

## Kapitel 5

### Elektroneninduzierte Manipulation von substituierten Benzolmolekülen auf Cu(111)

In der Chemie sind die Bausteine Elektronen, Protonen und Neutronen und die fundamentale Kraft ist die Coulomb-Kraft. Zentrale Frage in der Chemie ist, wie die Atome in Molekülen bei einer Anregung untereinander wechselwirken, um Bindungen zu brechen oder zu bilden. Bei der Dissoziation von chemischen Bindungen wird die Anregungsenergie in die Auseinanderbewegung der Atome konvertiert. Andererseits, um eine chemische Bindung in einer Reaktion herzustellen, muss ein Reaktant in die Nähe eines anderen gebracht werden und sie müssen „kompatibel“ sein.

Bei der Bindungsbrechung und Bindungsbildung bewegen sich in dem Prozess beteiligte Atome und in vielen chemischen Reaktionen sind sowohl Schwingungs- als auch Rotationsbewegungen beteiligt. Deswegen sind die Untersuchungen von diesen Bewegungen in der Chemie sehr wichtig. Das Konzept der Reaktionskoordinate wurde aufgrund der Beobachtung, dass die Bewegung von bestimmten Bindungen den Fortschritt der Reaktion diktiert, entwickelt. Mit selektiver Anregung von bestimmten Schwingungen können die Reaktionsraten und Reaktionswege beeinflusst werden. Dabei ist es nicht nur nötig, dass die Anregungsenergie in eine bestimmte Reaktionskoordinate transferiert wird, zusätzlich muss die Reaktion ausgelöst werden, bevor Verluste der in der Reaktionskoordinate gelagerten Energien auftreten [116], [117], [118], [119]. Um die Dynamik einer chemischen Reaktion komplett zu beschreiben, muss der Anregungsmechanismus und der Ablauf verstanden werden.

Die Schwingungsbewegungen, als Bestandteil vieler chemischer Reaktionen, können gut mit Methoden wie zum Beispiel EELS und HRLEES untersucht werden [110], andererseits ist die Untersuchung von Rotationsbewegungen nicht einfach. Rotationsmoden sind mit EELS für ein Ensemble von physisorbierten  $H_2$  Molekülen auf Ag(111) und Ag Filmen [111], Cu(100) [112] und Cu(510) [113] registriert worden. Die Rotation von kleinen Molekülen kann mit dem RTM induziert und visualisiert werden. So verursacht die Anregung der Schwingungsmoden des  $O_2$ -Moleküls auf der Pt(111)-Oberfläche eine reversible gehinderte Rotation des Moleküls auf der Oberfläche [19]. Die reversible Rotation von Si-Dimeren auf der Si(100)-Oberfläche [114], die Rotation vom Acetylen auf der Pd(111)-Oberfläche [115] und auf Cu(001) [51] wurden ebenfalls untersucht.

Die Dissoziation von einzelnen  $O_2$ -Molekülen wurde auf Pt(111) [58], [121] und Ag(110) [54] untersucht. Dabei erfolgte die Anregung nicht über die Anregung von Schwingungsmoden

sondern über bestimmte Molekülorbitale. Für die Dissoziation von Kohlenwasserstoffen ist wegen der starken C-H Bindung eine Energie von (1-4 eV) nötig. Die schrittweise Wasserstoffspaltung vom Ethylen zum Ethan hat Informationen über den Mechanismus und über Zwischenprodukte geliefert [21], [122]. Die schrittweise Wasserstoffabspaltung wurde für Acetylen [122] sowie für Benzol und Pyridin [21] auf Cu(001) beobachtet.

Mit dem RTM ist es möglich, die Bindungen innerhalb von Molekülen nicht nur zu brechen, sondern auch zu bilden. Ein  $[Fe(CO_2)]$ -Molekül wurde aus  $(FeCO)$ - und  $CO$ -Molekülen [123] gebildet. Außerdem wurde ein  $CO_2$ -Molekül aus  $CO$  und  $O$  [124] hergestellt. Die C-C-Bindung wurde bei der Bildung von Biphenylmolekülen aus zwei Iodbenzolmolekülen auf der Cu(111)-Oberfläche gebildet [22].

Die RTM Untersuchung der lateralen Bewegung und Desorption von  $NH_3$ -Molekülen auf Cu(100) hat gezeigt, dass die Anregung dieses Prozesses durch die Anregung von zwei verschiedenen internen Schwingungsmoden erfolgt [55]. Dabei ist es mit bestimmten Spannungen und Strömen möglich, einen von diesen beiden Prozessen durch die Anregung einer bestimmten Schwingung unabhängig vom anderen Prozess auszulösen, und damit die selektive Chemie durchzuführen.

Der Schwerpunkt in diesem Teil der Arbeit liegt in der Untersuchung des Anregungsmechanismus und des Ablaufes einer chemischen Reaktion, die innerhalb von einzelnen 1,3-Chlornitrobenzolmolekülen und 1,2-Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111) induziert und visualisiert wurde. Im Folgenden wird gezeigt, dass es mit dem RTM möglich ist, diese lokale chemische Reaktion durchzuführen und den Anregungsmechanismus und die Dynamik der chemischen Reaktion zu verstehen. In dieser chemischen Reaktion, die in der Chemie als Isomerisierung bekannt ist, werden die Positionen des Chloratoms und eines Wasserstoffatoms innerhalb des Moleküls vertauscht. Das ist bis jetzt die erste Anregung einer derartigen Reaktion mit dem RTM.

Bei der Anregung dieser Reaktion werden zunächst Schwingungen innerhalb des Moleküls angeregt, so dass das Chloratom und ein Wasserstoffatom sich annähern und gegenseitig die Plätze tauschen. Es kommt dabei nicht zum Abspalten von Chlor und Wasserstoffatom mit anschließender Bindung in anderer Position. Der Prozess kann eher wie ein Quantentunneln verstanden werden. Das Modell des Heizens über Schwingungsanregung wurde benutzt, um die Ordnung des Prozesses zu bestimmen.

Ein zusätzlicher Prozess, in dem das Chloratom den Adsorptionsplatz zwischen Brücken- und benachbarten Muldenposition wechselt, wurde im gleichen Energiebereich angeregt. Die Anregung dieses Prozesses erfolgt über die Anregung der gleichen Schwingung, die auch für die Anregung der Isomerisierung verantwortlich ist.

In zweitem Teil des Kapitels wird die elektroneninduzierte Manipulation von Nitrobenzolmolekülen präsentiert. Dabei wurde entweder die Adsorptionsgeometrie des Moleküls von parallel zur Oberfläche zu hoch gekippt geändert, oder die Diffusion des Moleküls angeregt.

## 5.1. Die Isomerisierung von Chlornitrobenzolmolekülen

Im Folgenden wird gezeigt, wie die elektroneninduzierte Anregung der Isomerisierung in der organischen Chemie schematisch dargestellt wird. In dieser Darstellung wird davon ausgegangen, dass das ankommende Elektron für eine gewisse Zeit im Molekül bleibt und dass die Isomerisierung über Ionisierung des Moleküls erfolgt. In Abbildung 5.1 sind Anregung, Zwischenstufe und anschließend die Isomerisierung schematisch dargestellt [134]. Die Nitrogruppe im Chlornitrobenzolmolekül zieht negative Ladung aus dem Ring. Im dargestellten Mechanismus führt ein zusätzliches ankommendes Elektron zu noch größerer Delokalisierung

von  $\pi$  Elektronen im Molekül. Es entsteht eine karbanionische Zwischenstufe. Dabei kann die C-Cl Bindung abgespalten werden, aber das Chloratom muss nicht unbedingt das Molekül verlassen. Das Chloratom kann sich zunächst zusätzlich an das benachbarte Kohlenstoffatom anlagern. In dieser Zwischenstufe wird die negative Ladung über die Stelle, wo die Nitrogruppe gebunden ist, delokalisiert. Anschließend kann das Wasserstoffatom, das zusammen mit dem Chloratom an einem Kohlenstoff liegt, abgespalten werden und an das benachbarte Kohlenstoffatom binden. Bei diesem Prozess verlässt das Elektron das Molekül so, dass das Molekül wieder neutral wird. Charakteristisch für diese chemische Reaktion ist, dass beide Atome während der Reaktion die ganze Zeit innerhalb des Moleküls bleiben.

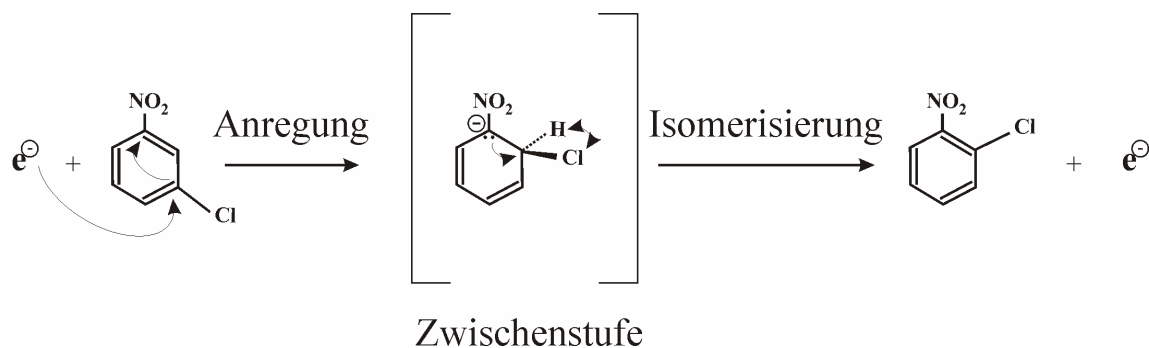


Abb. 5.1: Die Anregung der Isomerisierung mit einem Elektron.

Die Zwischenstufe bei der Isomerisierung kann in Form von verschiedenen Resonanzstrukturen dargestellt werden (siehe Abbildung 5.2). Die verschiedenen Resonanzstrukturen sind die Folge des Resonanzeffektes [135]. Dieser Effekt tritt bei ungesättigten und organischen Molekülen in dem Fall auf, wenn ein Substituent an einer Doppelbindung oder an einem aromatischen Ring mit  $\pi$ - oder nichtbindenden p-Elektronen zu den  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindung oder des Ringes in Konjugation tritt und dadurch entweder negative Ladung aus dem ungesättigten System abzieht oder negative Ladung in dieses hineindrückt. Die Bezeichnung Resonanzeffekt rührt daher, dass man in diesen Fällen die wirkliche Ladungsverteilung durch Kombinationen verschiedener Grenzstrukturen beschreiben kann, da eine Delokalisierung der Elektronen besteht. Dieser Effekt ist über mehrere Bindungen hinweg wirksam. Die Delokalisierung der negativen Ladung kann dabei über den Ring wandern [134], wobei alle in Abbildung 5.2 dargestellten Resonanzstrukturen gleich wahrscheinlich sind.

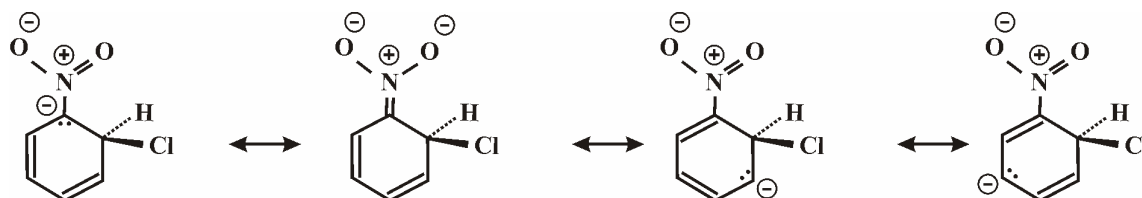


Abb. 5.2: Schematische Darstellung der Delokalisierung der Elektronen innerhalb eines Chlor-nitrobenzols-Ion.

Bei der Anregung der Isomerisierung, in der Zwischenstufe, muss sich nicht unbedingt das Chloratom am benachbarten Kohlenstoffatom anlagern. Es ist möglich, dass das Chloratom sich an ein anderes Kohlenstoffatom innerhalb des Ringes addiert. Auf diese Weise kann die 2D Chiralitätsveränderung beschrieben werden. Die Nitrogruppe nimmt bei der Isomerisierung nicht aktiv teil, sie hat aber wegen des starken anziehenden Charakters der delokalisierten negativen Ladung innerhalb des Ringes eine stabilisierende Rolle. Sie wird vom Chloratom nicht „gezwungen“, die Position mit ihm zu tauschen.

Die Anregung der Isomerisierung in diesem Formalismus kann zusammengefasst werden: Das von der Spitze kommende Elektron wird zuerst ins Molekül integriert. Auf diese Weise entsteht ein Chlornitrobenzolanion. Das zusätzliche Elektron bewirkt eine zusätzliche Delokalisierung der negativen Ladung, die über den Ring verteilt ist. Als Folge können das Chloratom und ein Wasserstoffatom die Plätze tauschen. Anschließend verlässt das Elektron das Molekül, wobei sich das Molekül wieder im Gleichgewicht befindet.

Dieser Anregungsmechanismus unterscheidet sich stark von dem physikalischen Mechanismus, der in Rahmen diese Arbeit, wie in diesem Kapitel später beschrieben wird, festgestellt wurde.

## 5.2. Die Anregung der Isomerisierung

Die Messungen auf Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111) waren nicht unproblematisch. Erstmal schien das Chloratom im Molekül nicht festgebunden zu sein. Schon bei kleinen Spannungen in der Größenordnung von einigen 100 mV und kleinen Strömen, die im Pikoamperebereich liegen, wurde Chlor vom Molekül abgespalten. Bei der Adsorption abgespaltenen Chloratome haben sich bei der Abbildung bewegt und sind an die Spitze gesprungen. Um das System stabil abzubilden wurden eine Spannung von 100 mV und Strom von 50 pA benutzt. Bei so kleinen Tunnelströmen ist die Auflösung nicht besonders gut, da die Spitze weit weg vom Molekül ist. Folglich sind die Moleküle in den folgenden RTM-Bildern weniger scharf abgebildet als im Kapitel 4.

Um einen Überblick zu schaffen, wie sich die CINB Moleküle bei der Abbildung mit verschiedenen Tunnelspannungen verhalten, wurde zuerst eine Spannungsserie gemessen. In dieser Serie wird die gleiche Stelle mit verschiedenen Spannungen bei gleichem Strom abgebildet. Die Serie wurde aufgenommen, wie im Kapitel 4 beschrieben wurde. Aus der Spannungsserie kann man sehen wenn irgendwas mit Molekülen bei der Abbildung mit bestimmten Spannungen passiert. Eine solche Serie ist interessant, weil man daraus sehen kann welche Prozesse bei welchen Spannungen stattfinden. Aus dieser Spannungsserie wurde zum Beispiel festgestellt, dass die Moleküle bei der Abbildung mit Spannungen ab 350 mV rotieren. Weiter wurde beobachtet, dass sich bei der Abbildung mit 170 mV die Position des Chloratoms innerhalb des Moleküls ändert und dass es schon mit 180 mV möglich ist das Chloratom vom Molekül zu spalten.

Die vier hintereinander aufgenommenen RTM-Bilder in Abbildung 5.3 zeigen die Veränderung des Moleküls bei der Abbildung mit Spannungen höher von 400 mV. Die Bewegung des Moleküls ist kompliziert und stellt eine Überlagerung von der Rotation des gesamten Moleküls und dem Platzwechsel vom Chloratom dar. In Abbildung 5.3 a) und 5.3 d) rotiert das Molekül bei der Abbildung nicht, nur scheint es, dass sich das Chloratom etwas bewegt hat. In Abbildung 5.3 b) hat sich die Orientierung der Nitrogruppe im oberen Teil des Bildes geändert, weiters bewegt sich den Chloratom zwischen 1,3-CINB und 1,2-CINB Konfiguration, wobei diese Bewegung im RTM Bild in Form von zwei zusätzlichen kleinen „Erhebungen“ auf der linken Seite sichtbar ist. Im unteren Teil des Bildes hat sich die Orientierung der Nitrogruppe wahrscheinlich rückgängig geändert, so dass das Chloratom in diesem Teil des Bil-

des die gleiche Position wie in a) hat. In Abbildung 5.3 c) rotiert das Molekül zusätzlich und diese Bewegung ist im rechten Teil des Bildes bei der Abbildung der Nitrogruppe sichtbar. Kleine „Erhebungen“ auf der linken Seite zeigen wieder einen Adsorptionsplatzwechsel des Chloratoms während der Abbildung.

Durch elektroneninduzierten Manipulation wurde der Prozess genauer untersucht. Die Isomerisierung wurde angeregt, indem zwischen 1,3- und 1,2- Konfigurationen innerhalb von einzelnen Molekülen „geschaltet“ wurde. Genauer gesagt wurde die Position eines Substituenten mit der eines Wasserstoffs vertauscht. Die Anregungsenergie bestimmt dabei, mit welchem Wasserstoff des Phenyls das Chloratom seinen Platz tauscht. Dabei wurde gelegentlich auch die 2D Chiralität des Moleküls verändert. Die Isomerisierung innerhalb von einzelnen Molekülen wurde über einige tausend Mal registriert.

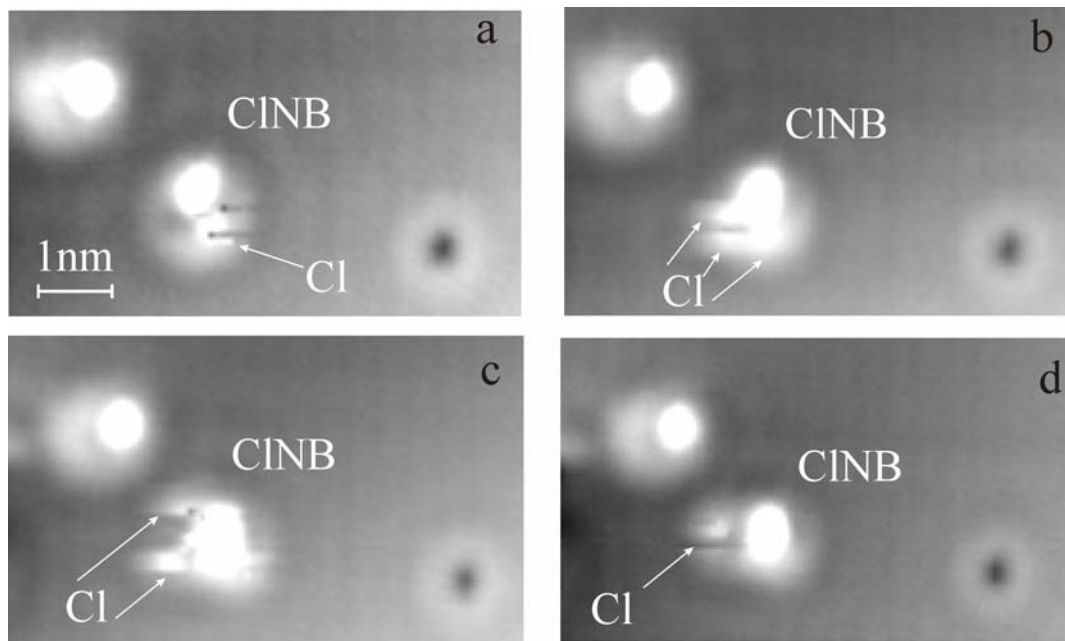


Abb. 5.3: Mit „normalen“ Tunnelspannung bei der Abbildung wurde die Bewegung des Chloratoms induziert, Tunnelparameter: (a) ( $I=55$  pA,  $U=420$  mV), (b) ( $I=55$  pA,  $U=430$  mV), (c) ( $I=55$  pA,  $U=440$  mV), (d) ( $I=55$  pA,  $U=460$  mV).

Im Folgenden werden die drei in Abbildung 5.4 gezeigten Manipulationen aus einer Serie von 61 Manipulationen erläutert, die an demselben Molekül durchgeführt worden sind. Die hohe Auflösung ermöglicht direkte Injektion von Tunnelelektronen in die Erhöhung, die das Chloratom charakterisiert.

