

Kapitel 6

Chlornitrobenzomoleküle auf Au(111)

Der Schwerpunkt in diesem Kapitel liegt auf der Untersuchung der elektroneninduzierten Isomerisierung von einzelnen Chlornitrobenzomolekülen. Die Isomerisierung wird als eine lokale chemische Reaktion durch die Injektion von Tunnelelektronen entweder in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert oder in deren unmittelbaren Nähe angeregt. Das Ziel dabei war, diese chemische Reaktion komplett zu beschreiben. Dazu wurden der Anregungsmechanismus und der Ablauf der Reaktion für die Anregung in zwei verschiedene Injektionspunkte bestimmt. Es wurden die Schwingungsmoden bestimmt, deren Anregung die Isomerisierung induzieren kann. Weiter wurden die Ergebnisse der Untersuchung der Isomerisierung von Chlornitrobenzomolekülen auf Au(111) mit den Ergebnissen auf Cu(111), die im Kapitel 5 präsentiert wurden, qualitativ verglichen.

Neben der Isomerisierung von einzelnen Chlornitrobenzomolekülen wurden durch die Injektion von Tunnelelektronen ins Molekül die Rotation und die Diffusion angeregt. Die Schwingungs- und Rotationsbewegungen sind Bestandteil von chemischen Reaktionen. Die Rotation von kleinen Molekülen, die durch die Anregung der Schwingungsmoden des Moleküls induziert wurde, wurde bereits früher mit dem RTM untersucht. So wurden die Rotation von O₂ auf Pt(111) [19], von Acetylen auf Pd(111) [115] und auf Cu(001) [51] induziert. Es wurde gezeigt, dass eine selektive Anregung von bestimmten Schwingungen die Reaktionsrate, den Reaktionsweg und die Reaktionsprodukte beeinflusst [55].

Hier wurde die Rotation eines 1,3-CINB detailliert untersucht. Die Rotation wurde durch die Injektion von Tunnelelektronen entweder in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert oder in die Nitrogruppe angeregt. Die Anregungswahrscheinlichkeit wurde in Abhängigkeit vom Injektionspunkt im Molekül bestimmt. Auch die Anregung der Rotation lässt sich durch die Anregung von kombinierten Schwingungsmoden erklären.

6.1. Adsorptionsgeometrie

Einzelne 1,4-Chlornitrobenzomoleküle (1,4-CINB) wurden bei 17 K auf Au(111) aufgedampft. Eine typische RTM-Aufnahme bei 5 K ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Moleküle adsorbieren meistens auf flachen Terrassen, wobei auch einige Moleküle an Stufenkanten zu finden sind. Aufgrund der schwachen Wechselwirkung mit dem Substrat und des Dipolmomentes der Chlornitrobenzole bilden sich bereits bei kleinen Bedeckungen Cluster. Dabei

adsorbieren die meisten Cluster in Ellenbogen der Au(111)-Rekonstruktion. Die einzelnen Moleküle hingegen haben keinen präferentiellen Adsorptionsplatz.

Aufgrund der schwächeren katalytischen Wirkung der Au(111)-Oberfläche im Vergleich zur Cu(111)-Oberfläche spalten bei der Adsorption auf Au(111) nur wenige Moleküle. So sieht man in RTM-Bildern auf Au(111) meistens die einzelnen Moleküle und nur wenige Reste. Zudem ist die 1,4-Konfiguration auf Au(111) stabil, was auf Cu(111) nicht der Fall ist. Die Abbildung auf Au(111) war viel einfacher und stabiler als auf Cu(111). Dabei hat Chlor keine Probleme bei der Abbildung verursacht. Das einzige Problem war die Rotation von Molekülen bei der Abbildung mit Spannungen ab 300 mV. Deswegen wurden die gleichen Abbildungsparameter wie auf Cu(111) benutzt. Die Bilder auf Au(111) sind deutlich schärfer und mit besserer Auflösung im Vergleich zu den Bildern auf Cu(111).

Wie auch bei 1,3-CINB Molekülen auf Cu(111) (siehe Kapitel 5), findet man nach Adsorption auf Au(111) zusätzlich die Moleküle in den zwei anderen möglichen Konfigurationen, 1,2-CINB und 1,3-CINB Moleküle. Da in allen RTM-Bildern aus dieser Messreihe auf Au(111) neben einzelnen 1,4-CINB Molekülen auch die Moleküle in den anderen zwei Konfigurationen anwesend sind, wird der Begriff Chlornitrobenzomoleküle (CINB) immer dann benutzt, wenn die klare Trennung zwischen den Molekülen nicht wichtig ist.

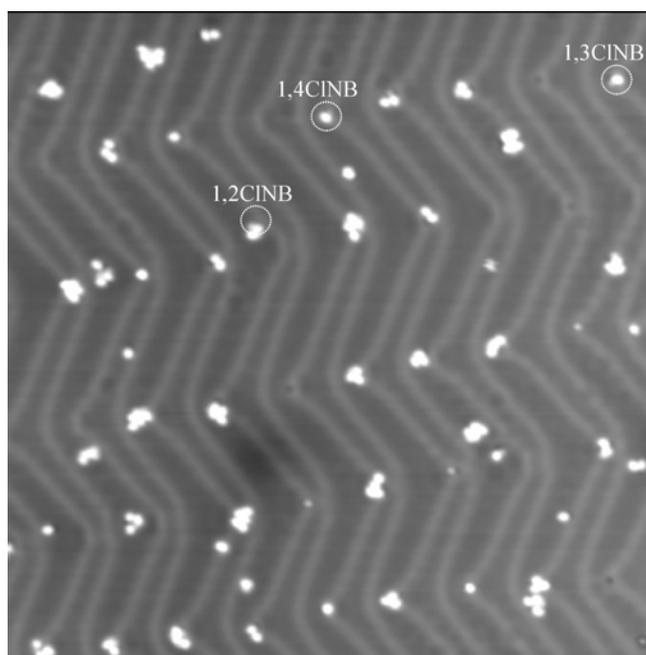


Abb. 6.1: RTM-Aufnahme bei 5 K. Neben 1,4-CINB sind zusätzlich 1,2-CINB und 1,3-CINB zu sehen (Bildgröße $65 \times 65 \text{ nm}^2$, Tunnelparameter: $I=10 \text{ pA}$ $U=100 \text{ mV}$).

Der erste Schritt bei diesen Messungen war die Bestimmung des Adsorptionsplatzes der Moleküle, die in fcc- und hcp-Domänen liegen. Auf eine genaue Bestimmung des Adsorptionsplatzes von Molekülen, die in Ellenbogen oder an Rekonstruktionslinien liegen, wird verzichtet, da in diesen Bereichen Abweichungen der Positionen von Substratatomen auftreten [70], [71].

Die RTM-Bilder der Chlornitrobenzomoleküle auf Au(111), hier Abbildung 6.2, können mit den Bildern der gleichen Moleküle auf Cu(111) verglichen werden. Im Folgenden werden zuerst Ähnlichkeiten und Unterschiede im Erscheinungsbild zwischen Chlornitrobenzomole-

külen auf Cu(111) und Au(111) diskutiert. Ähnlich ist, dass die Nitrogruppe als eine ellipsenförmige und Chlor als eine kreisförmige Erhebung geringerer Höhen auf beiden Oberflächen erscheinen (siehe Abbildung 6.2). Der Unterschied ist, dass man auf Au(111) den Phenylring in der Regel nicht sieht. Aus diesem Grund ist die Bestimmung der 2D-Chiralität von 1,2-CINB schwierig. Die Erscheinungsbilder von CINB Molekülen wurden erst mit den Strukturformeln verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass die Positionen von Chloratomen bei allen Molekülen gut mit denen aus den Strukturformeln übereinstimmen.

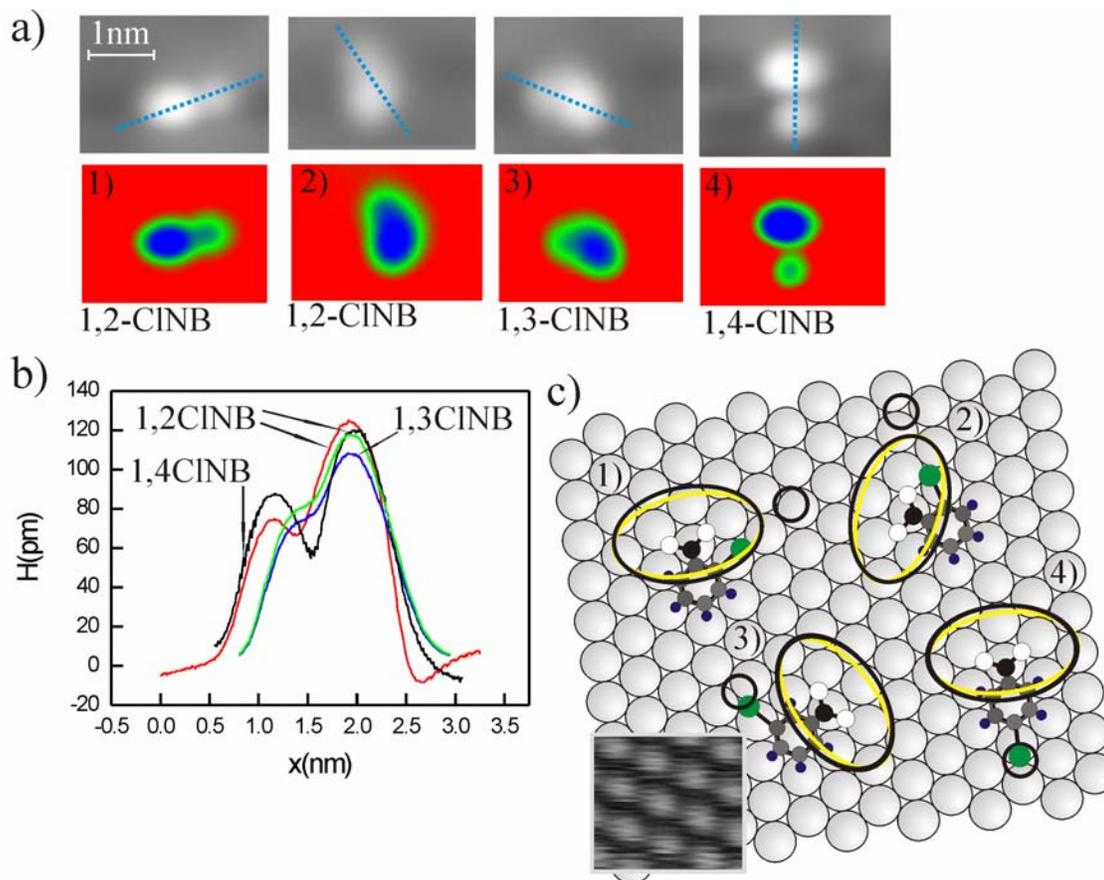


Abb. 6.2: a) 1,2-Chlornitrobenzol (1,2-CINB), 1,3-Chlornitrobenzol (1,3-CINB) und 1,4-Chlornitrobenzol (1,4-CINB). Die blauen Ellipsen in den RTM Bildern sind die Nitrogruppen und die grüne Kreise die Chloratome. Die blauen Linien in den RTM-Bildern zeigen Bereiche über Molekülen, wo die scheinbaren Höhen in b) gemessen wurden (Tunnelparameter: $I=10$ pA $U=100$ mV). c) Schema der on-top 0° Adsorptionsgeometrie. In der Ecke ist ein Ausschnitt aus dem RTM-Bild mit atomarer Auflösung gezeigt.

