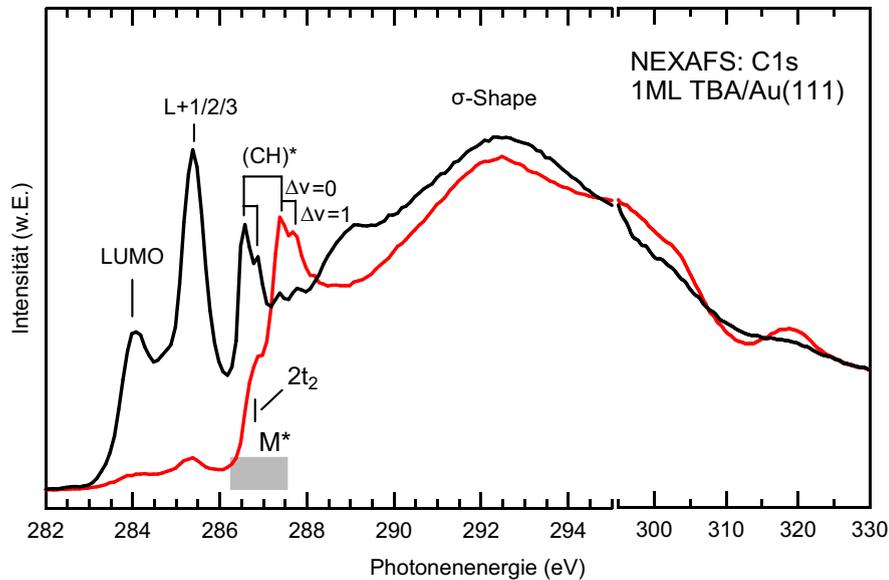


Abbildung 4.2: C1s-NEXAFS-Spektren von 1.0 ML TBA/Au(111). Mögliche Zustände M^* entstehen bei der Hybridisierung der Butyl-(CH_3)*-Orbitale mit dem Metall-Substrat. Die Photoemission des $\text{Au}5p_{3/2}$ -Niveaus bei $E_b = 57.2$ eV [Tho01] erzeugt einen Peak bei $h\nu = 320$ eV, da sie mit zunehmender Anregungsenergie durch das Detektionsfenster um $E_k = 259$ eV wandert. Die Spektren unter s - und p -polarisierter Anregung wurden unter $\beta = 90^\circ$ bzw. $\beta = 20^\circ$ an Strahlrohr UE52-1-SGM aufgenommen.

400 und 404 eV lassen sich zwei Übergänge unterscheiden. Die schwächere Resonanz bei $h\nu = 400.8$ eV ordnen wir dem N1s-LUMO+3-Übergang, die stärkere bei 402.2 eV dem Übergang in LUMO+4 zu. LUMO+3- und LUMO+4-Resonanz liegen damit 2.6 bzw. 4.0 eV oberhalb der N1s-LUMO-Resonanz. In den Grundzustandsrechnungen betragen die Abstände lediglich 2.30 bzw. 3.28 eV. Da das LUMO-Elektron gemäß Abbildung 4.3 vergleichsweise stark auf die N1s-Rumpflöcher an der Azo-Brücke konzentriert ist, führen wir die relative Absenkung der N1s-LUMO-Resonanz gegenüber den höheren Resonanzen auf die starke Coulomb-Wechselwirkung zwischen N1s-Rumpfloch und dem LUMO-Elektron zurück [Oji98]. Shake-Up-Strukturen, wie sie im N1s-XP-Spektrum enthalten sind (vgl. Abb. 4.11), könnten ca. 3 eV oberhalb der LUMO-Anregung, das heißt im Energiebereich der 1s-LUMO+3- und 1s-LUMO+4-Übergänge zum NEXAFS-Signal beitragen. Die Shape-Resonanzen liegen, wie bei den Azobenzol-SAMs, bei 408.3 und 413.2 eV.

An der C1s-Kante hat der Übergang in das LUMO-Orbital eine Energie von 284.0 eV. Das Intensitätsverhältnis zwischen C1s-LUMO-Übergang und Ionisationskante fällt bei TBA geringer aus als bei den SAMs (vgl. Abb. 3.10), da im TBA auch die Kohlenstoffatome der *tert*-Butyl-Liganden zum Edge-Jump beitragen. Das unterschiedliche Intensitätsverhältnis belegt, dass sich das LUMO-Orbital, wie in den DFT-Rechnungen, nicht auf die Liganden ausdehnt. Die Orbitale LUMO+1, LUMO+2 und LUMO+3 sind gemäß den DFT-Rechnungen quasi-entartet. Wir ordnen sie daher der Resonanz um 285.3 eV

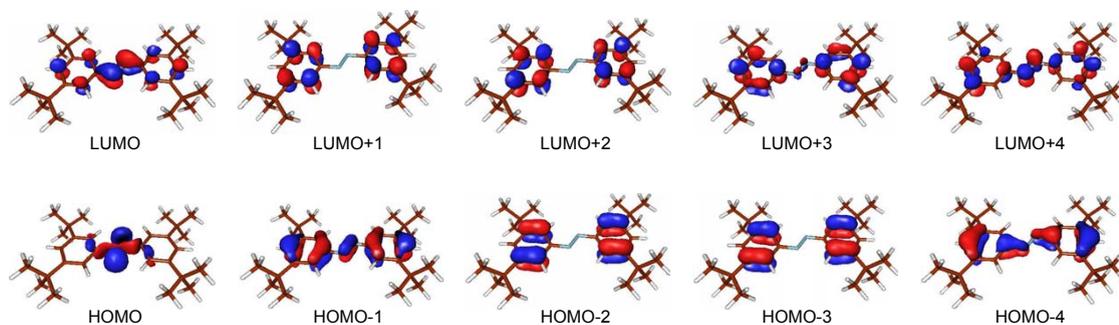


Abbildung 4.3: Molekulare Zustandsdichten des *trans*-TBA-Moleküls [Saa09].

zu. Aufgrund der energetischen Position des LUMO+4 in den DFT-Rechnungen liegt die C1s-LUMO+4-Resonanz ca. 1 eV oberhalb des C1s-LUMO+3-Übergangs. Wie im Folgenden deutlich wird, wird sie von der C1s-(CH₃)*-Resonanz überlagert.

Bei 286.6 und 287.4 eV befinden sich zwei scharfe Doppelpeakstrukturen. Die energetisch tiefere der beiden stimmt in Lage und Form mit der C1s-(CH₃)*-Resonanz des C10-SAMs bei 286.65 eV überein (s. Kap. 3.2.1). Die Resonanz bei 286.6 eV tritt besonders unter *p*-, jene bei 287.4 eV unter *s*-polarisierter Anregung in Erscheinung. Beide Übergänge sind somit hinsichtlich ihrer Positionen sowie ihrer Polarisationsabhängigkeit praktisch mit den C1s-(C-H)*-Resonanzen des Methans auf Pt(977)-Oberflächen identisch [Ost07]. Das Fehlen dieser Resonanzen in den Spektren der Azobenzol-SAMs lässt darauf schließen, dass es sich hier um Übergänge innerhalb der *tert*-Butyl-Gruppen handelt. Zudem ergibt sich aus dem Vergleich mit der Polarisationsabhängigkeit von CH₄/Pt(977), dass in jenen *tert*-Butyl-Gruppen, die das Substrat berühren, jeweils eine CH-Achse senkrecht auf der Substratoberfläche steht. Die Doppelpeakstrukturen geben die Progression der C-H-Streckschwingung wieder, die entsprechend $\Delta\nu = 0$ und $\Delta\nu = 1$ um jeweils ca. 0.3 eV von den beiden Hauptlinien separiert sind [Sch93]. In HREEL-Spektren (*High-Resolution-Electron-Energy-Loss-Spectroscopy*) zeigen diese einen Energieverlust von 368 und 380 meV [McN10]. Unter *s*-polarisierter Anregung ist bei 286.8 eV eine breite Schulter ohne Vibrationsanregung zu erkennen. In kondensiertem, sowie auf Platin adsorbiertem Methan wird diese auf die Wechselwirkung benachbarter Moleküle und die damit einhergehende Aufspaltung vormals entarteter $2t_2$ -Zustände zurückgeführt. Die Wechselwirkung ist auch die Ursache der eben diskutierten Peaks bei 287.4 eV [Sch93, Ost07]. In Analogie dazu stammt die gefundene Schulter bei 286.8 eV vermutlich aus der Wechselwirkung der drei CH₃-Einheiten der *tert*-Butylgruppen oder dem Kontakt benachbarter Moleküle bei der Inselbildung des TBA.

Die NEXAFS-Spektren von Methan/Pt(977) und jene gesättigter Kohlenwasserstoffe auf Metalloberflächen besitzen im Bereich der (CH)*-Resonanzen einen Untergrund M^* , der vor allem unter *p*-polarisiertem Licht zum Signal beiträgt. Dieser wird auf die Hybridisierung molekularer Zustände mit nicht-bindenden Substrat-Zuständen und die dabei auftretende Variation der C-H-Bindungslängen zurückgeführt [Ost07, Ost03]. Bei der Interpretation eines derartigen Signaluntergrundes ist jedoch Vorsicht geboten, da

Resonanz	<i>trans</i> -TBA			<i>cis</i> -TBA	
	N1s	C1s	DFT	N1s	C1s
π^* -LUMO	398.2 (0)	284.0 (0)	0	398.65 (0)	284.0 (0)
π^* -LUMO+1	-	} 285.3 (1.3)	2.12	-	-
π^* -LUMO+2	-		2.15	-	285.2 (1.2)
π^* -LUMO+3	400.8 (2.6)		2.30	-	-
$(\text{C-H})^*$, $\nu = 0$	-	286.6 (2.6)	-	-	286.6 (2.6)
$(\text{C-H})^*$, $\nu = 1$	-	286.9 (2.9)	-	-	286.9 (2.9)
$\pi - \pi^*$ shake-up	401.2 (3.0)	-	-	-	-
$(\text{C-H})^*$, $\nu = 0$	-	287.4 (3.4)	-	-	288.0 (4.0)
$(\text{C-H})^*$, $\nu = 1$	-	287.7 (3.7)	-	-	-
π^* -LUMO+4	402.2 (4.0)	-	3.28	402.65(4.0)	-

Tabelle 4.1: Gemessene Resonanzenergien des *trans*- und *cis*-TBA in eV. Die Grundzustandsrechnungen zum isolierten *trans*-TBA [Dok09] sind auf die Lage des LUMOs referenziert.

dieser kritisch von der Normierung der NEXAFS-Daten abhängt (vgl. Kap. 5). Nach Korrektur auf die Anteile der höheren Harmonischen im Synchrotronlicht und der direkten Photoemission im NEXAFS-Signal zeigen unsere Spektren von TBA keine signifikanten Beiträge M^* .²⁰ Dennoch lassen sich derartige Signalanteile um die $(\text{C-H})^*$ -Resonanz nicht gänzlich ausschließen.

²⁰Die Gültigkeit der vorgenommenen Korrektur zeigen die identischen Polarisationsabhängigkeiten der C1s-LUMO- und der C1s-LUMO+1/2/3-Resonanzen.

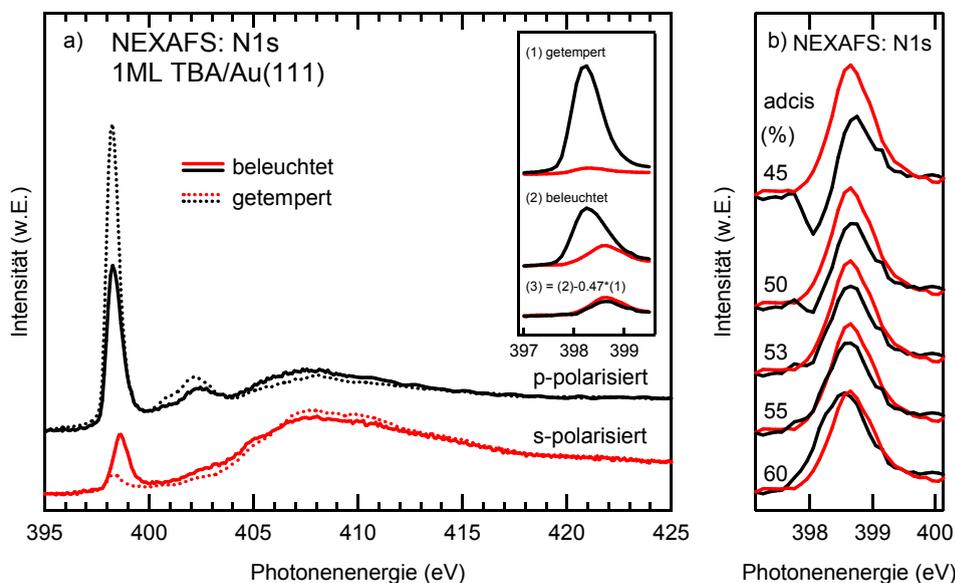


Abbildung 4.4: a) Nach Beleuchtung von 1.0 ML TBA/Au(111) ist die N1s-LUMO-Resonanz gegenüber der *trans*-Form unter *s*-polarisierter Anregung zu höheren Energien verschoben, während das Signal unter *p*-polarisiertem Licht weiterhin von der *trans*-Form dominiert wird. b) Ermittlung des *adcis*-Anteils über das Differenzenspektrum an der N1s-LUMO-Resonanz.

4.2 Adsorptionsgeometrie des *trans*-TBA

Bei der Anregung der NEXAFS-Resonanzen an der N1s- und C1s-Kante ist es möglich, anhand der Symmetrie der LUMO+*n*-Orbitale in Abbildung 4.3 die Adsorptionsgeometrie des TBA zu bestimmen. Die *p*-Keulen des LUMO und des LUMO+1/2/3, und damit die jeweiligen Übergangsdipolmomente aus den C1s- und N1s-Orbitalen, stehen im *trans*-TBA senkrecht auf den Phenylringen bzw. der Azo-Brücke. Eine Abweichung des adsorbierten Moleküls von der *trans*-Form ließe sich daher an unterschiedlichen Polarisationsabhängigkeiten der C1s- und N1s-NEXAFS-Intensitäten erkennen.

Der Intensitätskontrast der N1s- π^* -Resonanz von $I(\beta = 20^\circ)/I(\beta = 90^\circ) = 14.5$ legt einen Winkel $\alpha_{\text{Azo}} = 9 \pm 4^\circ$ zwischen dem Übergangsdipolmoment und der Oberflächennormalen nahe. Für die Intensitätsverhältnisse von 11.2 und 10.6 an der C1s-LUMO-Resonanz bzw. am Übergang in LUMO+1/2/3 ergibt sich eine Orientierung der Phenylringe von $\alpha_{\text{Phenyl}} = 14 \pm 5^\circ$. Aus der Ähnlichkeit der Winkel α_{Azo} und α_{Phenyl} lässt sich ableiten, dass TBA nach der Probenpräparation die flach auf dem Au(111)-Substrat aufliegende *trans*-Form annimmt. Dies steht im Einklang mit Raster-Tunnel-Untersuchungen [Com07, Ale06a, Ale08, Ova07]. Neuere Rechnungen zeigen, dass sich die Azo-Brücke aufgrund der van-der-Waals-Kräfte dem Substrat nähert [McN10]. Dies hat zur Folge, dass der Winkel an den Phenylringen, wie hier beobachtet, etwas größer ausfällt als an der Azo-Brücke.

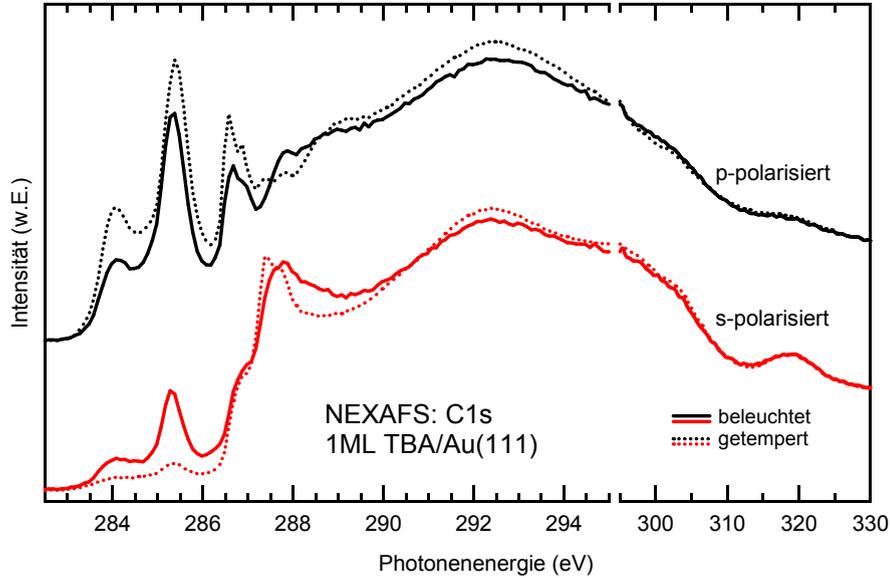


Abbildung 4.5: 1.0 ML TBA/Au(111). C1s-NEXAFS-Spektren vor und nach Beleuchten.

4.3 Adsorptionsgeometrie des *cis*-TBA

Nach dem Beleuchten einer Monolage *trans*-TBA/Au(111) mit sichtbarem oder UV-Licht ergeben sich deutliche Änderungen im NEXAFS-Kontrast. Dies ist in den Abbildungen 4.4 a und 4.5 für eine zehnstündige Bestrahlung mit einer Dosis von 10^{22} Ph/cm² bei $h\nu = 2.73$ eV ($\lambda = 455$ nm) gezeigt. Da die Adsorptionsgeometrie des isomerisierten TBA von jener in der Gasphase abweichen kann, wird sie hier als *adcis*-Geometrie bezeichnet. Die *adcis*-Form lässt sich durch fünfminütiges Tempnen bei 243 K zurück in die *trans*-Form überführen. Die TBA-Moleküle durchlaufen somit einen vollständigen, reversiblen Schaltzyklus.

Nach dem Beleuchten liegt die N1s-LUMO-Resonanz unter *p*-polarisierter Anregung weiterhin auf dem Wert der *trans*-Form bei 398.2 eV (s. Vergrößerung in Abb. 4.4 a). Unter *s*-polarisierter Anregung ist sie dagegen um 0.45 ± 0.05 eV zu höheren Energien verschoben. Wie sich in Abbildung 4.6 andeutet, trifft dies ebenfalls auf die N1s-LUMO+4-Resonanz zu. Dies steht im Einklang mit Rechnungen, denen zufolge sich die N1s-Grundzustandsenergie des isolierten *cis*-TBA gegenüber der *trans*-Form um 0.4 eV verringert [Kla09].

Die Gesamtintensität I_{illu} der N1s-LUMO-Resonanz der beleuchteten Probe setzt sich zusammen aus den Beiträgen I_{adcis} und I_{trans} des isomerisierten bzw. des *trans*-Moleküls.

$$I_{illu}(h\nu) = \rho_{adcis} \cdot I_{adcis}(h\nu) + \rho_{trans} \cdot I_{trans}(h\nu) \quad (4.1)$$

Um den Beitrag der *adcis*-Form zu ermitteln, wird der Anteil $\rho_{trans} = 1 - \rho_{adcis}$ der *trans*-Spektren vom Spektrum der beleuchteten Probe abgezogen. In Abbildung 4.4 b ist dies für verschiedene ρ_{trans} illustriert. Wir nehmen an, dass ρ_{trans} korrekt ermittelt wurde,

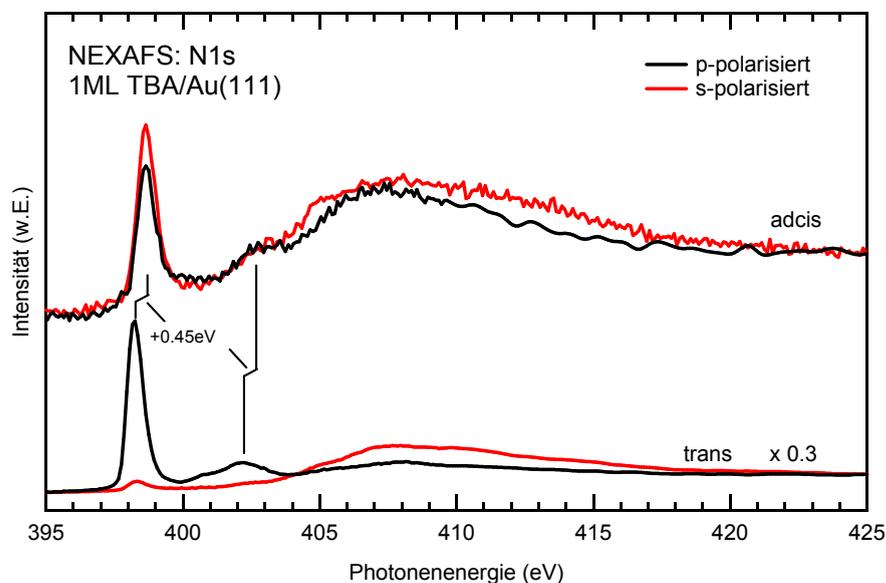


Abbildung 4.6: Nach Abzug des *trans*-Anteils von den Spektren der beleuchteten Probe ergeben sich die N1s-NEXAFS-Spektren der *adcis*-Form.

wenn die N1s-LUMO-Resonanzen der reinen *adcis*-Spektren unter *p*- und *s*-polarisiertem Licht bei der gleichen Anregungsenergie $h\nu$ liegen (s. Vergrößerung in Abbildung 4.4 a). Bei diesem Vorgehen wird vorausgesetzt, dass die N1s-Kante zwischen 397 und 400 eV nur eine einzige π^* -Resonanz besitzt (vgl. $c(4 \times 2)S/Ru(0001)$ [Dep07]). Der *trans*-Anteil des photostationären Zustands lässt sich dann zu $47 \pm 5\%$, der *adcis*-Anteil entsprechend zu $53 \pm 5\%$ bestimmen. Die resultierenden Spektren des reinen *adcis*-TBA der N1s- und C1s-Kante sind in den Abbildungen 4.6 bzw. 4.7 jenen der *trans*-Geometrie gegenübergestellt. Sie wurden dazu jeweils auf die Höhen der Kontinuumsanten bei $h\nu = 425$ bzw. 330 eV normiert.

Der beobachtete Schaltgrad ist das Ergebnis der konkurrierenden, photoinduzierten Hin- und Rückisomerisierungen zwischen *trans*- und *adcis*-Form, sowie der oberhalb von 80 K einsetzenden thermischen Relaxierung in den *trans*-Zustand [Hag08a]. Da sich die Probe während der zehnstündigen Beleuchtung von 90 auf 110 K erwärmt, isomerisiert ein Teil der *adcis*-Moleküle thermisch in den *trans*-Zustand zurück. Direkt nach der Beleuchtung kühlt die Probe auf 90 K ab und hält diese Temperatur über die Dauer der Messung. Hier ist die thermische Rückreaktion vernachlässigbar [Hag09a]. Der ermittelte Schaltgrad von $53 \pm 5\%$ gibt somit den Wert bei 110 K wieder. In 2PPE-Messungen liegt dieser für 110 K bei $60 \pm 8\%$ [Hag08a] und bestätigt die vorgenommene Auswertung daher innerhalb des Messfehlers.