Die Bilder links sind immer die RTM-Bilder vor und die Bilder rechts nach der Manipulation. Die Anregungsspannung ist jeweils 300 mV und die Injektion von Tunnelelektronen erfolgte immer direkt in die Erhöhung, die das Chloratom charakterisiert. Die blauen Ellipsen in den RTM-Bildern sind die Nitrogruppen und die grünen Kreise sind die Chloratome. Die gleiche Farbkodierung benutze ich auf der rechten Seite. Die Sprünge in den I-t Kurven zeigen Positionsänderungen des Chloratoms bei der Manipulation.

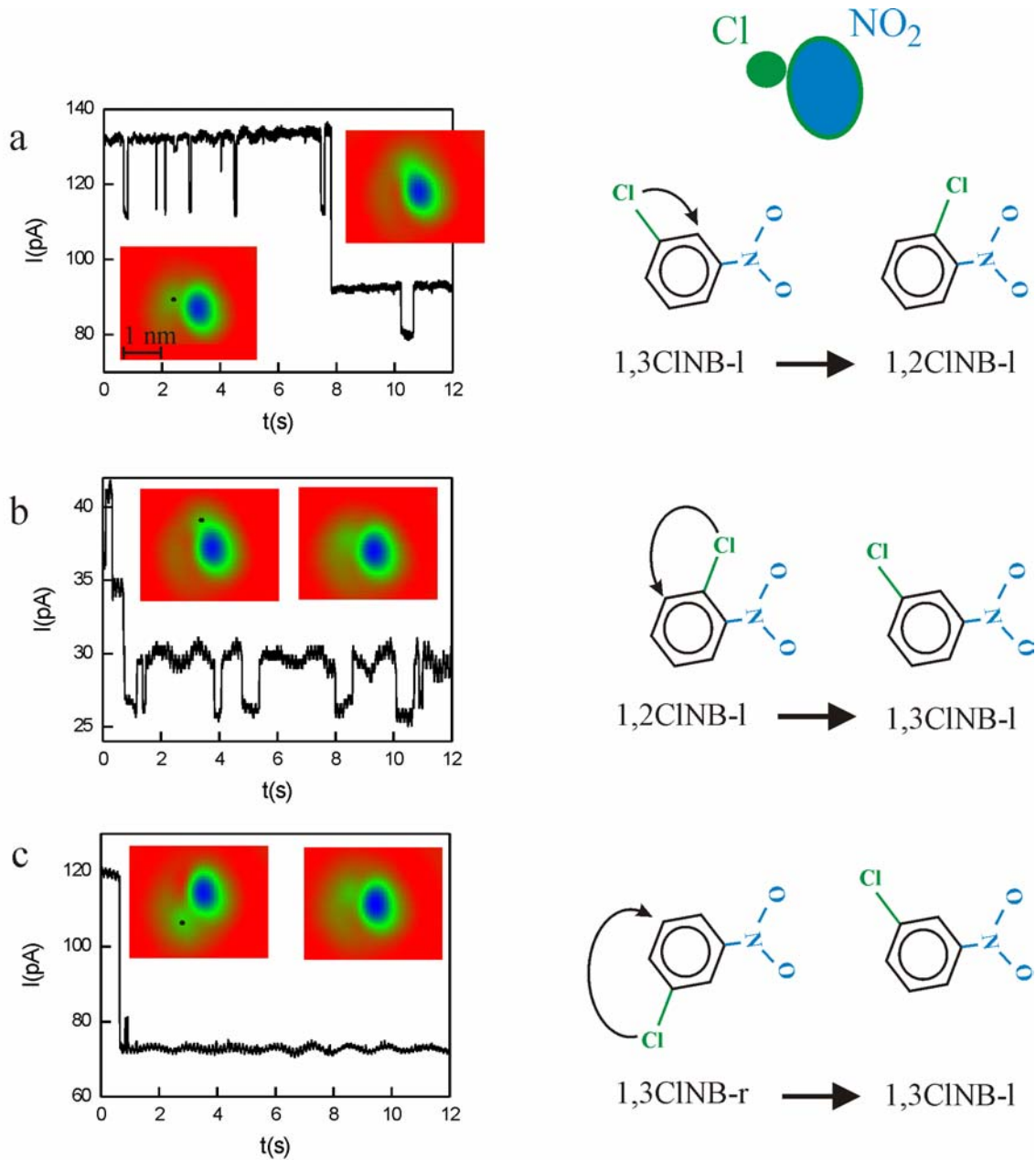


Abb. 5.4: Isomerisierung innerhalb von einem einzelnen CINB-Molekül. a) Veränderung von 1,3- in die 1,2-Konfiguration, b) umgekehrt, c) 2D Chiralitätsveränderung. Blaue Ellipsen sind die Nitrogruppen und grüne Kreise die Chloratome (Tunnelparameter:  $I=55$  pA,  $U=100$  mV).

Im ersten RTM-Bild links in Abbildung 5.4 a) sieht man ein 1,3-Chlornitrobenzol. Das RTM Bild nach der Manipulation zeigt ein 1,2-Chlornitrobenzol. Der Stromabfall in der ersten Kurve bei etwa 8 Sekunden zeigt, dass Chlor sich aus der 1,3- in die 1,2-Konfiguration bewegt hat. Die Stromkurve zeigt noch, dass Chlor nicht direkt in die 1,2-Konfiguration springt, sondern die Konfigurationsveränderung über zwei Zwischenzustände erfolgt. Diese Zwischenzustände im oberen und unteren Teil der Stromkurve entsprechen einem Adsorptionsplatzwechsel des Chloratoms.

Chlor kann aus verschiedenen Anfangspositionen in die 1,3-Konfiguration zurückmanipuliert werden. Bei der zweiten Manipulation b) bewegt sich das Chloratom aus der 1,2-Konfiguration (RTM Bild links) in die 1,3-Konfiguration (Bild rechts). Die Konfigurationsveränderung ist wieder nicht direkt. Am Anfang wechselt Chlor seinen Adsorptionsplatz und der Sprung in die 1,2-Konfiguration erfolgt nach etwa 1,5 s. Im weiteren wechselt Chlor wiederholt seinen Adsorptionsplatz.

Der Abfall bei etwa 30 s in der dritten Manipulationskurve c) zeigt die 2D Chiralitätsveränderung. In diesem Fall erfolgt die Konfigurationsveränderung direkt.

Die meisten Manipulationskurven zeigen, dass neben Anfangs- und Endzuständen noch zwei zusätzliche Zustände für eine gewisse Zeit stabil sind. Bei der Anregung der Rotation von O<sub>2</sub>-Molekülen auf Pt(111) zeigten die Manipulationskurven zwei Plateaus [19]. Die Erklärung dafür war, dass das Molekül zwischen drei Positionen auf der Oberfläche rotiert. Bei in dieser Arbeit durchgeführten Manipulationsexperimenten hat sich die Orientierung des Moleküls auf der Oberfläche nicht geändert, was aus der unverändert gebliebenen Position der Nitrogruppe ersichtlich ist. Somit wurde keine Rotation des Moleküls angeregt. Das einzige was sich in den RTM-Bildern verändert hat, war die relative Position des Chloratoms in Bezug zur Nitrogruppe. Dementsprechend sind die Plateaus in Stromkurven mit einer Positionsveränderung des Chloratoms verbunden.

Um das Rätsel von mehreren Plateaus in den Manipulationskurven zu lösen, wurden alle RTM-Bildern vor und nach der Manipulation aus dieser Serie genommen und Ellipsen über Nitrogruppe und Kreise über dem Chlor gezeichnet. Alle so gezeichnete Ellipsen mit Kreisen wurden übereinander gelegt, wie es in Abbildung 5.5 gezeigt ist. Diese zeigt, dass neben 1,3-Konfiguration (1 und 5 in Abbildung 5.5 a)) und 1,2-Konfiguration (3 in Abbildung 5.5 a)) noch mindestens zwei zusätzliche Positionen des Chloratoms auftreten.

Die Untersuchung der Adsorption von Chloratomen auf Cu(111) [130] hat gezeigt, dass dreifachkoordinierte Muldenplätze bevorzugte Adsorptionsplätze sind. Die Adsorption in der Brückenposition war selten und eine Adsorption in der on-top-Position ist nicht gefunden worden. Die hier durchgeführte Studie zeigt, dass einzelne 1,3-CINB und 1,2-CINB Moleküle wie man es für konjugierte  $\pi$  Elektronensysteme erwartet [104], [13], [79], [80], [81] mit dem Phenylring parallel zur Cu(111) Oberfläche adsorbieren, wobei das Zentrum des Phenylrings in dem on-top-Platz sitzt. Für die gefundene on-top Adsorptionsgeometrie liegt Chlor, bei einem optimalen Winkel der C-Cl Bindung in der energetisch ungünstigen Brückenposition (siehe Abbildung 5.6 a)). Bei der Manipulation kann Chlor in einen benachbarten, dreifach koordinierten Muldenplatz springen und dort bleiben (siehe Abbildung 5.6 b)). In diesem Fall ist die C-Cl Bindung deformiert, aber Chlor hat einen günstigen Adsorptionsplatz. In Abbildung 5.6 c) ist gezeigt, wie sich das Erscheinungsbild des Moleküls ändert in dem Fall wenn das Chloratom seine Position von Mulden- zu Brückenposition wechselt. Für die on-top Adsorptionsgeometrie ist es unmöglich, dass gleichzeitig die C-Cl Bindung einen optimalen Winkel und Chlor einen günstigen Adsorptionsplatz haben. Aus diesem Grund springt Chlor bei Elektroneninjektion oberhalb des Chloratoms bei der Manipulation zwischen zwei benachbarten Plätzen hin und her, was in Manipulationskurven in der Form von Zwischenzuständen sichtbar ist.

Da die Frage von zusätzlichen Plateaus mit der Positionsveränderung des Chloratoms verbunden ist, sieht man oft in Manipulationskurven einen Adsorptionsplatzwechsel des Chloratoms zwischen bevorzugten und ungünstigen Adsorptionsplätzen. Dieser Adsorptionsplatzwechsel zwischen bevorzugten und ungünstigen Plätzen ist in Form von Zwischenzuständen in den Manipulationskurven zu sehen.

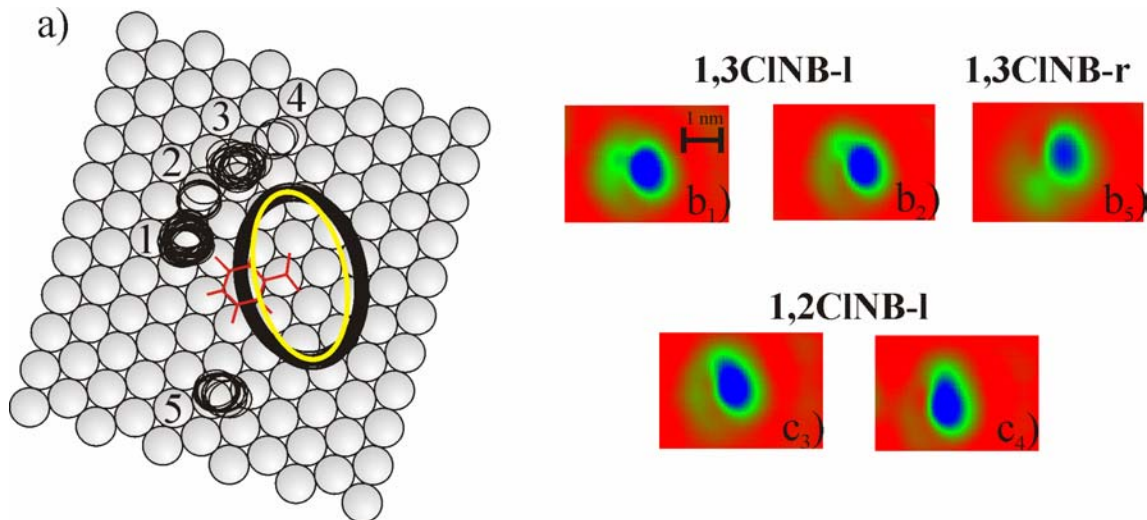


Abb. 5.5: Verschiedene Konfigurationen innerhalb des Chlornitrobenzolmoleküls (Tunnelparameter:  $I=50$  pA  $U=100$  mV). Blaue Ellipsen in RTM-Bildern entsprechen den Nitrogruppen und die grüne Kreise den Chloratomen.

Dies kann mit Untersuchungen der Dynamik von einzelnen Kobalt (Co) Atomen auf Cu(111) verglichen werden, wo der Strom in der Manipulationskurve zwischen vier Plateaus während der Manipulation springt, wobei nach der Manipulation auch keine Veränderung in RTM Bildern beobachtet wurde [139]. In diesem Fall hat die Anwesenheit der Spitze das Potential auf der Oberfläche so geändert, dass Co Atome zwischen dem hcp- und drei benachbarten fcc-Plätzen springen. Fcc-Plätze sind die bevorzugte Adsorptionsplätze für Co Atome [140], [141], so dass bei der Manipulation Co Atome zwischen bevorzugten und in der Nähe liegenden Plätzen springen.

Das RTM-Bild, in dem Chlor in einem dreifachkoordinierten Muldenplatz liegt (Abbildung 5.6 b) und d)), ändert sich im Vergleich zu dem Bild, wo sich das Chlor in der benachbarten Brückenposition befindet (Abbildung 5.6 a), e)). Das Erscheinungsbild von einem CINB-Molekül ist stark von der Position des Chloratoms und von seinem Adsorptionsplatz abhängig. Bei dem Adsorptionsplatzwechsel zwischen der Brückenposition und dem benachbarten, dreifachkoordinierten Muldenplatz handelt es sich um sehr kleine Veränderungen auf der Längsskala, aber die Veränderung der elektronischen Struktur ist dabei nicht vernachlässigbar. Das ist besonders bei einem 1,3-CINB Molekül sichtbar. Bei diesem Molekül erscheint das Chlor in dem Fall wo Chlor in der Brückenposition sitzt, genau an der Stelle, wo es man nach dem Modell erwartet (siehe Abbildung 5.6 c)). Bei dem Adsorptionsplatzwechsel des Chloratoms zum benachbarten Muldenplatz erscheint Chloratom nicht mehr in der Position, die man aus dem geometrischen Modell erwartet. In letztem Fall sieht es so aus, als ob Chlor im nächsten Muldenplatz entlang der C-Cl Bindung liegt (siehe Abbildung 5.6 c)). Diese Korrelationsveränderung tritt auf Grund der geänderten elektronischen Struktur auf. Die Erklärung dafür, dass das Chloratom weit weg von der erwarteten Position erscheint, ist wieder die erhöhte Zustandsdichte des Kupferatoms an der Stelle der konstruktiven Interferenz zwischen verschiedenen Tunnelkanälen [14]. Also sieht man nicht direkt das Chloratom, sondern wie sich Zustandsdichte des Kupferatoms auf Grund der Anwesenheit des Chloratoms erhöht hat [13], [127].



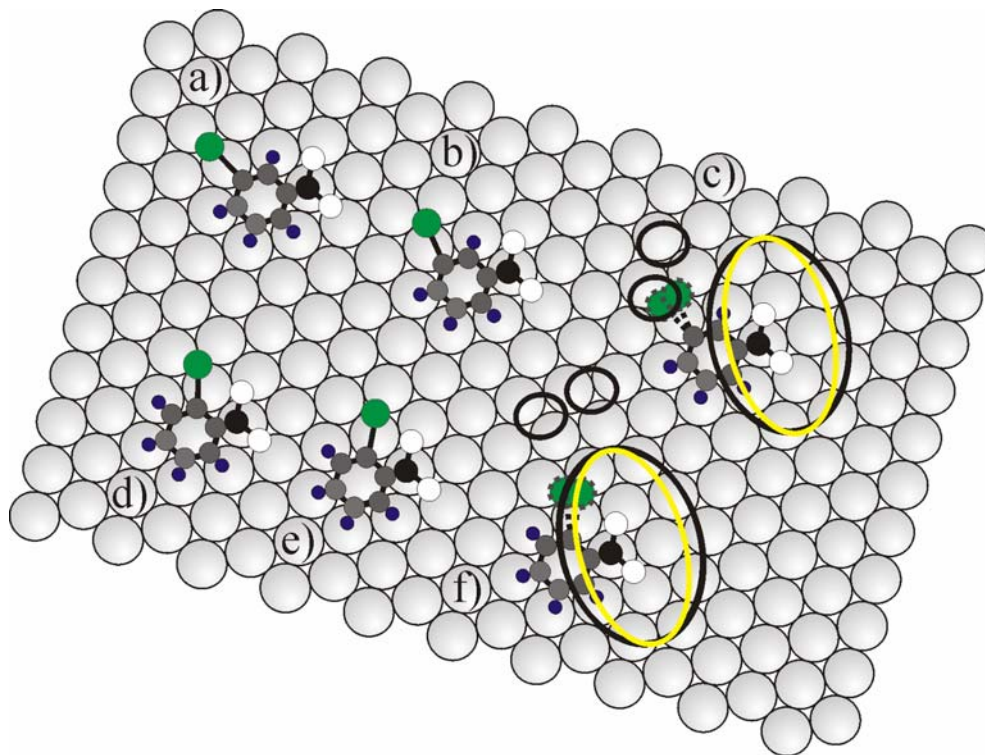


Abb. 5.6: Die Adsorptionsgeometrien von einem 1,3-CINB-Molekül mit dem Chloratom a) in der Brückenposition, b) in Muldenposition, und von einem 1,2-CINB-Molekül mit dem Chloratom d) in Muldenposition, e) zwischen Brücken- und Muldenposition. Der Unterschied in Erscheinungsbildern von einem c) 1,3-CINB und f) einem 1,2-CINB für den Fall, wenn das Chloratom sein Adsorptionsplatz zu benachbarten Platz wechselt.

Eine ähnliche Erklärung gilt für 1,2-Chlornitrobenzol im on-top Adsorptionsplatz. In diesem Fall liegt das Chloratom nicht genau in der Brückenposition, da der Winkel zwischen den C-Cl und C-N Bindungen auf Grund der abstoßenden Wechselwirkung zwischen dem Chloratom und der Nitrogruppe nicht  $60^\circ$  sondern  $67^\circ$  beträgt. Aus diesem Grund liegt Chlor zwischen dem Brücken- und dreifachkoordinierten Muldenplatz, was in RTM Bildern sichtbar ist (siehe Abbildung 5.6 e)). Bei der Manipulation kann Chlor in den benachbarten Muldenplatz, genau wie beim 1,3CINB springen und das entsprechende RTM Bild ändert sich mit diesem Adsorptionsplatzwechsel (siehe Abbildung 5.6 d)).

Bei der Anregung der Isomerisierung wurden einige Beschränkungen abhängig von der Elektronenenergie gefunden. Die Bestimmung der Schwellenenergie ist im Kapitel 5.3 zu finden). So ist eine 2D Chiralitätsveränderung nur bei der Manipulation mit Spannungen ab 300 mV möglich. Mit Spannungen zwischen 300 mV und 500 mV konnte nur von 1,3-links nach 1,3-rechts und umgekehrt geschaltet werden. Für Manipulationsspannungen im Bereich 300-500 mV konnten die Konfiguration von 1,3-links nach 1,2-rechts (bzw. 1,3-rechts nach 1,2-links) und umgekehrt geändert werden (siehe Abbildung 5.7 a)). Eine Veränderung vom 1,2-rechts nach 1,2-links und umgekehrt war nur mit Spannungen ab 500 mV möglich (siehe Abbildung 5.7 b)).

Das Experiment zeigt, dass die Elektronenenergie entscheidend die Isomerisierung beeinflusst. Sie bestimmt, mit welchem Wasserstoff des Phenyls der Platztausch erfolgen wird. Bei diesen Experimenten wurde eine Regel gefunden: je höher die Anregungsenergie, desto weiter kann Chlor springen.