Da die Nitrogruppe von CINB auf Au(111) genauso wie auf Cu(111) wie eine ellipsenförmige und Chlor wie eine kreisförmige Erhebung erscheinen, ist es möglich die Modelle von CINB Molekülen aus Kapitel 5 zu übernehmen, um die Adsorptionsgeometrie von CINB Molekülen in fcc- und hcp-Domänen zu bestimmen. Die Orientierung von Au Atomreihen in fcc- und hcp-Domänen wurde im Vergleich mit RTM-Bildern mit atomarer Auflösung bestimmt (Abbildung 3.7, Kapitel 3). Die Orientierung der Ellipsen (Nitrogruppen) wurde mit der von NB Molekülen auf Cu(111) verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass alle Ellipsen der CINB Moleküle auf Au(111) gleich orientiert sind wie die Ellipsen der NB Moleküle auf Cu(111). Dies lässt vermuten, dass CINB Moleküle in fcc- und hcp-Domänen auf Au(111) genauso wie NB

und ClNB Moleküle auf Cu(111) in on-top-Position liegen. Dabei wurde festgestellt, dass genauso wie beim NB und ClNB auf Cu(111) die ClNB Moleküle in fcc- und hcp-Domänen auf Au(111) entweder in on-top 0° oder on-top 30° Geometrie liegen, das heißt es gibt ebenfalls 12 verschiedene Orientierungen des Moleküls. Die Abweichung der Position des Chloratoms auf der Oberfläche innerhalb eines 1,2-ClNB kann durch die Pauli-Repulsion mit der Nitrogruppe erklärt werden.

In Abbildung 6.2 sind alle drei verschiedene ClNB Moleküle, die in fcc-Domänen liegen, mit ihren scheinbaren Höhen dargestellt. Zusätzlich wird die Adsorptionsgeometrie dieser Moleküle auf der Oberfläche gezeigt. Die gezeigte Adsorptionsgeometrie stimmt auch für ClNB Moleküle, die in hcp-Domänen liegen. Die scheinbare Höhe der Nitrogruppe wurde aus den RTM-Bildern mit Hilfe eines Schnittes durch die Moleküle bestimmt. Es wurde festgestellt, dass die scheinbare Höhe der Nitrogruppe zwischen 100 pm und 120 pm variiert. Die scheinbare Höhe des Chloratoms liegt zwischen 70 pm und 90 pm. Die Nitrogruppe und das Chloratom erscheinen somit höher als auf Cu(111), wo sie 70 pm und 20 pm betragen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Nitrogruppe auf Au(111) mehr als auf Cu(111) aus der Molekülebene gekippt sein kann. Die gelben Ellipsen in Abbildung 6.2 sind das theoretisch berechnete Erscheinungsbild der Nitrogruppe auf Cu(111), während die schwarzen Ellipsen aus den gemessenen RTM-Bildern auf Au(111) abgeleitet wurden. Die gelben und schwarzen Ellipsen sind so gruppiert, dass die Achsen von beiden Ellipsen überlappen.

Genauso wie bei der Adsorption von NB und ClNB Molekülen auf Cu(111) erscheinen die Nitrogruppen und die Moleküle viel größer, als man es erwartet (siehe Abbildung 6.2). Die Chloratome erscheinen immer in der Richtung der C-Cl Bindung. Wie schon früher beschrieben wurde, lassen sich die Erscheinungsbilder und ihre Größen auf der Oberfläche durch theoretische Rechnungen beschreiben [16], [13], [14].

In dem Fall eines 1,3-ClNB und eines 1,4-ClNB erscheint das Chloratom in einem RTM-Bild an der Stelle wo man es genau aus dem Kugelmodell an der Oberfläche erwartet. Bei dem 1,2-ClNB erscheint das Chloratom weg von der erwarteten Position, aber die Richtung stimmt gut mit der Richtung der C-Cl Bindung im Molekül überein. 1,2-ClNB auf Au(111) erscheinen normalerweise wie das Molekül 1) in Abbildung 6.2. In dieser Konfiguration liegt das Chloratom zwischen on-top und Brückenposition, so dass die C-Cl Bindung nicht deformiert ist. Die Konfiguration, die in gleicher Abbildung mit 2) bezeichnet ist, wurde meistens nach der Manipulation erreicht. In dieser Konfiguration liegt das Chloratom fast genau in den dreifachkoordinierten Muldenposition, so dass das Chloratom wieder in der Richtung der C-Cl Bindung aber auf andere Seite der Ellipse erscheint. Wie im Kapitel 5 in Abbildung 5.5 gezeigt wurde, hängt das Erscheinungsbild eines Chlornitrobenzolmoleküls von der Position des Chloratoms auf der Oberfläche ab und diese kann von der Position aus dem Molekülmodell abweichen.

6.2. Rotation, Diffusion und Isomerisierung von Chlornitrobenzolmolekülen

Die Tunnelelektronen können eingesetzt werden, um die Rotation [51], Diffusion [52], [53] Desorption [32], [55], [60], und chemische Reaktionen [22], [34], [54], [59] zu induzieren. Die Manipulation erfolgt dabei entweder aufgrund der Anregung von Schwingungsmoden des Adsorbats oder über Elektronentransfer in Orbitale des Adsorbats. Im Folgenden werden zuerst alle Manipulationsexperimente an Chlornitrobenzolen dargestellt. Je nach der Anregungsenergie ist es möglich, die Isomerisierung, die Rotation und die Diffusion anzuregen. Durch die Injektion von Tunnelelektronen in einzelne Chlornitrobenzole auf der Au(111)-

Oberfläche konnte die Diffusion von Molekülen erst mit einer Energie von 300 meV angeregt werden.

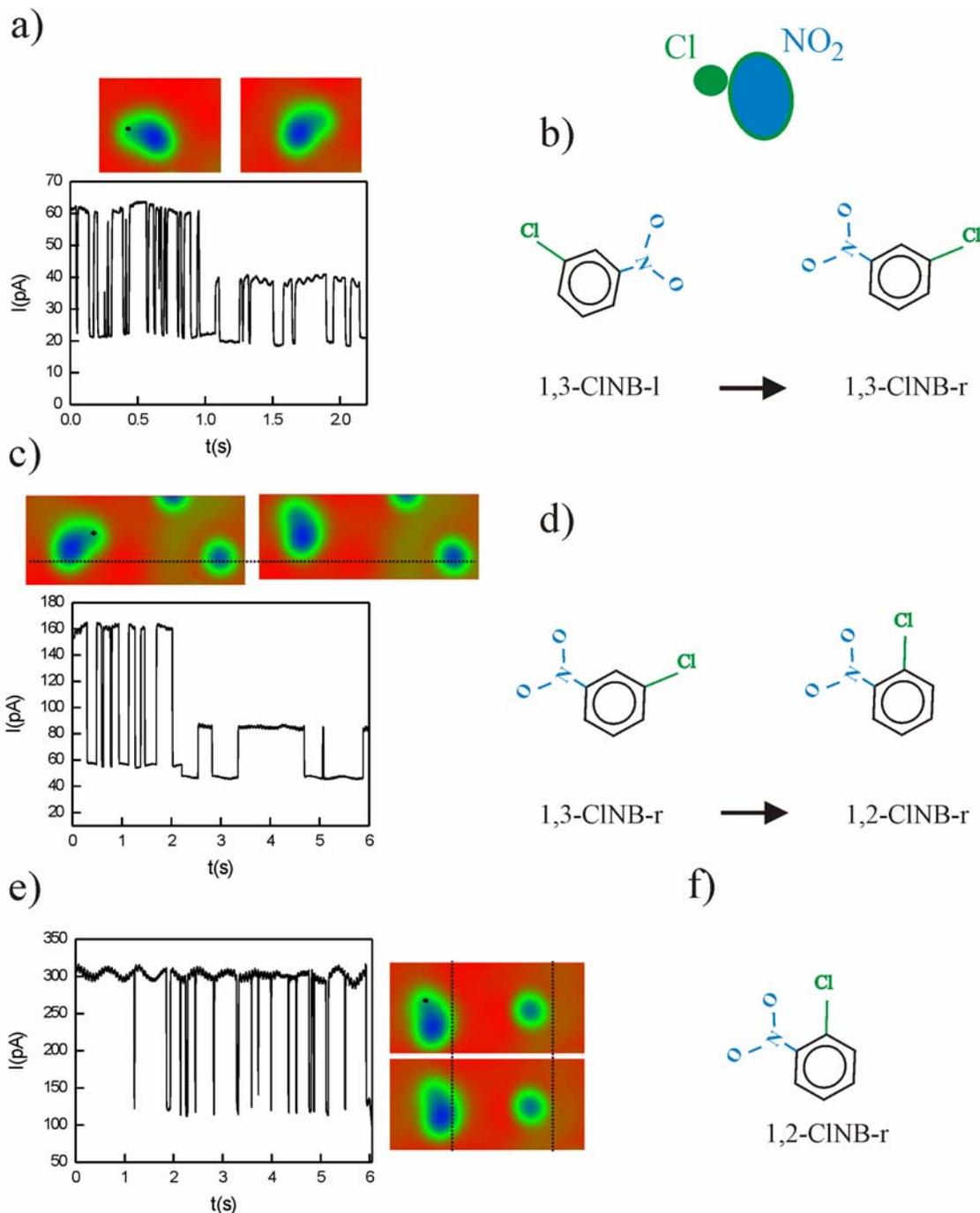


Abb. 6.3: Die Manipulation mit 300 mV. a) Rotation und Konfigurationsveränderung eines 1,3CINB Moleküls. Links ist ein 1,3CINB-l und rechts ein 1,3CINB-r zu sehen, b) die Molekülorientierung. c) Konfigurationsveränderung von 1,3-CINB-r zu 1,2-CINB-r und Diffusion, d) die Molekülorientierung. e) Diffusion von einem 1,2-CINB f) seine Orientierung (Tunnelparameter: $I=10$ pA $U=100$ mV).

Auch die Rotation von CINB Molekülen wurde nach einer Manipulation mit Tunnelelektronen mit einer Energie von 300 meV zum ersten Mal beobachtet. Im Energiebereich zwischen

400 meV und 1300 mV wurde bevorzugt die Rotation angeregt. Bei einigen Experimenten wurde gleichzeitig mit der Isomerisierung die Diffusion angeregt. Um diese zwei Prozesse gleichzeitig anzuregen, ist eine minimale Energie von 300 meV nötig. Die Isomerisierung erfolgte bevorzugt im Spannungsbereich zwischen 200 meV und 350 meV.

Abbildung 6.3 zeigt beispielhaft eine Serie von Manipulationsexperimenten wie sie in einzelnen Schritten später genauer erläutert werden. Dargestellt sind jeweils die RTM-Aufnahmen vor und nach der Manipulation, die Manipulationskurven und die zugehörigen Molekülmodelle. Die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 300 meV erfolgte bei allen gezeigten Prozessen immer direkt in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert. Die blauen Ellipsen in den RTM-Bildern stellen die Nitrogruppen und die grüne Kreise die Chloratome dar. In Abbildung 6.3 a) ist eine Rotation des Moleküls mit zusätzlicher Konfigurationsveränderung gezeigt. Links ist ein 1,3-CINB-l vor der Manipulation dargestellt (1,3-Konfiguration hier wie bei dem Molekül 3) in Abbildung 6.2 c)). In dem RTM-Bild rechts sieht man das 1,3-CINB-r Molekül nach der Manipulation (1,3-Konfiguration mit anderer Chiralität im Vergleich zum Molekül 3) in Abbildung 6.2 c)). Die Zwischensprünge in der Manipulationskurve zwischen dem Anfangs- und Endzustand können nicht bestimmten Prozessen zugeordnet werden, da es nicht bekannt ist, was dabei mit dem Molekül passiert.