Der geringe Intensitätskontrast in den Resonanzen des *adcis*-TBA in den Abbildungen 4.6 und 4.7 belegt die Überführung des *trans*-Konformers in eine neue Geometrie. Diese soll im Folgenden genauer bestimmt werden. In der *trans*-Form besitzt TBA/Au(111)

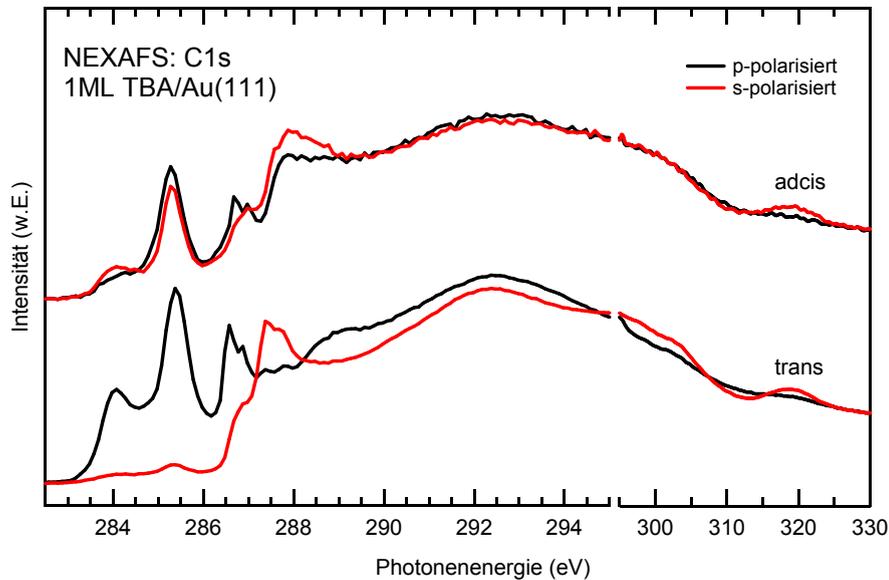


Abbildung 4.7: Nach Abzug des *trans*-Anteils von den Spektren der beleuchteten Probe ergeben sich die C1s-NEXAFS-Spektren der *adcis*-Form.

noch die C_2 -Rotationssymmetrie, wie sich an der Anordnung der vier *tert*-Butyl-Gruppen in STM-Bildern festmachen lässt [Com07, Ale08]. Diese besitzen aufgrund ihrer relativ hohen Leitfähigkeit mehr Intensität als der Chromophor. Für das *adcis*-Molekül bleiben Intensität und Position der zwei *tert*-Butyl-Gruppen eines Phenylrings erhalten, während sich die Abbilder der beiden *tert*-Butyl-Gruppen des jeweils gegenüberliegenden Phenylrings zu einem einzigen, wesentlich helleren vereinen. Das Bild der *tert*-Butyl-Gruppen der *adcis*-Form bildet ein fast gleichschenkliges Dreieck. Dies gilt für photoisomernisierte TBA-Moleküle [Com07] ebenso wie für solche, die durch Anlegen einer Spannung über die STM-Spitze geschaltet wurden [Ale06b, Ale08, Gri08]. Auf Basis der STM-Untersuchungen vermuten Alemani *et al.* [Ale08], dass das isomernisierte Molekül die *TS*-Geometrie in Abbildung 4.8 einnimmt (*TS* für „transition state“). Wie in der Abbildung angedeutet, liegt der linke Phenylring weiterhin flach auf dem Substrat, während sich der rechte Ring um 90° senkrecht zur Oberfläche gedreht hat. Infolge dessen erhöht sich der Abstand der obersten *tert*-Butyl-Gruppe zur Oberfläche von $2.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$ in der *trans*-Form zu $4.1 \pm 0.3 \text{ \AA}$ in der *adcis*-Form [Ale06a]. Die Symmetrie der STM-Aufnahmen kommt durch die Streckung des (CNN)-Winkels am linken Phenylring auf 180° zustande.

Das LUMO des *TS*-Zustands konzentriert sich auf die Azo-Brücke und den rechten Phenylring (s. Abb. 4.8). Aus der Verteilung der Zustandsdichte ergibt sich, dass die Dipolmomente der Übergänge N1s-LUMO und C1s-LUMO im *TS*-TBA gleich orientiert sind. Das heißt für ihre in Abbildung 4.10 definierten Orientierungen gilt $\alpha = \alpha_2$. Wegen fehlender Absorption am flach liegenden Phenylring würde die *TS*-Konfiguration daher sowohl an der N1s- als auch an der C1s-Kante besonders stark unter s-polarisierter Anregung absorbieren. Die Absorption unter p-polarisierter Anregung wäre dagegen

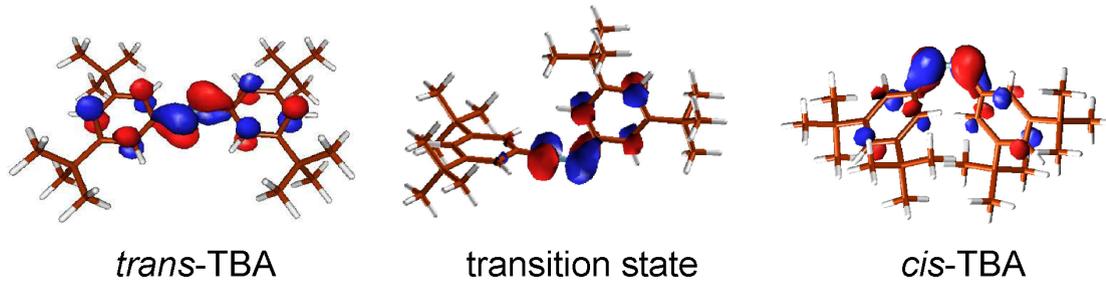


Abbildung 4.8: LUMOs von *trans*-, *cis*-TBA und der Übergangsgeometrie des „transitions states“ (TS), die beim thermischen Zurückschalten entlang der Potentialfläche des Grundzustands durchlaufen wird.

vernachlässigbar. Dies ist in den NEXAFS-Spektren der *adcis*-Form nicht der Fall. Das beleuchtete TBA/Au(111) muss daher eine von der *TS*-Form verschiedene Geometrie annehmen. Die tatsächliche *adcis*-Geometrie soll im Folgenden näher bestimmt werden.

In allen drei LUMOs in Abbildung 4.8 sind die p-Keulen an beiden Stickstoffatomen jeweils gleich orientiert. Es liegt nahe, dass dies auch für die *adcis*-Struktur der Fall ist. Unter dieser Annahme lässt sich die Orientierung des π^* -Systems an der Azo-Brücke direkt aus dem Intensitätskontrast von s- und p-polarisiertem Licht zu $\alpha = 59 \pm 5^\circ$ ableiten.

Im *cis*-TBA des isolierten Moleküls steht das bei der Isomerisierung aufgebrochene LUMO- π -System lokal jeweils senkrecht auf beiden Phenylebenen. So summieren sich die Absorptionsintensitäten $C_n \cdot I_n$ beider Ringe zur gemessenen Gesamtintensität der C1s-LUMO+*n*-Resonanzen.

$$I = c_1 \cdot I(\alpha_1) + c_2 \cdot I(\alpha_2) \quad (4.2)$$

Aufgrund des Bruchs im π -System wollen wir beiden Phenylringen separate Übergangsmomente zusprechen, deren Absolutwerte für die weitere Auswertung als identisch angenommen werden. Für die Skalierungsfaktoren gilt daher $c_1 = c_2$. Um diese Annahme zu überprüfen, wurden die C1s-NEXAFS-Spektren des getemperten und des geschalteten TBAs in Abbildung 2.12 unter dem *magischen Winkel* von 51.5° zwischen dem Normalenvektor und dem E-Vektor aufgenommen, unter dem die Intensitäten unabhängig von den Orientierungen α_1 und α_2 sind.²¹ Da die integrierte Intensität der N1s-LUMO-Resonanz in beiden Fällen identisch ist ($I_{trans} = I_{adcis}$), müssen auch die Summen beider Übergangsmatrixelemente TDM_1 und TDM_2 bei der geschalteten und bei der getemperten Probe gleich sein. Wir gehen davon aus, dass dies auch für die Übergangsmatrixelemente gilt ($TDM_1 = TDM_2$). Unter dieser Voraussetzung lassen sich die möglichen Kombinationen der Orientierung α_1 und α_2 in der *adcis*-Geometrie berechnen, die zu dem ermittelten Kontrast der Gesamtintensität von $I_{p-pol}/I_{s-pol} = 1.2 \pm 0.2$ führen. Die schwarze Linie in Abbildung 4.9 entspricht jenen Winkelkombinationen α_1 und α_2 , die dazu bei einem

²¹Der *magische Winkel* ändert sich wegen der Anstellung $\vartheta = 22^\circ$ der Probe gemäß dem Seitenkosinussatz ($\beta = \arccos(\cos 54.7^\circ / \cos \vartheta)$) von 54.7° zu 51.5° .

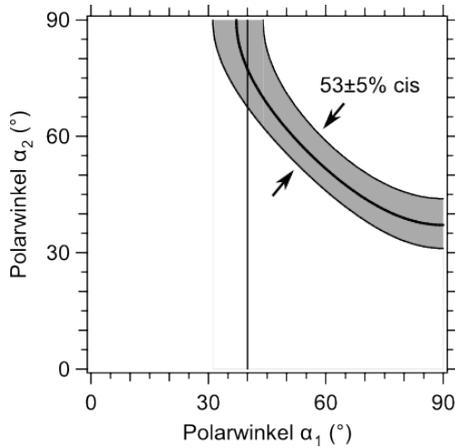


Abbildung 4.9: Mögliche Kombinationen der Polarwinkel α_1 und α_2 , die bei einem Anteil geschalteter Moleküle von $53 \pm 5\%$ zu dem gemessenen Kontrast $I_{p-pol}/I_{s-pol} = 1.2$ in der C1s-LUMO-Resonanz der beleuchteten Probe führen. Die obere und untere Begrenzung entsprechen einem Schaltgrad von 58% bzw. 48%.

Schaltgrad von 53% möglich sind. Der graue Bereich enthält die Schaltwerte zwischen 47 und 58%. Es zeigt sich, dass beide Phenylringe der *adcis*-Geometrie um mindestens 30° gegen die Oberfläche geneigt sein müssen. Aus geometrischen Überlegungen anhand des TBA-Modells in Abbildung 4.10 ergibt sich zudem der Winkel α_1 zu $< 40^\circ$, wenn zwei *tert*-Butyl-Beinchen eines Phenylrings sowie die Azo-Brücke auf dem Substrat aufliegen. Für $30^\circ < \alpha_1 < 40^\circ$ gilt für den zweiten Phenylring $70^\circ < \alpha_2 < 90^\circ$. Eine mögliche Adsorptionsgeometrie ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Es ist zu beachten, dass ausschließlich die Polarwinkel α , α_1 und α_2 aus den NEXAFS-Messungen abgeleitet wurden. Mögliche Orientierungen der Phenylringe und der Azo-Brücke zueinander lassen sich, wie folgt, nur argumentativ bestimmen. Da die azimuthalen Drehwinkel der Phenylringe um die Oberflächennormale mit NEXAFS-Spektroskopie bei einer rotationssymmetrischen Verteilung der Moleküle wie hier nicht bestimmbar sind, lassen sich weitere Geometrien, die ebenfalls die verwendete Kombination der Winkel α , α_1 und α_1 enthalten, nicht ausschließen.

Das freie *cis*-Molekül besitzt die C_2 -Symmetrie. Seine Drehachse steht senkrecht auf der N=N-Achse (vgl. Abb. 4.8). Quantenchemischen Rechnungen zufolge gilt zum einen $\angle(\text{NNC}) \sim 125^\circ$. Zum anderen liegen die Atome der (CNNC)-Gruppe praktisch in einer Ebene (dihedraler Winkel $\angle(\text{CNNC}) \leq 10^\circ$). Die (CNNC)-Ebene ist die Knotenebene des π -Systems an der Azo-Brücke. Die Phenylebenen sind um $+60^\circ$ und -60° aus der (CNNC)-Ebene herausgedreht.

Der über N1s-NEXAFS gemessene Winkel von $\alpha = 59^\circ$ lässt sich realisieren, indem der untere Phenylring lediglich auf seinen zwei *tert*-Butyl-Beinchen und der Azo-Brücke zu liegen kommt. α_1 beträgt dann $\sim 30^\circ$. Die (CNNC)-Ebene ist infolgedessen um $\sim 60^\circ$ nach vorne geneigt. Nimmt man an, dass der zweite Phenylring um den NNCC-Winkel von $\sim 30^\circ$ statt 60° aus der CNNC-Ebene herausgedreht ist, so gibt das Modell die ermittelten Winkel α , α_1 und α_2 wieder. Wie Rechnungen zum freien TBA zeigen, muss zur Korrektur von α_2 durch Torsion des aufrecht stehenden Phenylrings um die N-C-Achse nur eine geringen Potentialbarriere überwunden werden [Fch06]. Vermutlich adsorbiert das geschaltete TBA-Molekül daher annähernd in der *cis*-Form auf der Au(111)-Oberfläche.

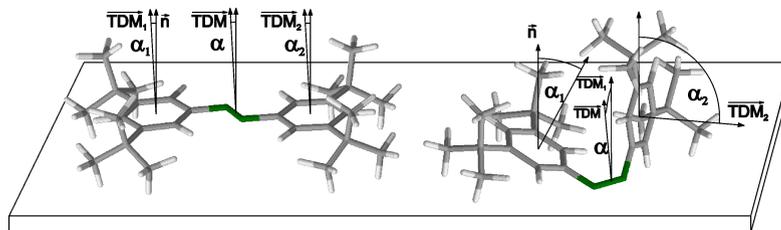


Abbildung 4.10: Orientierungen der Übergangsdipolmomente auf der Azo-Brücke und den beiden Phenylringen. Gemäß Abb. 4.8 sind sie vornehmlich entlang des π -Systems, das heißt senkrecht zu den Ebenen der Phenylringe und zur NN-Achse der Azo-Brücke orientiert. Die gezeigten Adsorptionsgeometrien wurden aus den NEXAFS-Messungen zu *trans*- und *adcis*-TBA abgeleitet.

Aus der Kombination der STM-Bilder und der NEXAFS-Daten ergibt sich, dass eine *tert*-Butyl-Einheit des senkrecht stehenden Rings ins Vakuum gerichtet ist, während die gegenüberliegende zur Oberfläche zeigt. Die Umisomerisierung wirkt sich daher auch auf die $(\text{CH})^*$ -Resonanz in den *tert*-Butyl-Gruppen aus (vgl. Tab. 4.1). Zum einen verschieben jene Peaks, die in der *trans*-Geometrie bei 286.5 und 286.8 eV ($\nu = 0$ und $\nu = 1$) unter p-polarisierter Anregung auftreten, um 0.1 eV zu höheren Energien. Zum anderen wird die unter s-polarisiertem Licht angeregte Resonanz bei 287.4 eV deutlich breiter und wandert um 0.6 eV ebenfalls zu höheren Energien. Die Verschiebung korreliert mit der bereits erwähnten Erhöhung der C1s-Bindungsenergien beim Übergang von *trans*- zu *cis*-TBA. Während die C1s- π^* -Resonanzen des *adcis*-TBA nur wenig Kontrast zeigen, ist er bei den C-H * -Resonanzen ähnlich stark ausgeprägt wie im *trans*-TBA. Dies ist nahe liegend, da drei der vier *tert*-Butyl-Liganden ihre Orientierung auf der Oberfläche beibehalten.

4.4 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

4.4.1 Photoemission aus dem N1s-Niveau

Für die Proben der letzten Abschnitte wurden, ergänzend zu den NEXAFS-Messungen, auch N1s-XP-Spektren aufgenommen (s. Abb. 4.11 a). Die getemperte *trans*-Probe von 1.0 ML TBA/Au(111) besitzt einen XPS-Hauptpeak bei einer Bindungsenergie von $E_b = 399.0$ eV. Im Abstand von 3.3 eV befindet sich bei $E_b = 402.3$ eV ein Shake-Up-Satellit. Die N1s-XP-Spektren vor und nach dem Beleuchten wurden versehentlich mit unterschiedlichen Pass-Energien des Analysators aufgenommen. Um die abweichende Energieauflösung zu kompensieren, wurde das Spektrum der getemperten Probe (schwarze Linie) mit einer Gauß-Kurve gefaltet, deren Breite von 0.52 eV der Verbreiterung der mitgemessenen Au4f-Referenzspektren entspricht. Aus der Faltung resultiert die grau gestrichelte Linie.

Das Beleuchten mit $\sim 10^{22}$ Ph/cm² bei $h\nu = 2.73$ eV ($\lambda = 455$ nm) bewirkt eine nur marginale Verschiebung der N1s-XPS-Hauptlinie um ≤ 50 meV zu größeren Bindungsenergien, sowie ihre Verbreiterung. Das Ausbleiben stärkerer Veränderungen steht im Kontrast zur Verschiebung der N1s-LUMO-Resonanz des *adcis*-TBA um 0.45 eV und der berechneten Absenkung der N1s-Grundzustandsenergie des isolierten *cis*-TBA um 0.4 eV [Kla09]. Eine mögliche Absenkung des N1s-Niveaus kann in den N1s-XP-Spektren nur durch einen Endzustandseffekt kompensiert werden, der in den NEXAFS-Messungen nicht auftritt. So wird das N1s-Rumpfloch in der *adcis*-Geometrie möglicherweise durch die Annäherung der Azo-Brücke an das Metallsubstrat stärker abgeschirmt als in der *trans*-Geometrie. Die resultierende Verringerung der Bindungsenergie wiegt die Absenkung des N1s-Rumpflochs in der *adcis*-Probe auf und bewirkt die lediglich geringe Verbreiterung der N1s-XP-Spektren.

An weiteren Proben existieren Messungen, die eine Vergrößerung der N1s-XPS-Bindungsenergie in der *adcis*-Form aufweisen (Abb. 4.11 b). Zwar wurden diese Monolagen ebenfalls wie in Abschnitt 2.2.4 beschrieben präpariert, jedoch wurde dazu eine Probenhalterung benutzt, auf der aufgrund der Wärmekopplung größere Temperaturdifferenzen an den Kristallrändern auftreten könnten. Möglicherweise führt dann das Vorhandensein lokal größerer Bedeckungen als 1.0 ML zu einer schlechteren Abschirmung der N1s-Rumpflöcher in den „oberen“ Schichten. In der *adcis*-Geometrie verschiebt ca. 32 % der Gesamtintensität um 0.74 eV zu höheren Bindungsenergien (Abb. 4.11 b).

4.4.2 Photoemission aus den C1s-Niveaus

Wie in Abbildung 4.12 a gezeigt ist, weisen die C1s-XP-Spektren der *trans*-TBA-Monolage mindestens drei separierbare Beiträge bei Bindungsenergien von ~ 284.4 , 283.8 eV und ~ 283.4 eV auf. Die folgende Zuordnung dieser drei Maxima zu den einzelnen Baugruppen des TBA-Moleküls orientiert sich zunächst an den Bindungsenergien der Azobenzol-SAMs in Tabelle 3.1. In den Phenylringen der HAzo6-SAMs liegt die C1s-Bindungsenergie bei 284.1 eV, in den TFAzo n -SAMs vermindert sie sich in Abhängigkeit von der Kettenlänge von 284.4 eV ($n = 10$) auf 284.0 eV ($n = 3$). Der geringere Abstand zwischen Chromophor

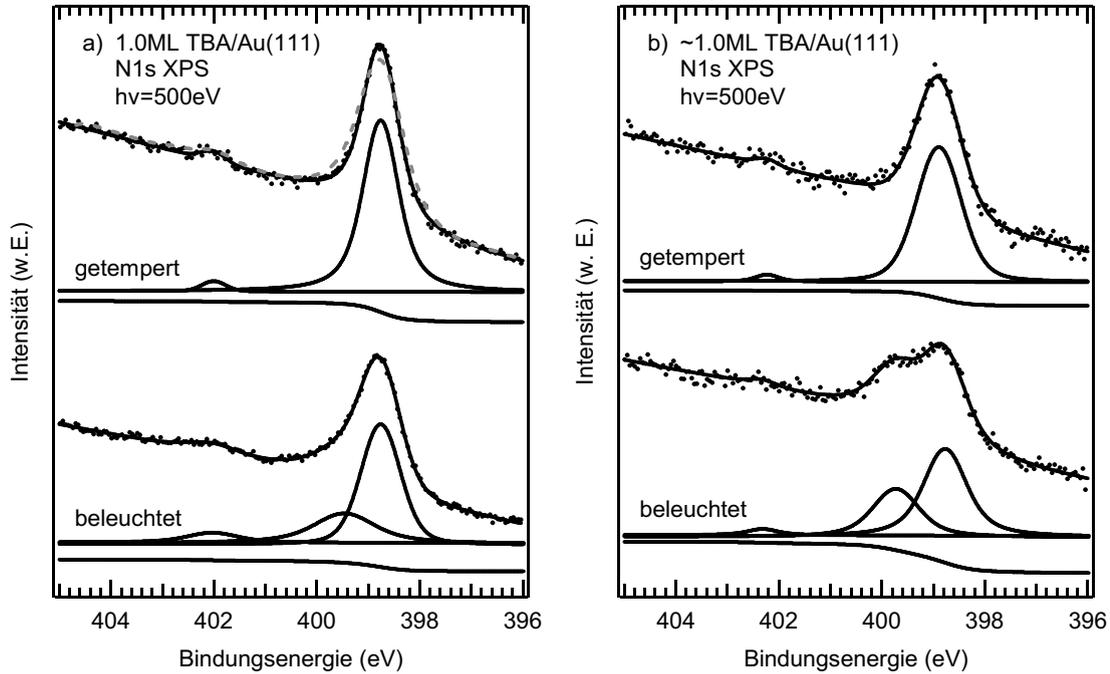


Abbildung 4.11: XP-Spektren von 1.0 ML *trans*- und *adcis*-TBA. a) Die Präparation, an der auch die NEXAFS-Spektren gemessen wurden, zeigt eine geringe Verschiebung der Hauptlinie um 50 meV. b) Proben, an denen die Bedeckung lokal möglicherweise über 1.0 ML liegt, zeigen Verschiebungen der N1s-Linie um bis zu 0.7 eV.

und Substrat verursacht im TBA eine noch effektivere Abschirmung der C1s-Rumpflöcher und damit eine weitere Verringerung der C1s-Bindungsenergie. Wir ordnen den Peak bei $E_b \approx 283.8$ eV daher den Kohlenstoffatomen des Phenylrings zu.