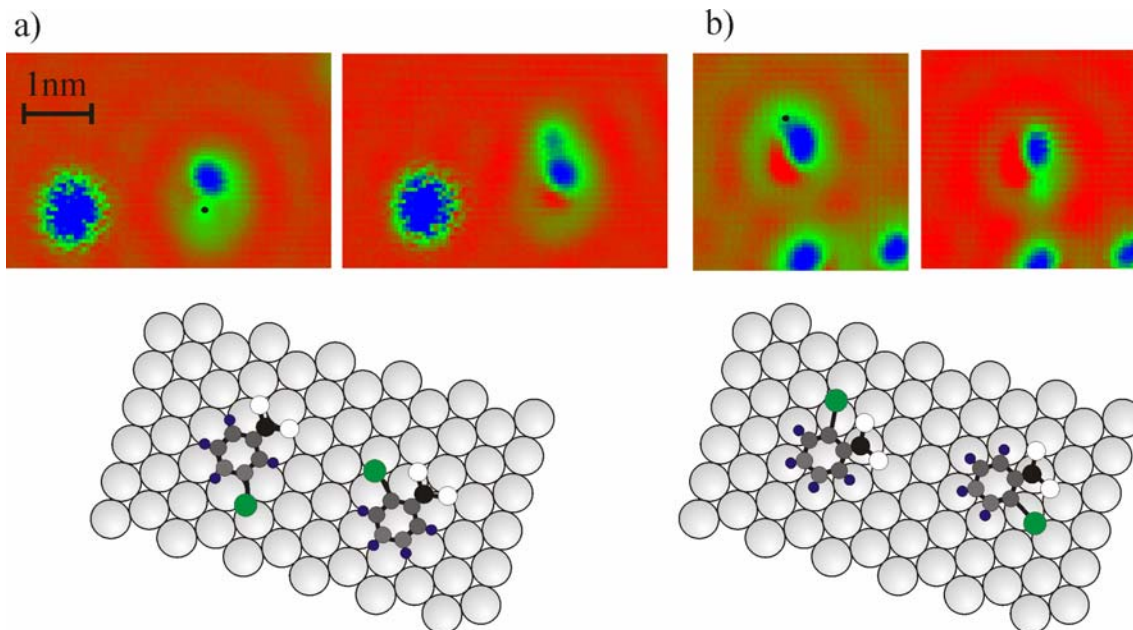


Abb. 5.7: Konfigurationsveränderung aus a) 1,3-CINB-r in die 1,2-CINB-l und b) 1,2-CINB-l in die 1,2-CINB-r (Tunnelparameter:  $I=50$  pA,  $U=100$  mV). Eine Manipulation, wo sich gleichzeitig 2D-Chiralität und die Konfiguration aus 1,3- in die 1,2-Konfiguration ändern, ist möglich für Manipulationsspannungen ab 500 mV. Bei der Manipulation mit 500 mV ist es möglich aus 1,2-l in die 1,2-r und umgekehrt zu schalten.

Die scheinbare Höhe des Chloratoms hängt entscheidend vom Adsorptionsplatz ab. Das wird in Abbildungen 5.8 und 5.9 mit Manipulationsserien gezeigt, die an zwei verschiedenen Molekülen durchgeführt wurden. Da die Anregung mit 500 mV erfolgte, kann das Molekül bei der Konfigurationsveränderung zusätzlich rotieren, was in RTM Bildern nach der Manipulation durch eine veränderte Position der Nitrogruppe sichtbar ist. Neben den RTM-Bildern, die vor und nach der Manipulation aufgenommen wurden, sind rechts scheinbare Höhen des Moleküls in verschiedenen Adsorptionsgeometrien und unten ein Modell mit wahrscheinlicher Adsorptionsgeometrien vom Molekül gegeben. In Abbildung 5.8 a) vor der Manipulation sieht man ein 1,3-CINB-l Molekül, das in on-top  $30^\circ$  Position liegt. Das Chloratom liegt zwischen Mulden- und on-top-Position und seine scheinbare Höhe beträgt 20 pm. Bei der Manipulation mit 500 mV springt das Chloratom in einen benachbarten, dreifachkoordinierten Muldenplatz b) und seine Höhe ändert sich auf 40 pm. Bei der nächsten Manipulation springt das Chloratom in die 1,3-CINB-r Konfiguration und das Molekül rotiert zusätzlich um  $30^\circ$ , so dass sich die Adsorptionsgeometrie von on-top  $30^\circ$  auf on-top  $0^\circ$  ändert, was in c) zu sehen ist. Das Chloratom liegt im Brückenplatz und seine scheinbare Höhe beträgt 20 pm. Weiter wird die Position des Chloratoms aus Brücken- in benachbarten Muldenplatz geändert d) und seine Höhe steigt auf 40 pm. Durch weitere Manipulation wird das Chloratom vom Ring abgespalten, und im RTM Bild e) kann man das Chloratom nicht mehr klar von der Nitrogruppe trennen und im Schnitt durch das Molekül nur eine Erhebung sehen. Bei dieser Manipulation rotiert das ganze Molekül zusätzlich um  $60^\circ$ , so dass es wieder in on-top  $0^\circ$  Position liegt. In diesem Fall liegt das Chloratom im Muldenplatz zwischen 1,3- und 1,4-Konfiguration.

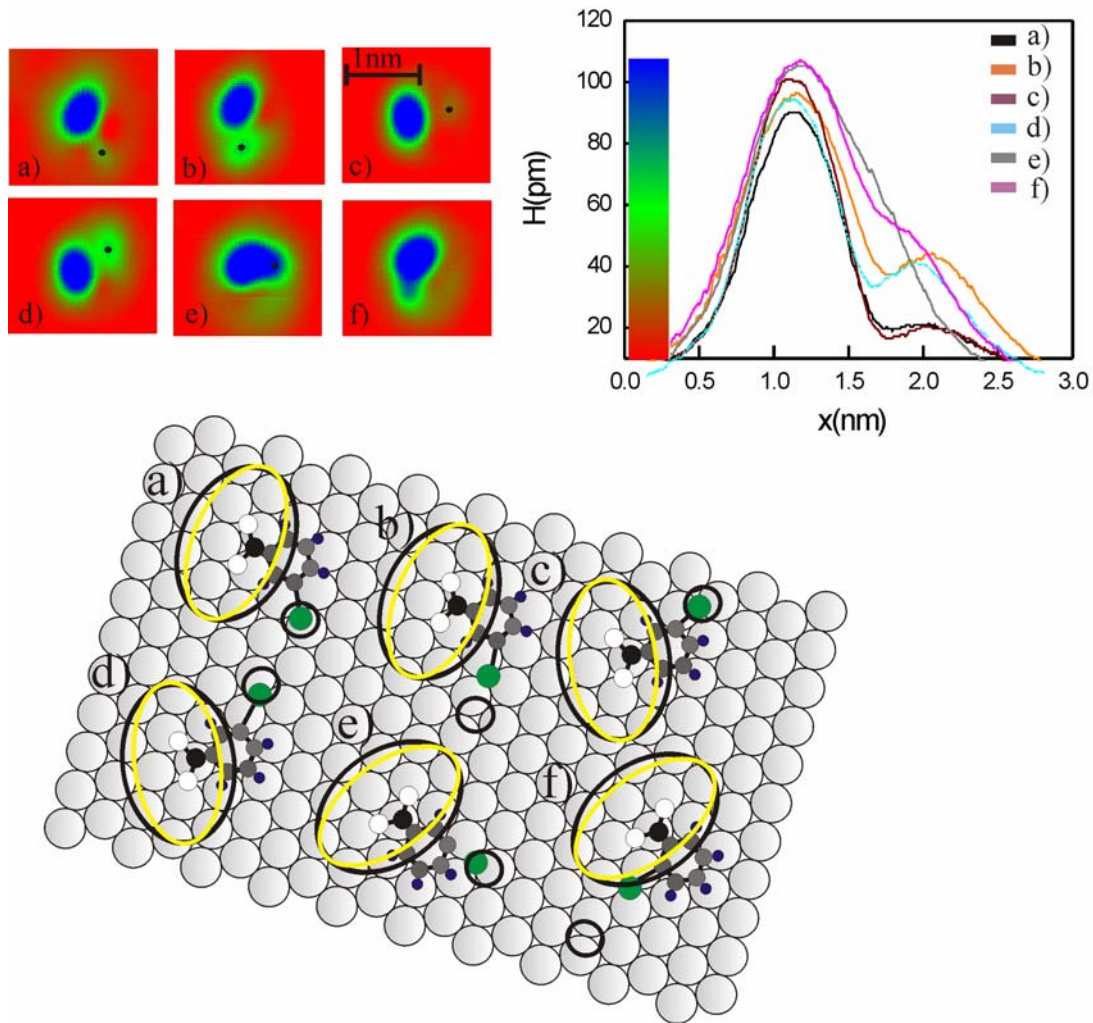


Abb. 5.8: a) 1,3CINB-l Molekül in on-top  $30^\circ$  Position, wobei das Chloratom zwischen Mulden- und Topposition liegt, b) 1,3CINB-l Molekül in on-top  $30^\circ$  Position mit dem Chlor in Muldenposition, c) 1,3CINB-r in on-top  $0^\circ$  Position, wobei sich das Chloratom im Brückenplatz befindet, d) 1,3CINB-r in on-top  $0^\circ$  Position mit dem Chlor in Muldenposition, e) das Chloratom ist abgespalten, f) 1,2CINB-l und Chlor in der Muldenposition (Tunnelparameter:  $I=50$  pA,  $U=100$  mV).

Durch weitere Injektion von Tunnelelektronen mit gleicher Energie ist es möglich, das Chloratom wieder fest an das Molekül zu binden. Dabei hat sich die Konfiguration in die 1,2-Konfiguration geändert, wobei jetzt das Chloratom in der dreifachkoordinierten Muldenposition liegt und seine scheinbare Höhe 45 pm beträgt. Die Position des Chloratoms wurde auf Grund der relativen Position des grünen Kreises in Bezug zur Ellipse aus dem Modell auf der Oberfläche bestimmt. In RTM-Bild in a) sieht man das Chloratom ziemlich schwach. Die Erklärung dafür könnte sein, dass für on-top  $30^\circ$  Position rein theoretisch das Chloratom in dem Muldenplatz liegen sollte. Nun gibt es ein Problem, nämlich dass der Abstand zwischen dem Muldenplatz, wo Kohlenstoff liegt, und dem Muldenplatz, in dem Chlor liegt, kürzer ist als die C-Cl Bindungslänge in der Gasphase [87], so dass Chloratom teilweise in on-top-Position liegt. Die Adsorption von Chloratomen auf Cu(111) erfolgt normalerweise nicht in

on-top-Position [130]. Durch ungünstige Adsorptionsgeometrie des Chloratoms könnte die Zustandsdichte in seiner Nähe reduziert werden und deswegen erscheint das Chloratom wie eine sehr schwache Erhebung. Der Sprung des Chloratoms in benachbarte Muldenposition bedeutet eine bessere Geometrie für die C-Cl Bindungslänge, wobei jedoch der Winkel der Bindung in Bezug zum Ring deformiert worden ist. Da das Chloratom in dieser Geometrie nicht teilweise in ungünstiger on-top-Position liegt, erhöht sich die Zustandsdichte in seiner Nähe und somit ist das Chloratom im RTM Bild b) besser sichtbar. In RTM-Bild c) scheint es, dass das Chloratom in der on-top  $0^\circ$  Position nicht in Brückenposition liegt, die man aus dem Modell erwartet. Eigentlich scheint es, dass das Chloratom in diesem speziellen Fall in benachbarter Brückenposition liegt. Die C-Cl Bindung ist in diesem Fall stark deformiert. Der Abstand zwischen der Brückenposition, wo Kohlenstoff liegt, und der Position, wo Chlor erscheint, ist kürzer als die C-Cl Bindungslänge und in diesem Fall liegt Chlor teilweise in on-top-Position. Als Folge nimmt die Zustandsdichte an der Stelle, wo Chlor liegt, ab und das Chloratom wird sehr schwach abgebildet.

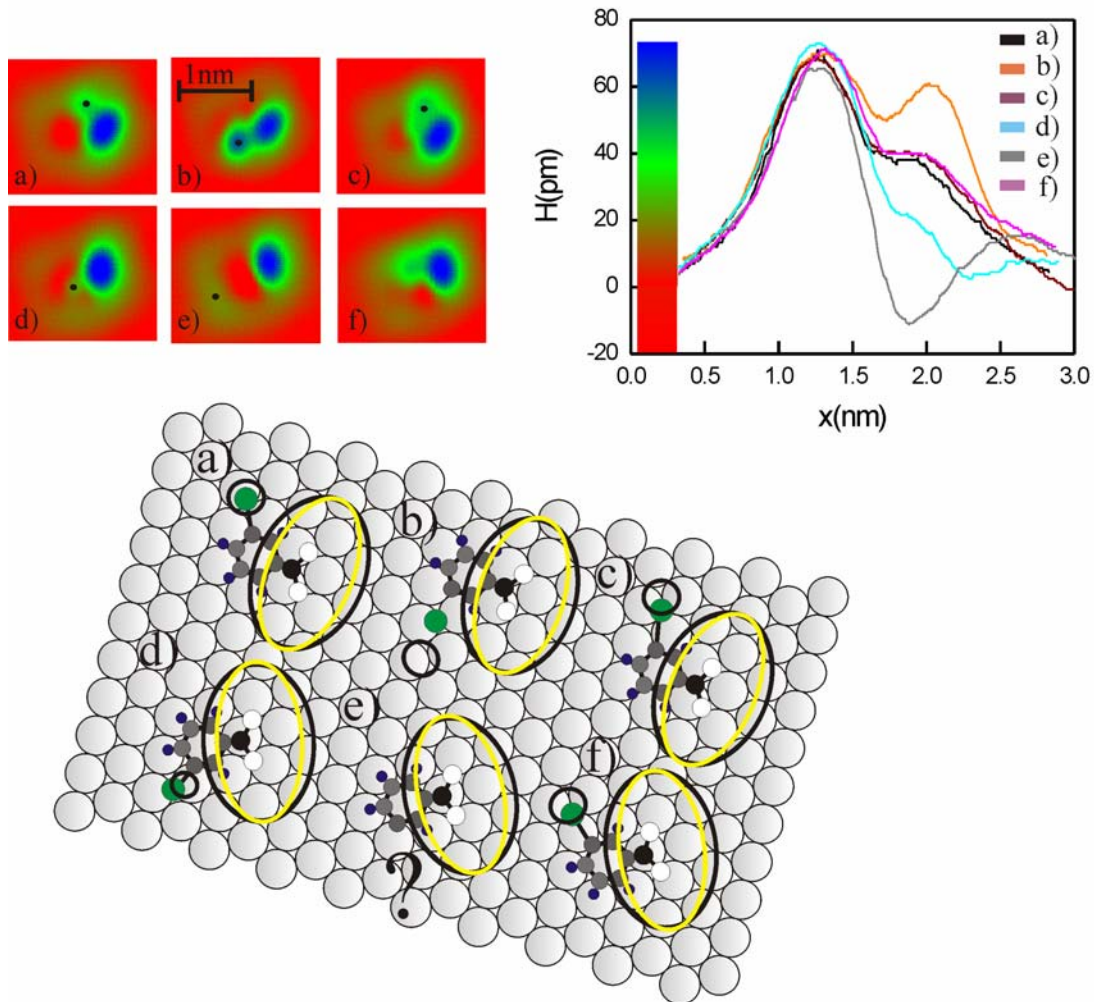


Abb. 5.9: a) 1,3CINB-I Molekül in der on-top  $30^\circ$  Position, wobei sich das Chloratom in der Brückenposition befindet, b) Chlor ist wahrscheinlich abgespalten, c) 1,3CINB-r in der Position zwischen on-top  $30^\circ$  und on-top  $0^\circ$  mit dem Chloratom zwischen Brücken und on-top-Position, e) ungeklärter Fall, f) 1,3CINB-I Molekül in der on-top  $0^\circ$  Position mit dem Chloratom in der Muldenposition (Tunnelparameter:  $I=50$  pA,  $U=100$  mV).

In Abbildung 5.9 a) sieht man ein 1,3-CINB-I Molekül das in der on-top  $30^\circ$  Position sitzt, wobei sich das Chloratom in der Brückenposition befindet. Die scheinbare Höhe des Chloratoms beträgt dabei 20 pm. Durch Injektion von Tunnelelektronen in die C-Cl Bindung wurde die Konfiguration von 1,3-l in die 1,3-r geändert und Chlor vom Molekül abgespalten. In dem RTM-Bild b) erscheint Chlor wie eine 60 pm hohe Erhebung. Durch weitere Injektion von Tunnelelektronen in die C-Cl Bindung wurde das Molekül um etwa  $22^\circ$  rotiert. Im RTM-Bild d) sieht es so aus, als ob das Chloratom in der Position 1,3-r sitzt. Wahrscheinlich sitzt Chlor zwischen Brücken und on-top-Position und aus diesem Grund ist es schwach sichtbar. Bei weiterer Manipulation rotiert das Molekül noch weiter und in e) liegt das Molekül in der Top  $0^\circ$  Position. Es ist nicht ganz klar, was man in RTM-Bild e) sieht und wo sich das Chloratom befindet. Zwischen den RTM-Bildern d) und e) wurde keine Veränderung in der Spitzenhöhe und in der RTM-Auflösung registriert. Normalerweise verändert sich die Auflösung bei der Abbildung in dem Fall, wenn ein Atom oder Molekül an die Spitze springt. Die Frage ist, wo Chlor im RTM-Bild e) sich befindet? Nach der Injektion von Tunnelelektronen an der Stelle, die im RTM-Bild mit dem Punkt markiert ist, tauchte das Chloratom in der 1,3-l Konfiguration wieder auf. Das gleiche Phänomen ist sowohl in dieser Serie noch einige Male als auch bei einigen anderen Molekülen aufgetaucht.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, wie sich die Isomerisierung innerhalb von einzelnen Chlor-nitrobenzolmolekülen in RTM-Bildern manifestiert. Bei diesem Prozess ändert sich in dem Erscheinungsbild nur die Position des Chloratoms, wobei die Position der Nitrogruppe unverändert bleibt. Zusätzlich wurde gezeigt, wie die Position des Chloratoms auf der Oberfläche bei einer bestimmten Konfiguration die Korruption des RTM-Bildes beeinflusst. Aufgrund der Erscheinungsbilder von Molekülen ist es möglich die genaue Adsorptionsgeometrie und damit die genaue Position des Chloratoms auf der Oberfläche bei beiden Konfigurationen zu bestimmen.

### 5.3. Der Anregungsmechanismus und der Ablauf der Isomerisierung

Der Schwerpunkt in diesem Kapitel ist die Bestimmung des Anregungsmechanismus und der Dynamik für die Isomerisierung und für den Adsorptionsplatzwechsel des Chloratoms innerhalb von einzelnen 1,2- und 1,3-CINB Molekülen. Zunächst werden die Ergebnisse qualitativ diskutiert. Dann werden aus dem Vergleich der Schwellen mit Schwingungsmoden des Moleküls die Anregungsmechanismen für beide Prozesse und für beide Moleküle bestimmt. Danach wird die Ordnung des Prozesses für die Isomerisierung gezeigt. Am Ende werden die Anregungsmechanismen für beide Prozesse und für beide Moleküle schematisch dargestellt.

Die Positionsveränderung des Chloratoms innerhalb des CINB Moleküls, hier die Isomerisierung genannt, ist bis jetzt noch nicht auf einer Oberfläche beobachtet worden. Dieser Prozess wurde deswegen als Schwerpunkt der Messungen ausgewählt. Um den physikalischen Mechanismus hinter der Isomerisierung zu untersuchen, wurde die Manipulation bei verschiedenen Strömen (20...260 pA) und Spannungen (180...240 mV) angeregt. Bei diesen Untersuchungen wurden die Tunnelelektronen mit bestimmten Energien in dem Modus der konstanten Höhe in das Molekül injiziert. Während der Manipulation wurde immer der Tunnelstrom aufgenommen. Die Sprünge in den Manipulationskurven wurden bei diesen Messungen als Positionsveränderung des Chloratoms interpretiert. Dabei wurden über 3000 Manipulationskurven aufgenommen und ausgewertet. Um die Rotation bei der Untersuchung der Isomerisierung auszuschließen, wurde die Anregung mit Spannungen unterhalb der Spannungen, die für die Anregung der Rotation nötig sind, gemacht. Da bei der Manipulation mit Spannungen bis 290 mV nur eine Konfigurationsveränderung zwischen 1,3- und 1,2-Konfigurationen und ohne Chiralitätsveränderung stattfindet, wurde nur das „Schalten“ zwischen 1,3- und 1,2-Konfiguration untersucht.