Der nächste gezeigte Prozess besteht aus der Isomerisierung und zusätzlichen Diffusion. In Abbildung 6.3 c) links sieht man ein 1,3-CINB-r Molekül vor der Manipulation (1,3-Konfiguration mit anderer Chiralität im Vergleich zum Molekül 3) in Abbildung 6.2 c)) und rechts ein 1,2-CINB-r nach der Manipulation (1,2-Konfiguration hier wie bei dem Molekül 2) in Abbildung 6.2 c)). Die Diffusion lässt sich aufgrund der Veränderung der Position der Nitrogruppe in Bezug zur horizontalen Referenzlinie feststellen. Dabei ist das Molekül nach oben diffundiert. Aufgrund der Manipulationskurve lässt sich nicht schließen, was die Zwischenzustände zwischen dem Anfangs- und Endzustand bedeuten.

Der Stromabfall bei etwa 5,9 s in Abbildung 5.26 e) zeigt den Moment, wann die Diffusion von einem 1,2-CINB (1,2-Konfiguration hier wie bei dem Molekül 2) in Abbildung 6.2 c)) stattgefunden hat. Die Diffusion lässt sich in diesem Fall durch den Vergleich der Position des Moleküls in Bezug zur vertikalen Referenzlinie feststellen. Dabei diffundierte das Molekül von links nach rechts. Die Manipulation wurde mit höherem Strom im Vergleich zur Manipulation die in Abbildung 6.3 c) gezeigt wurde, durchgeführt. Bei der Manipulation in e) tritt keine Konfigurationsveränderung innerhalb des Moleküls auf.

Man sieht in Abbildung 6.3, dass bei der Manipulation mit verschiedenen Strömen bei einer bestimmten Spannung manchmal andere, zusätzliche Prozesse angeregt werden können. Die bei der Manipulation beobachteten Sprünge in Manipulationskurven reichen darum in diesem Fall nicht aus, um genau aussagen zu können, was wirklich bei der Manipulation passiert. Um die Prozesse die man bei der Manipulation angeregt hat, zu identifizieren ist es nötig, nach jeder Stromänderung ein neues RTM-Bild aufzunehmen.

In Abbildung 6.4 sind zwei Manipulationen aus einer Manipulationsserie von 20 Manipulationen gezeigt, die die Erzeugung einer 1,4-Konfiguration beinhaltet. Das Auftreten dieser Konfiguration auf Au(111) wurde selten beobachtet, was bedeutet, dass diese energetisch ungünstiger ist als die 1,2- und 1,3-Konfiguration. Für beide in Abbildung 6.4 illustrierte Konfigurationsveränderungen werden die RTM-Bildern vor und nach der Manipulation zusammen mit den entsprechenden Stromkurven und schematischen Zeichnungen gezeigt. Die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 500 meV erfolgte in beiden Fällen in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert. Die bei der Manipulation gemessenen Stromkurven zeigen die Positionsveränderung des Chloratoms. In Abbildung 6.4 a) erfolgt die Konfigurationsveränderung von 1,3- in die 1,4-Konfiguration nach etwa 0,9 s (1,3-Konfiguration mit anderer Chiralität im Vergleich zum Molekül 3 und 1,4-Konfiguration wie bei dem Molekül

4 in Abbildung 6.2 c)). Die Stromkurve zeigt, dass diese Konfigurationsveränderung nicht direkt ist. Die Stromveränderung im unteren Teil der Stromkurve kann die Veränderung der Konfiguration aus 1,4- in die 1,2-Konfiguration oder 1,3-1 sein. In Abbildung 6.4 b) ist die Konfigurationsveränderung von 1,4- in die 1,2-Konfiguration dargestellt (1,2-Konfiguration hier wie bei dem Molekül 1) in Abbildung 6.2 c)). Die Konfigurationsveränderung ist in diesem Fall nicht direkt und erfolgt nach etwa 4,1 s.

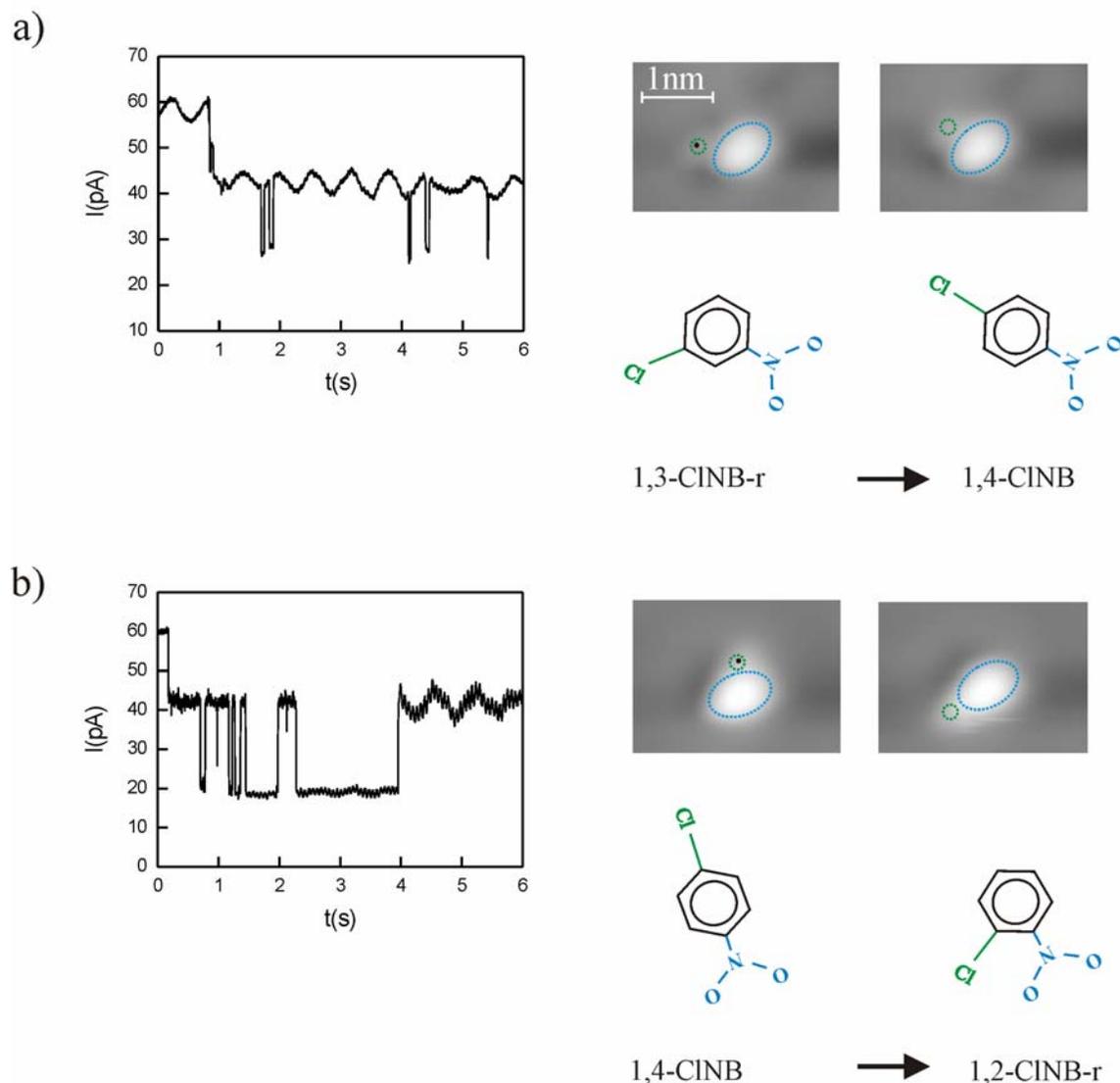


Abb. 6.4: Manipulation mit 500 mV. Die blauen Ellipsen sind über Nitrogruppen und grüne Kreise über Chloratome gezeichnet. Die Isomerisierung a) von 1,3-CINB-r zu 1,4-CINB, b) von 1,4-CINB zu 1,2-CINB-r (Tunnelparameter: $I=10$ pA, $U=100$ mV).

6.3. Die Rotation

Im Folgenden wird die Rotation von einzelnen Chlornitrobenzomolekülen untersucht. Durch die Injektion von Tunnelelektronen entweder in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert oder in die Nitrogruppe konnte die Rotation von 1,2-CINB, 1,3-CINB und 1,4-CINB Mo-

leküle auf Au(111) angeregt werden. Die Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche bietet die Möglichkeit, die Anregung von Prozessen in der Abhängigkeit vom Adsorptionsplatz zu untersuchen. Die Chlornitrobenzomoleküle, die in on-top-Position auf einer fcc-Fläche liegen, können zwischen insgesamt 12 Positionen (6 on-top 0° + 6 on-top 30°) um den Phenylring rotieren. Durch die Lage des Moleküls an der Rekonstruktionslinie oder dem Ellenbogen können einige Positionen unterdrückt werden.

Da die Rotation von Molekülen, die in verschiedenen Adsorptionsplätzen liegen, mit gleichen Manipulationsparametern angeregt wurde, werden in diesem Kapitel detaillierte Ergebnisse für die Rotation eines 1,3-CINB Moleküls, der in der Nähe einer Rekonstruktionslinie adsorbiert wurde, präsentiert. Dabei wurde der Anregungsmechanismus bestimmt. Der Prozess wurde mit Tunnelelektronen mit einer Energie im Bereich zwischen 300 meV und 1300 meV angeregt.

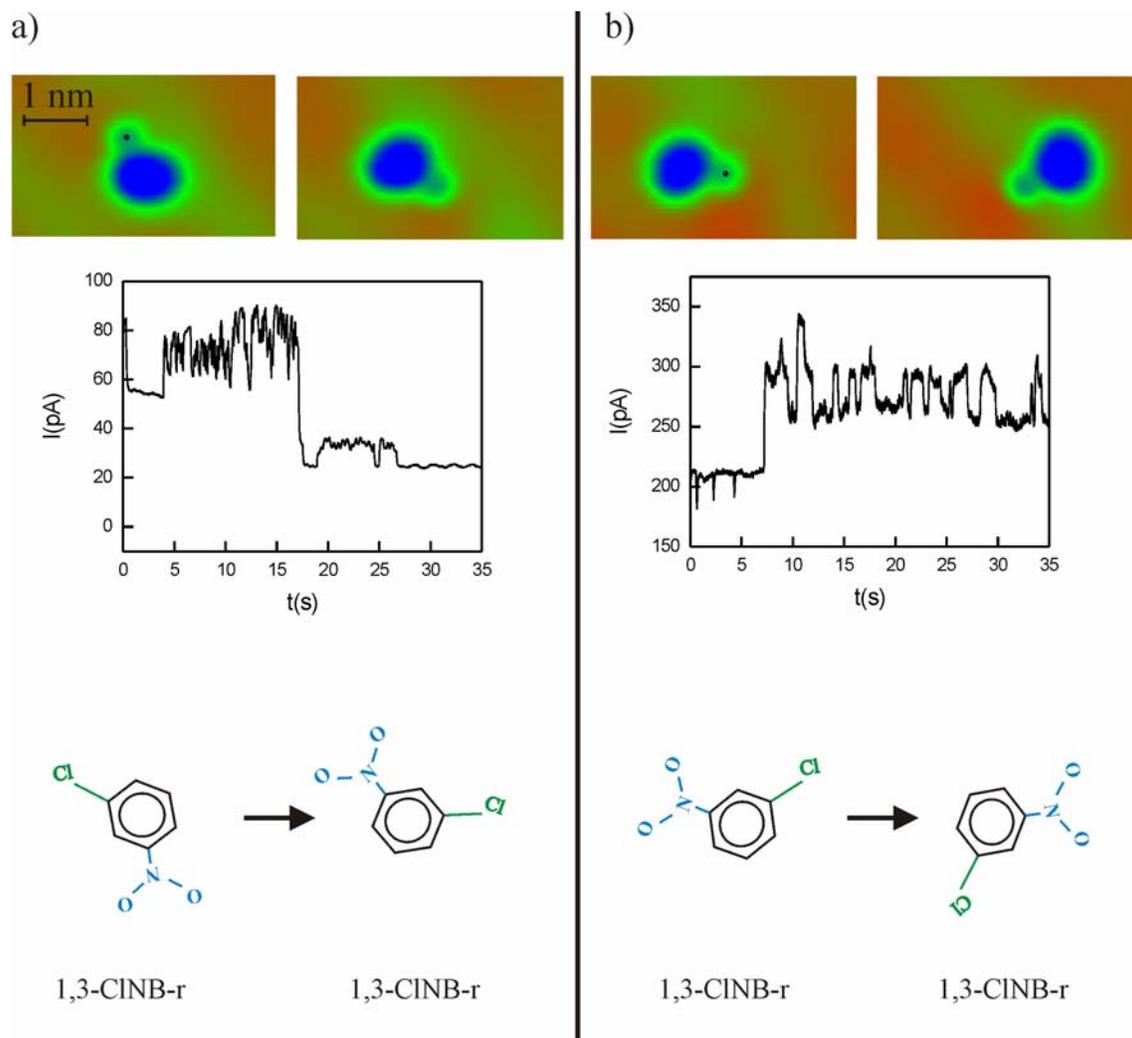


Abb. 6.5: a), b) Rotation von einem 1,3 Chlornitrobenzomolekül in der Nähe einer Rekonstruktionslinie mit entsprechende Stromkurven und Strukturformeln. Die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 500 meV erfolgte in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert (Tunnelparameter: $I=10$ pA, $U=100$ mV).

