

Kapitel 1

Die Einleitung

Die größte wissenschaftliche Herausforderung in der Chemie heutzutage ist das Verständnis und die Kontrolle der Reaktionsschritte chemischer Reaktionen. Durch ein komplettes Verständnis und die Kontrolle von molekularen Prozessen können neue wissenschaftliche Kenntnisse gewonnen und unsere Vorstellungen der Nanowelt ergänzt werden.

Um eine chemische Reaktion komplett zu beschreiben, müssen Anregungsmechanismus und Ablauf der Reaktion verstanden werden. Durch die systematische Variation der Manipulationsparameter bei der Anregung eines bestimmten Prozesses ist es möglich, den zugrunde liegenden Anregungsmechanismus und Ablauf der angeregten chemischen Reaktionen aufzuklären.

Die experimentellen Rastersondentechniken bieten die Möglichkeit, Einzelmoleküle als individuelle Einheiten in einer definierten Umgebung zu untersuchen und dabei sowohl Verfahren zu ihrer direkten Kontrolle zu entwickeln, als auch ihre Funktion für Anwendungen in der Nanotechnik maßzuschneidern. Damit können die spezifischen Effekte, die in klassischen Messungen an Ensembles von Molekülen verborgen bleiben, aufgeklärt werden und die wissenschaftlichen Grundlagen für mögliche Anwendungen bestimmt werden. Das RTM ist für die Untersuchung von chemischen Reaktionen auf der Oberfläche geeignet, da die Reaktionsprodukte direkt abgebildet werden können.

Das Rastertunnelmikroskop kann einerseits eingesetzt werden, um die Strukturen auf Nanometerskala kontrolliert zu verändern [26], [43] und Strukturen aus Einzelbausteinen herzustellen [44]. Andererseits erlaubt es die quantitative Untersuchung von Prozessen, die bei elektroneninduzierten Prozessen auf der Nanometerskala stattfinden.

Die Durchführung der Ullman Reaktion auf Cu(111) in der AG Rieder an der FU-Berlin [22] hat gezeigt, dass es mit dem RTM möglich ist, die Einzelschritte einer chemischen Reaktion sowohl anzuregen als auch zu verfolgen. Mit diesem Experiment wurde zum ersten Mal der Ablauf einer chemischen Reaktion an einzelnen Molekülen kontrolliert.

Bei der Formation von Biphenylmolekülen auf Cu(111) wurden zuerst zwei C-I Bindungen innerhalb von zwei Molekülen gebrochen und anschließend wurde eine C-C Bindung zwischen zwei Phenylen gebildet [22]. Es wurden auch weitere Moleküle aus Einzelbausteinen

hergestellt: ein CO₂-Molekül wurde aus CO und O [124] und ein [Fe(CO₂)]-Molekül aus (Fe-CO)- und CO-Molekülen [123] hergestellt.

Mit dem RTM wurde auch die Steuerung einer chemischen Reaktion durch die gezielte Aktivierung bzw. Unterdrückung unterschiedlicher Reaktionskanäle erreicht [55]. Je nach Anregungsenergie wurden die unterschiedlichen Molekülschwingungen von Ammoniak auf Cu(100) angeregt so dass entweder Desorption oder laterale Bewegung induziert wurden.

Die Untersuchung der Dissoziation von einzelnen O₂-Molekülen auf Pt(111) hat gezeigt, dass die Kopplung von Elektronen zu den Kernfreiheitsgraden Schwingungen innerhalb des Moleküls anregt, die zur Bindungsbrechung führen [58], [121]. Die Anregung der Dissoziation sowohl von O₂-Molekülen auf Ag(110) als auch von Benzolmolekülen auf Cu(001) [21] und Cu(110) [20] erfolgt nicht über die Anregung von Schwingungsmoden, sondern über ein Molekülorbital. Die schrittweise Wasserstoffabspaltung wurde sowohl für Acetylen auf Cu(001) [122] als auch für Benzol und Pyridin [21] festgestellt.

Weiterhin wurde der Anregungsmechanismus der Rotation von kleinen Molekülen untersucht. Die Messungen zeigen, dass die Anregung der Schwingungsmoden des O₂-Moleküls auf Pt(111) [19] und Acetylenmolekülen auf Cu(001) [51] die Rotation der Moleküle induzieren kann.