Die erste Konfigurationsveränderung in einem RTM-Bild wurde nach einer Manipulation mit 170 mV beobachtet. Da die Sprünge in der Stromkurve jedoch bereits bei kleineren Manipulationsspannungen auftauchten, wurde die Statistik für die Spannungen zwischen 110 mV und 240 mV ausgewertet.

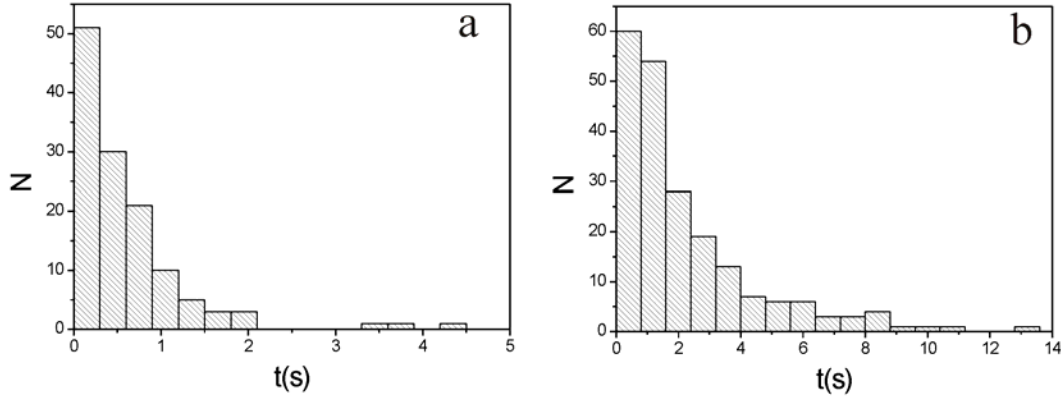


Abb. 5.10: Zwei Histogramme aus der Statistik für Adsorptionsplatzwechsel vom Chloratom, a) Verteilung der Zeiten, die Chlor in der Brückenposition in der 1,3-Konfiguration verbracht hat bei der Manipulation mit  $I=220$  pA und  $U=120$  mV, b) Verteilung der Zeiten für dreifachkoordinierten Muldenposition für 1,3-Konfiguration bei Manipulationsparametern  $I=80$  pA und  $U=130$  mV.

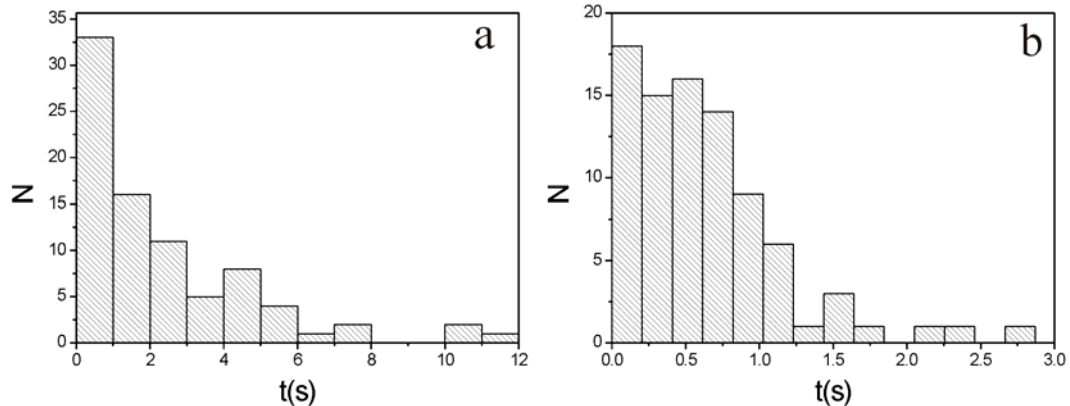


Abb. 5.11: Zwei Histogramme aus der Statistik für die Isomerisierung, a) Verteilung der Zeiten, die Chlor in der 1,3-Konfiguration verbracht hat, bei der Manipulation mit  $I=120$  pA und  $U=220$  mV, b) Verteilung der Zeiten für 1,2-Konfiguration bei Manipulationsparametern  $I=220$  pA und  $U=220$  mV.

Aus Manipulationskurven können direkt die Zeiten bestimmt werden, die das Chloratom in bestimmter Position vor der Konfigurationsänderung verbracht hat. Dabei wurden die Zeiten, die Chlor in der 1,3-Position verbracht hat, von den Zeiten, die es in der 1,2-Position verbracht hat, getrennt und somit zwei Statistiken mit entsprechenden Zeitdistributen gemacht. Im untersuchten Spannungsbereich wurden bei beiden Konfigurationen zwei Prozesse beobachtet: die Isomerisierung und Adsorptionsplatzwechsel des Chloratoms. Beim Auswerten wurden die entsprechenden Zeiten für verschiedene Prozesse getrennt. Dies ist möglich,

da die Stromänderungen sich für die beide Prozesse unterscheiden. Alle Zeitverteilungen für beide Prozesse folgen einem exponentiellen Gesetz und daraus lassen sich die Zeitkonstanten bestimmen (siehe Abbildungen 5.10 und 5.11). Aus der Abhängigkeit der Zeitkonstanten vom Strom bei konstanter Spannung lässt sich bestimmen, wie viel Elektronen an dem Prozess teilnehmen [39], [38].

Um die Schwellenenergie für die Prozesse zu bestimmen, wurde die Ausbeute berechnet und in Abhängigkeit von der Manipulationsspannung dargestellt. Aus Manipulationskurven bei jeder Spannung wurden die Stromwerte  $I$  und die Zeiten  $t$ , zu der die Manipulation stattfindet, abgelesen. Aus diesen Werten kann die Anzahl der Elektronen  $n$  bis zum Ereignis nach folgender Formel berechnet werden:

$$n = \frac{It}{e} , \quad (5.1)$$

wobei  $e$  die Elementarladung ist. Die Ausbeute wurde nach folgender Formel bestimmt:

$$Y = \frac{1}{\langle n \rangle} . \quad (5.2)$$

Für jede Spannung wird dann aus dem Mittelwert für Anzahl der Elektronen  $\langle n \rangle$  die Ausbeute berechnet. Dies ist erforderlich, da die Anregung des Prozesses statistisch erfolgt. Deswegen ist es nötig, die durchschnittliche Zeit bis zur Anregung bei bestimmtem Strom und die Standardabweichung zu berechnen. Um diese Werte korrekt zu interpretieren, muss ebenso die Standardabweichung berücksichtigt werden. Die Formel für die Berechnung der Ausbeute kann in folgender Form geschrieben werden:

$$Y = \frac{1}{\langle n \rangle} = \frac{e}{\langle It \rangle} . \quad (5.3)$$

Deswegen wird der Mittelwert und die Standardabweichung nicht für  $t$ , sondern für  $1/t$  zu berechnet. Die Standardabweichung wurde nach folgender Formel berechnet [108]:

$$\sigma_{1/t} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m \left( \frac{1}{t_i} - \frac{1}{\bar{t}} \right)^2}{m-1}} . \quad (5.4)$$

Für die Standardabweichung für die Ausbeute bei einem bestimmten Strom erhält man:

$$\sigma_Y = \frac{e}{I} \sigma_{1/t} . \quad (5.5)$$

Die hier beschriebene Prozedur wurde im Rahmen dieser Arbeit auch beim Auswerten von anderen Messungen benutzt.

Im Spannungsbereich zwischen 110 mV und 170 mV wurde in RTM-Bildern nach der Manipulation keine Isomerisierung registriert, obwohl die Stromkurven zeigten, dass etwas passierte. Dabei sprang der Strom immer nur zwischen zwei Werten und die Stromveränderung war mit 5 pA bis 15 pA sehr klein. Wie in Abbildung 5.12 gezeigt ist, entspricht diese kleine Stromänderung einem Adsorptionsplatzwechsel zwischen Brücken- und Muldenplatz.

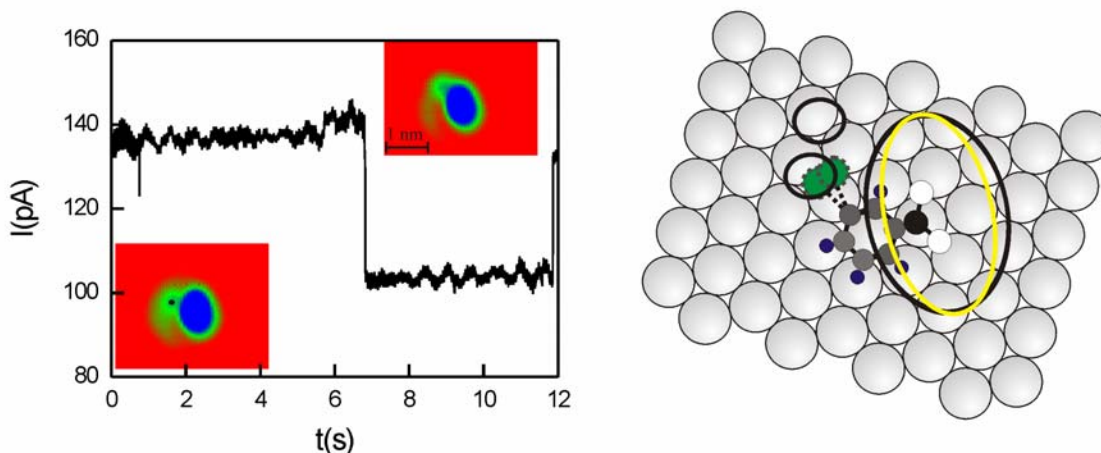


Abb. 5.12: Adsorptionsplatzwechsel vom Chloratom im 1,3-CINB. Im RTM-Bild vor der Manipulation liegt das Chloratom in der Brückenposition und in dem Bild nach der Manipulation in Muldenposition. Das Chloratom erscheint immer in der Richtung der C-Cl Bindung (Tunnelparame-ter:  $I=50$  pA,  $U=100$  mV).

Also, im Spannungsbereich von 110 mV bis 170 mV springt Chlor nur zwischen dem Brücken- und benachbarten dreifachkoordinierten Muldenplatz. Der gleiche Prozess passiert bei der Manipulation mit Spannungen ab 180 mV. In diesem Bereich wurde eine Mischung von der Isomerisierung und Adsorptionsplatzwechsel vom Chloratom beobachtet, so dass die Auswertung in diesem Spannungsbereich komplizierter war.

Aus der Spannungsabhängigkeit der Ausbeute können zwei Schwellenenergien für den Adsorptionsplatzwechsel in der 1,3-Konfiguration bestimmt werden (siehe Abbildung 5.13). Diese Schwellen liegen bei  $(136 \pm 5)$  mV und  $(216 \pm 5)$  mV für Chloratome in der Brückenposition und bei  $(135 \pm 5)$  mV und  $(215 \pm 5)$  mV für Chloratome in der Muldenposition. Für die 1,2-Konfiguration wurde der Prozess nur im Spannungsbereich zwischen 180 mV und 240 mV untersucht und die Schwellen liegen bei  $(211 \pm 5)$  mV für das Chloratom in der Brückenposition und bei  $(211 \pm 5)$  mV für das Chloratom in der Muldenposition (siehe Abbildung 5.14).

Die Isomerisierung wurde mit Spannungen im Bereich von 180 mV bis 240 mV angeregt. Die Spannungsabhängigkeit der Ausbeute für die Isomerisierung hat nur eine Schwelle. Diese Schwelle liegt bei  $(229 \pm 5)$  mV für die Konfigurationsveränderung aus 1,3- in die 1,2-Konfiguration und bei  $(224 \pm 5)$  mV für den Sprung aus der 1,2- in die 1,3-Konfiguration (siehe Abbildung 5.15).

Alle Schwellen sind also für die Hin- und Rückreaktion in Rahmen der Meßgenauigkeit identisch. Desweiteren gibt es keinen signifikanten Unterschied für den Adsorptionsplatzwechsel in die 1,2- und in die 1,3-Konfiguration. Das gleiche gilt auch für die Isomerisierung.



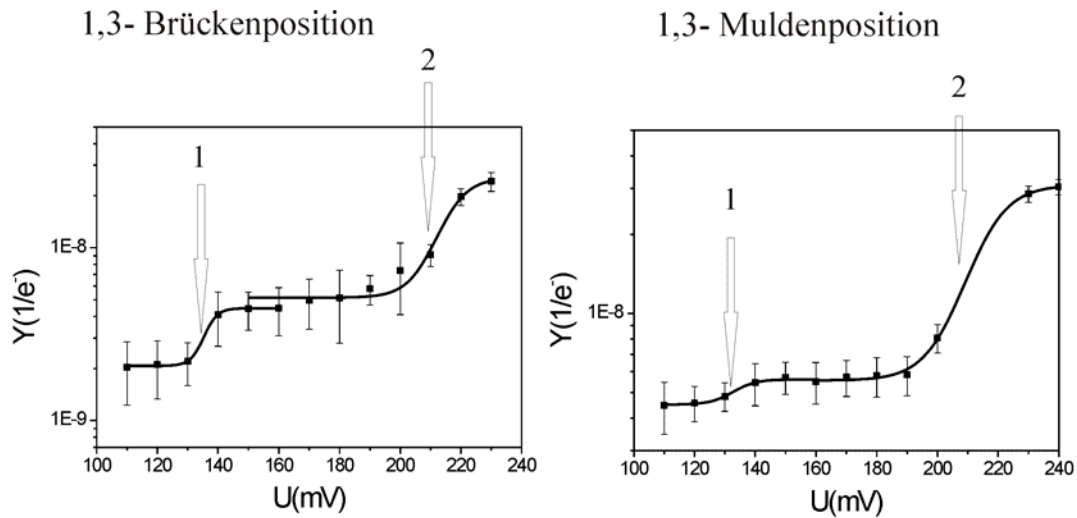


Abb. 5.13: Adsorptionsplatzwechsel vom Chloratom in der 1,3-Konfiguration. Aus der Abhängigkeit der Ausbeute ( $Y$ ) von der Spannung ( $U$ ) ist es möglich, die Schwellenenergien für die Prozesse zu bestimmen. Die Schwelle wird dabei als Spannungswert bei dem Mittelpunkt des Anstiegs genommen. Die entsprechenden Schwellen sind nummeriert und mit Pfeilen gekennzeichnet worden. Für die Anregung in der Brückenposition liegen die Schwellen bei 1)  $U_s=(136 \pm 5)$  mV, 2)  $U_s=(216 \pm 5)$  mV und für die Anregung in der Muldenposition 1)  $U_s=(135 \pm 5)$  mV, 2)  $U_s=(215 \pm 5)$  mV.

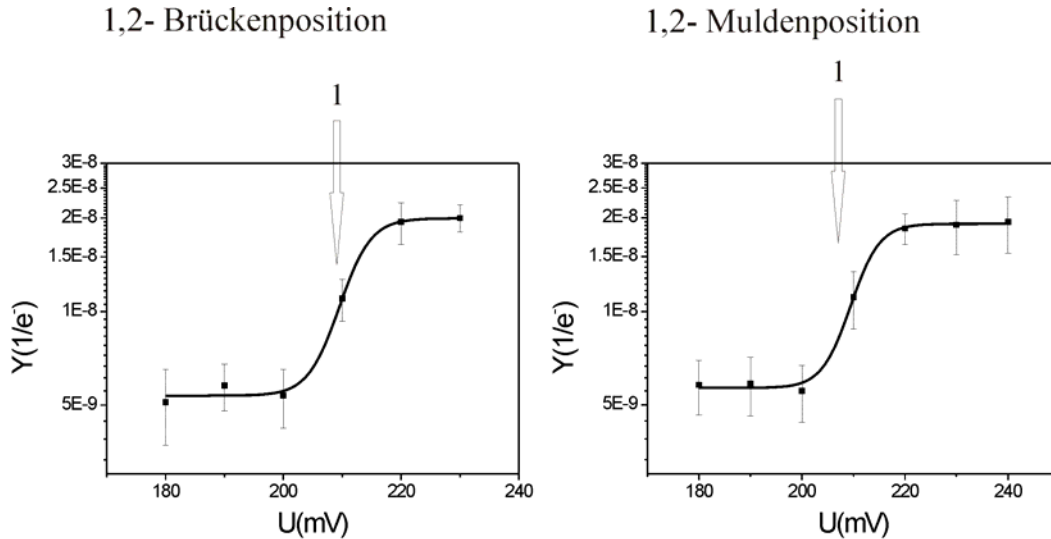


Abb. 5.14: Die Schwellen für den Adsorptionsplatzwechsel in der 1,2-Konfiguration,  $Y$  ist die Ausbeute und  $U$  die Spannung. In diesem Fall sieht man jeweils eine Schwelle, da dieser Prozess für die 1,2-Konfiguration für die Spannungen unter 180 mV nicht untersucht wurde. Die Schwellenenergien liegen bei  $(211 \pm 5)$  mV für die Anregung in beiden Positionen.

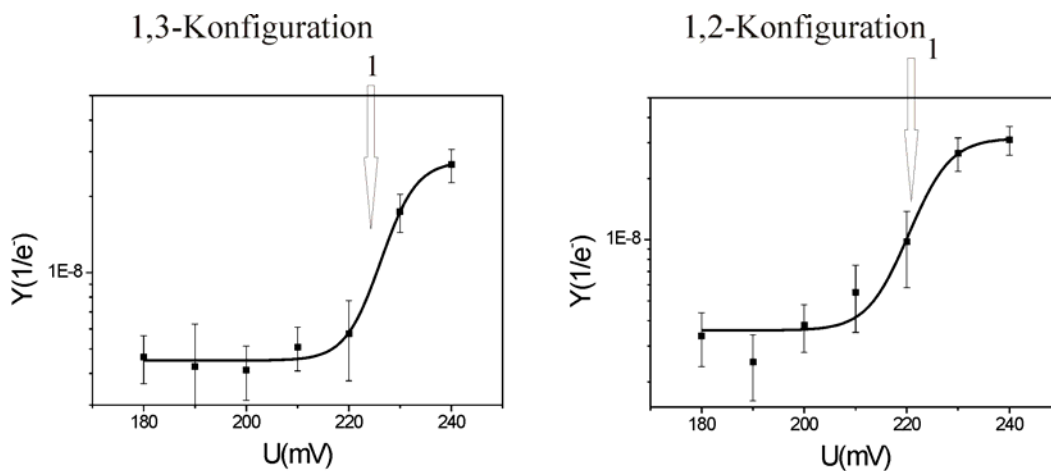


Abb. 5.15: Die Schwellen für die Isomerisierung: für 1,3-Konfiguration bei  $(229 \pm 5)$  mV und für 1,2-Konfiguration bei  $(224 \pm 5)$  mV, Y ist die Ausbeute und U die Spannung. Bei der Auswertung wurden die Werte genommen, die dem Sprung von dem Brückenplatz in der 1,3-Konfiguration zum Brückenplatz in der 1,2-Konfiguration und umgekehrt entsprechen.