In Abbildung 6.5 sind zwei Manipulationen aus der durchgeführten Manipulationsserie dargestellt. Das Molekül liegt an der Grenze zwischen einer hcp-Domäne und einer Rekonstruktions-

onslinie. Die grüne Linie auf der rechten Seite, an der das Molekül in allen gezeigten RTM-Bildern teilweise liegt, ist die Rekonstruktionslinie. Bei der Manipulation hat das Molekül entweder die Position an der Rekonstruktionslinie oder in ihre Nähe in der hcp-Domäne eingenommen.

In Abbildung 6.5 sind für beide gezeigten Manipulationen die entsprechenden RTM-Bilder vor und nach der Manipulation zusammen mit der Manipulationskurve und dem schematischen Modell dargestellt. In Abbildung 6.5 a) rotiert das Molekül bei der Manipulation im Uhrzeigersinn um 150° . Die dabei gemessene Stromkurve zeigt die Positionen, die das Molekül bei der Manipulation annimmt. Aus den Manipulationskurven lässt sich schließen, dass neben der Anfangsposition noch mindestens drei Positionen für eine gewisse Zeit stabil sind. Die Moleküle wurden nach den Manipulationen in einer von vier verschiedenen Endpositionen gefunden. Dementsprechend können die Plateaus in den Manipulationskurven den verschiedenen Orientierungen des Moleküls auf der Oberfläche zugeordnet werden. Zwei Zwischenzustände sind in b) dargestellt. In b) rotiert das Molekül wieder im Uhrzeigersinn um 150° allerdings aus einer anderen Anfangsorientierung, die um 30° in Bezug zur Endposition in a) gedreht ist. Auch diese Manipulationskurve zeigt, dass das Molekül eine gewisse Zeit in anderen mögliche Endpositionen verbringt.

Aus den RTM-Bildern in der hier gezeigter Serie lässt sich schließen, dass das Molekül bei der Rotation in 3 Positionen von 4 gefundenen in der hcp-Domäne liegt und nur bei einer Position ganz an der Rekonstruktionslinie liegt. Es ist auch sichtbar, dass das Molekül immer um einen Winkel rotiert, der ein Vielfaches von 30° ist. Daraus lässt sich schließen, dass aufgrund der Anwesenheit der Rekonstruktionslinie einige der 12 Positionen unterdrückt sind.

Um die Schwelle für die Anregung der Rotation vom 1,3-CINB auf Au(111) zu bestimmen, wurden Manipulationsexperimente bei verschiedenen Spannungen durchgeführt. Dementsprechend wurden zwei getrennten Statistiken gemacht, so dass die Anregung in Abhängigkeit vom Injektionspunkt im Molekül untersucht werden kann.

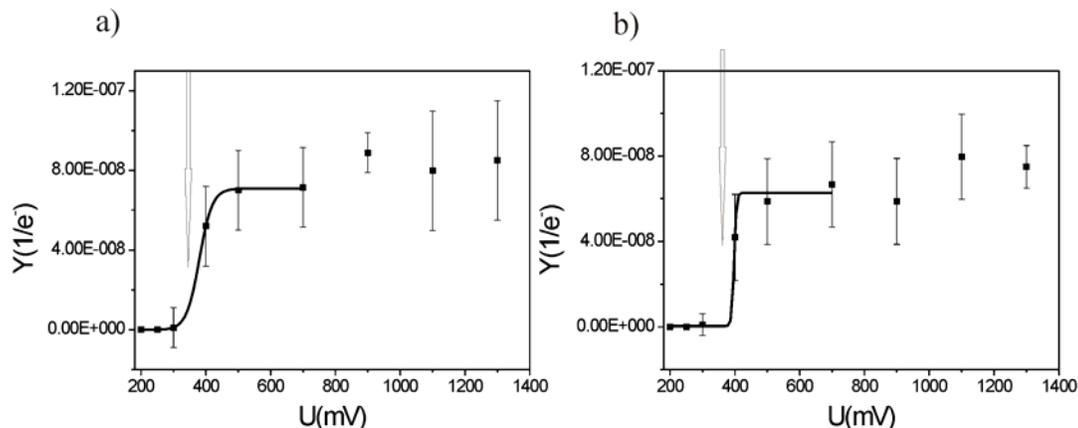


Abb. 6.6: Die Ausbeute Y für die Anregung der Rotation bei der Injektion von Tunnel-elektronen a) in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert und b) in der Nitrogruppe.

In Abbildung 6.6 sind die Ausbeuten für die Anregung der Rotation dargestellt. Die Schwellen liegen bei (385 ± 10) mV für die Anregung der Rotation durch die Injektion von Tunnel-elektronen in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert und bei (398 ± 15) mV für die Anregung der Rotation durch die Injektion von Tunnel-elektronen in die Nitrogruppe. Die beiden Schwellen sind gleich in Rahmen der Messgenauigkeit und die Ausbeuten sind auch ver-

gleichbar. Bei der Auswertung wurde aus beiden Schwellen und Fehlern ein Mittelwert bei (392 ± 18) meV berechnet. Da die Anregung des Prozesses durch die Injektion von Tunnel-elektronen in verschiedenen Molekülteilen mit der Anregung der gleichen Schwingungsmoden erklärt werden kann, zeigt die durchgeführte Analyse, dass der Anregungsmechanismus unabhängig vom Injektionspunkt innerhalb des Moleküls ist.

Um den Anregungsmechanismus zu verstehen, wurde die Schwelle bei (392 ± 18) meV mit den Schwingungsmoden vom Chlorbenzol und vom Nitrobenzol verglichen (siehe Tabellen 1 und 2 im Kapitel 5). Man findet dabei einige einzelne C-H Streckschwingungen von Chlorbenzol- und Nitrobenzomolekülen die in denselben Energiebereich wie die Schwelle für die Rotation liegen. Dementsprechend kann die Anregung einer von vier C-H Streckschwingungen, die im Energiebereich zwischen 381 meV und 386 meV liegen, als die Erklärung betrachtet werden.

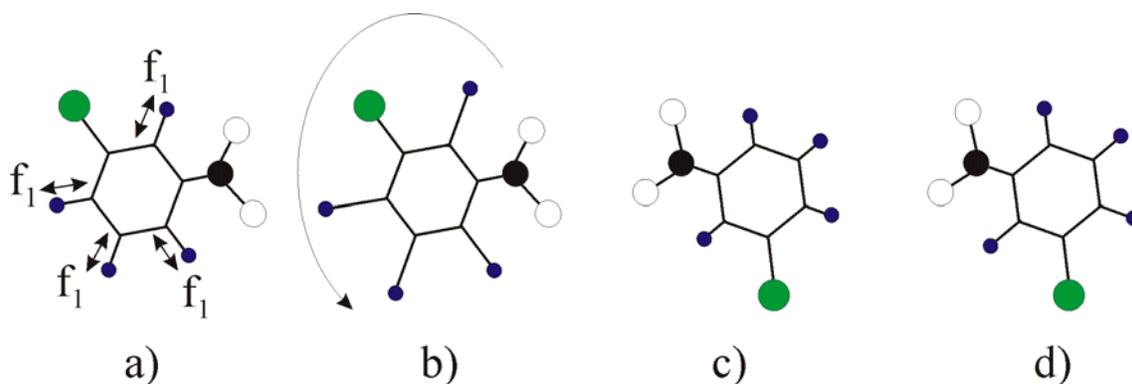


Abb. 6.7: a) Die Rotation könnte durch die Anregung einer von vier C-H Streckschwingungen zwischen 381 meV und 386 meV (f_1) injiziert werden. Die Pfeile zeigen die Bewegungsrichtung der C-H Bindungen. b) und c) Die Schwingungsbewegungen des Moleküls. d) Am Ende wird das Molekül in einer anderen Position gefunden.

Die Rotation in Ellenbogen, in diesem Fall von einem 1,4-CINB kann im gleichen Energiebereich wie die Rotation eines CINB-Moleküls in der Nähe einer Rekonstruktionslinie angeregt werden (siehe Abbildung 6.8). Die Tunnelelektronen bei diesen Messungen wurden immer in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, injiziert. Aus den Manipulationskurven lässt sich schließen, dass neben der Anfangsposition noch mindestens zwei Positionen für eine gewisse Zeit stabil sind. Die Moleküle wurden nach den Manipulationen in zwei verschiedenen Endpositionen gefunden. Bei allen in dieser Serie gefundenen Positionen liegt das Molekül im Ellenbogen fest gebunden. Nur Anfangs- und eine der Endpositionen sind stabil. Die dritte Position ist metastabil. Das Molekül in dieser Position ist nicht ganz klar abgebildet und zusätzlich springt das Molekül bei der Abbildung aus dieser wieder in die Anfangsposition zurück.

In Abbildung 6.8 a) links liegt das Molekül vor der Manipulation im Ellenbogen so, dass die Nitrogruppe parallel zur Rekonstruktionslinie erscheint. Bei der Manipulation mit Tunnelelektronen mit einer Energie von 400 meV rotiert das Molekül um 30° im Uhrzeigersinn. Das Molekül liegt nach der Manipulation mit der Nitrogruppe senkrecht zum Ellenbogen. Diese Position scheint stabil zu sein. Wie das Chloratom in diesem Fall liegt und ob es sich in der 1,3-Konfiguration befindet, ist unklar. Die Manipulationskurve zeigt, dass das Molekül eine gewisse Zeit in anderen Position verbracht hat. Das Molekül rotiert in seine endgültige Positi-

on nach etwa 11,4 s. Das lässt sich aus dem Stromsprung in der Manipulationskurve bei 11,4 s feststellen.

In Abbildung 6.8 b) rotiert das Molekül um 90° . Die Nitrogruppe erscheint fast parallel zur oberen Rekonstruktionslinie. Diese Position ist jedoch stabil. Die Manipulationskurve zeigt, dass sich die Position des Moleküls bei der Manipulation geändert hat. Der Sprung in der Stromkurve bei etwa 11,8 s zeigt die neue Position des Moleküls nach dem Ende der Manipulation. In dem-RTM Bild nach der Manipulation ändert sich die Position des Moleküls bei der Abbildung. Am Ende der Abbildung befindet sich das Molekül wieder in seiner Anfangsposition.