Die zwölf Butylgruppen des TBA sind, wie in Abbildung 4.10 skizziert, entweder dem Substrat oder dem Vakuum zugewandt. Vakuumseitige Rumpflöcher werden durch Bildladungen im Substrat vermutlich weniger abgeschirmt als substratnahe Rumpflöcher. Sie erscheinen daher bei höheren Bindungsenergien. Zudem ist der Kohlenstoff der SAM-Methylgruppen um ca. 0.6 eV stärker gebunden als in den Phenyl-Gruppen. Daher identifizieren wir den Peak bei $E_b = 284.4$ eV mit den vakuumseitigen Kohlenstoffatomen der *tert*-Butyl-Gruppen. Das Maximum bei $E_b = 283.4$ eV ordnen wir dagegen dem substratseitigen Kohlenstoff zu. Eine vergleichbare Bindungsenergie besitzt $\text{CH}_4/\text{Pt}(977)$ ($E_b = 283.2$ eV) [Ost07]. Die C1s-Niveaus der Zentralatome der *tert*-Butylgruppen liegen vermutlich zwischen jenen der substrat- und der vakuumseitigen Energien, das heißt im Energiebereich der Phenylringe.

In Übereinstimmung mit dieser Zuordnung verringert sich die Komponente des substratnahen Butyl-Kohlenstoffs bei der Konversion zu *adcis*-TBA um 10 % der Gesamtintensität, während sich zwischen 284.5 und 285.5 eV eine entsprechend starke Schulter aufbaut. Möglicherweise entspricht die Schulter den nur geringfügig abgeschirmten Kohlenstoff-

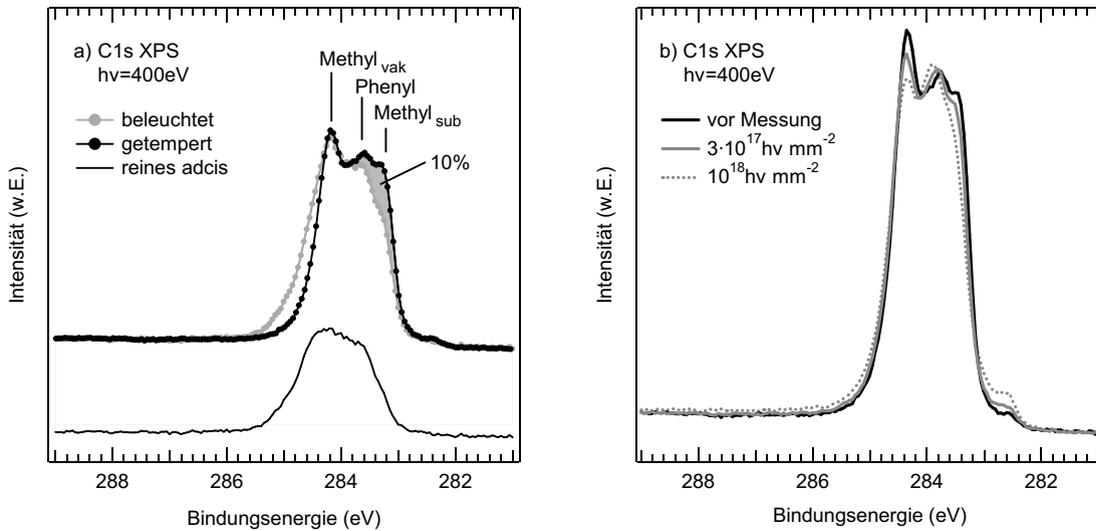


Abbildung 4.12: C1s-XPS von 1.0 ML TBA/Au(111). a) Vor und nach dem Beleuchten. Das reine *adcis*-Spektrum ergibt sich nach Abzug von 53% des *trans*-Spektrums vom Spektrum der beleuchteten Probe. b) Von Strahlungsschäden sind vor allem die *tert*-Butyl-Einheiten betroffen.

atomen jener *tert*-Butyl-Gruppe, die vollständig von der Oberfläche abgezogen wird (vgl. Abb. 4.10), denn ihre C1s-Bindungsenergie übersteigt auch jene der vakuumseitigen Butyl-Gruppen der *trans*-Form. Um die Spektren der reinen *trans* und *adcis*-Geometrien vergleichen zu können, wurden 47% des *trans*-Spektrums von jenem der beleuchteten Probe abgezogen. Das *adcis*-Spektrum ist aufgrund der vielfältigen Abschirmung der Butyl-Gruppen weniger strukturiert als das *trans*-Spektrum und sein Schwerpunkt um 0.3 eV verschoben.

Strahlungsschäden, hervorgerufen durch langsame sekundäre Elektronen, führen vor allem zur Zerstörung der substrat- und vakuumseitigen *tert*-Butyl-Spacer (Abb. 4.12 b). Eine Photonendosis von $3 \cdot 10^{17} \text{ Ph/cm}^2$ (Dosis eines XP-Spektrums) reduziert die Intensität der vakuum- und substratseitigen CH_3 -Bestandteile deutlich. Die gleichzeitige Erhöhung der Intensität um die Phenyl-Gruppen deutet auf die Ausbildung weiterer Doppelbindungen nach der Desorption der leicht-flüchtigen Wasserstoffatome hin, wie sie auch bei den SAMs eintritt [Feu04, Feu05]. Die Schäden an den *tert*-Butyl-Liganden haben vermutlich zur Folge, dass der Chromophor nach dauerhafter Röntgen-Exposition auf dem Substrat aufliegt und seine Schalteigenschaften einbüßt. Die Schulter bei $E_b \approx 282.3 \text{ eV}$, die sich bereits im pristinen Spektrum andeutet, verstärkt sich bei der Bestrahlung. Möglicherweise handelt es sich hierbei um atomaren Kohlenstoff, der direkt auf der Oberfläche chemisorbiert.

4.5 Valenzniveaus

Rumpflohexzitonen, das heißt resonant angeregte Elektronen, die mit dem Rumpfloch wechselwirken, können in Participator-Endzustände zerfallen. Da diese mit den Endzuständen der direkten Photoemission von Valenzelektronen identisch sind, wird der Prozess auch als resonante Photoemission (RPE) bezeichnet. Bei der RPE treten jedoch nur bestimmte Endzustände auf, da die resonante Anregung bestimmten Auswahlregeln unterliegt. Diese werden sehr scharf und mit vergleichsweise hoher Intensität abgebildet, so dass sich die Methode sehr gut zur Analyse von Valenzstrukturen eignet. Im Folgenden wird sie auf 0.9 ML TBA/Au(111) angewendet. An der Stickstoffkante wurde dazu die N1s-LUMO-Resonanz angeregt, während an der Kohlenstoffkante die Übergänge in LUMO+1/2/3 genutzt werden. Die jeweiligen Zerfallsspektren sind in Abbildung 4.13 enthalten. Der Anteil der resonanten Photoemission ergibt sich nach Abzug der Spektren der direkten Photoemission, aufgenommen bei $h\nu=392$ und 275 eV, von den gemessenen Spektren. Das Differenzenspektrum enthält somit ausschließlich die Participator-Beiträge der TBA-Lage.²² Die Zusammensetzung der resonanten Photoemission erscheint deutlich weniger elementspezifisch als in den Azobenzol-SAMs. Die Peaks an der N1s-Kante liegen bei 2.4 eV, ca. 4.6 eV und ca. 8 eV, an der Kohlenstoffkante bei 2.6 eV, ca. 4.6 eV und ebenfalls, allerdings nur schwach ausgeprägt, ca. 8 eV. Den ansteigenden Untergrund ab 4 eV identifizieren wir als Spectator-Beitrag. Die Benennung der Peaks orientiert sich an der Zustandsdichteverteilung des TBAs in Abbildung 4.3. Da letztere hinsichtlich Reihenfolge und Zustandsdichte der Orbitale jener des TFAzo6-Moleküls ähnelt, stützt sich die Zuordnung zudem auf den Vergleich mit TFAzo6 und HAz06. Die Valenzzustände des HAz06-SAMs sind mit 2.4 eV (HOMO *Lone-Pair*), 2.7 eV (HOMO-1), 3.4 eV (HOMO-2/3) und 4.9 eV (HOMO-4) gebunden.

Das höchste besetzte Orbital HOMO des TBA liegt bei 2.4 eV und tritt, da seine Zustandsdichteverteilung maßgeblich auf die Azo-Brücke beschränkt ist, nur an der N1s-Kante auf. Das HOMO-1 ist dagegen über das gesamte Molekül verteilt. An der C1s-Kante findet es sich bei 2.6 eV. An der N1s-Kante fällt es innerhalb der Messgenauig-

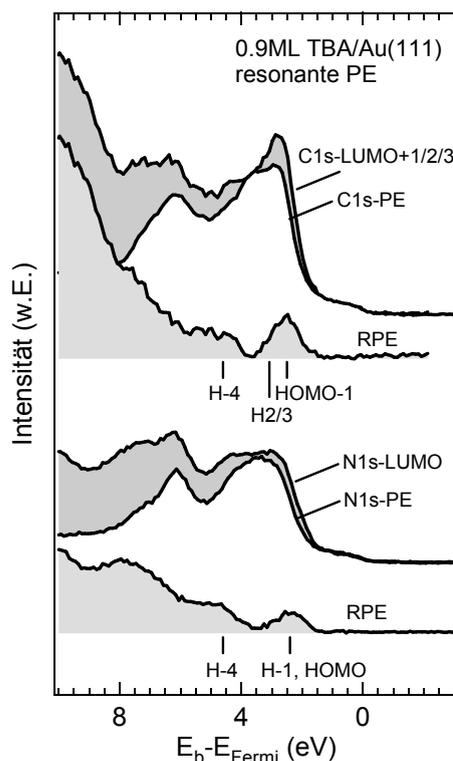


Abbildung 4.13: Resonante Photoemissionsspektren an 0.9 ML TBA/Au(111) an der C1s- (oben) und N1s-Kante (unten).

²²Wir vernachlässigen hier Effekte durch Beugung der Elektronen an der Adsorbatschicht.

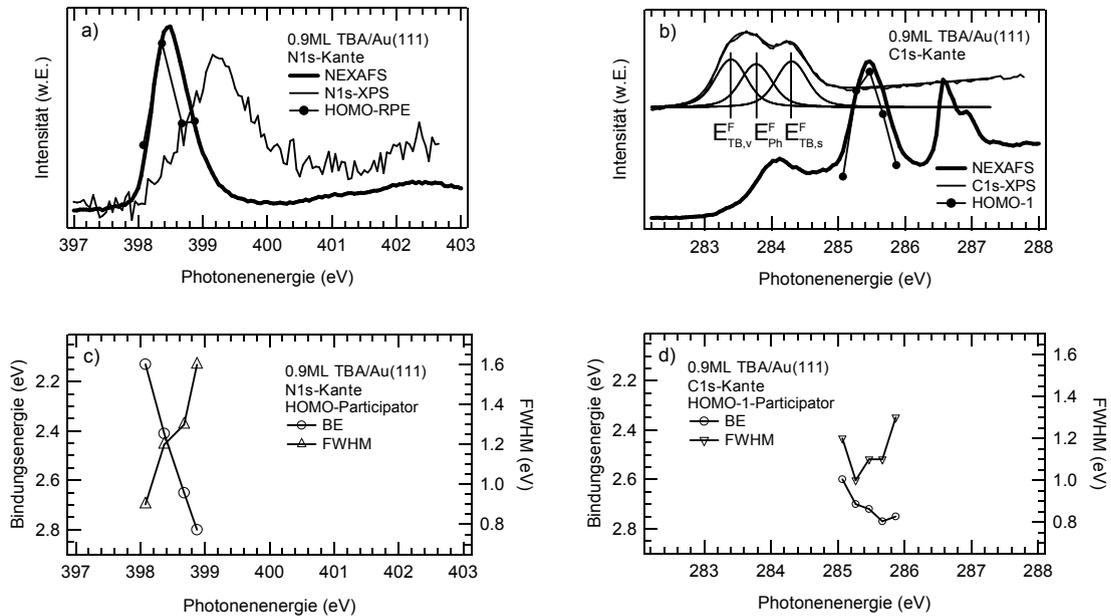


Abbildung 4.14: In a) und b) sind die N1s- bzw. C1s-XP-Spektren den NEXAFS-Spektren von 0.9 ML TBA/Au(111) gegenübergestellt. In c) und d) sind die Bindungsenergie und Halbwertsbreite der HOMO- bzw. HOMO-1-Participator-Peaks als Funktion der Anregungsenergie aufgetragen.

keit mit dem HOMO-Peak zusammen. Diese ergibt sich, wie weiter unten beschrieben ist, zum einen aus unterschiedlich starken Schwingungsanregung an der N1s- und C1s-Kante. Aber auch Ungenauigkeiten bei der Differenzenbildung, insbesondere aufgrund möglicher Beugungseffekte oder kleiner Normierungsfehler, tragen zur Ungenauigkeit der energetischen Analyse von ca. ± 0.15 eV bei. Es lässt sich dennoch festhalten, dass das *Lone-Pair*-Elektron auch hier eine tendenziell niedrigere Bindungsenergie als das HOMO-1 besitzt und somit die energetische Reihenfolge des HAZO6-SAM bestätigt. Im TBA besitzen HOMO-2/3 nur vernachlässigbar kleine Zustandsdichte der Azo-Brücke und tragen daher nicht zu den Zerfallsspektren der N1s-Kante bei. Dagegen erstreckt sich das HOMO-4 sowohl über Stickstoff- als auch über Kohlenstoffatome. Im HAZO6-SAM liegt es bei $E_b = 4.9$ eV. Wir ordnen HOMO-4 daher den Peaks um ca. 4.6 eV zu. Für die Zuordnung des HOMO-2/3 muss beachtet werden, dass sich die Bindungsenergie im TBA im Vergleich zum HAZO6-SAM, aufgrund der effektiveren Abschirmung der Endzustandslöcher durch die Nähe zum Substrat, um 0.1 bis 0.3 eV vermindern kann, so wie es bei den Niveaus HOMO-1, HOMO-4 und N1s beobachtet wird. Dementsprechend lässt sich auch für HOMO-2/3 eine Verringerung der Bindungsenergie von 3.4 eV im HAZO6-SAM auf 3.2 ± 0.15 eV im TBA/Au(111) erwarten. Sie befinden sich somit im Ausläufer des HOMO-1-Participator-Peaks.

4.5.1 Schwingungsanregungen

Die Bandbreite der Röntgen-Anregung ist mit 0.1 eV deutlich schmaler als die N1s- und C1s-Resonanzen und erfüllt dahingehend die Bedingungen des Resonanten Raman-Effekts. Dementsprechend bleibt die Bindungsenergie des HOMO–1-Participant-Elektrons über die C1s-LUMO+1/2-Resonanz hinweg innerhalb der Messungenauigkeit von ± 0.15 eV konstant (s. Abb. 4.14 d). Im Gegensatz dazu vergrößert sich die gemessene Bindungsenergie des HOMO-Elektrons über die N1s-LUMO-Resonanz hinweg gemäß $m = \Delta E_b / \Delta h\nu = 1$ eV/1 eV (s. Abb. 4.14 c). Für die Halbwertsbreiten beider Participant-Kanäle ergibt sich ein ähnliches Bild. An der N1s-Kante nimmt sie um 0.6 eV, an der C1s-Kante um nur 0.3 eV zu.

Während der effektiven Streuzeit $\tau_{\text{eff}} = 1/\sqrt{\Omega^2 + \Gamma_h^2}$ propagiert das nukleare Wellenpaket entlang des Zwischenzustands-Potentials, bevor es in den Endzustand zerfällt (vgl. Kap. 2.5.3). An den Ausläufern der Resonanz, das heißt für großes Ω verformt sich das Wellenpaket kaum und wird praktisch unverändert auf den Endzustand projiziert. Nahe des Resonanzmaximums wird es dagegen stärker verformt. In den Untersuchungen zu den SAMs in Kapitel 3.3 kam es für $\Omega \sim 0$ vor allem an der N1s-Kante zu starken Schwingungsanregungen. Dies resultiert daraus, dass das Potential des Zwischenzustands stark gegen jene des Grund- und des Endzustands verschoben ist (s. Abb. 3.18), weil das N1s-Loch die Bindungslängen in der Azo-Brücke stark vergrößert. Schon im HAzo6 ist das C1s-Rumpfloch stärker delokalisiert und verursacht, entsprechend der geringeren Abschwächung der benachbarten Bindungen, weniger Schwingungsanregungen. Aufgrund der höheren Symmetrie des TBA ist eine noch stärkere Delokalisierung des C1s-Rumpflochs, und damit eine geringere Schwingungsanregung als bei HAzo6 oder TFAzo6 zu erwarten. Die Verschiebung in Abbildung 3.19, und auch die beobachtete Schwingungsanregung an der C1s-Kante, fällt daher geringer aus.

4.6 Ladungsträgerdynamik

Physisorbierte Moleküle sind nur relativ schwach an das Substrat gekoppelt. Dennoch können auch hier innerhalb weniger Femtosekunden Ladungen zwischen Adsorbat und Substrat ausgetauscht werden [Kar96]. Prinzipiell lassen sich derartig kurze Transferzeiten aus dem Vergleich zwischen Linienbreiten des N1s-XPS-Peaks und der N1s-LUMO-Resonanz abschätzen [Ohn94]. Im Fall von TBA/Au(111) ist dieses Vorgehen aufgrund der starken Schwingungsverbreiterungen, die im vorangegangenen Abschnitt behandelt wurden, jedoch nicht möglich. Die Bemessung des Ladungstransfers erfolgt daher anhand der Analyse der Zerfallsspektren resonant angeregter Rumpflochzustände.

4.6.1 Autoionisation an der N1s-Kante

Abbildung 4.15 enthält die Zerfallsspektren der resonanten N1s-Anregungen in das LUMO und in das LUMO+3 nach Abzug des Beitrags der direkten Photoemission (gemessen bei $h\nu = 392\text{ eV}$). Die Spektren wurden auf die Intensität bei $E_k = 379\text{ eV}$ skaliert. Aufgrund der niedrigen Zählrate oberhalb von $h\nu = 400\text{ eV}$ besitzen einige Spektren ein geringes Signal/Rausch-Verhältnis. Zwei prägende Auger-Peaks bei $E_k = 362$ und 381 eV stammen aus den $KL_1L_{2,3}$ - bzw. $KL_{2,3}L_{2,3}$ -Übergängen des Stickstoffs [Gal02a]. Anhand der Position des $KL_1L_{2,3}$ -Peaks in den resonanten und dem Auger-Zerfällen lässt sich die Spectator-Verschiebung auf ca. 2 eV abschätzen. Wegen der großen Auger-Breiten und des starken Signalrauschens beträgt die Ungenauigkeit dabei ca. $\pm 1\text{ eV}$. Die höchsten Participator-Kanäle der LUMO-Resonanz wurden bereits in Kapitel 4.5 diskutiert. Sie treten in Abbildung 4.15 a oberhalb von 390 eV auf. Die tiefergelegenen Peaks P1, P2 und P3 bei 380 , 382 bzw. 387 eV finden sich in den Spektren der SAMs wieder (s. Abb. 3.20). Ihre kinetischen Energien, sowie jene des $KL_1L_{2,3}$ -Peaks bleiben in der N1s-LUMO-Resonanz konstant. Dies muss, da der Ladungstransfer aus der N1s-LUMO-Resonanz heraus aus energetischen Gründen verboten ist, auf Schwingungsverluste des TBA zurückgehen.

Bei einer Anregungsenergie von 398.1 eV sind die Participator-Peaks besonders deutlich ausgeprägt. Ab 398.9 eV verlieren die Peaks an Prägnanz, und in der N1s-LUMO+3-Resonanz sind sie bereits nicht mehr vorhanden. Die N1s-Bindungsenergie liegt bei 399 eV . Wir nehmen an, dass das angeregte Rumpfelektron oberhalb dieser Energie in das Substrat tunnelt. In der N1s-LUMO+3-Resonanz geht die Spectator-Verschiebung, trotz des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses, erkennbar zurück. Da die N1s-LUMO+3-Resonanz energetisch unterhalb des Ionisationspotentials liegt, ist ausgeschlossen, dass das angeregte Elektron in Vakuumzustände übergeht.²³ Es ist davon auszugehen, dass die statische Abschirmung durch das Spectator-Elektron, das heißt die räumliche Ausdehnung der N1s-LUMO+3-Exzitonen, im TBA ähnlich groß wie in den HAzo6-SAMs ist. Dort fällt der Rückgang der Spectator-Verschiebung in der LUMO+3-Resonanz deutlich geringer

²³Mit einer Austrittsarbeit von $\Phi = 4.55\text{ eV}$ [Hag07] liegt das Ionisationspotential bei ca. $E_{b,N1s} + \Phi = 399.0\text{ eV} + 4.55\text{ eV} = 403.6\text{ eV}$.

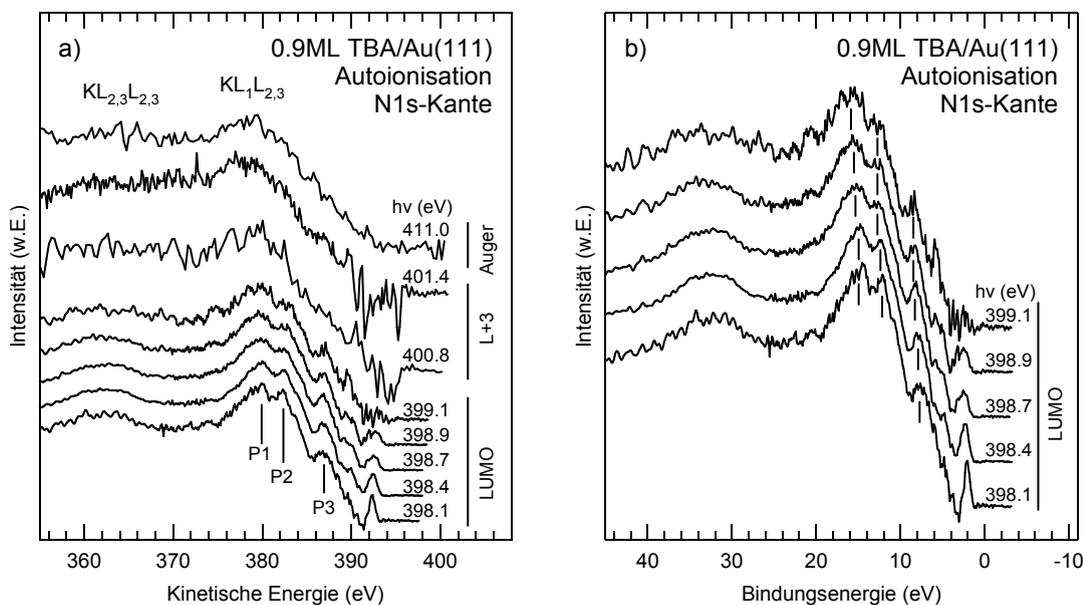


Abbildung 4.15: Zerfallsspektren der resonanten N1s-Rumpflochanregung nach Abzug der direkten Photoemission. Das Ionisationspotential liegt bei ca. 403.6 eV.

aus (vgl. Abbn. 3.20 und 3.21). Demzufolge tunnelt auch das angeregte Elektron der N1s-LUMO+3-Resonanz in das Substrat tunneln.