Da alle gefundene Energieschwellen im Energiebereich der Schwingungsmoden liegen, wurden beim Auswerten diese Schwellenwerten mit den Schwingungsmoden vom Chlorbenzol [91] und vom Nitrobenzol [84], [131] verglichen. Ein Vergleich von Schwingungsspektren vom Chlorbenzol und Nitrobenzol zum Spektrum von Benzol [132] zeigt, dass die Substitution die Schwingungsmoden von Benzolmolekülen nicht wesentlich beeinflusst. Aufgrund der Substitution und der Verringerung der Symmetrie tauchen jedoch neue Schwingungsmoden auf. Andere Schwingungsmoden, die in allen drei Spektren auftauchen, sind nicht wesentlich durch die Substitution beeinflusst. Deswegen können die Schwingungsspektren vom Nitrobenzol und Chlorbenzol als gute Nahrung für ein Schwingungsspektrum des Chlornitrobenzols angenommen werden. In Tabellen 1 und 2 sind die Schwingungsmoden vom Nitrobenzol und Chlorbenzol gezeigt.

Typ	Symmetrie	E(meV) flüssig	Adsorbiert auf Au(111)				
			~100ML	10ML	4ML	2ML	1ML
C–H Streckschwingung	a <sub>1</sub>	386	x				
	b <sub>2</sub>	384					
	a <sub>1</sub>	382	x				
	a <sub>1</sub>	378	x				
	b <sub>2</sub>	376	x				
C–C Streckschwingung	b <sub>2</sub>	197	x				
	a <sub>1</sub>	197	x				
	a <sub>1</sub>	184	x	x			
	b <sub>2</sub>	181	x				
	b <sub>2</sub>	164	x	x			
NO <sub>2</sub> Streckschwingung	b <sub>2</sub>	190	x	x	x	x	
	a <sub>1</sub>	167	x	x	x	x	
C–H Biegeschwingung in der Ebene	b <sub>2</sub>	162	x				
	a <sub>1</sub>	146	x				
	b <sub>2</sub>	144	x				
	b <sub>2</sub>	133	x	x			
	a <sub>1</sub>	127	x				
C-NO <sub>2</sub> Streckschwingung	a <sub>1</sub>	137	x	x			
Ring Aufweitung	a <sub>1</sub>	124	x				
C–H Biegeschwingung aus der Ebene	b <sub>1</sub>	123					
	a <sub>2</sub>	121	x				
	b <sub>1</sub>	116	x	x	x		
	a <sub>2</sub>	104					
	b <sub>1</sub>	99	x	x	x	x	x
NO <sub>2</sub> Biegeschwingung	a <sub>1</sub>	106	x	x	x		
NO <sub>2</sub> Schwingung aus der Ebene	b <sub>1</sub>	87	x	x	x	x	x
Ring Deformierung aus der Ebene	b <sub>1</sub>	84	x	x	x	x	
	b <sub>1</sub>	52					
	a <sub>2</sub>	49					
Ring Deformierung in der Ebene	a <sub>1</sub>	84	x				
	b <sub>2</sub>	76					
	a <sub>1</sub>	49					
NO <sub>2</sub> Schwingung	b <sub>2</sub>	66					
C-NO <sub>2</sub> Biegeschwingung in der Ebene	b <sub>2</sub>	32					
C-NO <sub>2</sub> Biegeschwingung aus der Ebene	b <sub>1</sub>	22					

Tabelle 1: Schwingungsfrequenzen von einem IR Spektrum des Nitrobenzolmoleküls

Typ	Symmetrie	E (meV)
C–H Streckschwingung	a <sub>1</sub>	381
	a <sub>1</sub>	378
	a <sub>1</sub>	376
	b <sub>2</sub>	381
	b <sub>2</sub>	378
C–C Streckschwingung	a <sub>1</sub>	196
	b <sub>2</sub>	196
	a <sub>1</sub>	183
	b <sub>2</sub>	179
	b <sub>2</sub>	164
C–H Biegeschwingung in der Ebene	b <sub>2</sub>	158
	a <sub>1</sub>	146
	b <sub>2</sub>	144
	b <sub>2</sub>	132
	a <sub>1</sub>	127
Ring Aufweitung	a <sub>1</sub>	124
C–H Biegeschwingung aus der Ebene	b <sub>1</sub>	122
	a <sub>2</sub>	120
	b <sub>1</sub>	112
	a <sub>2</sub>	103
	b <sub>1</sub>	92
Ring Deformierung aus der Ebene	b <sub>1</sub>	85
	a <sub>2</sub>	50
Ring Deformierung in der Ebene	b <sub>2</sub>	76
C–Cl Streckschwingung	a <sub>1</sub>	135
	a <sub>1</sub>	87
	a <sub>1</sub>	52
C–Cl Biegeschwingung in der Ebene	b <sub>2</sub>	37
C–Cl Biegeschwingung aus der Ebene	b <sub>1</sub>	58
	b <sub>1</sub>	24

Tabelle 2: Schwingungsmoden vom Chlorbenzol

Die Anregung des Prozesses, in dem das Chloratom den Adsorptionsplatz zwischen Brücken- und Muldenposition und umgekehrt wechselt, könnte durch die Anregung der C-Cl Streck-schwingung, die beim Chlorbenzol bei 135 meV liegt [91], erklärt werden, die mit den Schwellenwert von  $\approx 135$  mV übereinstimmt. Andererseits kann dieser Prozess durch die Anregung von zwei Schwingungen angeregt werden. Dabei kommen eine Deformierung des Rings in der Ebene bei 76 meV und eine C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene bei 58 meV in Frage [91]. Die gesamte Energie, die für die Anregung von diesen zwei Schwingungen nötig ist, beträgt 134 meV. So könnte der Prozess durch die Anregung von Kombinationsschwingungen ausgelöst werden.

Die Schwellen für den gleichen Prozess bei  $\approx 215$  mV können nicht durch die Anregung einer Einzelschwingung erklärt werden, da keine Schwingung in diesem Bereich existiert, sondern durch die Anregung von Kombinationsschwingungen. Dazu kommen die Anregung der Deformierung des Rings in der Ebene bei 76 meV und C-Cl Streck-schwingung bei 135 meV in Frage, die eine gesamte Energie von 211 meV benötigen. Weiter kommt die Anregung der C-

Cl Biegeschwingung in der Ebene bei 37 meV und der C-C Streckschwingung bei 178 meV in Frage, die eine Energie von 215 meV benötigt.

Für die Schwellen bei  $\approx 227$  meV der Anregung der Isomerisierung bestehen viele Möglichkeiten für Kombinationsschwingungen. Die Wahrscheinlichkeit für die Anregung der Kombinationsschwingungsmoden sinkt mit steigender Anzahl der Schwingungsmoden. Es gibt insgesamt drei Kombinationen von jeweils drei Schwingungen, die die Anregung der Isomerisierung erklären könnten. Da die gleichzeitige Anregung von zwei Schwingungsmoden viel wahrscheinlicher als die Anregung von drei Schwingungsmoden ist, wurden als mögliche Erklärung die Kombinationsschwingungen von zwei Moden betrachtet. Als mögliche Erklärung kommt die Anregung von folgenden Kombinationsschwingungen in Frage:

- der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene bei 37 meV und C-C Streckschwingung bei 183 meV, die eine Energie von 220 meV benötigen,
- der C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene bei 58 meV und C-C Streckschwingung bei 164 meV, die eine Energie von 222 meV benötigen.

Aus der Abhängigkeit der Reaktionsrate  $R$  vom Strom  $I$  bei konstanter Spannung, lässt sich die Ordnung des Prozesses nach der Formel  $R \approx I^n$  aus dem Modell des Heizens über Schwingungsanregung feststellen [27], [29], [30]. Dabei stellt  $n$  die Anzahl von Elektronen, die nötig sind, um einen Prozess auszulösen, dar. Die Reaktionsrate ist dabei als  $\frac{1}{\tau}$  definiert, wobei  $\tau$  die aus dem exponentiellen Fit bestimmte Zeitkonstante ist.

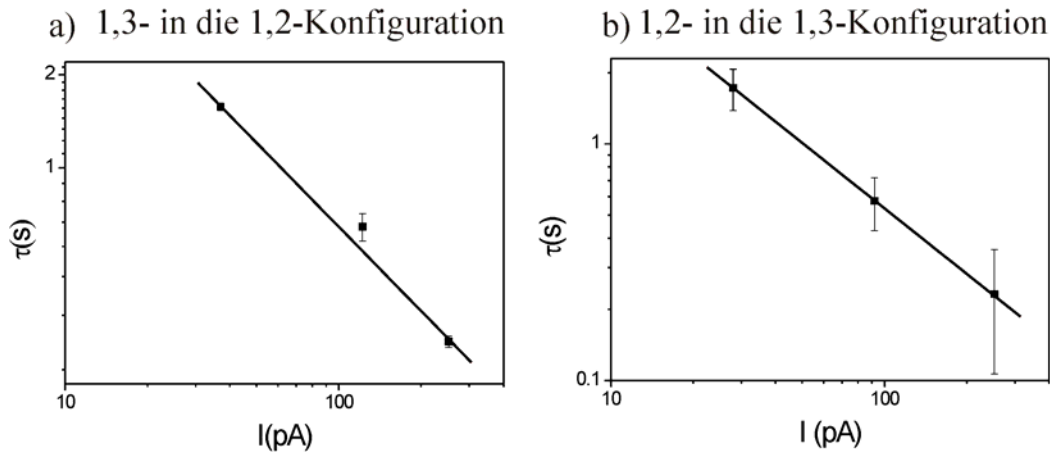


Abb. 5.16: Lineare Abhängigkeit der Zeitkonstante von dem Manipulationsstrom für die Isomerisierung a)  $n=0,9 \pm 0,1$  bei 220 mV und b)  $n=0,9 \pm 0,1$  bei 210 mV

In Abbildung 5.17 ist die Anzahl der Elektronen, die die Isomerisierung anregen, in Abhängigkeit von der Manipulationsspannung dargestellt. Im hier gezeigten Experiment wurde eine lineare Abhängigkeit zwischen der Rate und dem Strom  $R \approx I$  für die Isomerisierung für die Spannungen zwischen 180 mV und 240 mV beobachtet (siehe Abbildung 5.16). Dementsprechend ist  $n \approx 1$  und das bedeutet, dass die Reaktion durch ein einzelnes inelastisch tunnelndes Elektron ausgelöst wurde. Der Prozess wird meistens nur dann durch ein Elektron angeregt, wenn die Tunnelrate kleiner als die Schwingungsrelaxationsrate ist [28].

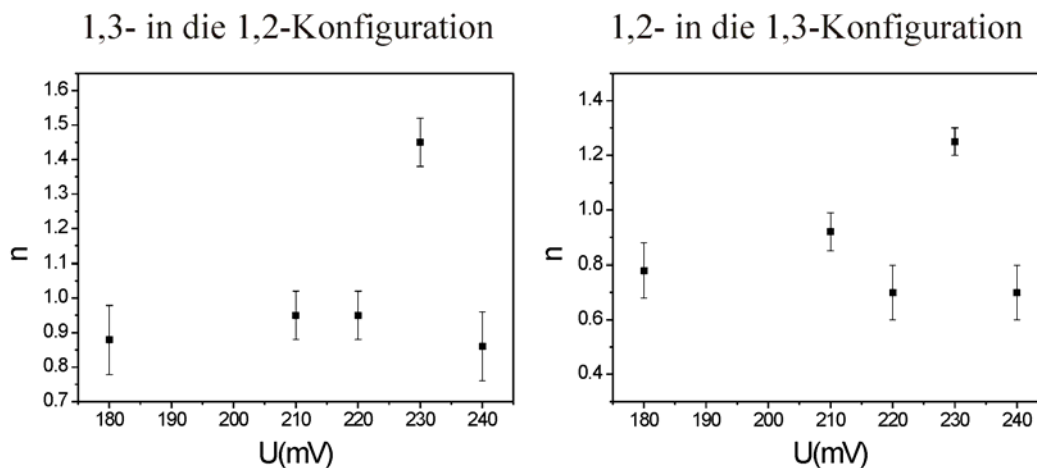


Abb. 5.17: Anzahl von Elektronen in Abhängigkeit von der angelegten Spannung.

## 5.4. Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert. In Tabellen 3 und 4 sind die möglichen Erklärungen für die Anregung der beiden Prozesse zusammengefasst.

Adsorptionsplatzwechsel	
Schwelle	Schwingung
(136) mV	C-Cl Streckschwingung 135 mV
	<b>Deformierung des Rings in der Ebene 76 meV</b> +
	<b>C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene 58 meV</b>
(216) mV	Deformierung des Rings in der Ebene 76 meV +
	C-H Streckschwingung 135 mV
	<b>C-Cl Biegeschwingung in der Ebene 37 meV</b> +
	<b>C-C Streckschwingung 179 meV</b>

Tabelle 3: Die mögliche Erklärung für die Anregung des Adsorptionsplatzwechsels für beide Konfigurationen

Isomerisierung	
Schwelle	Schwingung
(227) mV	<b>C-Cl Biegeschwingung in der Ebene 37 meV</b> +
	<b>C-C Streckschwingung 183 meV</b>
	C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene 58 meV +
	C-C Streckschwingung 164 meV

Tabelle 4: Die mögliche Erklärung für die Anregung der Isomerisierung für beide Konfigurationen

Um endgültig entscheiden zu können, welche Anregungsmechanismen wahrscheinlicher im Vergleich zu anderen möglichen Mechanismen sind, wurde eine Analyse mit einfachen Schwingungsdarstellungen durchgeführt. Diese Skizzen zeigen dabei näherungsweise die gesamten Bewegungen des Moleküls, die als Folge einer Anregung von Kombinationsschwingungen entsteht.

In Abbildungen 5.18, 5.19 und 5.20 wird zuerst die gleichzeitige Anregung von zwei Schwingungsmoden bei der Anregung des Adsorptionsplatzwechsels des Chloratoms schematisch dargestellt. Die Zeichnungen zeigen dabei die Anregung des Prozesses innerhalb eines 1,3-CINB Moleküls. Die gleiche Erklärung gilt für die Anregung des Adsorptionsplatzwechsels des Chloratom innerhalb eines 1,2-CINB Moleküls.

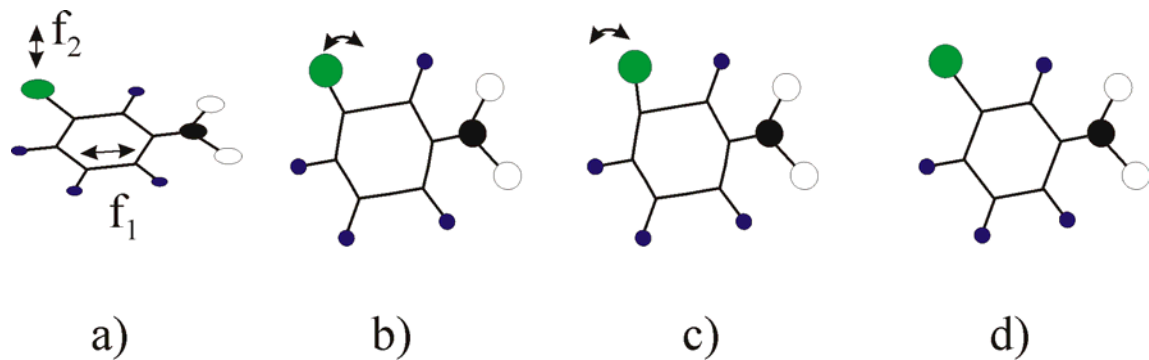


Abb. 5.18: a) Gleichzeitige Anregung der Deformierung des Rings in der Ebene ( $f_1$ ) und der C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene ( $f_2$ ). Die Pfeile zeigen die Bewegungsrichtung der C-C und C-Cl Bindungen. b), c) Beim Schwingen kann das Chloratom das Adsorptionsplatz wechseln und d) wieder in seinen ursprünglichen Adsorptionsplatz springen.

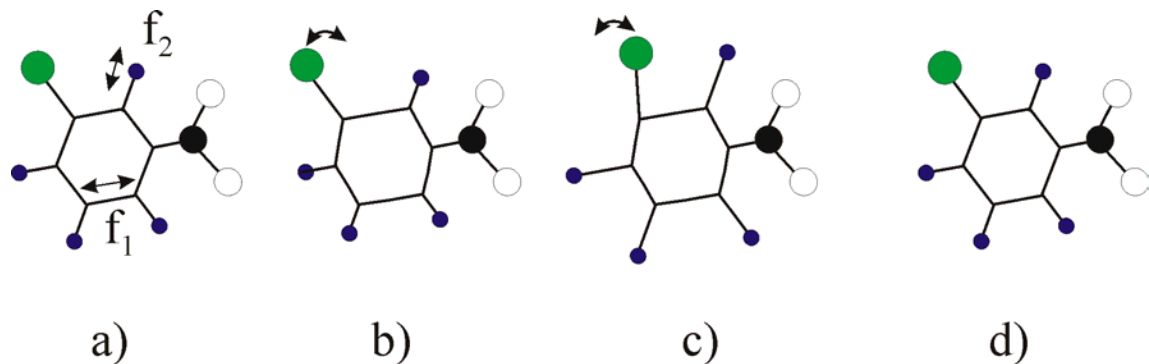


Abb. 5.19: a) Gleichzeitige Anregung der Deformierung des Rings in der Ebene ( $f_1$ ) und der C-H Stretschwingung ( $f_2$ ). Die Bewegungsrichtung der C-C und C-H Bindungen sind mit Pfeile gezeigt. b), c) Beim Schwingen kann zum Adsorptionsplatzwechsel des Chloratoms kommen. d) Das Chloratom kehrt zu seiner ursprünglichen Position zurück.

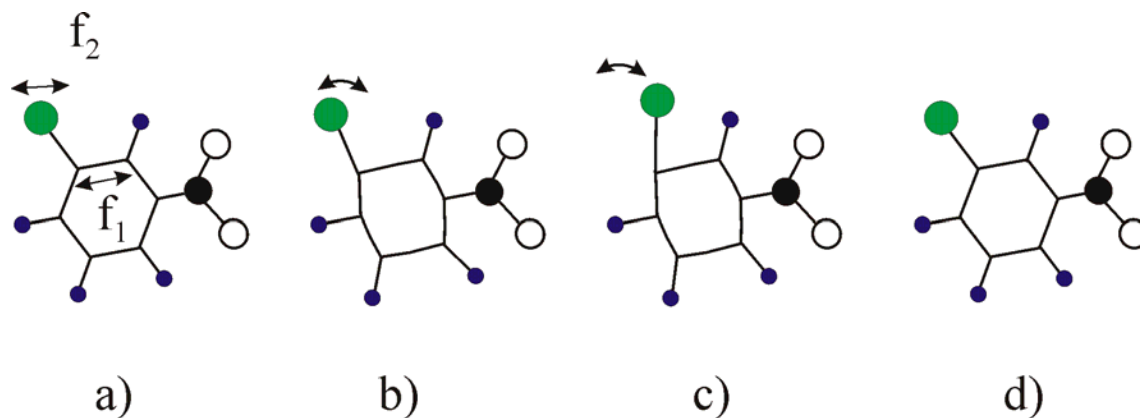


Abb. 5.20: a) Die Anregung des Adsorptionsplatzwechsels des Chloratoms durch die gleichzeitige Anregung der C-C Streckschwingung ( $f_1$ ) und der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene ( $f_2$ ), wobei die Pfeile die Bewegungsrichtung der C-C und C-Cl Bindungen zeigen. b), c) Beim Schwingen kann das Chloratom das Adsorptionsplatz wechseln. d) Am Ende wird das Chloratom in seiner ursprünglichen Position gefunden.

Bei dem Adsorptionsplatzwechsel springt das Chloratom zwischen den Brücken- und den benachbarten Muldenplatz auf der Oberfläche. Durch die Veränderung des Adsorptionsplatzes des Chloratoms bei einer bestimmten Konfiguration ändert sich die Richtung und damit der Winkel der C-Cl Bindung. Deswegen ist die Wahrscheinlichkeit für die Anregung dieses Prozesses hoch bei der Anregung der Schwingungen bei denen sich der Winkel der C-Cl Bindung ändert. Die Wahrscheinlichkeit, dass der Prozess nur durch die Anregung der C-Cl Streckschwingung erfolgt ist klein, da sich bei dieser Schwingung nicht der Winkel, sondern die Länge der C-Cl Bindung ändert.