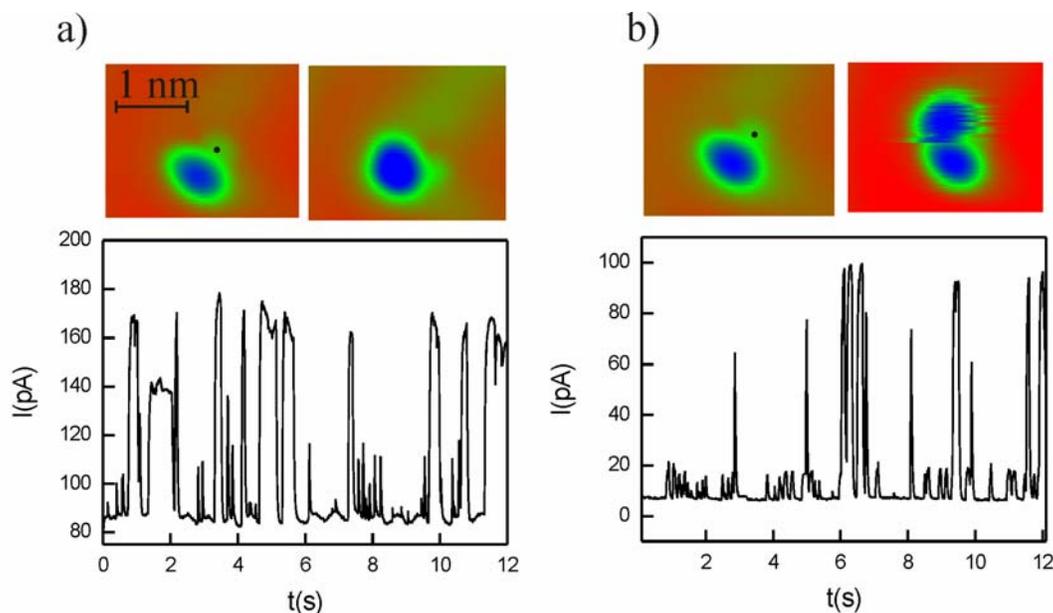


Abb. 6.8: a), b) Rotation von einem 1,4 Chlornitrobenzomolekül in einem Ellenbogen und entsprechende Stromkurven. Die blaue Ellipsen in den RTM-Bildern entsprechen den Nitrogruppen und die grüne Kreise den Chloratome (Tunnelparameter: $I=10$ pA, $U=100$ mV).

Durch die Lage eines Chlornitrobenzomoleküls in einem Ellenbogen sind weitere Positionen des Moleküls unterdrückt, so dass die Anzahl auf 2 reduziert wird. Genauso wie bei Molekülen, die in der Nähe der Rekonstruktionslinien liegen, rotiert das Molekül immer um einen Winkel, der ein Vielfaches von 30° ist.

Weiterhin wurde die Rotation von einem Molekül, in diesem Fall 1,2-CINB, angeregt, das in einem fcc-Domäne liegt (siehe Abbildung 6.9). Genauso wie bei 1,4-CINB Molekülen wird die Rotation von einzelner 1,2-CINB Molekül durch die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 400 meV direkt in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, angeregt. Dabei rotierte das Molekül bei der Manipulation um den Phenylring innerhalb der fcc-Domäne. Bei dieser Manipulationsserie wurde das Molekül immer um einen Winkel rotiert, der ein Vielfaches von 30° ist und somit wurde nach der Manipulation in einer von 12 on-top-Positionen gefunden. Drei von sechs gefundenen Positionen sind in Abbildung 6.9 gezeigt. In Abbildung 6.9 a) zeigt der Stromabfall nach etwa 0,2 s die Rotation des Moleküls um 180° . In b) entspricht der Abfall in der Stromkurve nach 1,12 s der Rotation um 60° .

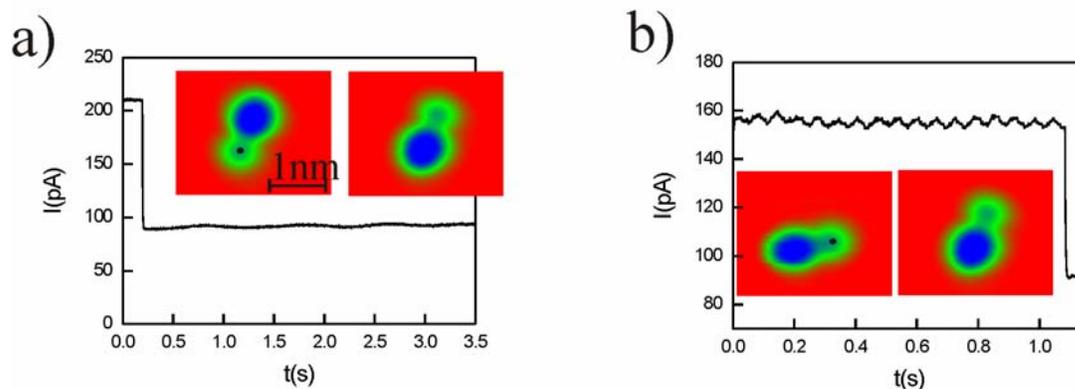


Abb. 6.9: a), b) Rotation von einem 1,2 Chlornitrobenzomolekül und entsprechende Stromkurven (Tunnelparameter: $I=10$ pA, $U=100$ mV).

6.4. Die Isomerisierung

Die Isomerisierung von Chlornitrobenzomolekülen auf Au(111) wurde untersucht, mit dem Ziel den Anregungsmechanismus und Reaktionsverlauf bei der Anregung in zwei geringfügig unterschiedliche Injektionspunkten zu bestimmen und dann mit Messungen auf Cu(111) qualitativ zu vergleichen. Die Untersuchung ist interessant, da aufgrund der schwächeren Bindung von CINB auf Au(111) im Vergleich zu Cu(111) die Reaktion durch die Anregung von anderen Schwingungsmoden des Moleküls induziert werden kann. Andererseits konnte die Isomerisierung durch die Injektion von Tunnelelektronen entweder in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert oder im Abstand von 0,4 nm vom Zentrum der Erhebung induziert werden. Damit ist es möglich, die Anregung des Prozesses in Abhängigkeit von diesen zwei geringfügig unterschiedlichen Injektionspunkten im Molekül zu untersuchen. Die Isomerisierung wurde innerhalb von einzelnen 1,2-CINB, 1,3-CINB und 1,4-CINB Molekülen, die in fcc-Domänen liegen, angeregt. Die Anregung des Prozess wurde nicht innerhalb von Molekülen untersucht, die in Ellenbogen oder an Rekonstruktionslinien liegen. Der Grund dafür ist, dass in Ellenbogen und an den Rekonstruktionslinien die Periodizität der Oberfläche gestört ist. Deswegen ist die genaue Bestimmung der Adsorptionsgeometrie und der Position des Chloratoms innerhalb des Moleküls, die außerhalb der fcc- und hcp-Domänen liegen, praktisch unmöglich. Andererseits ist für die korrekte Interpretation der Isomerisierung die genaue Adsorptionsgeometrie sehr wichtig, insbesondere die Position des Chloratoms in Bezug zur Nitrogruppe. Da Chlornitrobenzomoleküle auf Au(111) im Vergleich zu Cu(111) schwächer gebunden sind, konnte die 2D-Chiralitätsveränderung nicht ohne Rotation von Molekülen induziert werden. Die 2D-Chiralitätsveränderung mit der Rotation von einzelnen Molekülen auf Au(111) benötigt eine minimale Energie von 300 meV. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 6.3 a) gezeigt. Auf Cu(111) konnte die 2D Chiralitätsveränderung bei der Manipulation mit Tunnelelektronen mit einer Energie von 300 meV angeregt werden, ohne die Moleküle dabei zu rotieren. Die Tatsache, dass die 2D-Chiralitätsveränderung innerhalb von CINB Molekülen auf verschiedenen Oberflächen erst mit einer bestimmten Energie angeregt werden kann, kann auf einen ähnlichen Anregungsmechanismus auf beiden Oberflächen hinweisen.

Um den Anregungsmechanismus zu bestimmen [39], wurde die Isomerisierung gezielt mit Spannungen im Bereich zwischen 200 meV und 350 meV induziert. Bei der Anregung mit höheren Spannungen, fand die Isomerisierung selten statt und sie war immer zusammen mit der Rotation und Diffusion verbunden. Die Analyse der Manipulationskurven, die bei der

Anregung der Isomerisierung auf Au(111) aufgenommen wurden, war viel einfacher im Vergleich zur Analyse, die bei gleichen Messungen auf Cu(111) durchgeführt wurde, da in allen Manipulationskurven, die bei der Anregung im Spannungsbereich zwischen 200 mV und 350 mV aufgenommen wurden, der Strom nur zwischen zwei Werten sprang. Bei diesen Messungen wurde nur die Isomerisierung zwischen 1,3- und 1,2-Konfiguration ohne Chiralitätsveränderung untersucht.

Im Folgenden werden zuerst die Ergebnisse bei der Anregung durch die Injektion der Tunnel-elektronen in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, präsentiert. Danach werden die Ergebnisse bei der Anregung in das Substrat im Abstand von 0,4 nm vom Zentrum der Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, gezeigt. Am Ende werden diese Ergebnisse untereinander und auch mit Ergebnissen auf Cu(111) verglichen.

6.4.1. Anregung in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert

In Abbildung 6.10 sind zwei Manipulationen aus einer Manipulationsserie von 54 Manipulationen gezeigt, die an demselben Molekül durchgeführt worden sind. Die Tunnelelektronen wurden immer direkt in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, injiziert. Alle Stromkurven aus dieser Serie zeigen, dass sich das Chloratom nur zwischen zwei Positionen bewegt.

In Abbildung 6.10 sind wieder für beide dargestellten Manipulationen die RTM-Bilder vor (links) und die RTM-Bilder nach der Manipulation (rechts), die entsprechenden Manipulationskurven und die schematische Darstellung der Prozesse gezeigt. So zeigt der Sprung bei etwa 0,2 s in der ersten Manipulationskurve in Abbildung 6.10 a) die Konfigurationsveränderung von 1,3-CINB-l (1,3-Konfiguration hier wie bei dem Molekül 3 in Abbildung 6.2 c)) in die 1,2-CINB-l Konfiguration (1,2-Konfiguration mit anderen Chiralität im Vergleich zum Molekül 2) in Abbildung 6.2 c)) . Weiter springt das Chloratom zwischen 1,2- und 1,3- Konfiguration, was als Veränderung des Stroms zwischen etwa 40 pA und 110 pA in der Manipulationskurve sichtbar ist. Die letzte Konfigurationsveränderung erfolgt nach etwa 2,4 s. In Abbildung 6.10 b) zeigt der Abfall bei etwa 1,2 s in der Stromkurve die Konfigurationsveränderung von 1,2-CINB-r (1,2-Konfiguration hier wie bei dem Molekül 2) in Abbildung 6.2 c)) zu 1,3-CINB-r (1,3-Konfiguration mit anderen Chiralität im Vergleich zum Molekül 3) in Abbildung 6.2 c)). Die Kurve zeigt wieder, wie sich die Position des Chloratoms zwischen diesen zwei Konfigurationen ändert. Der letzte Sprung bei 4,8 s bezieht sich auf die Veränderung von 1,2- in die 1,3-Konfiguration.