Im Fall des bereits angesprochenen Elektronentransfers vom Substrat in das LUMO des N1s-rumpfionisierten Adsorbats käme es bei einer Anregungsenergie von 411 eV zum HOMO-Participator-Zerfall des transferierten Substrat-Elektrons bei einer konstanten kinetischen Energie von 392 eV. Unter der Voraussetzung, dass die Wahrscheinlichkeit des Participator-Zerfalls der N1s-LUMO-Resonanz von der Herkunft des LUMO-Elektrons unabhängig ist, ist die Intensität solcher Participator-Linien ein Maß für den Ladungstransfer vom Substrat ins Adsorbat. In den Zerfallsspektren der direkten Photoemission bei $h\nu = 411$ eV lassen sich jedoch keine HOMO-Participator-Linien belegen, die das Rauschen von ca. 30% des Signals übertreffen würden.

4.6.2 Autoionisation an der C1s-Kante

Abbildung 4.16 enthält die Zerfallsspektren der drei C1s-Resonanzen um $h\nu = 284.0$ eV, 285.3 eV und 286.5 eV sowie das der Ionisation bei $h\nu = 310$ eV. Die Anteile der Photoemission, aufgenommen bei $h\nu = 275$ eV, sind bereits abgezogen, und die Spektren bei $E_k = 259$ eV auf gleiche Intensität normiert. Allen Spektren sind die für benzolische Systeme charakteristischen $KL_1L_{2,3}$ - und $KL_{2,3}L_{2,3}$ -Auger-Peaks bei $E_k = 259$ und 240 eV [Men92, Ren00] gemeinsam. Anhand der dennoch vorhandenen Unterschiede lassen sich nun noch die bereits getroffene Zuordnung der Resonanzen untermauern, sowie Details des Ladungstransfers klären.

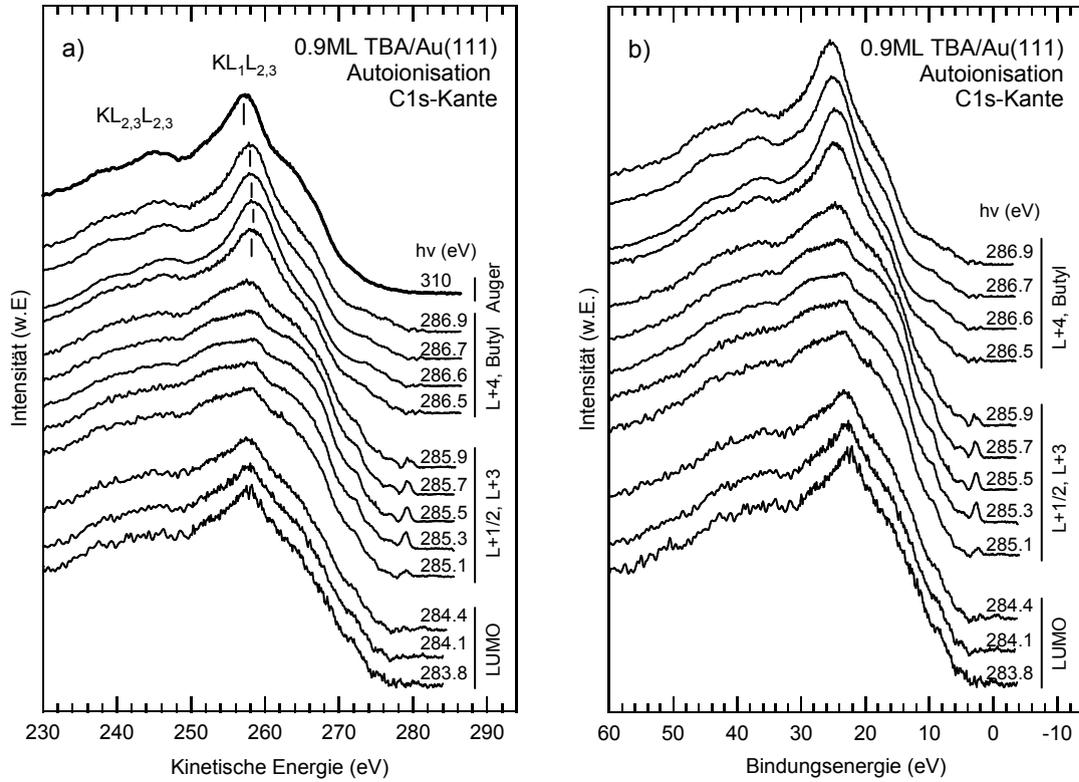


Abbildung 4.16: Zerfallsspektren der resonanten C1s-Rumpflochanregung nach Abzug der direkten Photoemission.

Wie in Abbildung 4.17 a gezeigt, kann das Zerfallsspektrum der C1s-(CH)*-Resonanz bei $h\nu = 286.5$ eV als Linearkombination zweier Auger-Spektren dargestellt werden, von denen eines um $\Delta E_k = +1.5$ eV verschoben ist und daher einen Spectator-Beitrag beschreibt. Der *Core-Hole-Clock*-Methode in Kapitel 2.5.4 folgend, ergibt sich die Ladungstransferzeit τ_{ct} in das Substrat aus dem Intensitätsverhältnis von Auger- und Spectator-Anteil und der Rumpflochlebensdauer τ_h (vgl. Tab. 2.1).

$$\tau_{ct} = I_{\text{Auger}}/I_{\text{Spectator}} \cdot \tau_h = 0.4/0.53 \cdot 7 \text{ fs} = 5 \text{ fs} \quad (4.3)$$

Die Markierungen der $KL_1L_{2,3}$ -Peaks in Abbildung 4.16 verdeutlichen die Abhängigkeit der Spectator-Verschiebung von der Anregungsenergie. Zwischen $h\nu = 286.5$ eV und dem Resonanzmaximum bei 286.6 eV steigt sie von 1.2 auf 1.5 eV und fällt bei höheren Anregungsenergien auf ca. 0.8 eV. Ein ähnliches Verhalten wird bei Ar/Pt(111) unter dem Gesichtspunkt der Hybridisierung des Argons mit dem Substrat interpretiert [Kar96]. So besitzt das Maximum der Ar $2p_{3/2}$ -4s-Resonanz hauptsächlich atomaren Charakter, während die angeregten Zustände abseits des Maximums durch das Substrat geprägt sind. Aufgrund der damit einhergehenden, stärkeren Delokalisierung des angeregten Elektrons kommt es mit wachsendem Detuning Ω vom Resonanzmaximum zu einer

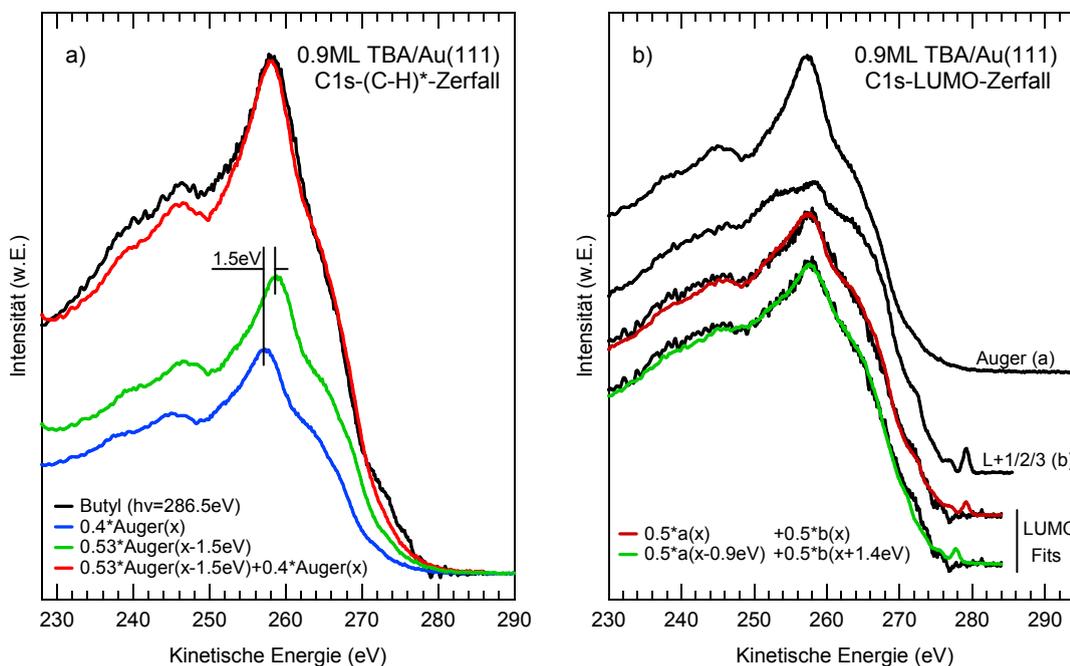


Abbildung 4.17: Links: Resonanz RIII als Linearkombination eines Auger- und eines Spectator-Spektrums (verschobenes Auger-Spektrum). Rechts: Resonanz RI, als Linearkombination von Resonanz RII ($h\nu = 285.5 \text{ eV}$) und eines Auger/Spectator-Spektrums ($h\nu = 310 \text{ eV}$). Das beste Ergebnis liefert die Kombination mit einem Spectator-Spektrum der Verschiebung von 0.9 eV (grün).

verringerten Spectator-Verschiebung. Die Anwendung dieser Sichtweise auf die C1s-(CH)^* -Resonanz des TBA/Au(111) untermauert die bereits geäußerte Vermutung, dass es zu einer Hybridisierung der ausgedehnten, Rydberg-artigen $(\text{CH})^*$ -Orbitale der *tert*-Butyl-Liganden mit dem Gold-Substrat kommt (s. Abb. 4.1). Die infolgedessen gebildeten Bänder M^* verlieren mit wachsender Entfernung Ω von der C1s-(CH)^* -Resonanz ihren molekularen Charakter und werden substratartiger.

Die Übergänge in die Orbitale $\text{LUMO}+1/2$ und $\text{LUMO}+3$ bei $h\nu = 285.5 \text{ eV}$ zerfallen mit deutlichen Participator-Beiträgen (s. Kap. 4.5). Dies, sowie die starken Unterschiede zum Auger-Zerfallsspektrum, zeigt, dass ein Ladungstransfer in das Substrat, insofern er überhaupt stattfindet, nur gering sein kann.

In Abbildung 4.17 b ist das Zerfallsspektrum der C1s-LUMO -Resonanz bei $h\nu = 284.4 \text{ eV}$ als Linearkombination der $\text{LUMO}+1/2/3$ -Resonanz, sowie eines um $\Delta E_k = +0.9 \text{ eV}$ verschobenen Auger-Spektrums dargestellt (grüne Linie). Das Zerfallsspektrum der $\text{LUMO}+1/2/3$ -Resonanzen ist dabei um die Differenz der Anregungsenergien von $\Delta h\nu = 285.3 \text{ eV} - 284.4 \text{ eV} = 1.4 \text{ eV}$ zu niedrigeren kinetischen Energien verschoben. Das verschobene Auger-Spektrum stellt einen Spectator-Anteil dar, so dass der Streuprozess für diesen Fit als kohärent resonant betrachtet wird. Wird stattdessen ein nicht-verschobener Auger-Beitrag verwendet, so verschlechtert sich das Fitergebnis. Dies wird

an der rot eingezeichnete Linearkombination deutlich, die aus einem Auger- sowie einem C1s-LUMO+1/2/3-Zerfallsspektrum besteht. Im Gegensatz zu LUMO+1/2/3 dehnt sich das LUMO nicht nur auf die Phenylringe, sondern auch auf die Azo-Brücke aus. Es ist daher möglich, dass das angeregte Elektron aus der C1s-LUMO-Resonanz über die Azo-Brücke in das Substrat tunnelt. Dies ist in den Resonanzen in LUMO+1/2/3 nicht möglich. Das Zerfallsspektrum der C1s-LUMO-Resonanz kann daher einen, wenn auch kleinen, Auger-Anteil enthalten.

4.7 Zusammenfassung und Ausblick

Die energetische Reihenfolge der Orbitale des TBA/Au(111) wurde aus NEXAFS-Messungen an der N1s- und der C1s-Kante abgeleitet. Die elektronische Struktur des TBA reproduziert im Wesentlichen jene des HAzo6-SAMs. Sie unterscheidet sich lediglich in einer Verschiebung zu geringeren Bindungsenergien um 0.1 – 0.3 eV, die durch verstärkte Endzustandseffekte in der direkten Nachbarschaft zum Metallsubstrat verursacht wird.

Die *tert*-Butyl-Liganden führen zu zusätzlichen NEXAFS-Resonanzen zwischen $h\nu = 286$ und 288 eV. Wie sich mithilfe der Autoionisations-Spektroskopie zeigen lässt, hybridisieren die *tert*-Butyl-Zustände des *trans*-TBA mit der Goldoberfläche. Dies führt zu einer Abhängigkeit der Spectator-Verschiebung von der Anregungsenergie in den Autoionisationsmessungen. Die veränderliche Spectator-Verschiebung geht nicht auf einen dynamischen Prozess zurück. Vielmehr vergrößert sich die räumliche Delokalisierung des Resonanzzustands mit zunehmender energetischer Entfernung von den molekularen C1s-(CH)*-Resonanzen. Die Hybridisierung führt nicht zur Ausbildung der Bänder M^* in den NEXAFS-Spektren, so wie es für Methan auf Pt(111) bekannt ist. Wir führen dies auf die exakte Normierung der hier vorgestellten Messungen zurück. Aufgrund der Hybridisierung erscheint ein Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Substrat möglich. Ob dieser die Schalteigenschaften des Chromophors beeinflussen kann, hängt von der Kopplung der S_2 -Anregung an die *tert*-Butyl-Liganden ab. Diese kann hier nicht weitergehend untersucht werden.

Die TBA-Moleküle adsorbieren in der *trans*-Form und können unter UV/vis-Bestrahlung reversibel in die *adcis*-Form überführt werden. Bei der Isomerisierung vergrößert sich die N1s-Bindungsenergie um 0.45 eV, wie sich an der Lage der N1s-NEXAFS-Resonanzen ablesen lässt. Aufgrund der effektiven Abschirmung des N1s-Rumpflochs des *adcis*-TBA durch das Substrat weisen die N1s-XPS-Peaks keine derartige Verschiebung auf. In der *adcis*-Form liegt die Azo-Brücke direkt auf dem Substrat auf. Da die *tert*-Butyl-Liganden des einen Phenylrings beide das Substrat berühren, ergibt sich ein Neigungswinkel der π -Ebene des entsprechenden Phenylrings zu 30° gegen die Oberfläche. Der Ebene des zweiten Phenylrings steht nahezu senkrecht auf dem Substrat. Somit gleicht die Geometrie des *cis*-TBAs auf Au(111)-Oberfläche weitestgehend jener des freien Moleküls.

In den Zerfallsspektren der N1s-LUMO+3-Resonanz zeichnet sich ein Ladungstransfer zwischen Chromophor und Substrat ab. Dies wird in der Verringerung der Spectator-Verschiebung im Vergleich zum HAzo6-SAM deutlich. Entsprechend verringert sich auch in der N1s-LUMO-Resonanz der Participator-Beitrag oberhalb der N1s-Anregung auf die Höhe des Fermi-Niveaus. Die C1s-LUMO+1/2/3-Resonanz zeigt keinerlei Anzeichen eines Ladungstransfers. Vermutlich geht der Ladungstransfer allein über die Azo-Brücke von-statten, während die Phenylringe effektiv vom Substrat entkoppelt sind. Das momentane Bild der Photoisomerisierung des TBA/Au(111) besagt, dass bei der UV-Bestrahlung von TBA/Au(111) Valenzbandlücken im Substrat entstehen, die in das Adsorbat tunneln und die Isomerisierung Moleküls ermöglichen [Hag09a, Hag08a]. Der vorgeschlagene Mechanismus ist mit den gefundenen Ergebnissen gut vereinbar.

5 Zusammenfassung

Für die vorliegende Arbeit wurden Azobenzolderivate auf Au(111)-Oberflächen adsorbiert und mit Methoden der Röntgen-basierten Elektronenspektroskopie untersucht. Im Fall der SAMs, die auch an Luft hinreichend stabil sind, konnte zudem UV/vis-Spektroskopie durchgeführt werden. Anhand von NEXAFS-Messungen ließ sich ein sehr detailliertes Modell der Adsorptionsgeometrie des *trans*-Chromophors im SAM konstruieren. Dies war erst durch die Verknüpfung des Kippwinkels der Phenylringe mit jenem der CF₃-Gruppe möglich. Die NEXAFS-Intensitätsverhältnisse des TFAzo6- und des HAzo6-SAMs sind nahezu identisch. Wir nehmen daher an, dass die Orientierung der Chromophore durch das π -Stacking dominiert wird.

Keiner der dicht gepackten Azobenzol-SAMs konnte isomerisiert werden. Dies geht möglicherweise auf die bereits bekannte, sterische Behinderung benachbarter Chromophore zurück. Drei weitere mögliche Ursachen wurden in dieser Arbeit untersucht. Dazu gehört zum einen der schnelle Ladungstransfer angeregter Elektronen in das Substrat. Er ließ sich mittels Autoionisationsspektroskopie anhand der Participator-Linie der C1s-LUMO+1/2-Resonanz abschätzen. So liegt die Transferzeit für eine Kettenlänge von 6 Methyleinheiten im Bereich weniger 10 fs. Da die optische Anregung für eine erfolgreiche Photoisomerisierung mehrere 100 fs lang bestehen muss, ist eine Korrelation mit der verminderten Isomerisierbarkeit durchaus denkbar. Der Zusammenhang konnte jedoch nicht abschließend geklärt werden, da die Isomerisierung der SAMs hier für keine Kettenlänge möglich war. Eine zweite potentielle Ursache für die fehlende Isomerisierbarkeit ist im schnellen lateralen Ladungstransfer innerhalb der Chromophorschicht zu suchen. Dies legt die hohe laterale Leitfähigkeit in SAMs von π -konjugierten Nanographenen nahe [Kae09]. Eine systematische Prüfung dieses Zusammenhangs erfordert die Variation des lateralen Chromophorabstands im SAM, beispielsweise durch Beimischung weiterer Moleküle. Die Koadsorption ließ sich jedoch aufgrund von Verdrängungseffekten und Inselbildung auf der Oberfläche nicht verwirklichen. Die dritte mögliche Ursache der verringerten Schaltbarkeit im SAM liegt in der Kopplung der Übergangsdipolmomente benachbarter Chromophore. Sie führt bei der SAM-Bildung zu Verschiebungen der UV/vis-Absorptionsbanden. Aus der beobachteten Verschiebung von 0.6 eV lässt sich eine Delokalisierungszeit der optischen Anregung in der Größenordnung von 1 fs ableiten. Diese geschieht deutlich schneller als die Isomerisierung des Azobenzols und unterbindet den Schaltvorgang vermutlich zusätzlich.

Der Verlust der Schaltbarkeit geht somit wahrscheinlich nicht allein auf die sterische Behinderung benachbarter Moleküle zurück, wie bisher angenommen wurde, sondern auf eine Summe von Einflüssen. Um die Schaltbarkeit von Azobenzol-SAMs zu gewährleisten, muss der laterale Abstand der Moleküle, wie in Kapitel 3.6 abgeleitet wurde, auf ca. 1.5 nm vergrößert werden. Vielversprechende Ansätze dazu liegen in der Vorstrukturierung der Substrate durch molekulare Netze oder der Verwendung voluminöser Ankergruppen.

TBA adsorbiert auf der Au(111)-Oberfläche ebenfalls in der *trans*-Form. Sein NEXAFS-Spektrum enthält, neben den Beiträgen des Chromophors, auch solche der *tert*-Butyl-Gruppen. Anders als bei der Adsorption von Methan auf Pt(111), findet sich in den

NEXAFS-Spektren jedoch kein Hinweis auf die Hybridisierung der Butyl-Gruppen mit dem Substrat. Wir führen dies auf die Genauigkeit der hier vorgenommenen Normierung zurück. In den korrespondierenden Autoionisationsmessungen wird dagegen die erwartete Wechselwirkung zwischen den *tert*-Butyl-Gruppen und dem Gold durch eine Verringerung der Spectator-Verschiebung abseits der Resonanz deutlich. In den N1s-Resonanzen beobachtet man das Tunneln des angeregten Elektrons vom Adsorbat in das Substrat, sobald die Anregungsenergie die N1s-Bindungsenergie übersteigt. In den C1s-LUMO+1/2/3-Resonanzen treten keine eindeutigen Anzeichen eines Tunnelprozesses auf. Die Phenylringe sind demnach effektiv von der Goldoberfläche entkoppelt.

Bei Bestrahlung mit UV-Licht verändert sich das NEXAFS-Spektrum deutlich. Der Anteil der isomerisierten TBA-Moleküle wurde über die Verschiebung der N1s-LUMO-Bande in den NEXAFS-Spektren der beleuchteten Probe berechnet. Durch Abzug des *trans*-Beitrags vom Spektrum der beleuchteten Probe ließ sich das Spektrum der reinen *cis*-Form konstruieren. Aus dem Intensitätsverhältnis an der C1s-LUMO+1/2/3-Kante wurden die möglichen Orientierungen der Phenylringe gegenüber der Oberflächennormalen berechnet. Unter den zulässigen Winkelkombinationen befinden sich auch jene des isolierten *cis*-Moleküls. In diesem Fall müssen die Azo-Brücke und die *tert*-Butyl-Beinchen eines Phenylrings des *cis*-TBAs auf dem Substrat aufliegen. Die Ebene des zweiten Phenylring steht dagegen senkrecht zur Substrat-Oberfläche. Diese Geometrie stellt eine Korrektur der *cis*-Adsorptionsgeometrie gegenüber der bisher angenommenen, gestreckten Form dar [Ale08].

Die durchgeführten Messungen bestätigen die Schaltbarkeit des physisorbierten TBAs auf Au(111)-Oberflächen, sowie die Entkopplung des Adsorbats vom Substrat durch die *tert*-Butyl-Liganden. Die verbleibende Wechselwirkung über die Azo-Brücke verursacht offenbar den von Hagen *et al.* [Hag08a] vorgeschlagen Mechanismus der Photoisomerisierung. Um dessen vergleichsweise geringen Wirkungsquerschnitt zu erhöhen, erscheint es sinnvoll, die Distanz zwischen Azo-Brücke und Goldoberfläche weiter zu vergrößern.

Anhang A: UV/vis-Absorptionsspektren der Azobenzolderivate

Die Abbildungen 1 und 2 enthalten die UV/vis-Absorptionsspektren des TBA, sowie von HAZo6 und TFAzo6 in 10^{-4} -molaren Cyclohexan-Lösungen. Die S_1 - und S_2 -Übergänge des *trans*-TBA liegen bei 446 bzw. 325 nm.