Das Ziel dieser Arbeit ist, durch die Aufklärung von bis zu diesem Zeitpunkt nicht untersuchten chemischen Reaktion auf der Nanometerskala, einen allgemeinen wissenschaftlichen Beitrag zur Nanochemie zu leisten. Der Schwerpunkt meiner Arbeit liegt in der Anregung und Untersuchung der Isomerisierung innerhalb von einzelnen substituierten Benzolmolekülen. Die Isomerisierung kennzeichnet chemische Reaktionen, bei denen sich die Konfiguration innerhalb des Moleküls ändert und die chemische Zusammensetzung dabei unverändert bleibt. Eine derartige Konfigurationsveränderung wurde bis zu diesem Zeitpunkt auf einer Oberfläche nicht erreicht.

In dieser Arbeit zeige ich, dass es auf einer Oberfläche möglich ist, die Konfiguration innerhalb einzelner Dichlorbenzol- und Chlornitrobenzolmoleküle gezielt zu ändern. Es ist möglich, die Position des Chloratoms und eines Wasserstoffatoms innerhalb des Moleküls zu vertauschen, wobei die Position des anderen Substituenten unverändert bleibt. Die Adsorption auf einer 2D Oberfläche verursacht 2D Chiralität. In Experimenten konnte auch die 2D Chiralität von Molekülen geändert werden. Das ist bis jetzt die erste Studie an substituierten Benzolen auf einer Oberfläche, die gezeigt hat, dass es möglich ist, zwischen verschiedenen Konfigurationen innerhalb des Moleküls zu „schalten“.

Die Isomerisierung von substituierten Benzolmolekülen wurde auf drei verschiedenen Oberflächen Cu(111), Ag(111) und Au(111) angeregt und detailliert untersucht. Der Anregungsmechanismus und der Ablauf wurden bestimmt und damit wurde diese chemische Reaktion auf allen drei Oberflächen komplett beschrieben. Es wurde festgestellt, dass die Anregung der Isomerisierung immer über die Anregung von bestimmten Molekülschwingungen erfolgt. Dabei wird eine derartige Bewegung innerhalb des Moleküls angeregt, dass sich das Chloratom und das Wasserstoffatom annähern und schließlich die Plätze tauschen.

Diese Arbeit ist wie folgt aufgebaut:

Im Kapitel 2 sind die Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops und die Manipulation mit dem RTM beschrieben. Zusätzlich ist die Methode der Greenschen Funktionen dargestellt, die in der Gruppe von J. Nieminen von der Universität Tampere in Finnland benutzt wurde, um die RTM-Bilder zu simulieren.

Im Kapitel 3 ist das UHV-System und die Probenpräparationsprozedur beschrieben. Die verwendeten Proben und die Moleküle werden beschrieben und es wird ein Überblick auf die bisherigen Messungen gegeben.

Im ersten experimentellen Teil der Arbeit, im Kapitel 4, sind die Messungen von Phenylresten und substituierten Benzolmolekülen auf Cu(111) zusammengefasst. Dabei wird die Adsorptionsgeometrie von Phenylresten, Nitrobenzol und Chlornitrobenzolmolekülen aufgrund der RTM-Messungen unter Zuhilfenahme von theoretischen Rechnungen bestimmt.

Der Schwerpunkt im Kapitel 5 liegt in der Untersuchung der elektroneninduzierten Manipulation von Nitrobenzol- und Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111). In diesem Teil der Arbeit wird die Adsorptionsgeometrie von Nitrobenzolmolekülen geändert und die Diffusion angeregt. Innerhalb von einzelnen Chlornitrobenzolmolekülen wird die Isomerisierung und der Adsorptionsplatzwechsel des Chloratoms angeregt und untersucht.

Im Kapitel 6 wird die Isomerisierung innerhalb von einzelnen Chlornitrobenzolmolekülen auf Au(111) beschrieben. Zusätzlich wird die Rotation von Chlornitrobenzolmolekülen in der Abhängigkeit vom Adsorptionsplatz untersucht.

Schließlich wird in Kapitel 7 der Anregungsmechanismus der Isomerisierung innerhalb von einzelnen Dichlorbenzolmolekülen auf Ag(111) bestimmt.