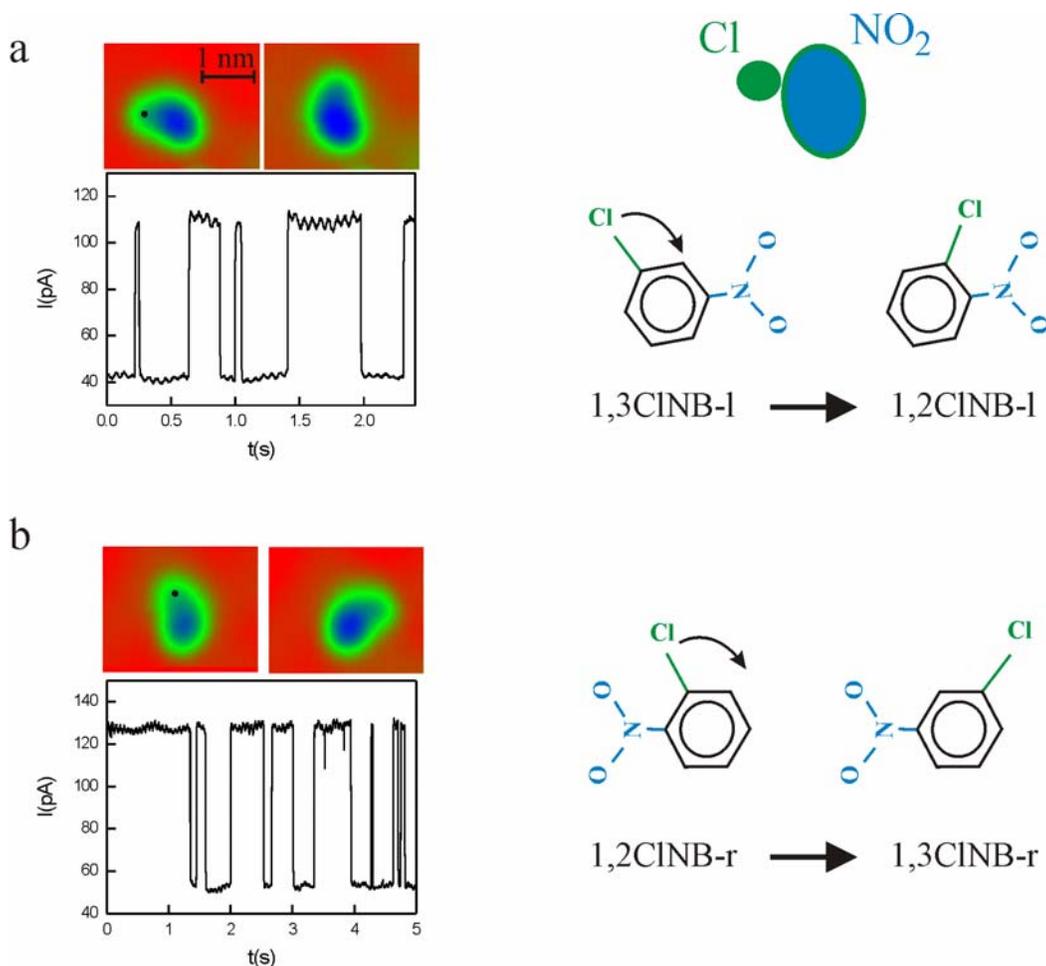


Abb. 6.10: Isomerisierung eines einzelnen CINB Moleküls (Tunnelparameter: $I=55$ pA, $U=100$ mV). a) Veränderung von 1,3-CINB-l in die 1,2-CINB-l Konfiguration, b) Konfigurationsveränderung von 1,2-CINB-r in die 1,3-CINB-r. Die Bilder links sind immer die RTM-Bildern vor und die Bilder rechts nach der Manipulation. Die blaue Ellipsen in RTM Bildern entsprechen den Nitrogruppen und die grüne Kreise den Chloratomen. Die gleiche Farbkodierung wird auf der rechten Seite benutzt. Die schwarzen Punkte zeigen die Stellen, wo die Elektronen injiziert wurden. Die Anregungsenergie war 250meV.

Um festzustellen, wo Chloratome innerhalb des Moleküls in beiden Konfigurationen genau liegen, wurden, wie beim Auswerten der Messungen von Chlorbenzolen auf Cu(111), die RTM-Bilder vor und nach der Manipulation aus dieser Serie genommen und Ellipsen über die Nitrogruppe und Kreise über dem Chloratom gezeichnet. Die gemessenen Ellipsen wurden zusammen mit Kreisen und mit der Ellipse aus theoretischen Rechnungen gruppiert und mit der Orientierung von Molekülen auf der Oberfläche verglichen. In Abbildung 6.11 sind die Positionen des Chloratoms und der Nitrogruppe vor der Manipulation a), d) und nach der Manipulation b), e) dargestellt. Zusätzlich wurden die Ellipsen und Kreise aus entsprechenden RTM Bildern vor und nach der Manipulation in c) und f) verglichen. Dabei sieht man, dass sich die Position und die Orientierung der Nitrogruppe nicht ändern. Beim 1,3-CINB erscheint das Chloratom an der Stelle, wo man es aus der Strukturformel erwartet. Aus dem Vergleich des Erscheinungsbildes des Moleküls mit der Strukturformel in on-top-Position auf der Oberfläche lässt sich schließen, dass das Chloratom zwischen on-top und dreifachkoordinierten Muldenposition liegt. Beim 1,2-CINB ist die Situation wie bei der Adsorption auf Cu(111)

kompliziert. Das Chloratom erscheint in der Richtung der C-Cl Bindung, aber weit weg von der Position, wo das Chlor wirklich liegt. Die Erklärung für dieses Phänomen ist in Kapitel 5 schon beschrieben worden. Aus dem Modell in Abbildung 6.11 b) und d) sieht man, dass das Chloratom innerhalb des 1,2-CINB in dreifachkoordinierter Muldenposition liegt.

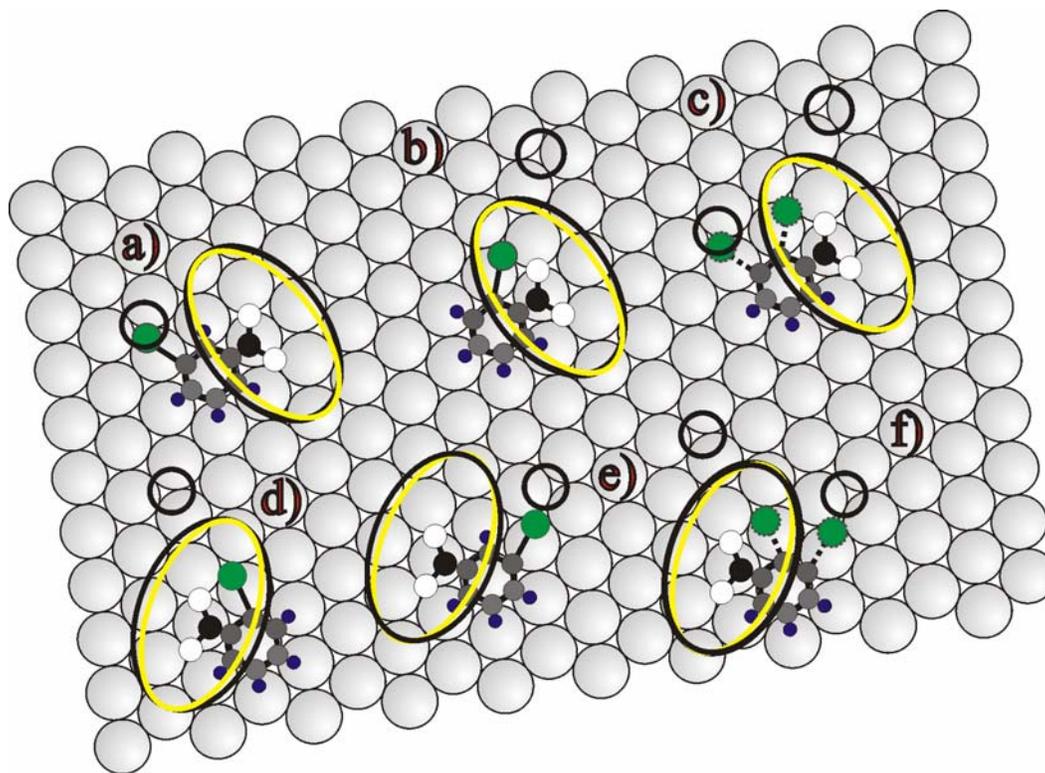


Abb. 6.11: a) 1,3-CINB-l vor der Manipulation, b) 1,2-CINB-l nach der Manipulation, c) die Position und die Orientierung der Ellipse bleibt bei der Manipulation unverändert. d) 1,2-CINB-r vor der Manipulation, 1,3-CINB-r nach der Manipulation, f) beide Ellipsen

Beim Auswerten der Messdaten wurden die Zeiten, die das Chloratom in der 1,3-Position verbracht hat, von den Zeiten, die es in der 1,2-Position verbracht hat, getrennt. Somit wurden zwei Statistiken mit entsprechenden Zeitverteilungen aufgestellt. Beide Zeitdiverteilungen folgen einem exponentiellen Gesetz und daraus lassen sich die Zeitkonstanten bestimmen. Die Reaktionsrate wurde dabei als reziproker Wert der Zeitkonstante berechnet. Aus der Spannungsabhängigkeit der Rate wurden die entsprechenden Schwellen für die Konfigurationsveränderung aus 1,3- in die 1,2- und aus 1,2- in die 1,3-Konfiguration bestimmt (siehe Abbildung 6.12). Die Schwelle für die Konfigurationsveränderung von 1,3- in die 1,2-Konfiguration liegt bei (257 ± 8) mV und für die Konfigurationsveränderung von 1,2- in die 1,3-Konfiguration bei (258 ± 8) mV. Beide Schwellen sind gleich in Rahmen der Messgenauigkeit.

Der nächste Schritt in der Analyse ist die Bestimmung des Anregungsmechanismus. Da die beiden Schwellen im Energiebereich der Schwingungsmoden des Moleküls liegen, wurden diese Schwellenwerte mit den Schwingungsmoden in Tabellen 1 und 2 im Kapitel 5 verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass die Anregung der Isomerisierung nur durch die Anregung von Kombinationsschwingungsmoden erfolgen kann. Daher kommt die Anregung von folgenden Kombinationsschwingungen in Frage:

- der C-Cl Streckschwingung bei 135 meV und der C-H Biegeschwingung senkrecht zur Ebene bei 120 meV, die eine Energie von 255 meV benötigen
- der C-Cl Streckschwingung bei 87 meV und der C-C Streckschwingung bei 164 meV, die eine Energie von 251 meV benötigen
- der C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene bei 58 meV und der C-C Streckschwingung bei 196 meV, die eine Energie von 254 meV benötigen
- der Deformierung des Rings in der Ebene bei 76 meV und der C-C Streckschwingung bei 179 meV, die eine Energie von 255 meV benötigen

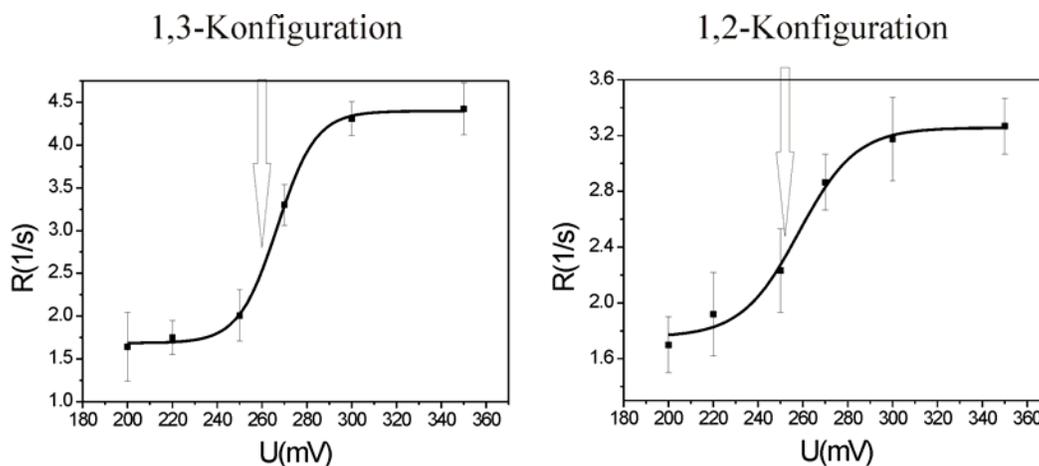


Abb. 6.12: Die Reaktionsrate R für die Isomerisierung für beide Konfigurationen bei einer Anregung in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert.