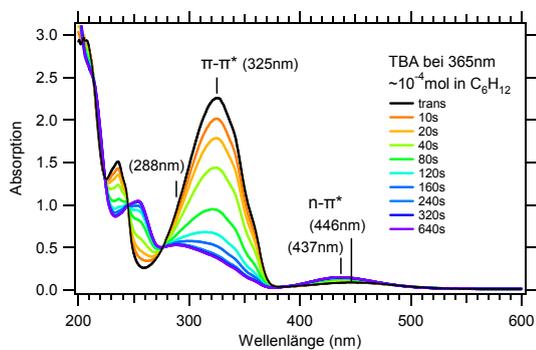
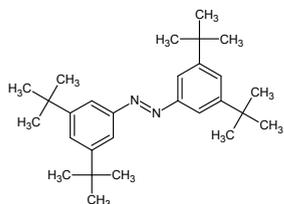
TBA und reines Azobenzol besitzen C_{2h} -Symmetrie. Die Auswahlregeln $A_g = \Gamma_f \otimes \Gamma_E \otimes \Gamma_i$ vereinfachen sich La Porte zufolge dann insofern, dass in inversionssymmetrischen Molekülen nur Übergänge zwischen geraden und ungeraden Zuständen erlaubt sind. Somit ist, entsprechend der Charaktertafel in Tabelle 1, der Übergang LUMO \leftarrow HOMO dipol-verboden. Er kann nur unter Symmetriebrechung, beispielsweise aufgrund von molekularen Schwingungen oder, wie in HAZo6 und TFAzo6, symmetriemindernden Substituenten auftreten. Die nächsthöheren Übergänge aus von HOMO-1 nach LUMO und LUMO+1 sind dagegen erlaubt, wenn $\Gamma_E = B_u$ gilt, das heißt der elektrische Feldvektor in der Molekülebene liegt. Anhand ausgerichteter Azobenzole in gedehnten Polymeren lässt sich zeigen, dass das Dipolmoment des S_2 -Übergangs entlang der Längsachse des Azobenzols ausgerichtet ist [Fuk84]. Die Maxima um 250 nm gehören zu lokalisierten Übergängen innerhalb der Phenylringe, deren Dipolmomente entlang der kurzen Achse des Chromophors orientiert sind [Gri72]. Die Maxima der letztgenannten Übergänge verschieben sich beim Übergang zwischen der *trans*- und der *cis*-Form aufgrund ihrer Lokalisierung auf die Phenylringe nicht.

Während die *tert*-Butyl-Gruppen an den *meta*-Positionen keine Verschiebungen im UV/vis-Spektrum verursachen, bewirken die freien Elektronen des Sauerstoff eine Rotverschiebung des S_2 -Maximums. Dieser bathochrome Effekt entsteht durch die mesomere Ausdehnung des π -Systems im HAZo6 und TFAzo6 auf das Sauerstoffatom. Die CF_3 -Gruppe im TFAzo6 verstärkt diese Verschiebung („Push-Pull-Effekt“).

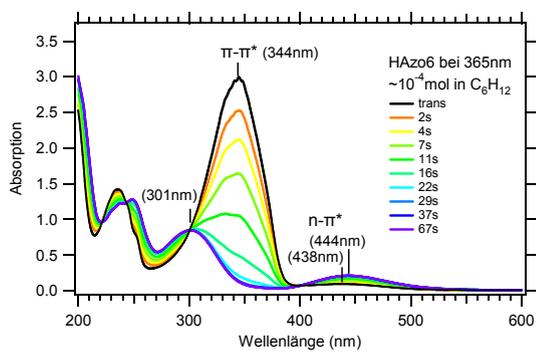
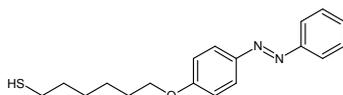
C_{2h}	E	C_2	I	σ_h		Orbital
A_g	1	1	1	1	R_z, x^2, y^2, z^2, xy	HOMO (n)
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y, xz, yz	LUMO, LUMO+1, LUMO+4 HOMO-3, HOMO-4
A_u	1	1	-1	-1	z	LUMO+2, LUMO+3 HOMO-1, HOMO-2
B_u	1	-1	-1	1	x,y	

Tabelle 1: Charaktertafel der C_{2h} -Punktgruppe. Die rechte Spalte enthält Molekülorbitale des Azobenzols in Abb. 2.1.

TBA



HAzo6



TFAzo6

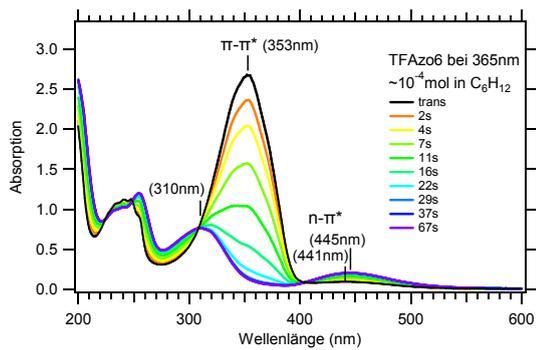
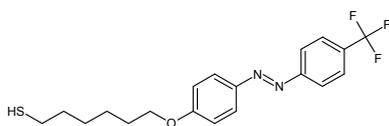


Abbildung 1: Absorptionsspektren der Moleküle TBA, HAzo6 und TFAzo6 in 10^{-4} -molarer Cyclohexan-Lösung. Tiefe der Küvette 10 mm, Bestrahlung bei 365 nm und 5.45 ± 0.3 mW.

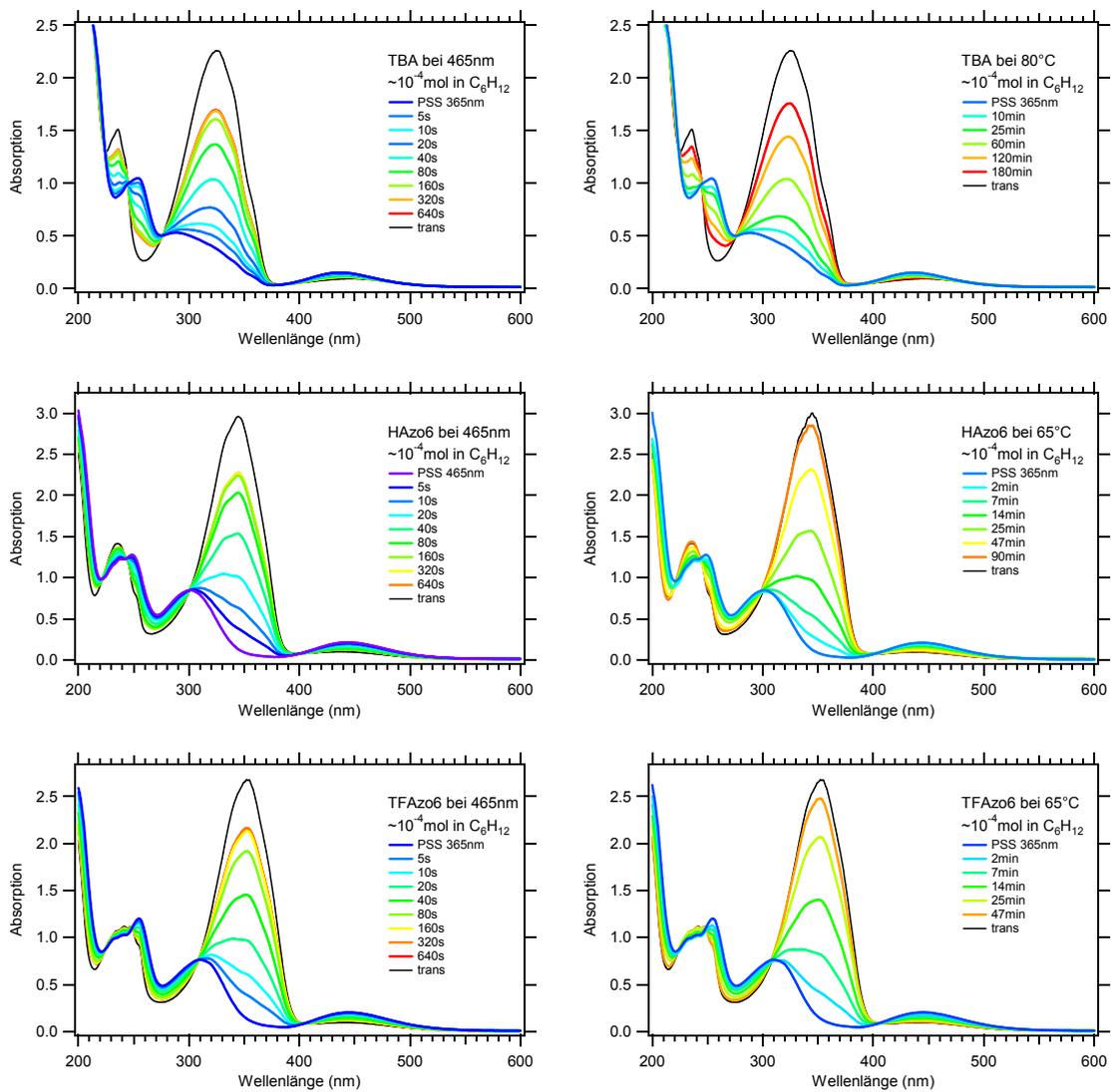


Abbildung 2: Absorptionsspektren der Moleküle TBA, HAzo6 und TFAzo6 in 10^{-4} -molarer Cyclohexan-Lösung. Tiefe der Küvette 10 mm. Links: Bestrahlung bei 460 nm und 2 ± 0.2 mW. Rechts: thermische Rückreaktionen.

Anhang B: Resonante Photoemission an TFAzon-SAMs

Besetzte Valenzzustände Die in Kapitel 3.3 nicht gezeigten Valenzzustände des TFAzo6-SAMs sind, stellvertretend für alle TFAzon-SAMs, in Abbildung 3.16 und 3.17 aufgeführt.

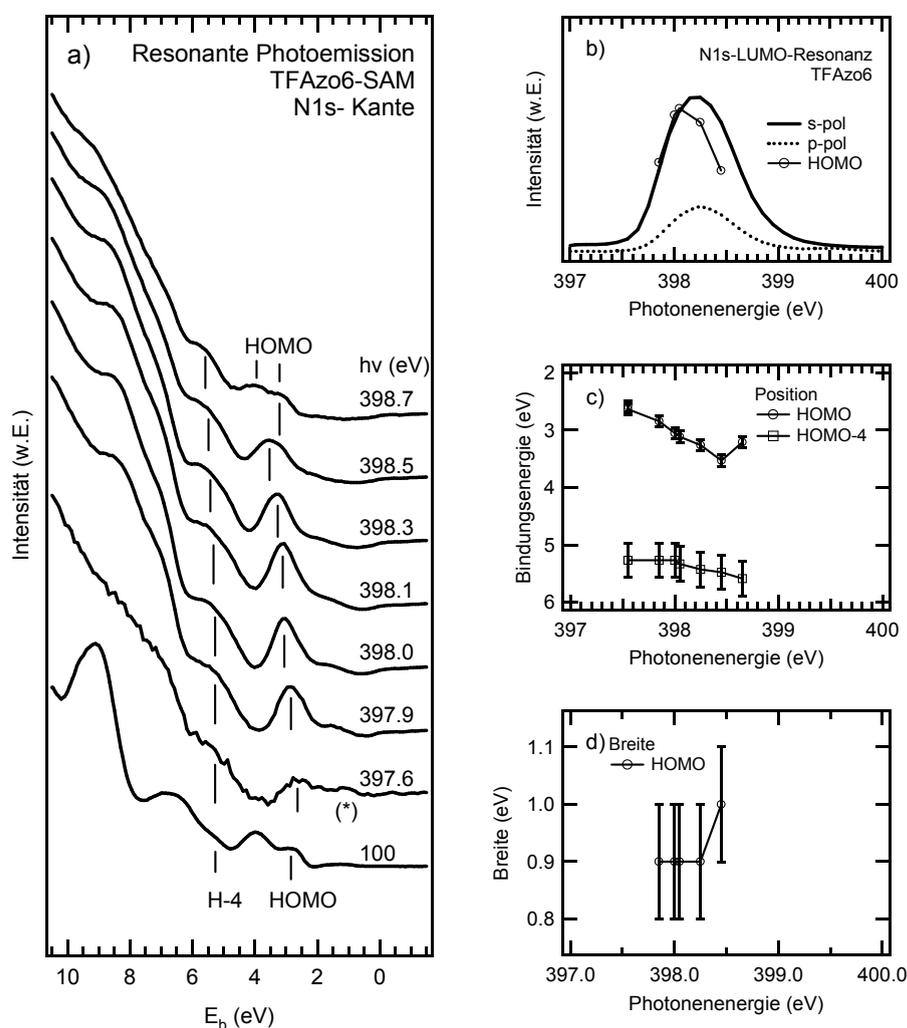


Abbildung 3: a) Anteil der resonanten Photoemission an den Zerfallsspektren der resonanten Rumpflochanregung an der N1s-Kante. Vom UP-Spektrum bei $h\nu = 100$ eV wurde der Beitrag des Goldsubstrats bereits abgezogen. b) Die Verschiebung zwischen RPE- und NEXAFS-Maximum ergibt sich möglicherweise durch veränderte Überlappbedingungen aufgrund verstärkter Schwingungsanregung bei steigender Anregungsenergie. c) Eine Aufspaltung von HOMO und HOMO-1, wie in Abb. 3.16, ist nicht zu beobachten. d) Halbwertsbreiten der HOMO- und HOMO-1-Participators.

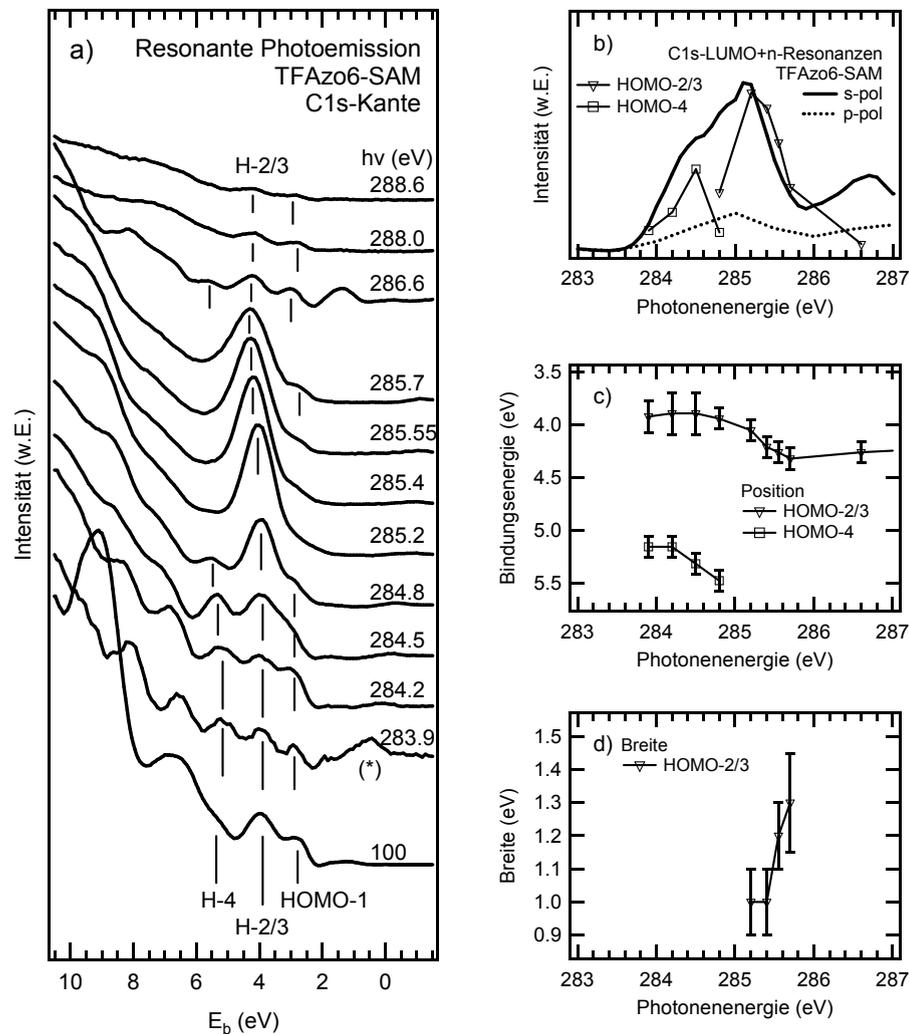


Abbildung 4: a) Anteil der resonanten Photoemission an den Zerfallsspektren der resonanten Rumpflochanregung an der C1s-Kante. Vom UP-Spektrum bei $h\nu = 100$ eV wurde der Beitrag des Goldsubstrats bereits abgezogen. b) Die vordersten NEXAFS-Resonanzen lassen sich mithilfe der *resonanten Photoemission* in die Anregungen in LUMO und LUMO+1/2 zerlegen. c) HOMO-2/3 und HOMO-4 sind π -artig. Die 1-Loch-Endzustände verschieben sich aufgrund ähnlicher Schwingungsanregung ähnlich stark mit der Anregungsenergie. d) Schwingungsanregungen zeigen sich auch in der Verbreiterung der HOMO-2/3-Participator-Linie mit steigender Photonenergie.

Autoionisation Die Autoionisationsspektren des TFAzo3- und des TFAzo10-SAMs sind in Abbildung 5 enthalten. Sie ähneln sich sowohl hinsichtlich der Form der Zerfallsspektren als auch in der Höhe der Spectator-Verschiebung. Die Unabhängigkeit von der Länge der Alkylkette zeigt, dass von der Azo-Brücke in das Substrat kein Ladungstransfer stattfindet.

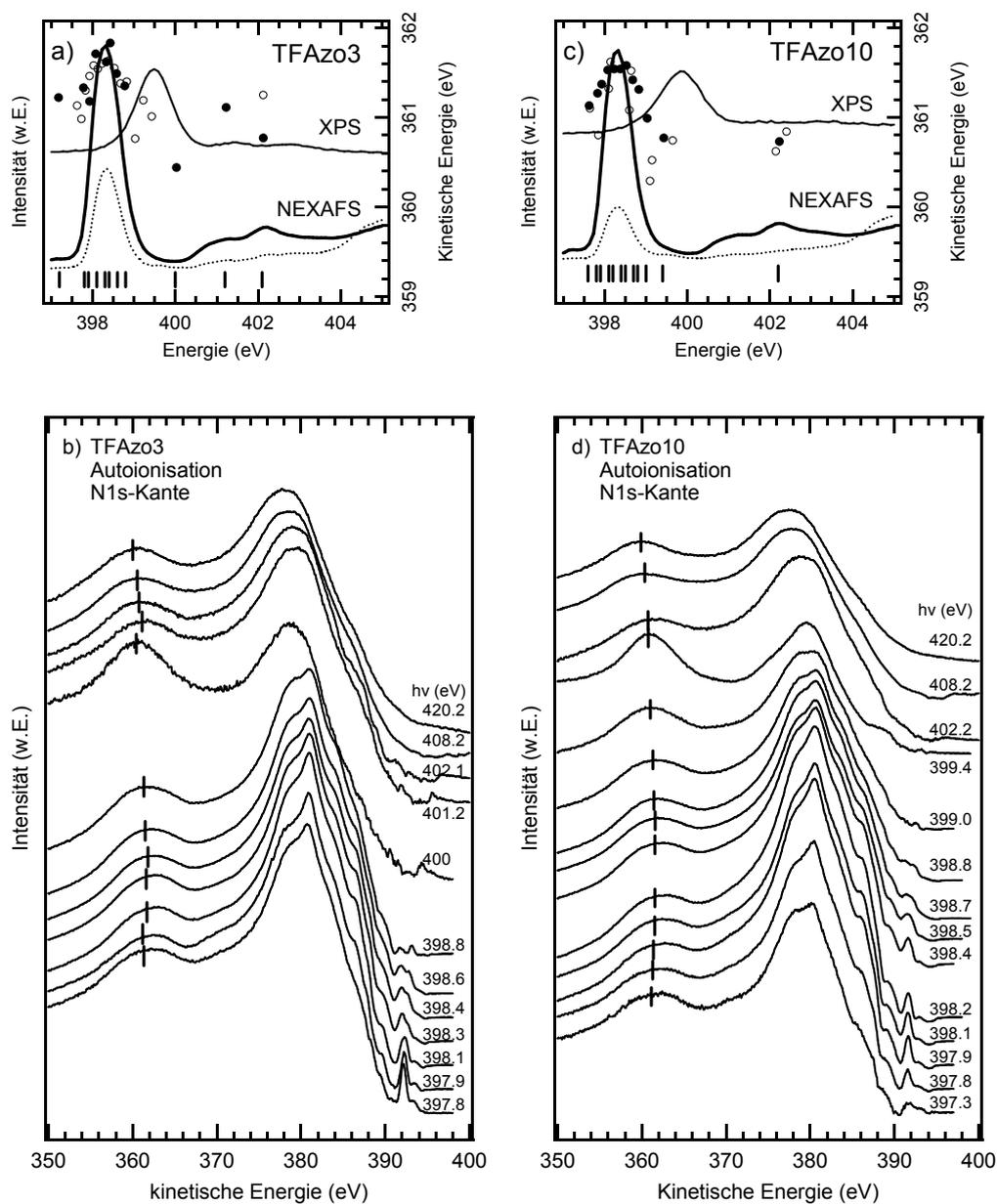


Abbildung 5: b) und d) Autoionisationsspektren des TFAzo3- und des TFAzo10-SAMs. a) und c) Kinetische Energien des $KL_1L_{2/3}$ -Peaks.

Anhang C: Kalibrierung der Messgeräte

Analysator Die mit dem hier verwendeten Analysator gemessene Energiedifferenz des Photoemissionssignals der Fermi-Kante und des Au4f_{7/2}-Peaks liegt über der Bindungsenergie des Au4f_{7/2}-Niveaus von 83.95 eV [Sea01]. Für kinetische Energien zwischen 100 und 400 eV gilt $\Delta E_k = E_{k,Au4f_{7/2}} - E_{k,F} = 84.01$ eV. Ohne Korrektur dieses Messfehlers würden sich falsche Bindungsenergien der gemessenen S2p-, C1s-, N1s- und O1s-Niveaus ergeben. Nach Kapitel 2.3 geht in deren Berechnung die Energiedifferenz der jeweiligen Photoemissionslinie mit jener des Au4f_{7/2}-Niveaus ein.

$$E_b = E_b^{Au} + (E_k^{Au} - E_k) \quad (0.1)$$

Zur Korrektur des Analysatorfehlers müssen die Energiedifferenzen $E_b - E_{b,Au4f_{7/2}}$ vor der Addition um den Faktor $\alpha = 83.95 \text{ eV} / 84.01 \text{ eV} = 0.99929$ korrigiert werden. Die absoluten Werte der einzelnen Rumpfniveaus sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Korrekturen gelten für eine Passenergie des Halbkugelanalysators von 5 eV. Für Passenergien von 20 eV war wegen des geringen Fehlers $\Delta E_k = 0.01$ eV keine Korrektur nötig.