Die Anregung des Prozesses mit einer Energie von 136 meV erfolgt wahrscheinlich durch die gleichzeitige Anregung der Deformierung des Ringes in der Ebene und der C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene, da sich bei der Kombinationsschwingung des Moleküls der Winkel der C-Cl Bindung ändert.

Bei der Anregung mit einer Energie von 216 meV ist es wahrscheinlicher, dass die Kombinationsschwingung, die durch die Anregung der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene und der C-C Streckschwingung entsteht, den Adsorptionsplatzwechsel des Chloratoms verursacht. Die Anregung des Prozesses durch die Anregung der Deformierung des Ringes und der C-H Streckschwingung ist im Vergleich zur Anregung der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene und der C-C Streckschwingung wegen der gesamten Bewegung des Moleküls weniger günstig.

Um den Anregungsmechanismus der Isomerisierung besser zu verstehen wird die gleichzeitige Anregung von zwei Schwingungsmoden schematisch mit einer einfachen Skizze dargestellt. In Abbildung 5.21 ist die Anregung der Isomerisierung durch gleichzeitige Anregung der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene bei 37 meV ( $f_2$ ) und der C-C Streckschwingung bei 183 meV ( $f_1$ ) dargestellt.



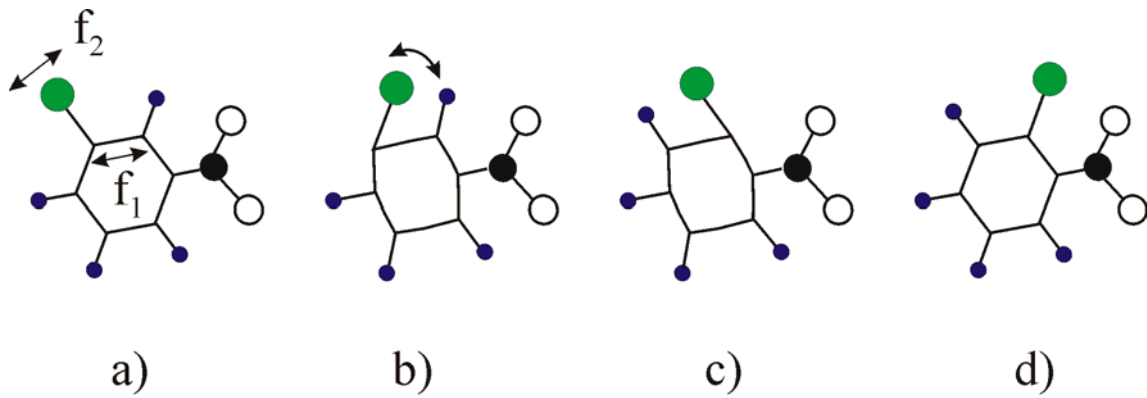


Abb. 5.21: a) Gleichzeitige Anregung der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene ( $f_2$ ) und der C-C Streckschwingung ( $f_1$ ), wobei die Pfeile die Bewegungsrichtung der C-C und C-Cl Bindungen zeigen. b) Beim Schwingen kommen das Chloratom und das Wasserstoffatom ganz nah und c) tauschen die Plätze. d) Das isomerisierte Molekül im Gleichgewichtszustand.

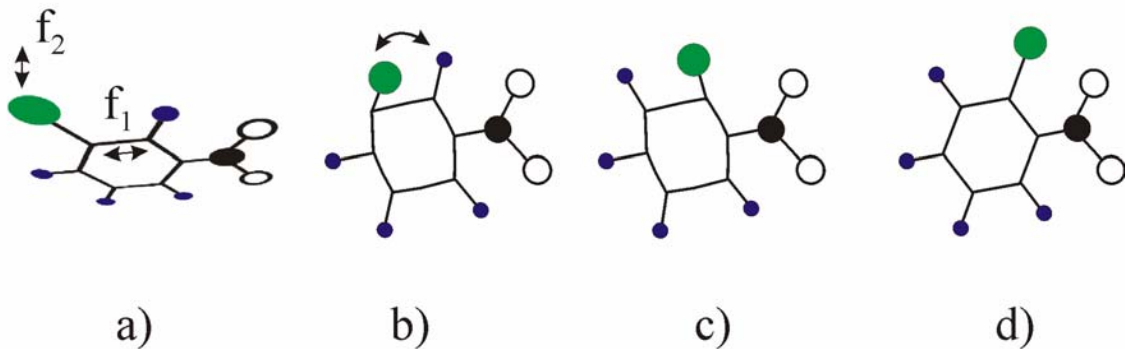


Abb. 5.22: a) Die Anregung der Isomerisierung durch gleichzeitige Anregung der C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene ( $f_2$ ) und der C-C Streckschwingung ( $f_1$ ). Die Pfeile zeigen die Bewegungsrichtung der C-C und C-Cl Bindungen. b) und c) Das Chloratom und ein Wasserstoffatom tauschen die Plätze beim Schwingen. d) Das Produkt der Reaktion.

Die Isomerisierung kann durch die gleichzeitige Anregung der C-Cl Biegeschwingung aus der Molekülebene bei 58 meV und C-C Streckschwingung bei 164 meV angeregt werden. Die Skizze für diesen Anregungsmechanismus ist in Abbildung 5.22 gezeigt. Der Unterschied in Bezug zum Fall, der in Abbildung 5.21 gezeigt ist, ist dass die Bewegung der C-Cl Bindung nicht in der gleichen Ebene wie die Bewegung der C-C Bindung erfolgt.

Da bei der Isomerisierung das Chloratom und das Wasserstoffatom die Positionen in der Molekülebene austauschen, ist es wahrscheinlicher, dass die Isomerisierung durch die Schwingungen des Moleküls in der Molekülebene angeregt wird. Für die Anregung des Prozesses ist die Anregung von derartigen Schwingungsmoden günstig, die zur Annäherung des Chloratoms und des Wasserstoffatoms führen. Das bedeutet, dass die Anregung der Isomerisierung durch die Anregung der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene und der C-C Streckschwingung im Vergleich zur Anregung der C-Cl Biegeschwingung aus der Molekülebene und C-C Streckschwingung, wahrscheinlicher ist.

Das Ziel in diesem Teil der Arbeit ist die gründliche Untersuchung der Anregungsmechanismen der Isomerisierung und die Bestimmung des wahrscheinlichsten Mechanismus. Deswegen sind alle Möglichkeiten berücksichtigt worden. Die hier beschriebene physikalische Vorstellung der Anregung der Isomerisierung durch die Anregung von Schwingungen innerhalb des Moleküls unterscheidet sich von der Vorstellung, die im Kapitel 5.1 durch die Bildung des Anions beschrieben wurde.

## 5.5. Substituententransfer

Die Injektion von Tunnelelektronen wurde benutzt, um einen Substituententransfer zwischen zwei benachbarten Molekülen zu erreichen. Dabei konnte das Chloratom über die Oberfläche von einem 1,3-CINB zum benachbarten, 2,1nm entfernten NB Molekül übertragen werden. Die Serie ist in Abbildung 5.23 dargestellt.

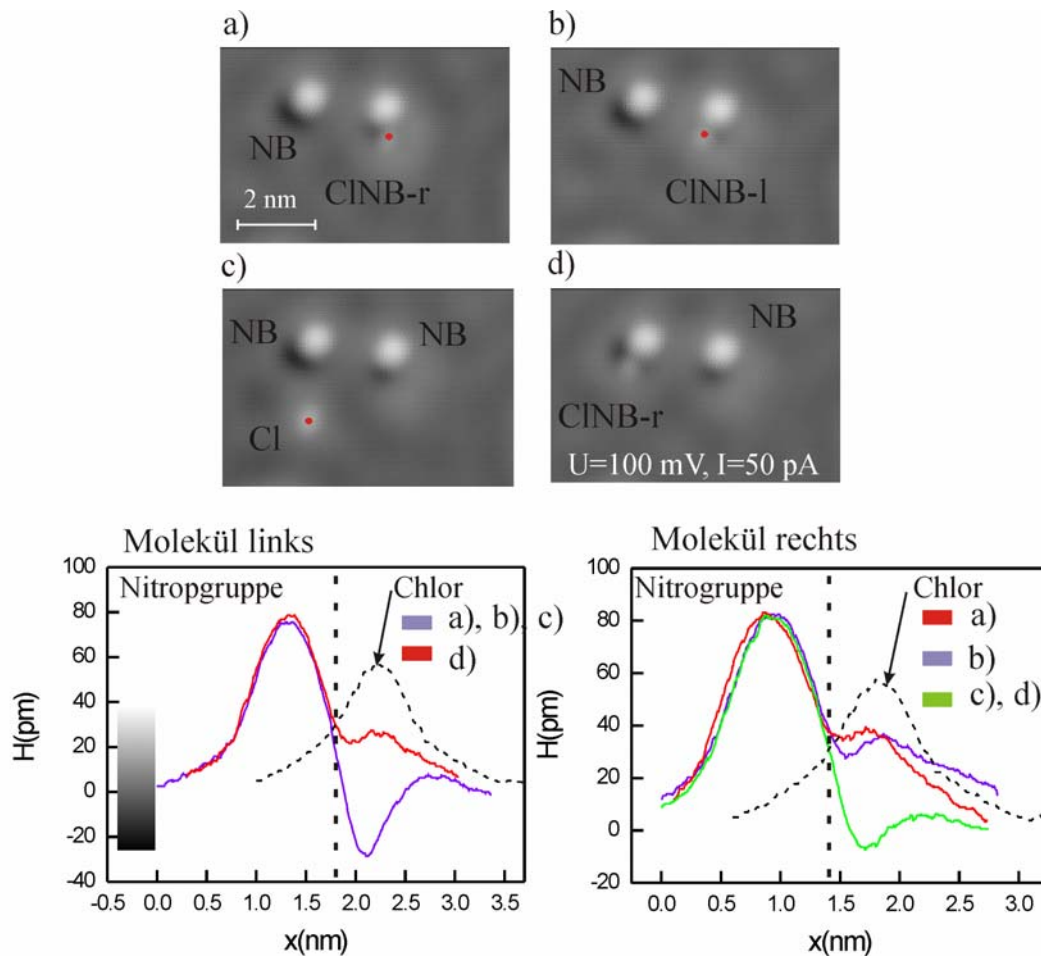


Abb. 5.23: Substituententransfer zwischen einem CINB und einem NB Molekül (Tunnelparame-ter:  $I=50$  pA,  $U=100$  mV). a) Die Injektion von Tunnelelektronen erfolgte direkt in der Erhebung, die das Chloratom charakterisiert. b) Die 2D Chiralität des Moleküls ändert sich von 1,3-r zu 1,2-l. c) Das Chloratom wurde vom CINB abgespalten. d) Die Bindung des abgespaltenen Chloratoms an das benachbarte NB Molekül und die Bildung eines neuen CINB Moleküls. Im unteren Teil des Bildes sind die scheinbaren Höhen von beiden Molekülen vor und nach der Manipulation dargestellt. Die gestrichelten Kurven auf den rechten Seiten der Höhendiagramme stellen die scheinbare Höhe des abgespaltenen Chloratoms aus dem RTM-Bild c) dar.

In Abbildung 5.23 a) wurde die Spitze direkt über der Erhebung, die das Chloratom des 1,3-CINB-Moleküls charakterisiert, positioniert. Die Tunnelelektronen mit einer Energie von 300 mV wurden direkt in diese Erhebung injiziert. Mit elektroneninduzierter Manipulation wurde die 2D Chiralität und die Konfiguration des Moleküls von 1,3-r zu 1,3-l geändert (siehe Abbildung 5.23 b)). Weitere Injektion von Tunnelelektronen mit gleicher Energie in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, spaltet das Chloratom vom Molekül (siehe Abbildung 5.23 c)). Beim Abspalten springt das Chloratom etwa 2,9 nm vom Molekül weg. Die scheinbare Höhe des abgespaltenen Chloratoms auf der Oberfläche beträgt 60 pm (siehe die schwarzen Kurven auf der rechten Seiten der Höhendigramme). Die gleiche Manipulationsprozedur wurde an dem abgespaltenen Chloratom verwendet. Dabei sprang das Chlor um etwa 2,4 nm zum NB Molekül und wurde dort fest gebunden (siehe Abbildung 5.23 d)). Das Chlor wurde in benachbartem Nitrobenzolmolekül in der 1,3-Konfiguration gebunden, genau an der Stelle, wo früher ein anderes Chloratom gelegen hatte. Bei weiterer Injektion von Tunnelelektronen ins Molekül hat sich die Position des Chloratoms nicht mehr geändert. Im unteren Teil des Bildes sind die scheinbaren Höhen der beiden Moleküle vor und nach der Manipulation dargestellt. Zusätzlich ist die scheinbare Höhe des abgespaltenen Chloratoms gezeigt. Aus dem Vergleich der scheinbaren Höhen des Chloratoms in beiden Molekülen mit der scheinbaren Höhe des abgespaltenen Chloratoms lässt sich schließen, dass das Chloratom innerhalb des Moleküls fest gebunden ist. Somit wurde in diesem Experiment ein Substituent zwischen zwei verschiedenen Molekülen erfolgreich übertragen.

## 5.6. Das Kontrollexperiment

Bei in diesem Kapitel durchgeführten Experimenten stellt sich die Frage, ob Chloratome in Molekülen wirklich fest gebunden sind, oder ob sie einfach am Ring liegen und deswegen hin und her bewegt werden können. Um diese Frage zu beantworten, wurde ein Kontrollexperiment durchgeführt. In diesem Experiment wurde mehrmals das Chloratom vom Molekül abgespalten und wieder ins Molekül integriert. Auf Grund des Vergleichs von RTM-Bildern von Molekülen in Fällen des abgespaltenen Chloratoms mit RTM-Bildern von Molekülen, die normalerweise abgebildet werden, lässt sich schließen, dass die Chloratome in der Isomerisierungsreaktion in Molekülen fest gebunden sind. Eine interessante Serie, die an demselben Molekül durchgeführt wurde, wurde aus Übersichtsgründen in zwei Teile geteilt, die in den Abbildungen 5.24 und 5.25 dargestellt sind.

In Abbildung 5.24 a) ist ein 1,3-CINB vor der Manipulation dargestellt. In dem Experiment wurde die Spitze über dem Molekül positioniert. Die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 700 meV direkt in die 30 pm hohe Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, bricht die C-Cl Bindung und Chlor springt etwa 0,2 nm vom Molekül weg, was man im RTM-Bild b) sieht. In gleichem RTM-Bild sieht man, dass sich die Nitrogruppe während der Manipulation geändert hat. Der Tunnelwiderstand wurde weiter auf  $1 \times 10^7 \Omega$  reduziert und die Spitze über dem Chloratom verschoben. Bei dieser lateralen Manipulation folgt das Chlor der Spitze, so dass am Ende der Manipulation das Chloratom am Ring positioniert ist, was im RTM-Bild c) gezeigt ist. In diesem Bild ist es nicht möglich, klar zwischen der Nitrogruppe und dem Chloratom zu unterscheiden und beide erscheinen doppelt so groß als normalerweise. Die scheinbare Höhe von einzelnen Chloratomen auf Cu(111) beträgt etwa 60 pm und im Fall wenn Chlor in einem CINB Molekül gebunden ist, ist diese Höhe auf 20-40 pm reduziert. Also sieht dieses Bild ganz anders aus als das Bild in a) und das Chloratom, das als eine 60 pm hohe Erhebung erscheint, liegt am Phenyl, ohne dass es an dem Ring chemisch gebunden ist. Durch die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 700 meV wird nun das Chloratom wieder chemisch an den Ring gebunden, was man in d) sieht. Die scheinbare Höhe des Chloratoms beträgt dabei 30 pm. Bei dieser Manipulation hat sich die Nitrogruppe noch

einmal geändert, sie erscheint als eine viel kleinere Ellipse als normalerweise. In diesem Fall hat sich wahrscheinlich die Position der Sauerstoffatome so geändert, dass die konstruktive Interferenz zwischen Tunnelkanälen an der Stelle, wo die Gruppe liegt, kleiner wird.

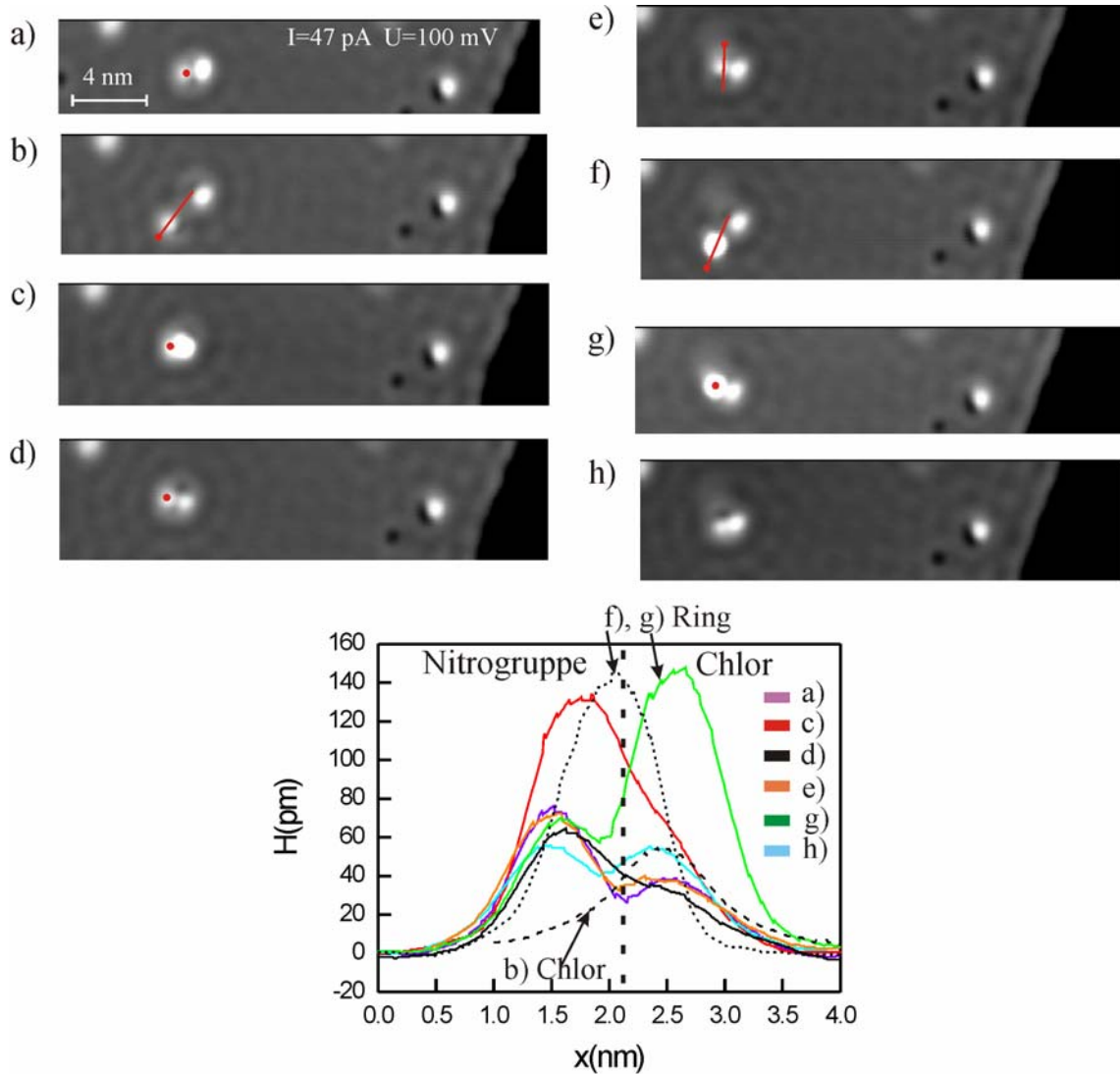


Abb. 5.24: a) Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 700 meV in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, b) Die Nitrogruppe hat sich während der Manipulation geändert. In dem RTM-Bild ist eine laterale Verschiebung des Chloratoms bei einem Tunnelwiderstand von  $1 \times 10^7 \Omega$  entlang eingezeichneter Linie gezeigt. Die scheinbare Höhe in b) wurde über dem abgespaltenen Chloratom gemessen. c) Das Chloratom ist am Ring positioniert. Die Bindung des Chloratoms erfolgt nach einer Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 700 meV ins Molekül. d) Die Veränderung der Nitrogruppe nach elektroneninduzierten Manipulation. e) Ablösung der Nitrogruppe vom Molekül durch laterale Verschiebung der RTM-Spitze über dem Chloratom bei einem Tunnelwiderstand von  $1 \times 10^7 \Omega$ , f) Laterale Verschiebung des Rings mit dem Chloratom in der Nähe der Nitrogruppe bei gleichen Manipulationsparametern wie in e). Die scheinbare Höhe in f) wurde über dem Ring gemessen. g) Der Ring ist in der Nähe der Nitrogruppe positioniert, h) die chemische Bindung der Nitrogruppe am Ring erfolgt nach elektroneninduzierten Manipulation mit einer Energie von 700 meV (Tunnelparameter:  $I=47 \text{ pA}$ ,  $U=100 \text{ mV}$ )

Die Tunnelelektronen mit einer Energie von 700 meV werden wieder in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, injiziert, wobei die Größe der Nitrogruppe etwas zunimmt, was man in Abbildung 5.24 e) sieht. In diesem Bild sieht man ein typisches 1,3-CINB. Der Tunnelwiderstand wird wieder auf  $1 \times 10^7 \Omega$  reduziert und die Spitze über dem Chloratom verschoben, so dass die Nitrogruppe vom Molekül abgespalten wird. Dabei wurde der Ring mit dem Chloratom um etwa 1,8 nm von der Nitrogruppe verschoben, was man in f) sieht. Der Ring mit dem Chloratom erscheint wie eine 140 pm hohe Erhebung, was dafür spricht, dass das Molekül gekippt auf der Oberfläche liegt. Durch die gleiche Manipulationsprozedur wird der Ring wieder in der Nähe der Nitrogruppe positioniert. Mit dieser Manipulation ist die chemische Bindung der Nitrogruppe zum Ring nicht erreicht was in g) dargestellt ist. Durch die Injektion von Tunnelelektronen wird nun die Nitrogruppe an den Ring in 1,2-Konfiguration gebunden, was man im h) sieht. Bei dieser Manipulation ändert sich die Adsorptionsgeometrie des Moleküls von gekippt zu parallel zur Oberfläche.