Aus der Auftragung der Zeitkonstante gegen den Strom wird die zur Anregung benötigte Anzahl von Elektronen bestimmt. Für $U=250$ mV ergibt sich $n=(0,82 \pm 0,17)$ für die Anregung in der 1,3-Konfiguration und $n=(0,82 \pm 0,19)$ für die Anregung in der 1,2-Konfiguration (siehe Abbildung 6.13).

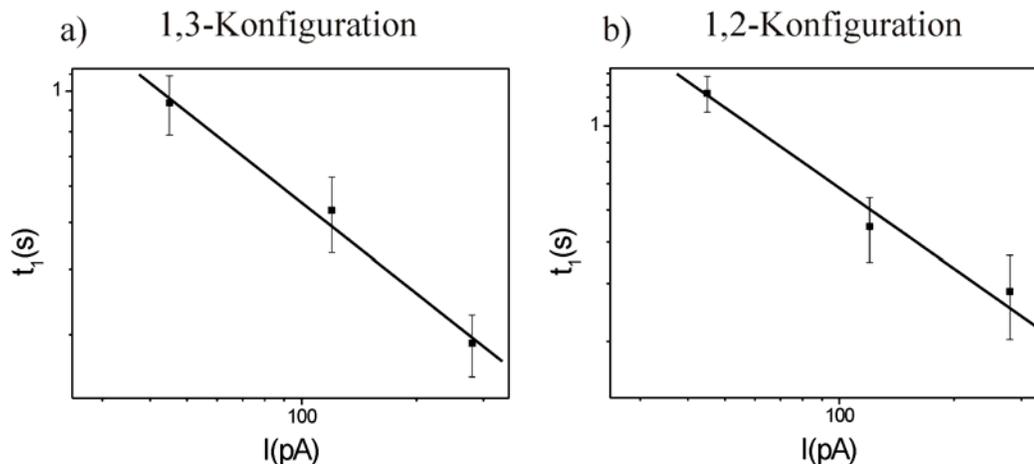


Abb. 6.13: Lineare Abhängigkeit der Zeitkonstante t_1 vom Manipulationsstrom bei der Manipulation mit 270 mV.

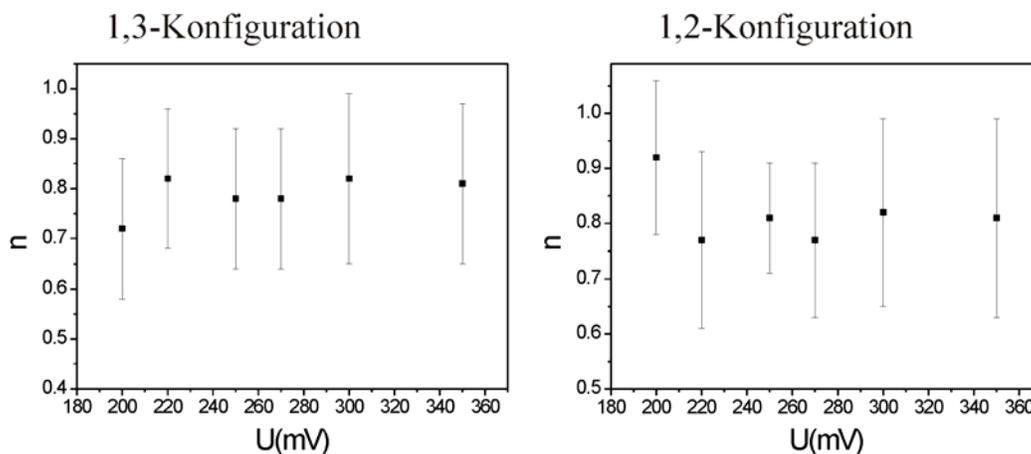


Abb. 6.14: Anzahl von Elektronen n , die die Isomerisierung auslösen, in Abhängigkeit von der Tunnelspannung.

In dem Intervall zwischen 200 mV und 350 mV ist $n \approx 1$. Es handelt sich also wieder um einen Eielektronenprozess.

6.4.2. Anregung in das Substrat

Die Konfigurationsveränderung innerhalb von Chlornitrobenzomolekülen durch die Anregung dieser in der Nitrogruppe war nicht möglich, sondern sie erfolgte nach einer Anregung in das Substrat, wenn die Injektion von Tunnelelektronen in einem Abstand von 0,4 nm vom Zentrum der Erhebung, die das Chloratom charakterisiert erfolgte.

In Abbildung 6.15 werden zwei Manipulationen aus einer Manipulationsserie von 40 Manipulationen gezeigt. Dabei wurden die Tunnelelektronen in das Substrat im Abstand von 0,4 nm von der Erhebung, die das Chloratom charakterisiert injiziert. Die Konfiguration innerhalb des Moleküls änderte sich dabei genauso wie in dem Fall einer Anregung in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert. Alle Stromkurven aus dieser Manipulationsserie zeigen, dass sich das Chloratom immer zwischen zwei Positionen bewegt.

Der Abfall bei etwa 0,9 s in der Manipulationskurve in Abbildung 6.15 a) zeigt die Konfigurationsveränderung von 1,3-CINB-r (1,3-Konfiguration mit anderen Chiralität im Vergleich zum Molekül 3) in Abbildung 6.2 c)) in die 1,2-CINB-r Konfiguration (1,2-Konfiguration hier wie bei dem Molekül 2) in Abbildung 6.2 c)). In der Manipulationskurve sieht man, dass das Chloratom weiter zwischen 1,2- und 1,3- Konfiguration springt. Die endgültige Konfigurationsveränderung erfolgt nach etwa 11,3 s. In Abbildung 6.10 b) zeigt der Sprung bei etwa 0,2 s in der Stromkurve die Konfigurationsveränderung von 1,2-CINB-r in die 1,3-CINB-r. Die Position des Chloratoms ändert sich zwischen beiden Konfigurationen. Der Sprung bei 5,1 s zeigt die endgültige Veränderung von 1,2- in die 1,3- Konfiguration.

Die Positionen der Chloratome innerhalb der Moleküle auf Au(111) vor und nach der Manipulation wurden genauso gefunden, wie es bei dem Auswerten der Messungen im Kapitel 6.4.1 beschrieben wurde. Alle Moleküle wurden dabei in einer von Positionen, die in Abbildung 6.11 gezeigt wurden, gefunden (siehe Abbildung 6.11).

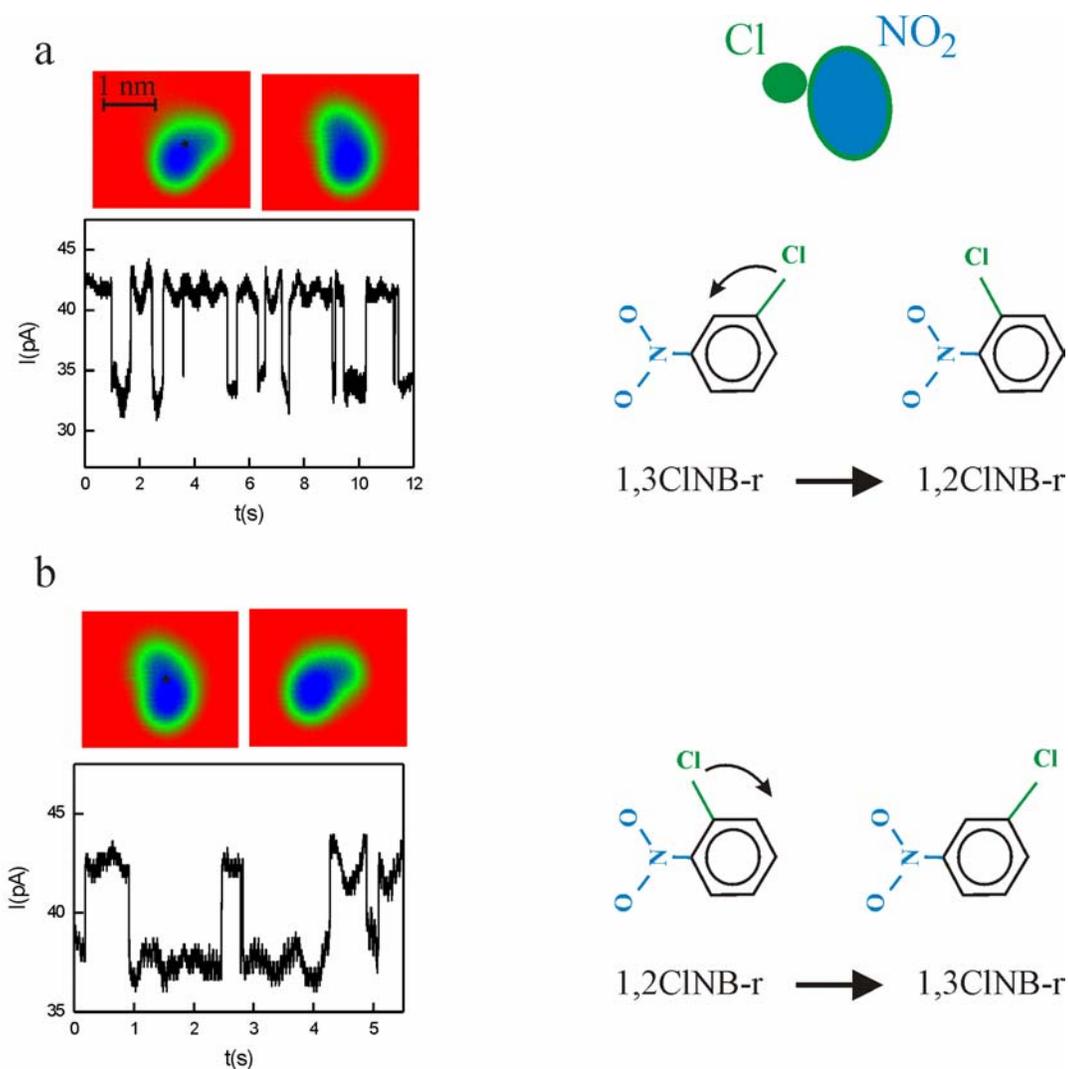


Abb. 6.15: Isomerisierung innerhalb von einem einzelnen CINB Molekül, (Tunnelparameter: $I=55$ pA, $U=100$ mV). a) Veränderung von 1,3-CINB-r in die 1,2-CINB-r Konfiguration, b) Konfigurationsveränderung von 1,2-CINB-r in die 1,3-CINB-r. Die Anregungsenergie war 270 meV.

Die Auswertung der Messdaten erfolgte wie es in dem Fall einer Anregung in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, beschrieben wurde. Der Prozess wurde in gleichem Spannungsbereich wie in dem Fall einer Anregung ins Chloratom untersucht. Die Schwelle für die Konfigurationsveränderung von 1,3- in die 1,2-Konfiguration liegt bei (256 ± 8) mV und für die Konfigurationsveränderung von 1,2- in die 1,3-Konfiguration bei (253 ± 8) mV (siehe Abbildung 6.16). Diese Werte stimmen mit Schwellenwerten für die Anregung in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, überein. Die Analyse der Messdaten zeigt, dass es sich hierbei auch um einen Einelektronenprozess ($n=0,8 \pm 0,2$) handelt.

Die Reaktionsrate ist kleiner bei einer Anregung in das Substrat im Vergleich zur Anregung in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert. Das zeigt, dass die Anregungswahrscheinlichkeit mit steigendem Abstand des Injektionspunktes von dem Zentrum der Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, sinkt.