Element	E_b	$E_b - E_{b,Au4f_{7/2}}$	$\Delta E_b = \alpha \cdot (E_b - E_{b,Au4f_{7/2}})$
S2p	~ 162 eV	78 eV	-62 meV
C1s	~ 285 eV	200 eV	-160 meV
N1s	~ 400 eV	316 eV	-250 meV
O1s	~ 530 eV	446 eV	-350 meV

Tabelle 2: Energiekorrektur ΔE_b der gemessenen Bindungsenergien aufgrund des Analysatorfehlers für Passenergien von 5 eV.

Monochromatoren Zur Bereitstellung der Photonenenergien werden die Strahlrohrmonochromatoren über Schrittmotoren gesteuert. Die Energiejustage kann daher durch Wärmedrifts gestört werden. Zudem kann die Verstellung von Blenden im Strahlrohr die Schwerpunktsenergie der Photonen verschieben. Folgende drei Arten der Energiekalibrierung sind verbreitet. Die erste Methode beruht auf dem Kohlendioxid des Restgases, das unter Einfluss von Röntgen-Licht an den Strahlrohroptiken zu Kohlenmonoxid dissoziiert und dort haften bleibt. Die C1s-Kante besitzt aufgrund der CO-Kontamination zwei prägnante Minima um $h\nu = 284.7$ und 291.0 eV [Sth96]. Da die Peaks jedoch um 1 eV variieren können, sind sie nicht zur Energierferenz geeignet [Sch03b]. Reproduzierbar ist die Kalibrierung über bekannte, schmale NEXAFS-Absorptionslinien, beispielsweise von Gasen wie He, Ar, N₂ oder von Graphit, die hier jedoch nicht zur Verfügung standen.

Hier wurde die Erzeugung höherer Harmonischer im Undulator zur Energiekalibrierung genutzt. Die tatsächliche Photonenenergie ergibt sich aus der Energiedifferenz der fundamentalen Au4f_{7/2}-Photoemissionslinie mit ihrer zweiten Harmonischen (s. Kap. 5). Am Strahlrohr U41PGM1 lagen diese Differenzen für *eingestellte* Photonenenergien von

$\Delta h\nu(\text{eV})$	U41-PGM1	UE52-SGM
240		-0.166 (Aug'09)
260		-0.217 (Aug'09)
280		-0.240 (Aug'09)
285	+0.167 (Mai'09)	
290	-0.4* (Okt'08)	
300		-0.278 (Aug'09)
350		-0.372 (Aug'09)
400	+0.596 (Mai'09)	-0.446 (Aug'09)

Tabelle 3: Fehlkalibrierung $h\nu_{\text{soll}} - h\nu_{\text{ist}}$ der Photonenenergien verschiedener Messzeiten an BESSY II. Für (*) s. Text.

$h\nu_{\text{nom}} = 260$ und 400 eV bei 260.33 bzw. 400.9 eV. Nach der Korrektur des Analysatorfehlers

$$h\nu_{\text{echt}} = \Delta E_{\text{E,ist}} = \alpha \cdot \Delta E_{\text{k,mess}} = \alpha \cdot (E_{\text{k,mess,2O.}} - E_{\text{k,mess,Fund.}}) \quad (0.2)$$

ergeben sich die tatsächlichen Photonenenergien zu 260.07 bzw. 400.5 eV. Der Fehler des Monochromators beträgt damit $+70$ meV bei $h\nu_{\text{nom}} = 260$ eV und $+0.5$ eV bei $h\nu_{\text{nom}} = 400$ eV. Positive Werte wurden von den Photonenenergien der NEXAFS-Spektren abgezogen. Für die O1s-Kante lag keine eigene Messung vor. Extrapolation vorhandener Werte ergab hier eine Korrektur von $+0.9$ eV bei $h\nu = 530$ eV.

In Tabelle 3 sind die verwendeten Kalibrierungen aufgelistet. (*) wurde über die Energiedifferenz zwischen den C1s-Photoemissionslinien der zweiten Harmonischen und der Fermi-Kante der Fundamentalen ermittelt. Bei bekannter C1s-Bindungsenergie in HAZo6 ergibt sich $h\nu = E_{\text{bind,C1s}} + E_{\text{kin,C1s,2.Harm}} - E_{\text{kin,E}_{\text{Fermi}}}$.

Auswertung der NEXAFS-Rohdaten

Wie in Kapitel 2.2.1 bereits angesprochen wurde, enthält die im Undulator erzeugte Strahlung auch höhere Harmonische. Insbesondere in den charakteristischen Transmissionsminima der CO-Kontamination um $h\nu \sim 285$ eV (s. Kap. 5) kann der Anteil höherer Harmonischer am Synchrotronlicht deutlich über 10 % liegen. Die Normierung der gemessenen NEXAFS-Spektren auf die Flusskurven der GaAs-Diode muss daher die folgenden Korrekturen enthalten.

$$I_{\text{NEXAFS}} = \frac{I_{\text{El.}}^{\text{gemessen}} - I_{\text{Au}}^{\text{Fund.}} - I_{\text{Au}}^{\text{hH}} - I_{\text{SAM}}^{\text{hH}}}{I_{\text{Fluss}}^{\text{gemessen}} - I_{\text{Fluss}}^{\text{hH}}} \quad (0.3)$$

Die bei der Absorption von höheren Harmonischen erzeugten Sekundärelektronen bauen im Auger-Fenster der NEXAFS-Messungen um $E_k = 259 \pm 5$ eV (C1s-Kante) und $E_k = 371 \pm 5$ eV (N1s-Kante) einen Signaluntergrund auf. Ihr Beitrag zu den XP-Spektren ist über große Bereiche kinetischer Energie konstant. Der Beitrag $I_{\text{Au}}^{\text{hH}} + I_{\text{SAM}}^{\text{hH}}$ in den NEXAFS-Spektren lässt sich damit aus dem Verhältnis der Zählrate oberhalb der Fermi-Kante zur mittleren Zählrate im Auger-Fenster der XP-Spektren ablesen. Die Konstanz von $I_{\text{Au}}^{\text{hH}} + I_{\text{SAM}}^{\text{hH}}$ im Elektronensignal der NEXAFS-Spektren wurde für jeweils fünf Anregungsenergien $h\nu$ der C1s- und N1s-Kante überprüft. Am Strahlrohr UE52-PGM1 betrug der Anteil im Auger-Dip des TBA bei $h\nu = 275$ eV ca. 22 %. Die Eliminierung der Beiträge der Elektronen des Goldsubstrats ist vor allem für geringe Bedeckungen, das heißt beim TBA von großer Bedeutung. Bei den SAMs wurde die Korrektur nicht vorgenommen.

Zur Abschätzung des Beitrags $I_{\text{Fluss}}^{\text{hH}}$ höherer Harmonischer am Diodensignal gehen wir von einer, für alle kinetischen Energien konstanten Spektrometertransmission aus. Unter Berücksichtigung der Energieabhängigkeit des XPS-Wirkungsquerschnitts gibt das Intensitätsverhältnis der $\text{Au}4f_{5/2}$ -Intensitäten das Verhältnis zwischen den höheren Harmonischen und der Fundamentalen wieder. Die höheren Harmonischen besitzen keine charakteristischen Absorptionsmaxima und bilden deswegen einen fast konstanten Untergrund zum Diodensignal. Im Kohlenstoff-Minimum bei $h\nu = 284$ eV (UE52-PGM1) liefert es einen Beitrag von 11 % zum Gesamtsignal. Der Beitrag der höheren Harmonischen zum Photonenfluss ist somit kleiner als der entsprechende Beitrag zum Elektronensignal.

Der Beitrag $I_{\text{Au}}^{\text{Fund.}}$ ist im Energiebereich der Resonanzen annähernd konstant und im Vergleich zum Signal des SAMs klein. Es kann daher vernachlässigt werden. Erst bei $h\nu = 320$ eV fällt die Photoemissionslinie in das von uns benutzte Energiefenster (vgl. Abb. 4.2). Da bei diesen Energien keine speziellen Merkmale des Adsorbats auftreten, sind die Beiträge nicht störend. Das Gold-Signal wird je nach Bedeckung und Schichtdicke des Adsorbats unterschiedlich gedämpft.

Literaturverzeichnis

- [Abe92] T. Aberg. "Unified Theory of Auger Electron Emission". *Physica Scripta* **T41**, 71 (1992).
- [Agr95] H. Agren, V. Carravetta, O. Vahtras, L. G. M. Pettersson. "Orientational probing of polymeric thin films by NEXAFS: Calculations on polytetrafluoroethylene". *Phys. Rev. B* **51**, 17848 (1995).
- [Aki03] H. Akiyama, K. Tamada, J. Nagasawa, K. Abe, T. Tamki. "Photoreactivity in Self-Assembled Monolayers Formed from Asymmetric Disulfides Having para-Substituted Azobenzenes". *J. Phys. Chem. B* **107**, 130 (2003).
- [Aks88] H. Aksela, S. Aksela, H. Pulkkinen, G. M. Bancroft, K. H. Tan. "Anomalously strong shake-up processes in Auger decay of the resonantly excited $2p^53s^23p^6nl$ states of Ar". *Phys. Rev. A* **37**, 1798 (1988).
- [Ale06a] M. Alemani, M. V. Peters, S. Hecht, K.-H. Rieder, F. Moresco, L. Grill. "Electric Field-Induced Isomerization of Azobenzene by STM". *Journal of the American Chemical Society* **128**, 14446 (2006).
- [Ale06b] M. Alemani, M. V. Peters, S. Hecht, K.-H. Rieder, F. Moresco, L. Grill. "Electric Field-Induced Isomerization of Azobenzene by STM". *Journal of the American Chemical Society* **128**, 14446 (2006).
- [Ale08] M. Alemani, S. Selvanathan, F. Ample, M. V. Peters, K.-H. Rieder, F. Moresco, Ch. Joachim, S. Hecht, L. Grill. "Adsorption and Switching Properties of Azobenzene Derivatives on Different Noble Metal Surfaces: Au(111), Cu(111), and Au(100)". *J. Phys. Chem. C* **112**, 10509 (2008).
- [Arm00] G. B. Armen, H. Aksela, T. Aberg, S. Aksela. "The resonant Auger effect". *Journal of Physics B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, R49 (2000).
- [Arm95] G. B. Armen, H. Wang. "Incident-photon energy-distribution effects on radiationless resonant Raman scattering". *Phys. Rev. A* **51**, 1241 (1995).
- [Avi74] A. Aviram, M. A. Ratner. "Molecular rectifiers". *Chemical Physics Letters* **29**, 277 (1974).
- [Avi88] A. Aviram, C. Joachim, M. Pomerantz. "Evidence of switching and rectification by a single molecule effected with a scanning tunneling microscope". *Chemical Physics Letters* **146**, 490 (1988).
- [Azz03] W. Azzam, P. Cyganik, G. Witte, M. Buck, Ch. Wöll. "Pronounced Odd-Even Changes in the Molecular Arrangement and Packing Density of Biphenyl-Based Thiol SAMs: A Combined STM and LEED Study". *Langmuir* **19**, 8262 (2003).
- [Bag96] P.S Bagus, K. Weiss, A. Schertel, Ch. Wöll, W. Braun, C. Hellwig, C. Jung. "Identification of transition into Rydberg states in the X-ray absorption spectra of condensed long-chain alkanes". *Chemical Physics Letters* **248**, 129 (1996).
- [Bai09] B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke, R. Herges. "Mounting Freestanding Molecular Functions onto Surfaces:

- The Platform Approach”. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 442 (2009).
- [Bai88] C. D. Bain, G. M. Whitesides. “Formation of two-component surfaces by the spontaneous assembly of monolayers on gold from solutions containing mixtures of organic thiols”. *Journal of the American Chemical Society* **110**, 6560 (1988).
- [Bai89] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo. “Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold”. *J.Am.Chem.Soc.* **111**, 321 (1989).
- [Bal07] N. Ballav, B. Schupbach, O. Dethloff, P. Feulner, A. Terfort, M. Zharnikov. “Direct Probing Molecular Twist and Tilt in Aromatic Self-Assembled Monolayers”. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 15416 (2007).
- [Bao03] J. Bao, A. V. Bragas, J. K. Furdyna, R. Merlin. “Optically induced multispin entanglement in a semiconductor quantum well”. *Nature Materials* **2**, 175 (2003).
- [Bie94] H. A. Biebuyck, C. D. Bain, G. M. Whitesides. “Comparison of Organic Monolayers on Polycrystalline Gold Spontaneously Assembled from Solutions Containing Dialkyl Disulfides or Alkanethiols”. *Langmuir* **10**, 1825 (1994).
- [Bjo92a] O. Björneholm, A. Nilsson, A. Sandell, B. Herdnäs, N. Mårtensson. “Determination of Time Scales for Charge Transfer Screening in Physisorbed Molecules”. *Physical Review Letters* **68**, 1892 (1992).
- [Bjo92b] O. Björneholm, A. Nilsson, E. O. F. Zdansky, A. Sandell, B. Herdnäs, H. Tillborg, J. N. Andersen, N. Mårtensson. “ 2π -resonance broadening in x-ray-absorption spectroscopy of adsorbed CO”. *Phys. Rev. B* **46**, 10353 (1992).
- [Bre07] D. Brete. “Azobenzene-Alkanthiols Self-Assembled on Gold: Molecular Switching Investigated by UV/Vis and NEXAFS Spectroscopy”. Diplomarbeit FU-Berlin 2007.
- [Brh02] P. A. Brühwiler, O. Karis, N. Martensson. “Charge-transfer dynamics studied using resonant core spectroscopies”. *Reviews of Modern Physics* **74**, 703 (2002).
- [Bum99] L. A. Bumm, J. J. Arnold, L. F. Charles, T. D. Dunbar, D. L. Allara, P. S. Weiss. “Directed Self-Assembly to Create Molecular Terraces with Molecularly Sharp Boundaries in Organic Monolayers”. *JACS* **111**, 8017 (1999).
- [Cal95] W. Brett Caldwell, Dean J. Campbell, Kaimin Chen, Brian R. Herr, Chad A. Mirkin, J. Malik, M. K. Durbin, P. Dutta, K. G. Huangt. “A Highly Ordered Self-Assembled Monolayer Film of an Azobenzenealkanethiol on Au (111): Electrochemical Properties and Structural Characterization by Synchrotron in-Plane X-ray Diffraction, Atomic Force Microscopy, and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy”. *J.Am.Chem.Soc.* **117**, 6071 (1995).
- [Cam96a] N. Camillone, T. Y. B. Leung, P. Schwartz, P. Eisenberger, G. Scoles. “Chain Length Dependence of the Striped Phases of Alkanethiol Monolayers Self-Assembled on Au(111): An Atomic Beam Diffraction Study”. *Langmuir* **12**, 2737 (1996).

- [Cam96b] R. Camilloni, M. Zitnik, C. Comincioli, K. C. Prince, M. Zacchigna, C. Crotti, C. Ottaviani, C. Quaresima, P. Perfetti, G. Stefani. "Interference Effects in the Auger Decay of the Resonantly Excited $2p_{3/2} - 13d$ State of Argon". *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2646 (1996).
- [Car06] A. N. Caruso, L. G. Wang, S. S. Jaswal, E. Y. Tsymbal, P. A. Dowben. "The interface electronic structure of thiol terminated molecules on cobalt and gold". *Journal of material science* **41**, 6198 (2006).
- [Cas96] D. G. Castner, K. Hinds, D. W. Grainger. "X-ray Photoelectron Spectroscopy Sulfur 2p Study of Organic Thiol and Disulfide Binding Interactions with Gold Surfaces". *Langmuir* **12**, 5083 (1996).
- [Ced93] L. S. Cederbaum, F. Tarantelli. "Nuclear dynamics of decaying states: A time-dependent formulation". *The Journal of Chemical Physics* **98**, 9691 (1993).
- [Cha76] D. Chattarji. "Theory of Auger Transitions". Academic Press Inc (1976).
- [Chi86] T.-C. Chiang. "Layer-resolved shifts of photoemission and Auger spectra from physisorbed rare-gas multilayers". *Physical Review B* **33**, 695 (1986).
- [Cho06] B.-Y. Choi, S.-J. Kahng, S. Kim, H. Kim, H. W. Kim, Y. J. Song, J. Ihm, Y. Kuk. "Conformational Molecular Switch of the Azobenzene Molecule: A Scanning Tunneling Microscopy Study". *Physical Review Letters* **96**, 156106 (2006).
- [Cit78] P. H. Citrin, G. K Wertheim, Y. Baer. "Core-Level Binding Energy and Density of States from the Surface Atoms of Gold". *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1425 (1978).
- [Cla76] D. T. Clark, A. Dilks. "ESCA Studies of Polymers. VII. Shake-Up Phenomena in Some Alkane-Styrene Copolymers". *Journal of Polymer Science* **14**, 533 (1976).
- [Com07] M. J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D. A. Strubbe, J. M. J. Fréchet, D. Trauner, S. G. Louie, M. F. Crommie. "Reversible Photomechanical Switching of Individual Engineered Molecules at a Metallic Surface". *Physical Review Letters* **99**, 038301 (2007).
- [Coo02] M. J. Cook, A.-M. Nygard, Zh. Wang, D. A. Russel. "An evanescent field driven mono-molecular layer photoswitch: coordination and release of metallated macrocycles". *Chem. Commun.* **10**, 1056 (2002).
- [Cov91] M. Coville, T. D. Thomas. "Molecular effects on inner-shell lifetimes: Possible test of the one-center model for Auger decay". *Physical Review A* **43**, 6053 (1991).
- [Cyg04] P. Cyganik, M. Buck, W. Azzam, Ch. Wöll. "Self-Assembled Monolayers of ω -Biphenylalkanethiols on Au(111): Influence of Spacer Chain on Molecular Packing". *J. Phys. Chem. B* **108**, 4989 (2004).
- [Cyg05] P. Cyganik, M. Buck, J. D. E. T. Wilton-Ely, Ch. Wöll. "Stress in Self-Assembled Monolayers: ω -Biphenyl Alkane Thiols on Au(111)". *J. Phys. Chem. B* **109**, 10902 (2005).

- [Cyg06] P. Cyganik. "Competition as a design concept: Polymorphism in self-assembled monolayers of biphenyl-based thiols". *Journal of the American Chemical Society* **128**, 13868 (2006). TY - JOUR.
- [Czi70] V. Czikkely, H. D. Forsterling, H. Kuhn. "Extended dipole model for aggregates of dye molecules". *Chemical Physics Letters* **6**, 207 (1970).
- [Dan97] O. Dannenberger, K. Weiss, H.-J. Himmel, Ch. Wöll B. Jäger, M. Buck. "An orientation analysis of differently endgroup-functionalised alkanethiols adsorbed on Au substrates". *Thin Solid Films* **307**, 183 (1997).
- [Dav62] A. S. Davydov. "Theory of Molecular Excitons". McGraw-Hill: New York (1962).
- [Dep07] M. Deppe, A. Föhlich, F. Hennies, M. Nagasono, M. Beye, D. Sanchez-Portal, P. M. Echenique, W. Wurth. "Ultrafast charge transfer and atomic orbital polarization". *the Journal of Chemical Physics* **127**, 174708–1 (2007).
- [Dok09] J. Dokic, M. Gothe, J. Wirth, M. V. Peters, J. Schwarz, S. Hecht, P. Saalfrank. "Quantum Chemical Investigation of Thermal Cis-to-Trans Isomerization of Azobenzene Derivatives: Substituent Effects, Solvent Effects, and Comparison to Experimental Data". *Journal of Physical Chemistry A* **113**, 6763 (2009).
- [Dri08] C. Dri, M. V. Peters, J. Schwarz, S. Hecht, L. Grill. "Spatial periodicity in molecular switching". *nature nanotechnology* **3**, 64 (2008).
- [Duw04] A.-S. Duwez. "Exploiting electron spectroscopies to probe the structure and organization of self-assembled monolayers: a review". *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **134**, 97 (2004).
- [Edi93] K. Edinger, A. Gölzhäuser, K. Demota, Ch. Wöll, M. Grunze. "Formation of Self Assembled Monolayers of n-Alkanethiols on Gold: A Scanning Tunneling Microscopy Study on the Modification of Substrate Morphology". *Langmuir* **9**, 4 (1993).
- [Eis06] A. Eisfeld, J.S. Briggs. "The J- and H-bands of organic dye aggregates". *Chemical Physics* **324**, 376 (2006).
- [Elb08] M. Elbing, A. Blaszczyk, C. von Hänisch, M. Mayor, F. Violetta, Ch. Grave, M. A. Rampi, G. Pace, P. Samori, A. Shaporenka, M. Zharnikov. "Single Component Self-Assembled Monolayers of Aromatic Azo-Biphenyl: Influence of the Packing Tightness on the SAM Structure and Light-Induced Molecular Movements". *Adv. Funct. Mater.* **18**, 2972 (2008).
- [Emp99] S. A. Empedocles, R. Neuhauser, K. Shimizu, M. G. Bawendi. "Photoluminescence from Single Semiconductor Nanostructures". *Advanced Materials* **11**, 1243 (1999).
- [Eva98] S. D. Evans, S.R. Johnson, H. Ringsdorf, L. M. Williams, H. Wolf. "Photoswitching of Azobenzene Derivatives Formed on Planar and Colloidal Surfaces". *Langmuir* **14**, 6436 (1998).