An demselben Molekül wurde eine weitere Manipulationsserie durchgeführt, die in Abbildung 5.25 dargestellt ist. In Abbildung 5.25 a) wurde der Tunnelwiderstand auf  $1 \times 10^7 \Omega$  reduziert und die Spitze über dem Molekül quer verschoben. Dabei rotierte das gesamte Molekül um  $60^\circ$ , ohne zu spalten, was in b) zu sehen ist. Die scheinbare Höhe der Nitrogruppe hat sich dabei nicht geändert, aber die scheinbare Höhe des Chloratoms hat von 55 pm auf 30 pm zugenommen. Durch die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 700 meV konnte weiter das Chloratom abspalten werden und dabei sprang es etwa 2,1 nm weg vom Molekül, was in c) dargestellt ist. Das Chloratom wurde lateral beim Tunnelwiderstand von  $1 \times 10^7 \Omega$  bewegt und wieder am Ring positioniert, ohne dabei die Bindung zum Molekül herzustellen d). Dass keine chemische Bindung zwischen dem Chloratom und dem Ring besteht, lässt sich aus dem Erscheinungsbild des Moleküls, in dem man das Chloratom und die Nitrogruppe nicht klar trennen kann, und aus dem Schnitt über dem Molekül schließen. Mit Hilfe von Tunnelelektronen mit einer Energie von 700 meV wurde das Chloratom wieder in das Molekül integriert e). Der Tunnelwiderstand wurde auf  $1 \times 10^7 \Omega$  reduziert und die Spitze über dem Chloratom parallel zur Nitrogruppe bewegt, wobei das Molekül um  $60^\circ$  rotierte und nach oben kippte f). Durch die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 700 meV konnte das Molekül wieder in seine parallel liegende Konfiguration zurückmanipuliert werden, wie es in g) gezeigt ist.

Das Ziel dieses Experiments ist zu zeigen, dass sich die scheinbare Höhe des Chloratoms innerhalb des Moleküls ändert, je nach dem ob das Chloratom innerhalb des Moleküls chemisch gebunden oder nicht gebunden ist. In dem Fall, wenn das Chloratom im Molekül fest gebunden ist, beträgt seine scheinbare Höhe zwischen 20 pm und 40 pm. Da bei der Isomerisierung die scheinbare Höhe des Chloratoms immer in diesem Bereich liegt, folgt, dass die Chloratome bei der Isomerisierung an dem Ring chemisch gebunden sind. Im Gegensatz dazu, in dem Fall, wenn keine chemische Bindung zwischen dem Chloratom und dem Ring besteht, erscheint das Chloratom als eine 60 pm hohe Erhebung, was der Erscheinungshöhe des Chloratoms auf der Kupferoberfläche entspricht (siehe Abbildung 5.23). Dieses Kontrollexperiment zeigt, dass Chloratome in den isomerisierten CINB-Molekülen auf Cu(111) Oberfläche wirklich fest gebunden sind.

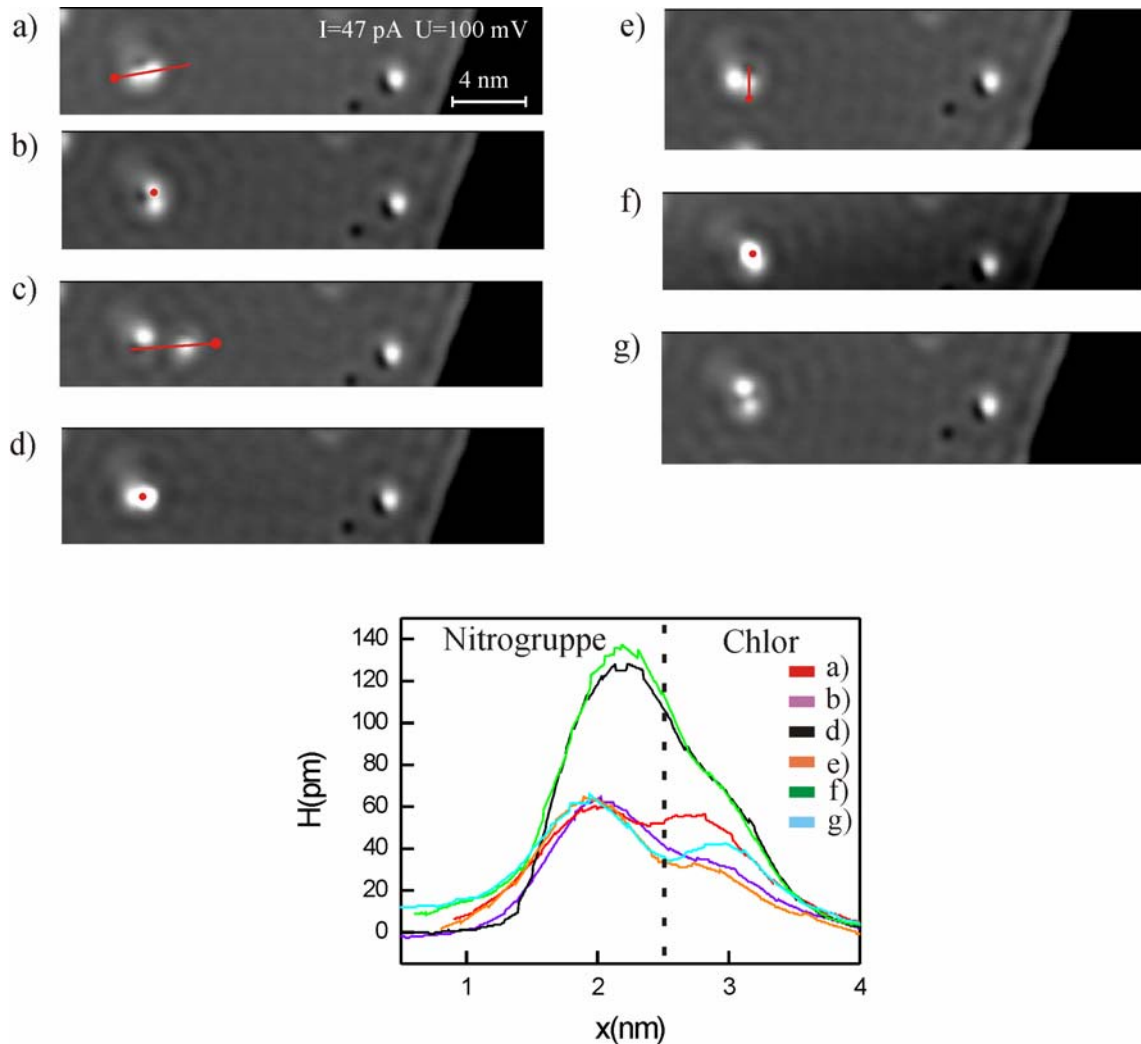


Abb. 5.25: a) Laterale Verschiebung der RTM-Spitze über dem CINB Molekül bei einem Tunnelwiderstand von  $1 \times 10^7 \Omega$  entlang eingezeichneter Linie. Damit wurde in b) das Molekül um  $60^\circ$  rotiert, wobei sich die scheinbare Höhe des Moleküls nicht geändert hat. Durch die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 700 meV ins Molekül, wird das Chloratom vom Molekül abgespalten. c) Laterale Verschiebung des abgespaltenen Chloratoms bei einem Tunnelwiderstand von  $1 \times 10^7 \Omega$  entlang eingezeichneter Linie. d) Das Chloratom ist am Ring positioniert. Nach elektroneninduzierten Manipulation mit einer Energie von 700 meV ins Molekül erfolgt die chemische Bindung des Chloratoms am Ring. e) Laterale Bewegung der Spitze bei einem Tunnelwiderstand von  $1 \times 10^7 \Omega$  über dem Chloratom. Dabei wird die Adsorptionsgeometrie des Moleküls von parallel zur Oberfläche zur gekippt geändert, was in f) sichtbar ist. Die Tunnelelektronen mit einer Energie von 700 meV wurden ins gekippte Molekül injiziert und dabei wurde die Adsorptionsgeometrie des Moleküls von gekippt zur parallel zur Oberfläche geändert. g) Ein typisches 1,3-Chlornitrobenzolmolekül (Tunnelparameter:  $I=47$  pA,  $U=100$  mV)

## 5.7. Verkappen von Chlornitrobenzolmolekülen

Bei der lateralen Manipulation wird das Adsorbat parallel zur Oberfläche in gewünschter Richtung verschoben ohne dabei die Bindung zum Substrat zu brechen. Die laterale Manipulation im Modus des konstanten Stromes wird normalerweise dazu benutzt, um die Adsorpti-

onsoorientierung und den Adsorptionsplatz von einzelnen Molekülen zu verändern (siehe Abbildung 2.7 im Kapitel 2). Durch die Reduzierung des Tunnelwiderstandes auf  $77 \text{ k}\Omega$  und die Bewegung der Tunnelspitze über dem Chloratom parallel zur Nitrogruppe, wie in der Abbildung 5.26 a) dargestellt ist, ist es hier möglich mit derselben Prozedur, das Molekül nach oben zu kippen (siehe Abbildung 5.26 b)).

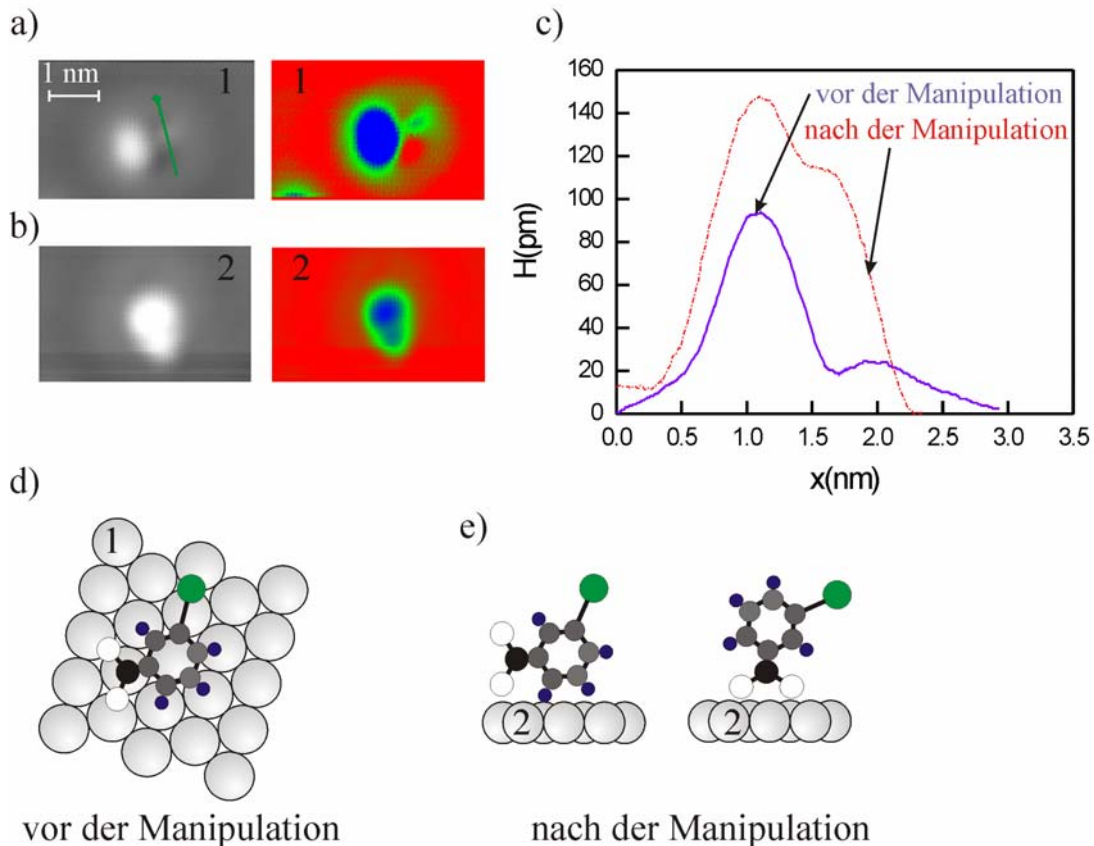


Abb. 5.26: a) Das Kippen von einem 1,3-Chlornitrobenzolmolekül mit Hilfe der lateralen Manipulation, die entlang der eingezeichneten Linie bei einem Tunnelwiderstand von  $77 \text{ k}\Omega$  durchgeführt wurde. Der Startpunkt ist in dem RTM-Bild links eingezeichnet. b) Das gekippte Molekül. c) Die scheinbaren Höhen vom Molekül vor und nach der Manipulation. Das Modell der Adsorptionsgeometrie des Moleküls d) vor der Manipulation, e) nach der Manipulation (Tunnelparameter:  $I=50 \text{ pA}$ ,  $U=100 \text{ mV}$ ).

Die Tatsache, dass die Manipulation über dem Chloratom durchgeführt wurde und das ganze Molekül sich dabei bewegte, zeigt, dass das Chloratom fest im Molekül gebunden ist. Die Höhe der Nitrogruppe und des Chloratoms vor der Manipulation betragen  $90$  bzw.  $20 \text{ pm}$  wohingegen sie nach der Manipulation auf  $150$  und  $120 \text{ pm}$  gestiegen sind (siehe Abbildung 5.26 c)). Die Höhenveränderung ist besonders beim Chloratom bemerkbar. Auf Grund der Spiegelsymmetrie des Bildes nach der Manipulation, was besser in farbigem Bild in b) sichtbar ist, lässt sich schließen, dass das Molekül mit der Molekülebene fast normal zur Oberfläche liegt.

Bei dieser Manipulation ist das Molekül gleichzeitig rotiert und nach oben gekippt, so dass es nicht mehr parallel auf der Oberfläche liegt. In Abbildung 5.26 e) sind zwei Möglichkeiten dargestellt, obwohl man nicht ausschließen kann, dass die Bindung über beide Substituenten bei seitlich liegendem Molekül erfolgen kann. Da sich bei der hier gezeigten Veränderung der

Adsorptionsgeometrie der Abstand zwischen dem Zentrum der Nitrogruppe und dem Zentrum der Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, von 1 nm auf 0,7 nm ändert, ist es wahrscheinlicher, dass die Bindung des gekippten Moleküls zur Oberfläche nur über die Nitrogruppe erfolgt, wie es in Abbildung 5.26 e) rechts dargestellt ist.

Als Anschluss an dieses Experiment wird im Kapitel 5.8 gezeigt, wie es möglich ist die Adsorptionsgeometrie eines Nitrobenzolmoleküls von parallel zur Oberfläche zu gekippt zu verändern. Der Unterschied dabei ist, dass die Veränderung der Adsorptionsgeometrie des Moleküls nicht durch die Kraft, sondern durch die elektroneninduzierten Manipulation injiziert wird. Dabei ist es interessant, dass die scheinbare Höhe des Moleküls nach der Manipulation bei beiden Molekülen identisch ist, was für eine ähnliche Adsorptionsgeometrie spricht.

## 5.8. Wechsel der Adsorptionsgeometrie und Diffusion von Nitrobenzolmolekülen

Mit dem RTM sind in den letzten Jahren verschiedene chemische Reaktionen wie Dissoziation [20], [22], [34], [21] und die Bewegung von Molekülen (Desorption, Rotation, Translation) [26], [32], [19], [33] induziert worden. Bei Experimenten mit Benzolmolekülen auf Cu(001) [21] und auf Cu(110) Oberflächen [20] wurde durch elektroneninduzierte Manipulation die Adsorptionsgeometrie der Moleküle geändert. Dabei wurden die Elektronen ins Molekül injiziert und ein Wasserstoff abgespalten. Als Folge änderte sich die Orientierung des Moleküls von parallel zur Oberfläche zu gekippt, was sich als eine Veränderung der scheinbaren Höhe von Molekülen in RTM-Bildern manifestiert hat. Ein ähnliches Experiment wurde im Rahmen dieser Arbeit an Nitrobenzolmolekülen durchgeführt. Die Injektion von Tunnel-elektronen in Nitrobenzolmoleküle hat die Veränderung der Orientierung von Molekülen auf der Oberfläche von parallel zur Oberfläche zu gekippt verursacht. Dabei wurde eine deutliche Veränderung der scheinbaren Höhe des Moleküls in Bezug zur scheinbaren Höhe vor der Manipulation registriert. Zusätzlich wurde die Diffusion von einigen Molekülen bei gleichen Manipulationsbedingungen angeregt. Beide Prozesse wurden beim Auswerten getrennt betrachtet. Die angeregten Prozesse lassen sich aus dem Vergleich von RTM-Bildern vor und nach der Manipulation feststellen. Die angeregten Prozesse lassen sich zusätzlich aufgrund der Strom-Zeit-Kurven bei direkter Injektion von Tunnelelektronen unterscheiden. Dabei sind die Geometrieänderung mit großen und die Diffusion mit kleinen Sprüngen in den Stromkurven verbunden.

Im Folgenden wird die Adsorptionsgeometrieänderung von Nitrobenzolen diskutiert und die Ergebnisse mit bekannten Ergebnissen von Benzolen auf Cu(001) [21], Cu(111) [101], [102] und Cu(110) [20] verglichen. In Abbildung 5.27 werden zwei RTM-Bilder gezeigt, die vor und nach einer Manipulation mit -2,7 V aufgenommen wurden. Dabei haben fünf Moleküle die Adsorptionsgeometrie geändert und ein Molekül (Molekül 1) diffundiert. Die Moleküle bleiben bei der Adsorptionsgeometrieänderung entweder in der gleichen Position (Moleküle 3, 4, 6) oder sie erscheinen in der unmittelbaren Nähe des ursprünglichen Adsorptionsplatzes (Moleküle 2, 5). In Fällen, wo die Moleküle nach der Adsorptionsgeometrieänderung in der Nähe der ursprünglichen Position erscheinen, sind sie zusätzlich diffundiert.