- [Fch06] G. Fuchs, T. Klamroth, J. Dokic, P. Saalfrank. "On the Electronic Structure of Neutral and Ionic Azobenzenes and Their Possible Role as Surface Mounted Molecular Switches". *J.Phys.Chem. B* **110**, 16337 (2006).
- [Fen93] P. Fenter, P. Eisenberger, K. S. Liang. "Chain-length dependence of the structures and phases of $CH_3(CH_2)_n - 1$ SH self-assembled on Au(111)". *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2447 (1993).
- [Fer08] V. Ferri, M. Elbing, G. Pace, M. D. Dickey, M. Zharnikov, P. Samorì, M. Mayor, M. A. Rampi. "Light-Powered Electrical Switch Based on Cargo-Lifting Azobenzene Monolayers". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **47**, 3407 (2008).
- [Fes58] H. Feshbach. "Unified theory of nuclear reactions". *Annals of Physics* **5**, 357 (1958).
- [Fes62] Herman Feshbach. "A unified theory of nuclear reactions. II". *Annals of Physics* **19**, 287 (1962).
- [Feu04] P. Feulner, T. Niedermeyer, K. Eberle, R. Schneider, D. Menzel, A. Baumer, E. Schmich, S. Shaporenko, Y. Tai, M. Zharnikov. "Strong Temperature Dependence of Irradiation Effects in Organic Layers". *Phys.Rev.Lett.* **93**, 178302-1 (2004).
- [Feu05] P. Feulner, T. Niedermayer, K. Eberle, R. Schneider, D. Menzel, A. Baumer, E. Schmich, A. Shaporenko, Y. Tai, M. Zharnikov. "Strong temperature dependence of irradiation effects in organic layers". *Surface Science* **593**, 252 (2005).
- [Feu09] P. Feulner. "Mündliche Mitteilung". 2009. about peak at 286.5eV in Cn-SAMs: is CH3-endgroup.
- [Feu80] P. Feulner, D. Menzel. "Simple ways to improve "flash desorption" measurements from single crystal surfaces". *Journal of Vacuum Science and Technology* **17**, 662 (1980).
- [Flo85] A. Floresriversos, N. Correia, H. Agren, L. Pettersson, M. Backstrom, J. Nordgren. "Lifetime-Vibrational Interference Effects in the Ultra-Soft-X-ra-Emission Spectrum of CO". *Journal of Chemical Physics* **83**, 2053 (1985).
- [Foh05] A. Föhlisch, P. Feulner, F. Hennies, A. Fink, D. Menzel, D. Sanchez-Portal, P. M. Echenique, W. Wurth. "Direct observation of electron dynamics in the attosecond domain". *nature* **436**, 373 (2005).
- [Foh07] A. Föhlisch, S. Vijayalakshmi, F. Hennies, W. Wurth, V.R.R. Medicherla, W. Drube. "Verification of the core-hole-clock method using two different time references: Attosecond charge transfer in $c(4 \times 2)S/Ru(0001)$ ". *Chemical Physics Letters* **434**, 214 (2007).
- [Fre00] S. Frey, K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze. "Modification of semifluorinated alkanethiolate monolayers by low energy electron irradiation". *Physical Chemistry Chemical Physics* **2**, 1979 (2000).

- [Fre09] W. Freyer, D. Brete, R. Schmidt, C. Gahl, R. Carley, M. Weinelt. "Switching behavior and optical absorbance of azobenzene-functionalized alkanethiols in different environments". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **204**, 102 (2009).
- [Fri90] H. Friedrich. "Theoretische Atomphysik". Springer Verlag, Berlin/Heidelberg (1990).
- [Fuj01] T. Fujino, S. Yu. Arzhantsev, T. Tahara. "Femtosecond time-resolved fluorescence study of photoisomerization of trans-azobenzene". *The journal of physical chemistry. A* **105**, 8123 (2001).
- [Fuk84] K. Fukada, H. Nakahara. "Electronic Spectra of Oriented Chromophore Systems by Incorporation of Azobenzene in the Polymer Main Chain and in Monolayer-Forming Amphiphiles". *Journal of Colloid and interface Science* **98**, 555 (1984).
- [Ful99] J. E. Fulghum. "Recent developments in high energy and spatial resolution analysis of polymers by XPS". *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **100**, 331 (1999).
- [Gal02a] J.-J. Gallet, F. Bournel, S. Kubsky, G. Dufour, F. Rochet, F. Sirotti. "Resonant Auger spectroscopy of solid acrylonitrile at the NK-edge". *JOURNAL OF ELECTRON SPECTROSCOPY AND RELATED PHENOMENA* **122**, 285 (2002).
- [Gal02b] J.-J. Gallet, F. Jolly, F. Rochet, F. Bournel, G. Dufour, P. A. Avila, F. Sirotti, P. Torelli. "Resonant Auger spectroscopy of poly(4-hydroxystyrene)". *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **122**, 11 (2002).
- [Geb04] W. Gebauer, A. Langner, M. Schneider, M. Sokolowski, E. Umbach. "Luminescence quenching of ordered π -conjugated molecules near a metal surface: Quaterthiophene and PTCDA on Ag(111)". *Phys. Rev. B* **69**, 155431 (2004).
- [Gel97] F. Gel'mukhanov, T. Privalov, H. Ågren. "Collapse of vibrational structure in spectra of resonant x-ray Raman scattering". *Phys. Rev. A* **56**, 256 (1997).
- [Gel99] F. Gel'mukhanov, H. Ågren. "Resonant X-ray Raman scattering". *Physics Reports* **312**, 87 (1999).
- [Gor01] Z. W. Gortel, D. Menzel. "Core-hole excitation and decay for continuum-coupled systems: The adsorbate case". *Phys. Rev. B* **64**, 115416 (2001).
- [Gor98] Z. W. Gortel, R. Teshima, D. Menzel. "Time-dependent theory of the Auger resonant Raman effect for diatomic molecules: Concepts and model calculations for N₂ and CO". *Phys. Rev. A* **58**, 1225 (1998).
- [Gri08] L. Grill. "Functionalized molecules studied by STM: motion, switching and reactivity". *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 053001 (2008).
- [Gri72] J. Griffiths. "Photochemistry of Azobenzene and its Derivatives". *Chemical Society Reviews* **1**, 481 (1972).

- [Hag07] S. Hagen, F. Leyssner, Dh. Nandi, M. Wolf, P. Tegeder. "Reversible switching of tetra-tert-butyl-azobenzene on a Au (111) surface induced by light and thermal activation". *Chem.Phys.Lett.* **444**, 85 (2007).
- [Hag08a] S. Hagen, P. Kate, F. Leyssner, Dh. Nandi, M. Wolf, P. Tegeder. "Excitation mechanism in the photoisomerization of a surface-bound azobenzene derivative: Role of the metallic substrate". *The Journal Of Chemical Physics* **129**, 164102–1 (2008).
- [Hag08b] S. Hagen, P. Kate, M. V. Peters, S. Hecht, M. Wolf, P. 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: Materials Science and Engineering* **93**, 253 (2008).
- [Hag09a] S. Hagen. "Isomerization behavior of photochromic molecules in direct contact with noble metal surfaces". Doktorarbeit Freie Universität Berlin (2009).
- [Hag09b] S. Hagen. "unveröffentlicht". 2009. Fachbereich Physik, Freie-Universität-Berlin, Berlin.
- [Hah91] G. Hähner, M. Kinzler, Ch. Wöll, M. Grunze, M. K. Scheller, L. S. Cederbaum. "Near edge x-ray-absorption fine-structure determination of alkyl-chain orientation: Breakdown of the "building-block" scheme". *Phys. Rev. Lett.* **67**, 851 (1991).
- [Hei01a] K. Heister, H.-T. Rong, M. Buck, M. Zharnikov, M. Grunze, L. S. O. Johansson. "Odd-Even Effects at the S-Metal Interface and in the Aromatic Matrix of Biphenyl-Substituted Alkanethiol Self-Assembled Monolayers". *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, 6888 (2001).
- [Hei01b] K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, L. S. O. Johansson and. "Adsorption of Alkanethiols and Biphenylthiols on Au and Ag Substrates: A High-Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy Study". *Journal of Physical Chemistry B* **105**, 4058 (2001).
- [Hei01c] K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, L. S. O. Johansson, A. Ulman. "Characterization of X-ray Induced Damage in Alkanethiolate Monolayers by High-Resolution Photoelectron Spectroscopy". *Langmuir* **17**, 8 (2001).
- [Hei03] K. Heister, L. S. O. Johansson, M. Grunze, M. Zharnikov. "A detailed analysis of the C 1s photoemission of n-alkanethiolate films on noble metal substrates". *Surface Science* **529**, 36 (2003).
- [Hei04] K. Heister, S. Frey, A. Ulman, M. Grunze, M. Zharnikov. "Irradiation Sensitivity of Self-Assembled Monolayers with an Introduced "Weak Link"". *Langmuir* **20**, 1222 (2004).
- [Hen07a] F. Hennies, S. Polyutov, I. Minkov, A. Pietzsch, M. Nagasono, H. Agren, L. Triguero, M.-N. Piancastelli, W. Wurth, F. Gel'mukhanov, A. Fohlisch. "Dynamic interpretation of resonant x-ray Raman scattering: Ethylene and benzene". *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)* **76**, 032505 (2007).

- [Hen07b] J. Henzel, Th. Bredow, K. Morgenstern. "Irreversible isomerization of the azobenzene derivate Methyl Orange on Au(111)". *Chemical Physics Letters* **435**, 278 (2007).
- [Hu05] C. S. Hu, Y. T. Tao, Y. J. Hsu, D. H. Wei, Y. S. Wu. "Molecular Orientation of Evaporated Pentacene Films on Gold: Alignment Effect of Self-Assembled Monolayer". *Langmuir* **21**, 2260 (2005).
- [Hug02] Th. Hugel, N. B. Holland, A. Cattani, L. Moroder, M. Seitz, H. E. Gaub. "Single-Molecule Optomechanical Cycle". *Science* **296**, 1103 (2002).
- [Hut96] D. A. Hutt, G. J. Leggett. "Influence of Adsorbate Ordering on Rates of UV Photooxidation of Self-Assembled Monolayers". *J.Phys.Chem.* **100**, 6657 (1996).
- [Ich00] K. Ichimura, S.-K. Oh, M. Nakagawa. "Light-Driven Motion of Liquids on a Photoresponsive Surface". *Science* **288**, 1624 (2000).
- [Ike95] T. Ikeda, O. Tsutsumi. "Optical Switching and Image Storage by Means of Azobenzene Liquid-Crystal Films". *Science* **268**, 1873 (1995).
- [Ima98] A. Imanishi, K. Isawa, F. Matsui, T. Tsuduki, T. Yokoyama, H. Kondoh, Y. Kitajima, T. Ohta. "Structural studies of adsorbed alkanethiols on Cu(111) by use of S and C K-edge X-ray absorption fine structures". *Surface Science* **407**, 282 (1998).
- [Ish01] T. Ishikawa, T. Noro, T. Shoda. "Theoretical study of the photoisomerization of azobenzene". *Journal of Chemical Physics* **115**, 7503 (2001).
- [Ish88] I. Ishii, R. McLaren, A. P. Hitchcock, K. D. Jordan, Y. Choi, M. B. Robin. "The σ^* molecular orbitals of perfluoroalkanes as studied by inner-shell electron energy loss and electron transmission spectroscopies". *Can. J. Chem.* **66**, 2104 (1988).
- [Ito00] T. Ito, S. Okazaki. "Pushing the limits of lithography". *Nature* **406**, 1027 (2000).
- [Jas96] M. Jaschke. "Structure of alkyl and perfluoroalkyl disulfide and azobenzene thiol monolayers on gold(111) revealed by atomic force microscopy". *The Journal of physical chemistry* **100**, 2290 (1996).
- [Joa97] C. Joachim, J. K. Gimzewski. "An electromechanical amplifier using a single molecule". *Chemical Physics Letters* **265**, 353 (1997).
- [Kae09] D. Kaefer, A. Bashir, X. Dou, G. Witte, K. Müllen, Ch. Wöll. "Evidence for Band-Like Transport in Graphene-Based Organic Monolayers". *Advanced Materials* **22**, 384 (2009).
- [Kar94] D. S. Karpovich, G. J. Blanchard. "Direct Measurement of the Adsorption Kinetics of Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers on a Microcrystalline Gold Surface". *Langmuir* **10** (9), 3315 (1994).

- [Kar96] O. Karis, A. Nilsson, M. Weinelt, T. Wiell, C. Puglia, N. Wassdahl, N. Mårtensson, M. Samant, J. Stöhr. “One-Step and Two-Step Description of Deexcitation Processes in Weakly Interacting Systems”. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1380 (1996).
- [Kas65] M. Kasha, H.R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi. “The Exciton Model in Molecular Spectroscopy”. *Pure and Applied Chemistry* **11**, 371 (1965).
- [Kat05] N. Kato, K. Yuasa, T. Araki, I. Hirose, M. Sato, N. Ikeda, K.-I. Iimura, Y. Uesu. “Determination of a Merocyanine J-Aggregate Structure and the Significant Contribution of the Electric Dipole Interaction to the Exciton Band Wavelength”. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 136404–1 (2005).
- [Kem96] B. Kempgens, A. Kivimäk, M. Neeb, H. M. Köppe, Bradshaw A. M., J. Feldhaus. “A high-resolution N 1s Photoionization study of the N₂ molecule in the near-threshold region”. *J. Phys. B* **29**, 5389 (1996).
- [Kla09] T. Klamroth. “unveröffentlicht”. 2009. Theoretische Chemie, Institut für Chemie, Universität Potsdam.
- [Kru88] M. Krumrey, E. Tegeler, J. Barth, M. Krisch, F. Schäfers, R. Wolf. “Schottky type photodiodes as detectors in the VUV and soft X-ray range”. *Applied Optics* **27**, 4336 (1988).
- [Kuh95] H. Kuhn. “J-Aggregates”. World Scientific (1995).
- [Kuk96] E. Kukk, S. Aksela, H. Aksela. “Features of the Auger resonant Raman effect in experimental spectra”. *Phys. Rev. A* **53**, 3271 (1996).
- [Kum08] A. S. Kumar, T. Ye, T. Takami, B.-Ch. Yu, A. K. Flatt, J. M. Tour, P. S. Weiss. “Reversible Photo-Switching of Single Azobenzene Molecules in Controlled Nanoscale Environments”. *Nano Letters* (2008).
- [Lam99] Ch. L. A. Lamont, J. Wilkes. “Attenuation Length of Electrons in Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiols on Gold”. *Langmuir* **15**, 2037 (1999).
- [Led98] I. K. Lednev, T. Q. Ye, P. Matousek, M. Towrie, P. Fogg, F. V. R. Neuwahl, S. Umaphy, R. E. Hester, J. N. Moore. “Femtosecond time-resolved UV-visible absorption spectroscopy of trans-azobenzene: dependence on excitation wavelength”. *Chemical Physics Letters* **290**, 68 (1998).
- [Leu01] M. N. Leuenberger, D. Loss. “Quantum computing in molecular magnets”. *Nature* **410**, 789 (2001).
- [Lev09] N. Levy, M. J. Comstock, J. Cho, L. Berbil-Bautista, A. Kirakosian, F. Lauterwasser, D. A. Poulsen, J. M. J. Fréchet, M. F. Crommie. “Self-Patterned Molecular Photoswitching in Nanoscale Surface Assemblies”. *Nano Letters* **9**, 935 (2009).
- [Liz01] S. Lizzit, A. Baraldi, A. Groso, K. Reuter, M. V. Ganduglia-Pirovano, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Stichler, C. Keller, W. Wurth, D. Menzel. “Surface core-level shifts of clean and oxygen-covered Ru(0001)”. *Physical Review B* **63**, 205419 (2001).

- [Lov05] J. Ch. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides. "Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology". *Chem. Rev.* **105**, 1103 (2005).
- [Lu05] Y.-Ch. Lu, E. W.-G. Diau, H. Rau. "Femtosecond Fluorescence Dynamics of Rotation-Restricted Azobenzenophanes: New Evidence on the Mechanism of trans - cis Photoisomerization of Azobenzene". *the Journal of Physical Chemistry A* **109**, 2090 (2005).
- [Maa95] N. Mårtensson, A. Nilsson. "On the origin of core-level binding energy shifts". *Journal of spectroscopy and related phenomena* **75**, 209 (1995).
- [Mad08] R. Madueno, M. T. Raaijänen, Ch. Silien, M. Buck. "Functionalizing hydrogen-bonded surface network with self-assembled monolayers". *Nature Letters* **454**, 618 (2008).
- [Man02] S. C. B. Mannsfeld, T. W. Canzler, T. Fritz, H. Proehl, K. Leo. "The Structure of [4-(Phenylazo)phenoxy]hexane-1-thiol Self-Assembled Monolayers on Au(111)". *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 2255 (2002).
- [McG69] E. J. McGuire. "K-Shell Auger Transition Rates and Fluorescence Yields for Elements Be-Ar". *Phys. Rev.* **185**, 1 (1969).
- [McN08] E. R. McNellis, K. Reuter. "unveröffentlicht". 2008. Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin.
- [McN10] E. R. McNellis, Ch. Bronner, J. Meyer, M. Weinelt, P. Tegeder, K. Reuter. "Azobenzene versus 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-azobenzene (TBA) at Au(111): Characterizing the role of spacer groups". *PCCP* (2010).
- [Men01] D. Menzel, P. Feulner. "Selective bond breaking in adsorbates by core excitations". *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**, 11249 (2001).
- [Men92] D. Menzel, G. Rocker, H.-P. Steinrück, D. Coulman, P.A. Heimann, W. Huber, P. Zebisch, D. R. Lloyd. "Core excitation, decay, and fragmentation in solid benzene as studied by x-ray absorption, resonant Auger, and photon stimulated desorption". *J. Chem. Phys* **96**, 1724 (1992).
- [Mic04] R. Micheletto, M. Yokokawa, M. Schroeder, D. Hobara, Y. Ding, T. Kakjuchi. "Real time observations of trans-cis isomerization on azobenzene SAM induced by optical near field enhancement". *Applied Surface Science* **228**, 265 (2004).
- [Mit89] I. Mita, K. Horie, K. Hirao. "Photochemistry in polymer solids. 9. Photoisomerization of azobenzene in a polycarbonate film". *Macromolecules* **22**, 558 (1989).
- [Nag97] T. Nägele, R. Hoche, W. Zinth, J. Wachtveitl. "Femtosecond photoisomerization of cis-azobenzene". *Chemical Physics Letters* **272**, 489 (1997).
- [Nee94] M. Neeb, J.-E. Rubensson, M. Biermann, W. Eberhardt. "Coherent excitation of vibrational wave functions observed in core hole decay spectra of O2, N2 and CO". *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **67**, 261 (1994).

- [Nep07] S. Neppel, U. Bauer, D. Menzel, P. Feulner, A. Shaporenko, M. Zharnikov, P. Kao, D. L. Allara. "Charge transfer dynamics in self-assembled monomolecular films". *Chem. Phys. Lett.* **447**, 227 (2007).
- [Noh00] Jaeyeun Noh, Masahiko Hara. "Nanoscopic Evidence for Dissociative Adsorption of Asymmetric Disulfide Self-Assembled Monolayers on Au(111)". *Langmuir* **16**, 2045 (2000).
- [Nor88] D. Nordfors, A. Nilsson, N. Mårtensson, S. Svensson, U. Gelius, S. Lunell. "Experimental and INDO/CI calculated gas phase C1s shake-up spectra of C₆H₆, C₆H₅OH, and C₆H₅CH₂OH". *The Journal of Chemical Physics* **88**, 2630–2636 (1988).
- [Nuz87] R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski, L. H. Dubois. "Fundamental Studies of the Chemisorption of Organosulfur Compounds on Au(111). Implications for Molecular Self-Assembly on Gold Surfaces". *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 733 (1987).
- [Nuz90a] R. G. Nuzzo, L. H. Dubois, D. L. Allara. "Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 1. Formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers". *Journal of the American Chemical Society* **112**, 558 (1990).
- [Nuz90b] R. G. Nuzzo, E. M. Korenic, L. H. Dubois. "Studies of the temperature-dependent phase behavior of long chain n-alkyl thiol monolayers on gold". *The Journal of Chemical Physics* **93**, 767 (1990).
- [Ohn94] M Ohno. "Deexcitation processes in adsorbates". *Phys. Rev. B* **50**, 2566 (1994).
- [Oht90] T. Ohta, K. Seki, T. Yokoyama, I. Morisada, K. Edamatsu. "Polarized XANES studies of oriented polyethylene and fluorinated polyethylenes". *Physica Scripta* **41**, 150 (1990).
- [Oji98] H. Oji, R. Mitsumoto, E. Ito, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, T. Yokoyama, T. Ohta, N. Kosugi. "Core hole effect in NEXAFS spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons: Benzene, chrysene, perylene, and coronene". *The Journal of Chemical Physics* **109**, 10409 (1998).
- [Orr86] M. Orrit, D. Möbius, U. Lehmann, H. Meyer. "Reflection and transmission of light by dye monolayers". *J. Chem. Phys.* **85**, 4966 (1986).
- [Os95] S. J. Osborne, A. Ausmees, S. Svensson, A. Kivimäki, O.-P. Sairanen, A. Naves de Brito, H. Aksela, S. Aksela. "The vibrationally resolved participator Auger spectra of selectively excited C 1s(2σ)⁻¹2π¹ vibrational states in carbon monoxide". *The Journal of Chemical Physics* **102**, 7317 (1995).
- [Ost03] H. Öström, L. Triguero, M. Nyberg, H. Ogasawara, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson. "Bonding of Saturated Hydrocarbons to Metal Surfaces". *Phys. Rev. Lett.* **91**, 046102 (2003).
- [Ost07] H. Öström, H. Ogasawara, L.-Å. Näslund, K. Andersson, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson. "Geometric and electronic structure of methane adsorbed on a Pt surface". *The Journal of Chemical Physics* **127**, 144702 (2007).

- [Out88] D. A. Outka, J. Stöhr, J. P. Rabe, J. D. Swalen. "The orientation of Langmuir-Blodgett monolayers using NEXAFS". *J.Chem.Phys* **88**, 4076 (1988).
- [Ova07] L. Ovari, M. Wolf, P. Tegeder. "Reversible Changes in the Vibrational Structure of Tetra-tert-butylazobenzene on a Au(111) Surface Induced by Light and Thermal Activation". *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 15370 (2007).
- [Pac07] G. Pace, V. Ferri, Ch. Grave, M. Elbing, C. von Hanisch, M. Zharnikov, M. Mayor, M. A. Rampi, P. Samor. "Cooperative light-induced molecular movements of highly ordered azobenzene self-assembled monolayers". *PNAS* **104**, 9937 (2007).
- [Pah96] E. Pahl, H.-D. Meyer, L.S. Cederbaum. "Competition between excitation and electronic decay of short-lived molecular states". *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* **38**, 215 (1996).
- [Pal88] E. D. Palik, Ed. "Handbook of optical constants of solids". Vol. III Academic Press, London (1988).
- [Ped00] Th. G. Pedersen, P. M. Johansen, H. C. Pedersen. "Characterization of azobenzene chromophores for reversible optical data storage: molecular quantum calculations". *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **2**, 272 (2000).
- [Pet01] P. M. Petroff, A. Lorke, A. Imamoglu. "Epitaxially Self-Assembled Quantum Dots". *Physics Today* **54**, 46 (2001).
- [Pet96] K. A. Peterlinz, R. Georgiadis. "In Situ Kinetics of Self-Assembly by Surface Plasmon Resonance Spectroscopy". *Langmuir* **12**, 4731 (1996).
- [Pia00] M. N. Piancastelli. "Auger resonant Raman studies of atoms and molecules". *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **107**, 1 (2000).
- [Pia08] M. Piantek, J. Miguel, M. Bernien, C. Navío, A. Krüger, B. Priewisch, K. Rück-Braun, W. Kuch. "Adsorption of carboxymethylester-azobenzene on copper and gold single crystal surfaces". *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **93**, 261 (2008).
- [Pia10] M. Piantek. "Switchable molecules on metallic surfaces studied by core-level spectroscopies". Doktorarbeit Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik (2010).
- [Pia99] M. N. Piancastelli, A. Kivimäki, B. Kempgens, M. Neeb, K. Maier, U. Hergen-hahn, A. Rüdell, A. M. Bradshaw. "Electron decay following the N 1s->[pi]* excitation in N2 studied under resonant Raman conditions". *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **98-99**, 111 (1999).
- [Poi97] G. E. Poirier. "Characterization of Organosulfur Molecular Monolayers on Au(111) using Scanning Tunneling Microscopy". *Chem.Rev.* **97**, 1117 (1997).
- [Ptt04] R. Püttner, C. Kolczewski, M. Martins, A. S. Schlachter, G. Snell, M. Sant'Anna, J. Viefhaus, K. Hermann, G. Kaindl. "The C 1s NEXAFS spectrum of benzene below threshold: Rydberg or valence character of the unoccupied σ -type orbitals". *Chemical Physics Letters* **393**, 361 (2004).

- [Rab91] H. Rabus. "Hochauflösende NEXAFS-Untersuchungen an einfachen organischen Molekülen auf Edelmetalloberflächen, Vibrationen, Rydberganregungen und Koadsorptionseffekte". Doktorarbeit Freie Universität Berlin (1991).
- [Rau03] H. Rau. "Photochromism – Molecule and Systems". Elsevier, Amsterdam (2003).
- [Ren00] R. E. Rennie, B. Kempgens, H. M. Köppe, U. Hergenahm, J. Feldhaus, B. S. Itchkawitz, A. L. D. Kilcoyne, A. Kivimäki, K. Maier, M. N. Piancastelli, M. Polcik, Rüdell A. "A comprehensive photoabsorption, photoionization, and shake-up excitation study of the C1s cross section of benzene". *Journal of Chemical Physics* **113**, 7362 (2000).
- [Roc95] P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn. "Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films". *Applied Physics Letters* **66**, 136 (1995).
- [Ron01] H.-T. Rong, S. Frey, Y.-J. Yang, M. Zharnikov, M. Buck, M. Wühh, Ch. Wöll, G. Helmchen. "On the Importance of the Headgroup Substrate Bond in Thiol Monolayers: A Study of Biphenyl-Based Thiols on Gold and Silver". *Langmuir* **17**, 1582 (2001).
- [Saa09] P. Saalfrank. "private communications". 2009. Martin Weinelt, mail communication, *levels_tba_new.pdf*.
- [San93] A. Sandell, O. Björneholm, A. Nilsson, E. O. F. Zdansky, H. Tillborg, J. N. Andersen, N. Mårtensson. "Autoionization as a tool for interpretation of x-ray absorption spectra: N₂/Ni(100)". *Physical Review Letters* **70**, 2000 (1993).
- [Sat00] H. Satzger, S. Spörlein, C. Root, J. Wachtveitl, W. Zinth, P. Gilch. "Fluorescence spectra of trans- and cis-azobenzene - emission from the Franck-Condon state". *Chemical Physics Letters* **372**, 216 (2000).
- [Sat04] H. Satzger, C. Root, M. Braun. "Excited-State Dynamics of trans- and cis-Azobenzene after UV Excitation in the $\pi\pi^*$ Band". *J.Phys.Chem.A* **108**, 6265 (2004).
- [Sch00a] J.H. Schoen, S. Berg, Ch. Kloc, B. Batlogg. "Ambipolar Pentacene Field-Effect Transistors and Inverters". *Science* **287**, 1022 (2000).
- [Sch00b] J.H. Schoen, Batlogg B. Kloc, Ch. "Fractional Quantum Hall Effect in Organic Molecular Semiconductors". *Science* **288**, 2388 (2000).
- [Sch02] J. Schnadt, P. A. Brühwiler, L. Patthey, J. N. O'Shea, S. Södergren, M. Odelius, R. Ahuja, O. Karis, M. Bässler, P. Persson, H. Siegbahn, S. Lunell, N. Mårtensson. "Experimental evidence for sub-3-fs charge transfer from an aromatic adsorbate to a semiconductor". *Nature* **418**, 620 (2002).
- [Sch03a] J. Schnadt, J. N. O'Shea, L. Patthey, L. Kjeldgaard, J. Ahlund, K. Nilson, J. Schiessling, J. Krempasky, M. Shi, O. Karis, C. Glover, H. Siegbahn, N. Martenson, P. A. Brühwiler. "Excited-state charge transfer dynamics in systems of aromatic adsorbates on TiO₂ studied with resonant core techniques". *Journal of Chemical Physics* **119**, 12462 (2003).

- [Sch03b] A. Schöll, Y. Zou, Th. Schmidt, R. Fink, E. Umbach. "Energy calibration and intensity normalization in high-resolution NEXAFS spectroscopy". *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **129**, 1 (2003).
- [Sch08] R. Schmidt, E. R. McNellis, W. Freyer, D. Brete, T. Gießel, C. Gahl, K. Reuter, M. Weinelt. "Azobenzene-functionalized alkanethiol in self-assembled monolayers on gold". *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **92**, 267 (2008).
- [Sch79] K. Schönhammer, O. Gunnarsson. "Many body effects in deep level spectroscopy from adsorbates". *Surface Science* **89**, 575 (1979).
- [Sch87] W. H. E. Schwarz, T. C. Chang, U. Seeger, K. H. Hwang. "Core excitations of symmetrical aromatic molecule. Specific correlations in the valence shell and localizations in the core shells". *Chemical Physics* **117**, 73 (1987).
- [Sch93] J. Schirmer, A. B. Trofimov, K. J. Randall, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, Y. Ma, C. T. Chen, F. Sette. "K-shell excitation of the water, ammonia, and methane molecules using high-resolution photoabsorption spectroscopy". *Phys. Rev. A* **47**, 1136 (1993).
- [Sea01] M. P. Seah. "Summary of ISO/TC 201 Standard: VII ISO 15472: 2001 - surface chemical analysis - x-ray photoelectron spectrometers - calibration of energy scales". *Surface and Interface Analysis* **31**, 721 (2001).
- [Sea06] M. P. Seah, I. S. Gilmore. "Quantitative x-ray photoelectron spectroscopy: Quadrupole effects, shake-up, Shirley background, and relative sensitivity factors from a database of true x-ray photoelectron spectra". *PHYSICAL REVIEW B* **73**, 174113-1 (2006).
- [Sel08] S. Selvanathan, M. V. Peters, J. Schwarz, S. Hecht, L. Grill. "Formation and manipulation of discrete supramolecular azobenzene assemblies". *Applied Physics A* **93**, 247 (2008).
- [Sha05] M. R. Shadnam, A. Amirfazli. "Kinetics of alkanethiol monolayer desorption from gold in air". *Chemical Communications* **38**, 4869 (2005).
- [Sha06] A. Shaporenko, A. Terfort, M. Grunze, M. Zharnikov. "A detailed analysis of the photoemission spectra of basic thioaromatic monolayers on noble metal substrates". *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **151**, 45 (2006).
- [Shi72] D. A. Shirley. "High-Resolution X-ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold". *Physical Review B* **5**, 4709 (1972).
- [Sor04] S. Sortino, S. Petralia, S. Conoci, S. Di Bella. "Monitoring photoswitching of azobenzene-based self-assembled monolayers on ultrathin platinum films by UV/Vis spectroscopy in the transmission mode". *Journal of Materials Chemistry* **14**, 811 (2004).
- [Sth87] J. Stöhr, D. A. Outka. "Determination of molecular orientation on surfaces from the angular dependence of near-edge X-ray-absorption fine-structure spectra". *Phys.Rev.B* **36**, 7891 (1987).

- [Sth96] J. Stöhr. “NEXAFS Spectroscopy”. *Springer Series in Surface Sciences* Springer Vers. 1 (corrected printing 1996).
- [Sti00] B. Stiller, P. Karageorgiev, E. Perez-Enciso, M. Velez, S. Vieira, J. Reiche, G. Knochenhauer, D. Prescher, L. Brehmer. “Scanning Kelvin microscopy as a tool for visualisation of optically induced molecular switching in azobenzene self assembling films”. *Surface and Interface Analysis* **30** (2000).
- [Sti99] Burkhard Stiller, Gerald Knochenhauer, Elga Markava, Daina Gustina, Inta Muzikante, Peter Karageorgiev, Ludwig Brehmer. “Self-assembled monolayers of novel azobenzenes for optical induced switching”. *Materials Science and Engineering C* **8–9**, 385 (1999).
- [Sto87] J. Stöhr, D. A. Outka, K. Baberschke, D. Arvanitis, J. A. Horsley. “Identification of C—H resonances in the *K*-shell excitation spectra of gas-phase, chemisorbed, and polymeric hydrocarbons”. *Phys. Rev. B* **36**, 2976 (1987).
- [Str91] J. A. Stroscio, D. M. Eigler. “Atomic and Molecular Manipulation with the Scanning Tunneling Microscope”. *Science* **254**, 1319 (1991).
- [Sun97] S. Sundin, F. K. Gelmukhanov, H. Agren, S. J. Osborne, A. Kikas, O. Bjorneholm, A. Ausmees, S. Svensson. “Collapse of vibrational structure in the Auger resonant Raman spectrum of CO by frequency detuning”. *Physical Review Letters* **79**, 1451 (1997).
- [Tak95] T. Takami, E. Delamarche, B. Michel, Ch. Gerber. “Recognition of Individual Tail Groups in Self-Assembled Monolayers”. *Langmuir* **11**, 3876 (1995).
- [Tam00] N. Tamai, H. Miyasaka. “Ultrafast Dynamics of Photochroic Systems”. *Chemical Reviews* **100**, 1875 (2000).
- [Tam02] K. Tamada, H. Akiyama, T.X. Wei. “Photoisomerization Reaction of Unsymmetrical Azobenzene Disulfide Self-Assembled Monolayers Studied by Surface Plasmon Spectroscopy: Influences of Side Chain Length and Contacting Medium”. *Langmuir* **18**, 5239 (2002).
- [Tam98] K. Tamada, J. Nagasawa, F. Nakanishi, K. Abe. “Structure and Growth of Hexyl Azobenzene Thiol SAMs on Au(111)”. *Langmuir* **14**, 3264 (1998).
- [Tan95] T. Tanaka, H. Kitamura. “Figure-8 undulator as an insertion device with linear polarization and low on-axis power density”. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **364**, 368 (1995).
- [Teg09] P. Tegeder. “unveröffentlicht”. 2009. Fachbereich Physik, Freie-Universität-Berlin, Berlin.
- [Tho01] Albert C. Thompson, David T. Attwood, Erik M. Gullikson, Howells Malcom R., Jeffrey B. Kortright, Robinson Arthur L., Underwood James H., Kwang-Je Kim, Janos Kirz, Ingolf Lindau, Piero Pianetta, Herman Winick, Gwyn P. Williams, James H. Scofield. “X-ray Data Booklet”. Lawrence Berkeley National Laboratory Vers. second (2001).

- [Ued92] M. Ueda, H.-B. Kim, T. Ikeda, K. Ichimura. "Photoisomerization of an azobenzene in sol-gel glass films". *Chem. Mater.* **4**, 1229 (1992).
- [Ued94] M. Ueda, H.-B. Kim, K. Ichimura. "Photochemical and Thermal Isomerization of Azobenzene Derivatives in Sol-Gel Bulk Materials". *Chem. Mater.* **6**, 1771 (1994).
- [Ulm96] A. Ulman. "Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers". *Chem. Rev.* **96**, 1533 (1996).
- [Vat98] P. Väterlein, R. Fink, E. Umbach, W. Wurth. "Analysis of the x-ray absorption spectra of linear saturated hydrocarbons using the X alpha scattered-wave method". *The Journal of Chemical Physics* **108**, 3313 (1998).
- [Vic87] J. G. Victor, J. M. Torkelson. "On measuring the distribution of local free volume in glassy polymers by photochromic and fluorescence techniques". *Macromolecules* **20**, 2241 (1987).
- [Wag09] S. Wagner, F. Leyssner, C. Kördel, S. Zarwell, R. Schmidt, M. Weinelt, K. Rück-Braun, M. Wolf, P. Tegeder. "Reversible photoisomerization of an azobenzene-functionalized self-assembled monolayer probed by sum-frequency generation vibrational spectroscopy". *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 6242 (2009).
- [Wak06] T. Wakamatsu, S. Toyoshima, K. Saito. "Optical reflection response of dye-aggregate films in the absorption bands". *J. Opt. Soc. Am. B* **23**, 1859 (2006).
- [Wal99] D. G. Walter, D. J. Campbell, Ch. A. Mirkin. "Photon-Gated Electron Transfer in Two-Component Self-Assembled Monolayers". *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 402 (1999).
- [Wan03] W. Wang, T. Lee, M. A. Reed. "Mechanism of electron conduction in self-assembled alkanethiol monolayer devices". *Phys. Rev. B* **68**, 035416 (2003).
- [Wan04] Z. X. Wang, A. M. Nygard, M. J. Cook, D. A. Russell. "An evanescent-field-driven self-assembled molecular photoswitch for macrocycle coordination and release". *Langmuir* **20**, 5850 (2004).
- [Wan06] Li Wang, Lei Liu, Wei Chen, Yuanping Feng, Andrew T. S. Wee. "Configuration-Dependent Interface Charge Transfer at a Molecule-Metal Junction". *Journal of the American Chemical Society* **128**, 8003 (2006).
- [Wan08] L. Wang, W. Chen, A. T. S. Wee. "Charge transfer across the molecule/metal interface using the core hole clock technique". *Surface Science Reports* **23**, 465 (2008).
- [Wan97] R. Wang, T. Iyoda, L. Jiang, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima. "Structural investigation of azobenzene-containing self-assembled monolayer films". *Journal of Electroanalytical Chemistry* **438**, 213 (1997). Electron Transfer in Protein and Supramolecular Assemblies at Interfaces.
- [Wei08] T. Weidner, F. Bretthauer, N. Ballav, H. Motschmann, H. Orendi, C. Bruhn, U. Siemeling, M. Zharnikov. "Correlation between the Molecular Structure

- and Photoresponse in Aliphatic Self-Assembled Monolayers with Azobenzene Tailgroups". *Langmuir* **24**, 11691 (2008).
- [Wei98] M. Weinelt, N. Wassdahl, T. Wiell, O. Karis, J. Hasselström, P. Bennich, A. Nilsson, J. Stöhr, M. Samant. "Electronic structure of benzene on Ni(100) and Cu(110): An x-ray-spectroscopy study". *Phys. Rev. B* **58**, 7351 (1998).
- [Wen05] Y. Wen, W. Yi, L. Meng, M. Feng, G. Jiang, W. Yuan, Y. Zhang, H. Gao, L. Jiang, Y. Song. "Photochemical-Controlled Switching Based on Azobenzene Monolayer Modified Silicon (111) Surface". *J. Phys. Chem. B* **109**, 14465 (2005).
- [Wol95] H. Wolf, H. Ringsdorf, E. Delamarche, T. Takami, H. Kang, B. Michel, Ch. Gerber, M. Jaschke, H.-J. Butt, E. Bamberg. "End-group-dominated molecular order in self-assembled monolayers". *J. Phys. Chem.* **99**, 7102 (1995).
- [Xu98] S. Xu, S. J. N. Cruchon-Dupeyrat, J. C. Garno, G.-Y. Liu. "In situ studies of thiol self-assembly on gold from solution using atomic force microscopy". *Journal of Chemical Physics* **108**, 5002 (1998).
- [Yan02] Y. W. Yang, L. J. Fan. "High-Resolution XPS Study of Decanethiol on Au(111): Single Sulfur-Gold Bonding Interaction". *Langmuir* **18**, 1157 (2002).
- [Zha02] M. Zharnikov, M. Grunze. "Modification of thiol-derived self-assembling monolayers by electron and x-ray irradiation: Scientific and lithographic aspects". *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **20**, 1793 (2002).
- [Zha04] C. Zhang, M.-H. Du, H.-P. Cheng, X.-G. Zhang, A. E. Roitberg, J. L. Krause. "Coherent Electron Transport through an Azobenzene Molecule: A Light-Driven Molecular Switch". *Phys. Rev. Lett.* **92**, 158301 (2004).

Liste eigener Publikationen

Veröffentlichungen im direkten Zusammenhang mit dieser Arbeit:

- R. Schmidt, S. Hagen, D. Brete, R. Carley, C. Gahl, J. Dokic, P. Saalfrank, S. Hecht, P. Tegeder, M. Weinelt. "On the electronic and geometrical structure of the *trans*- and *cis*-isomer of tetra-*tert*-butyl-azobenzene on Au(111)". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 4488 (2010)
- C. Gahl, R. Schmidt, D. Brete, E. R. McNellis, W. Freyer, R. Carley, K. Reuter, M. Weinelt. "Structure and Excitonic Coupling in Self-Assembled Monolayers of Azobenzene-Functionalized Alkanethiols". *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 1831 (2010)
- W. Freyer, R. Schmidt, D. Brete, C. Gahl, M. Weinelt. "Switching behavior of azobenzenes bearing an alkanethiol chain in different surroundings". *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **204**, 102 (2009)
- R. Schmidt, E. McNellis, W. Freyer, D. Brete, T. Gießel, C. Gahl, K. Reuter, M. Weinelt. "Azobenzene-functionalized alkanethiols in self-assembled monolayers on gold". *Appl. Phys. A* **93**, 267 (2008)

Veröffentlichungen, die nicht im direkten Zusammenhang mit den hier vorgestellten Ergebnissen stehen:

- S. Wagner, F. Leyssner, Ch. Kördel, S. Zarwell, R. Schmidt, M. Weinelt, K. Rück-Braun, M. Wolf, P. Tegeder. "Reversible photoisomerization of an azobenzene-functionalized self-assembled monolayer probed by sum-frequency generation vibrational spectroscopy". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 6242 (2009)
- P. Dietrich, F. Michalik, R. Schmidt, C. Gahl, G. Mao, M. Breusing, M. B. Raschke, B. Priesch, T. Elsaesser, R. Mendelsohn, M. Weinelt, K. Rück-Braun. "An anchoring strategy for photoswitchable biosensor technology: azobenzene-modified SAMs on Si(111)". *Appl. Phys. A* **93**, 285 (2008)
- A. Melnikov, H. Prima Garcia, M. Lisowski, T. Gießel, R. Weber, R. Schmidt, C. Gahl, N. M. Bulgakova, U. Bovensiepen, M. Weinelt. "Nonequilibrium Magnetization Dynamics of Gadolinium Studied by Magnetic Linear Dichroism in Time-Resolved 4f Core-Level Photoemission". *Phys. Rev. Lett.* **100**, 107202 (2008)

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden auf 11 Konferenzen mit 4 Vorträgen und 8 Postern vorgestellt.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen herzlich bedanken, ohne deren Hilfe diese Arbeit in dieser Form nicht zustande gekommen wäre.

Prof. Dr. Martin Weinelt möchte ich für seine langjährige Unterstützung danken, sowie für die Freiheit, meinen Ideen selbständig nachzugehen. Seine große Erfahrung und auch sein physikalischer Instinkt ließen mich oft die richtige Blickrichtung wiederfinden. Als Chef nahm er sich die Zeit, das Messteam an der BESSY-Beamline selbst zu verstärken. Das rechne ich ihm hoch an.

Dr. Cornelius Gahl kennt auf jede Antwort eine gute Frage. Seine Art, die Dinge bis ins Detail zu Ende zu denken, war bis zum Tag der Abgabe anspornend und hilfreich. Ohne seine Rechnungen wäre das Verständnis der exzitonischen Kopplung im SAM weit weniger gediehen als es geschehen ist.

Daniel Brete war mein Verbündeter im Kampf mit den nicht immer berechenbaren Naturgewalten auf und neben der Au(111)-Oberfläche. Mit seinem ausdauernden Einsatz hat er das Projekt weit vorangetrieben. Ich bin sehr froh, dass er an seine Diplom- noch eine Doktorarbeit angeschlossen hat. *Dr. Robert Carley* und *Dr. Helena Prima Garcia* habe viele Nächte mit mir an der BESSY-Beamline zugebracht und mitgefiebert, auch wenn sie manchmal sicherlich lieber ganz andere Projekte bearbeitet hätten. *Dr. Tanja Gießel* stellte zu Beginn des Sfb-Teilprojekts am Max-Born-Institut wichtige Weichen.

Dr. Wolfgang Freyer und *Katrin Herrmann* versorgten mich nicht nur mit Azobenzolen, sondern auch mit Kaffee und Kuchen. Sie waren stets am Fortschritt meiner Arbeit interessiert, sowie offene und lieb gewonnene Diskussionspartner.

Dr. Erik McNellis und *Prof. Dr. Karsten Reuter* danke ich für eine wirkungsvolle Zusammenarbeit. Mit ihren Rechnungen zur elektronischen Struktur der Azobenzole haben sie einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet.

Dr. Petra Tegeder und *Dr. Sebastian Hagen* ermöglichten uns durch ihre freundschaftliche und stets schnelle Unterstützung einen effizienten Start in das System TBA/Au(111). Besonders danke ich Sebastian für seinen Einsatz an allen Fronten zweier BESSY-Messzeiten.

Dr. Marten Piantek schenkte mir in der heißen Phase seiner Promotion seine Zeit, um die gemessenen NEXAFS-Spektren ausführlich zu diskutieren. Ebenfalls danke ich *Prof. Dr. Klaus Baberschke*, der mich zu Beginn der Arbeit in die Beschreibung der Shape-Resonanzen einführte. *Prof. Dr. Wolfgang Kuch* danke ich für sein entgegenkommendes Interesse an dieser Arbeit und die freundliche

Aufnahme in seinem Gruppenseminar.

Prof. Dr. Paul Fumagalli stellte einen Goldverdampfer zur Verfügung, und *Michael Karcher* half bei der Herstellung von Goldsubstraten.

Dr. Manfred Buck und *Prof. Dr. Nacho Pascual* danke ich für ihre fachliche Anleitung bei der Benutzung ihrer Tunnelmikroskope.

Roman Peslin danke ich für die verlässliche und freundschaftliche Zusammenarbeit bei der Entwicklung neuer UHV-Komponenten. *Reinhard Grosser* und *Rainer Schumann* hatten großes Verständnis für die speziellen Anforderungen von BESSY-Messzeiten. In jenen Wochen waren sie zu praktisch jeder Uhrzeit Ansprechpartner, wenn es um kurzfristige Reparaturen an der UHV-Kammer ging.

Zur guten Zusammenarbeit am Max-Born-Institut trug nicht zuletzt die gemeinsam verbrachte Zeit abseits der täglichen Arbeit bei. Besonderes danke ich dahingehend meinen Kollegen *Dr. Christian Eickhoff*, *Roman Peslin*, *Marianne Gellon* und *Sabine Winter*.

Bei meiner Familie und *Julia Feuerhahn* möchte ich mich für ihr Verständnis und ihre emotionale Unterstützung im Lauf dieser Arbeit bedanken.

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbst und ohne weitere Hilfsmittel, außer den angegebenen, angefertigt zu haben.

Nürnberg, den 04. Januar 2011:

Akademischer Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version
aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