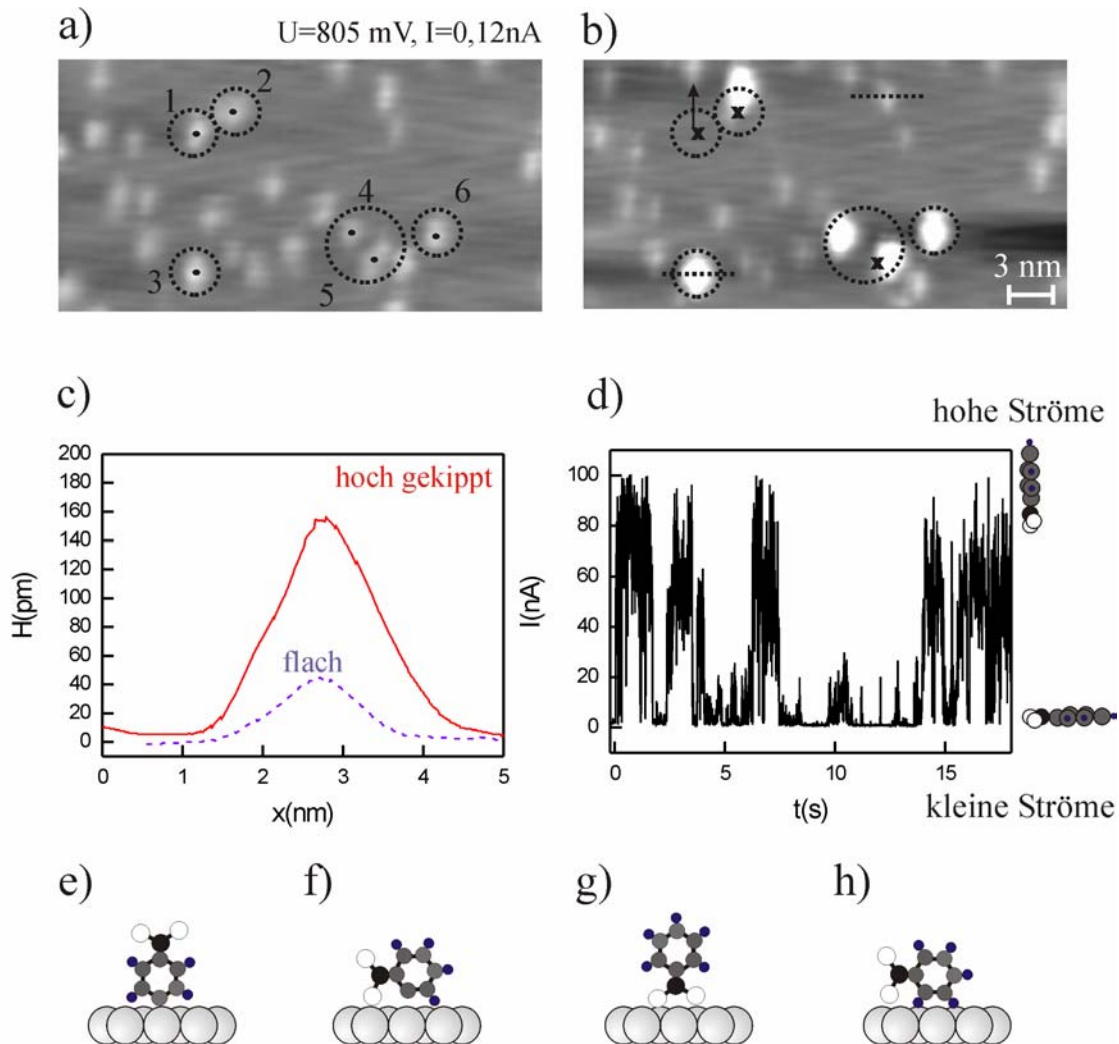


Abb. 5.27: a) RTM-Bild vor einer Manipulation mit  $-2,7\text{ V}$ . Die schwarzen Punkte bezeichnen die Stellen, wo die Tunnelelektronen injiziert wurden. Die Kreise umgeben die Moleküle, die manipuliert wurden. b) RTM-Bild nach der Manipulation, in dem ein leichter Drift nach links zu erkennen ist. Die Spitze hat sich während der Manipulation geringfügig verschlechtert. Das erkennt man an der geänderten Auflösung. Drei Kreuze zeigen die Stellen, wo die Moleküle vor der Manipulation adsorbiert waren, die ihre Position verändert haben. Die Linien über einem flach und einem hoch liegenden Molekül zeigen die Stellen, wo die scheinbare Höhe in c) gemessen wurde. d) Eine typische Manipulationskurve, die innerhalb von 20s aufgenommen wurde. Sie zeigt die abwechselnde Veränderung der Geometrie des Moleküls zwischen flach und gekippt. e), f), g), h) Modelle für die Adsorptionsgeometrie von einem gekippten Molekül.

Die Adsorptionsgeometrieänderung von Nitrobenzolmolekülen ist mit der Energie im Bereich zwischen  $2\text{ eV}$  und  $2,8\text{ eV}$  möglich. Die scheinbare Höhe des Moleküls ändert sich bei der Adsorptionsgeometrieänderung von  $40\text{ pm}$  (gemessen über die Nitrogruppe) auf  $160\text{ pm}$  (gemessen über dem Fragment). In Experimenten mit Benzol auf Cu(001) änderte sich die scheinbare Höhe des Moleküls von  $100\text{ pm}$  auf  $140\text{ pm}$  [21] und auf Cu(110) von  $50\text{ pm}$  auf  $70\text{ pm}$  [20]. Bei diesen Experimenten wurde die Änderung der Adsorptionsgeometrie durch das Abspalten eines Wasserstoffs erklärt. Dadurch wurde die Wechselwirkung

zwischen dem Kohlenstoffatom an der Stelle, wo das Wasserstoff abgespalten wurde, stärker als die Wechselwirkung zwischen den  $\pi$  Orbitalen des Ringes und der Oberfläche. Als Folge änderte sich die Adsorptionsgeometrie des Moleküls von parallel zur Oberfläche zu gekippt. Die minimale Energie für das Abspalten eines Wasserstoffes von Benzol auf Cu(001) Oberfläche wurde auf 2,9 eV und bei Messungen auf Cu(110) auf 2 eV [20] abgeschätzt [21]. Bei beiden Messungen wurde ein Wasserstoff vom Molekül also in demselben Energiebereich wie bei den in Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen abgespalten [20]. Die Dissoziation von Benzolmolekülen auf Cu(111) wurde mit einer minimalen Energie von 3,01 eV angeregt [101], [102], also außerhalb des Energiebereichs in dem die Veränderung der Adsorptionsgeometrie von Nitrobenzolmolekülen auf Cu(111) angeregt wurde.

Die Frage bei Experimenten auf Nitrobenzolmolekülen ist, ob ein Teil des Moleküls abgespalten wurde und wenn ja, welcher Teil des Moleküls. Wenn die Nitrogruppe vom Molekül abgespalten würde, dann würde man die Nitrogruppe in der Nähe des Phenyls sehen. In RTM-Bildern nach der Manipulation wurden keine Dissoziationsprodukte in der Nähe der Moleküle gefunden. Somit ist es unwahrscheinlich, dass in diesen Experimenten die Nitrogruppe abgespalten wurde. Das Abspalten eines Wasserstoffes ist eine mögliche Erklärung dafür, dass sich nach der Manipulation die scheinbare Höhe der Nitrobenzolmoleküle ändert (siehe Abbildung 5.27 e) und f)). Eine andere mögliche Erklärung für die Veränderung der Adsorptionsgeometrie von Nitrobenzolmolekülen kann die stärkere Bindung des Moleküls über die Nitrogruppe im Vergleich zur Bindung über den Ring sein (siehe Abbildung 5.27 g)). In diesem Fall muss ein Wasserstoffatom nicht unbedingt abgespalten werden. Die Adsorptionsgeometrie des Moleküls könnte auch so verändert werden, dass das Molekül, ohne das ein Wasserstoffatom abgespalten wird, seitlich auf der Oberfläche liegt (siehe Abbildung 5.27 h)).

In den meisten Manipulationskurven treten oft zwei Konfigurationen auf, die beide für eine gewisse Zeit stabil sind. Die erste Konfiguration mit kleinen Stromwerten entspricht der flachen Adsorptionsgeometrie des Moleküls. Die hohen Stromwerte treten auf, wenn sich die Adsorptionsgeometrie des Moleküls von flach zu gekippt ändert. Bei dem Hochklappen verringert sich der Abstand zwischen dem Molekül und der Spitze. Als Folge kommt es zur größeren Überlappung zwischen den Wellenfunktionen der Probe und der Spitze, die Tunnelwahrscheinlichkeit steigt und folglich fließen durch den Tunnelkontakt höhere Ströme. Die meisten Manipulationskurven zeigen, dass sich die Adsorptionsgeometrie des Moleküls bei der Manipulation die ganze Zeit ändert. Das gleiche Phänomen wurde bei der Manipulation von Iodbenzolmolekülen auf Cu(111) beobachtet [101], [102]. Hla et al. haben dabei die Phenyle an einer Stufenkante dissoziiert und im Spannungsbereich zwischen 1,889 V und 3,01 V hat sich die Position des Phenyls auf der Oberfläche geändert, also in demselben Energiebereich in dem sich die Adsorptionsgeometrie von Nitrobenzolmolekülen ändert. In diesem Energiebereich bei Messungen auf Iodobenzolmolekülen wurde kein Wasserstoffatom abgespalten.

Es ist unwahrscheinlich, dass sich die Adsorptionsgeometrie des gekippten Moleküls bei der Manipulation zur parallelen Adsorptionsgeometrie ändert, wie die Manipulationskurve zeigt, in dem Fall wenn ein Wasserstoffatom abgespalten ist. Wegen des fehlenden Wasserstoffatoms kann die Bindung über ein Kohlenstoffatom des Phenylrings viel stärker im Vergleich zur Bindung über die Nitrogruppe sein, und es gibt keinen Grund dafür, dass sich die Adsorptionsgeometrie dieses Moleküls zu parallel zur Oberfläche ändert. Deswegen scheint es wahrscheinlicher, dass bei der Manipulation von Nitrobenzolmolekülen kein Wasserstoffatom abgespalten wird. Dieses Ergebnis wird durch das Experiment, in dem die Adsorptionsgeometrie eines Chlornitrobenzolmoleküls durch die Kraftwirkung der Spitze von parallel zur Oberfläche zu gekippt geändert wurde, unterstützt (siehe Kapitel 5.7). Wenn zusätzlich berücksichtigt wird, dass die Bindung eines Nitrobenzolmoleküls zur Oberfläche immer eine Konkurrenz zwischen der Nitrogruppe, die normalerweise durch zwei Sauerstoff-Metall Bindungen nor-

mal zur Oberfläche steht und des Phenyls, das normalerweise parallel zur Oberfläche adsorbiert, folgt, dass die Adsorptionsgeometrie bei der das Molekül nur über die Nitrogruppe zum Substrat gebunden ist (siehe Abbildung 5.27 g)) im Vergleich zu anderen den drei Adsorptionsgeometrien des gekippten Moleküls wahrscheinlicher ist.

In einigen Stromkurven sind zusätzliche Zwischenzustände, die sich während der Manipulation wiederholen, zu sehen. Diese Stromveränderungen können in Fällen auftreten, wenn sich der Adsorptionsplatz des Moleküls auf der Oberfläche ändert. Dabei kann das Molekül in Bezug zur Oberfläche sich bewegen und wieder in seine ursprüngliche Position zurückkehren. Der Grund für diese Behauptung ist die Tatsache, dass die Moleküle bei der Adsorptionsgeometrieänderung manchmal in der unmittelbaren Nähe von der ursprünglichen Position erscheinen.

Der große Unterschied in den scheinbaren Höhen zwischen parallel zur Oberfläche liegendem und gekipptem Nitrobenzolmolekül kann durch die veränderte Geometrie des Moleküls erklärt werden. Das Kippen der Nitrogruppe in Bezug zur planaren Ringebene aufgrund der Veränderung der Adsorptionsgeometrie erhöht die Leitfähigkeit über der Nitrogruppe. Die erhöhte Leitfähigkeit über der Nitrogruppe tritt aufgrund der besseren Überlappung zwischen den Wellenfunktionen der Spitze, der Nitrogruppe und der Probe auf. Auf diese Weise wird die Leitfähigkeit über dem gesamten Molekül erhöht und das Molekül erscheint viel höher und breiter als in der planaren Adsorptionsgeometrie.

Sowohl Diffusion als auch eine Geometrieänderung von Nitrobenzolmolekülen können mit Probenspannungen im Bereich von -2 V bis -3 V induziert werden. Bei der Manipulation mit positiven Spannungen konnte keiner der beiden Prozesse angeregt werden. Beide Prozesse wurden statistisch untersucht und die entsprechende Schwellenenergie bestimmt (siehe Abbildung 5.28). Für Manipulationsspannungen unterhalb von -2 V wurden keine Veränderungen im RTM-Bild beobachtet. Daher war es nicht möglich beide Prozesse mit diesen Spannungen zu induzieren.

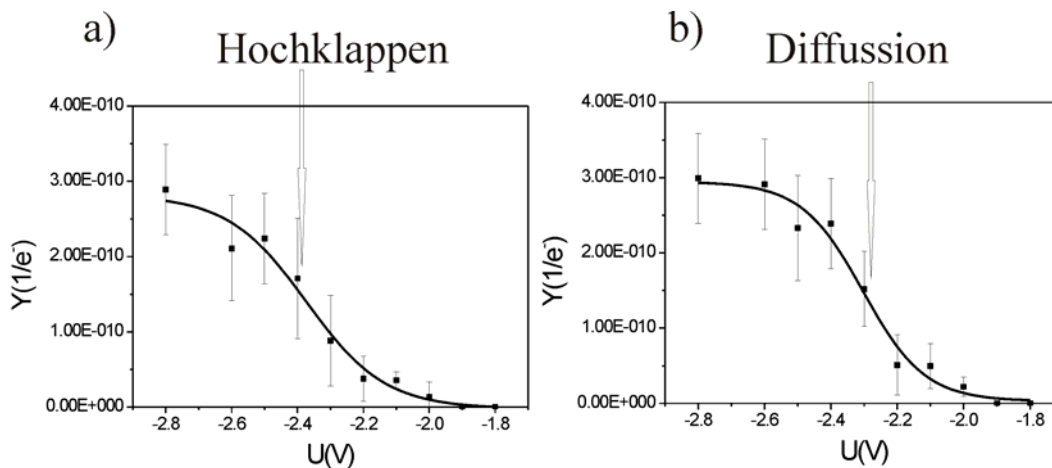


Abb. 5.28: Die Abhängigkeit der Ausbeute  $Y$  von der Manipulationsspannung  $U$  ermöglicht es die Schwellenenergie für den Prozess zu bestimmen. Die Schwelle für die Geometrieänderung liegt bei  $(-2,4 \pm 0,3)$  V. Die Schwelle für die Diffusion liegt bei  $(-2,3 \pm 0,3)$  V.

Die Tatsache, dass die Schwellen für beide Prozesse bei  $(-2,4 \pm 0,3)$  V für Geometrieänderung und  $(-2,3 \pm 0,3)$  V für Diffusion liegen, schließt die Anregung von Schwingungen innerhalb des Moleküls als mögliche Ursache für die Prozesse aus. Da die beiden Schwellenenergien in Rahmen der Messgenauigkeit identisch sind, ist es wahrscheinlich, dass die bei-

den Prozesse den gleichen Anregungsmechanismus haben. Als mögliche Erklärung für den Anregungsmechanismus könnte Ionisierung berücksichtigt werden. Bei  $-2,4$  eV und  $-2,7$  eV befinden sich die Molekülorbitale eines Nitrobenzolmoleküls in der Gasphase [142]. Zu diesem Zeitpunkt sind die theoretischen Rechnungen, die die Verschiebung der Position von Molekülorbitalen in diesem Energiebereich aufgrund der Adsorption und ihre Symmetrie liefern, nicht fertig. Damit kann eine von diesen beiden Molekülorbitalen, die in dem Elektronentransfer zwischen dem Molekül und der Spitze bei der Anregung von beiden Prozessen teilnimmt, nicht mit Sicherheit bestimmt werden.

## 5.9. Zusammenfassung

Der Schwerpunkt in diesem Teil der Arbeit liegt an der elektroneninduzierten Manipulation von substituierten Benzolmolekülen auf Cu(111). Im ersten Teil des Kapitels wurde die Isomerisierung innerhalb von einzelnen Chlornitrobenzolmolekülen detailliert untersucht. Bei der Anregung dieser lokalen chemischen Reaktion werden derartige Schwingungen innerhalb des Moleküls angeregt, dass sich das Chloratom und ein Wasserstoffatom ganz nah kommen und gegenseitig die Plätze tauschen. Die Schwellen für die Konfigurationsänderung aus 1,3- in die 1,2-Konfiguration und umgekehrt sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch und können als eine Schwelle bei  $\approx 227$  meV betrachtet werden. Als mögliche Erklärung kommt die Anregung der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene bei 37 meV und der C-C Streck-schwingung bei 183 meV, die zusammen eine Energie von 220 meV benötigen, in Frage. Aus dem Modell des Heizens über Schwingungsanregung wurde festgestellt, dass die Isomerisierung durch einen Ein-Elektron-Prozess angeregt wird.

Ein zusätzlicher Prozess, in dem ein Chloratom den Adsorptionsplatz zwischen Brücken- und benachbarten Muldenposition gewechselt hat, wurde ebenfalls angeregt. Dieser Prozess kann mit Energien im Bereich zwischen 110 meV und 170 meV, also mit kleineren Energien im Vergleich zur Isomerisierung, die ab 180 meV angeregt wird, angeregt werden. Die Anregung dieses Prozesses kann durch die Anregung der Deformierung des Rings in der Ebene bei 76 meV und der C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene bei 58 meV, die eine gesamte Energie von 134 meV benötigen, erklärt werden. Der gleiche Prozess kann zusätzlich im gleichen Energiebereich wie die Isomerisierung angeregt werden. In diesem Bereich kann der Adsorptionsplatzwechsel durch die Anregung der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene bei 37 meV und der C-C Streck-schwingung bei 178 meV, die eine Energie von 215 meV benötigen, erklärt werden.

Es wurde gezeigt, dass es möglich ist, einen Substituententransfer zwischen zwei benachbarten Molekülen zu erreichen. Dabei konnte das Chloratom über die Oberfläche von einem 1,3-CINB zum benachbarten 2,1 nm entfernten NB Molekül übertragen werden.

Ein Kontrollexperiment wurde benutzt, um zu beweisen, dass Chloratome in Molekülen bei der Isomerisierung fest gebunden sind. Dabei wurde mehrmals das Chloratom vom Molekül abgespalten und wieder ins Molekül integriert.

Die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie im Bereich zwischen 2 eV und 2,8 eV wurde benutzt, um entweder die Adsorptionsgeometrie des Nitrobenzolmoleküls von flach zu gekippt zu ändern oder die Diffusion des Moleküls anzuregen. Beide Prozesse wurden statistisch untersucht und die entsprechenden Schwellen gefunden. Da beide Prozesse mit Spannungen über 2 V angeregt wurden, ist die Anregung von Schwingungsmoden als möglicher Anregungsmechanismus ausgeschlossen. Der Prozess kann durch den Elektronentransfer zwischen einem Molekülorbital und der Spitze erklärt werden.

Diese Studie zeigt, dass ein RTM eingesetzt werden kann, um die innere Struktur von Adsorbaten gezielt zu verändern. Dabei ist es möglich den Anregungsmechanismus und die Dynamik der chemischen Reaktion zu verstehen.