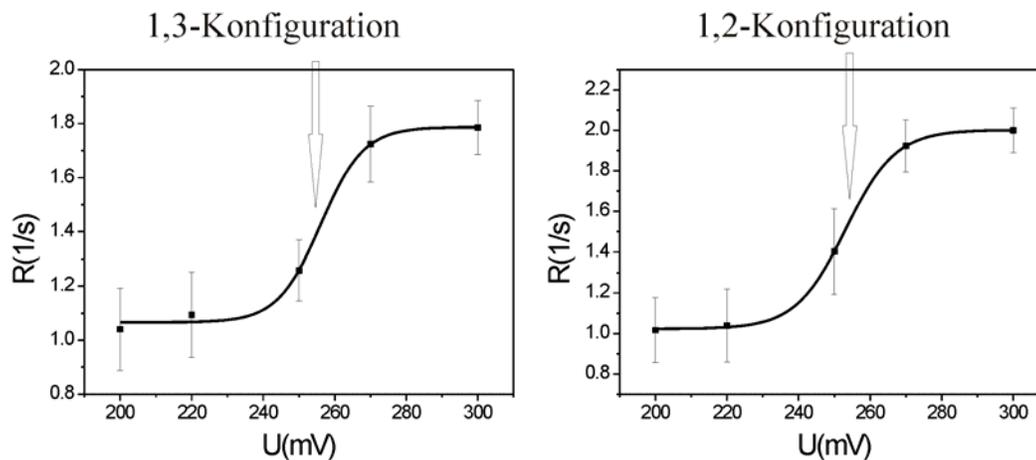


Abb. 6.16: Die Reaktionsraten R für die Isomerisierung für beide Konfigurationen bei einer Anregung in das Substrat in einem Abstand von 0,4 nm vom Zentrum der Erhebung, die das Chloratom charakterisiert.

Aus den durchgeführten Analysen wurde festgestellt, dass die Anregung der Isomerisierung durch die Injektion von Tunnelelektronen in das Substrat in einem Abstand von 0,4 nm vom Zentrum der Erhebung, die das Chloratom charakterisiert und in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, aufgrund der Anregung der gleichen Schwingungsmoden stattfindet. In beiden Fällen wird die Isomerisierung durch einen Ein-Elektron-Prozess ausgelöst. Damit wurden keine Unterschiede des Anregungsmechanismus bei der Anregung des Prozesses in geringfügig verschiedenen Injektionspunkten im Molekül gefunden.

Der Anregungsmechanismus der Isomerisierung lässt sich mit einfachen Skizzen darstellen. Im Folgenden sind die möglichen Anregungsmechanismen schematisch in Abbildungen 6.17, 6.18, 6.19, 6.20 dargestellt.

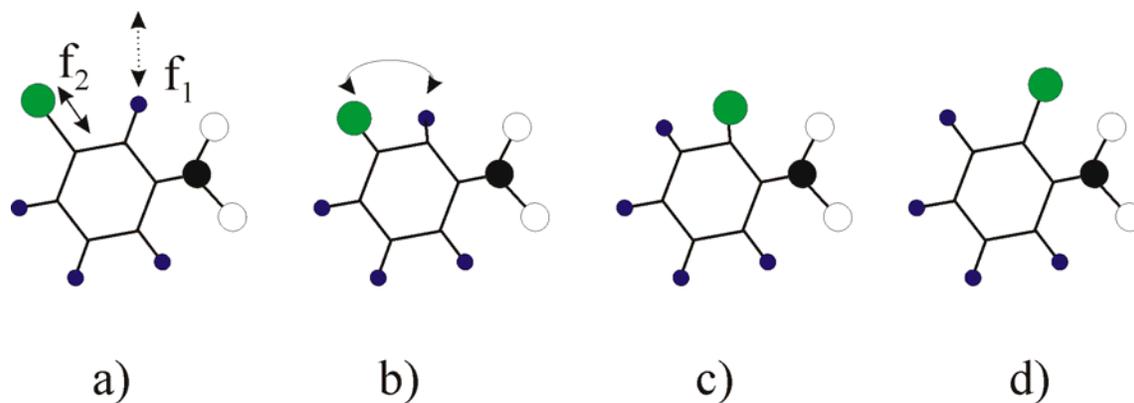


Abb. 6.17: a) Die Anregung der C-Cl Strettschwingung bei 135 meV (f_2) und der C-H Biegeschwingung senkrecht zur Ebene bei 120 meV (f_1). Die Pfeile zeigen die Bewegungsrichtungen der C-Cl und C-H Bindungen. b) und c) Die resultierende Schwingungsbewegung führt zum Platzwechsel des Chloratoms und eines Wasserstoffatoms. d) Das Produkt der angeregten chemischen Reaktion.

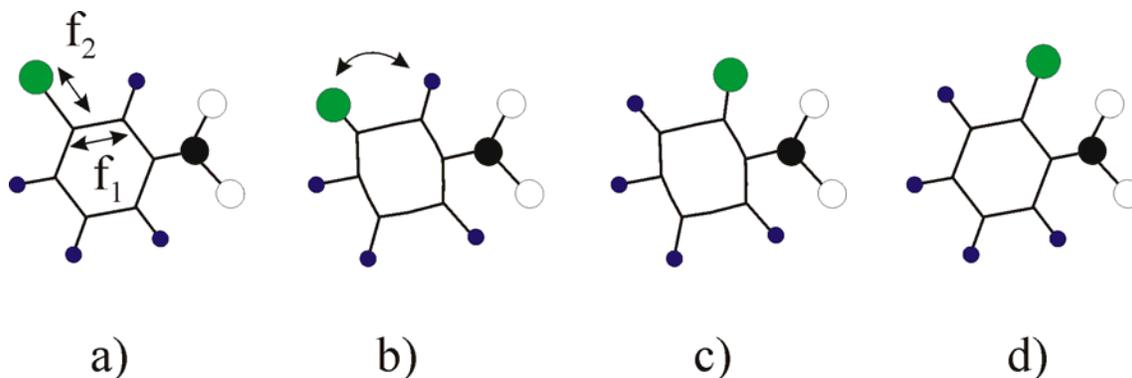


Abb. 6.18: a) Die Anregung der C-Cl Streckerschwingung bei 87 meV (f_1) und der C-C Streckerschwingung bei 164 meV (f_2). Die Bewegungsrichtungen der C-Cl und C-C Bindungen sind mit Pfeilen gekennzeichnet. b) und c) Die resultierende Schwingungsbewegung kann den Platzwechsel des Chloratoms und eines Wasserstoffatoms innerhalb des Moleküls anregen. d) Das Molekül nach der Reaktion.

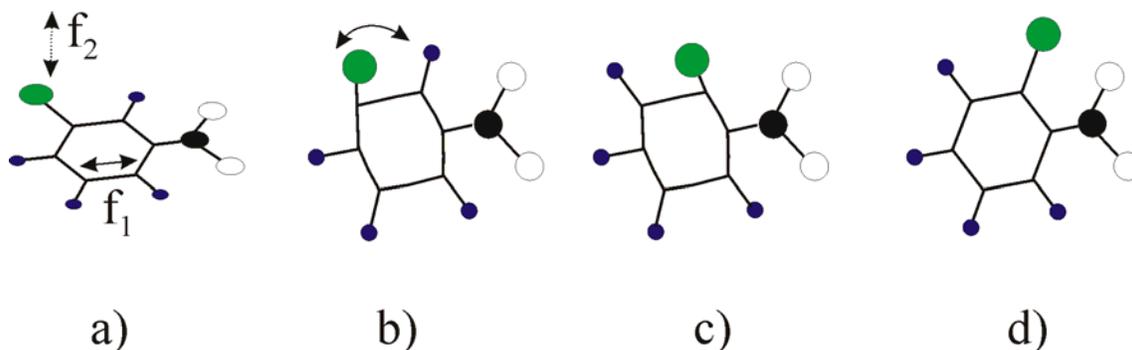


Abb. 6.19: Die Anregung der C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene bei 58 meV (f_2) und der C-C Streckerschwingung bei 196 meV (f_1). Beim Schwingen bewegen sich die C-Cl und C-H Bindungen in die mit Pfeilen markierten Richtungen. b) und c) Aufgrund der resultierenden Schwingungsbewegung kann der Platzwechsel des Chloratoms und eines Wasserstoffatoms innerhalb des Moleküls erfolgen. d) Die Konfiguration des Moleküls nach der Reaktion.

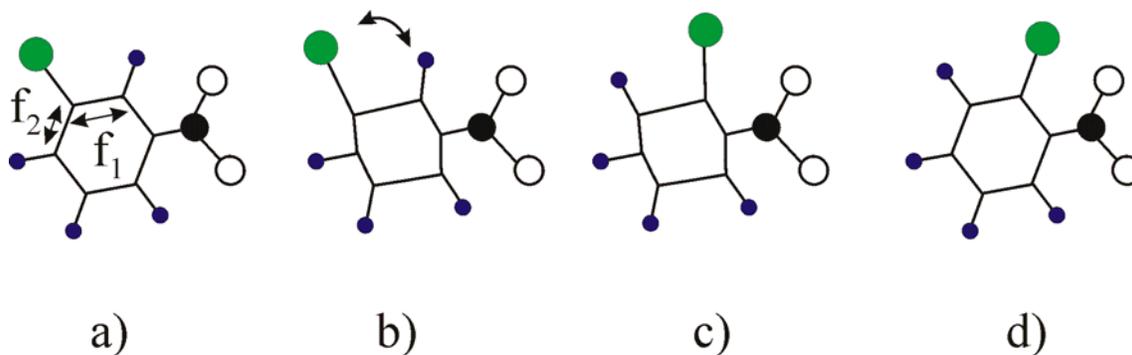


Abb. 6.20: Die gleichzeitige Anregung der Deformierung des Rings in der Ebene (f_1) und der C-C Streckerschwingung (f_2). Die Pfeile zeigen die Bewegungsrichtungen der C-C Bindungen. b) und c) Die resultierende Schwingungsbewegung kann der Platzwechsel des Chloratoms und eines Wasserstoffatoms innerhalb des Moleküls als Folge haben. d) Die Endkonfiguration des Moleküls nach der Reaktion.

Bei der Isomerisierung von Chlornitrobenzomolekülen tauschen das Chloratom und ein Wasserstoffatom die Plätze und deswegen ist es wahrscheinlicher, dass die Isomerisierung durch die Anregung von derartigen Schwingungsmoden erfolgt, die zur Annäherung des Chloratoms und des Wasserstoffatoms führen. Die gleichzeitige Anregung der C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene bei 58 meV und der C-C Streckschwingung bei 196 meV führt zu einer derartigen Bewegung, was für den Platzwechsel zwischen dem Chloratom und dem Wasserstoffatom günstig ist. Damit ist diese Anregungsmöglichkeit wahrscheinlicher im Vergleich zu anderen.

6.4.3. Vergleich mit Messungen auf Cu(111)

In Folgendem werden die Ergebnisse auf Cu(111) und Au(111) zusammengefasst. In Tabellen sind die Schwingungsmoden, die für die Anregung der Isomerisierung verantwortlich sind, zusammengefasst.

Isomerisierung von Chlornitrobenzomolekülen auf Cu(111)	
Schwelle	Schwingung
(229 ± 5)mV	C-Cl Biegeschwingung in der Ebene 37meV + C-C Streckschwingung 183meV
	C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene 58meV + C-C Streckschwingung 164meV

Tabelle 5: Eine mögliche Erklärung für die Anregung der Isomerisierung auf Cu(111)

Isomerisierung von Chlornitrobenzomolekülen auf Au(111)	
Schwelle	Schwingung
(257 ± 8)mV	C-Cl Streckschwingung 135meV + C-H Biegeschwingung aus der Ebene 120meV
	C-Cl Streckschwingung 87meV + C-C Streckschwingung 164meV
	C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene 58meV + C-C Streckschwingung 196meV
	Deformierung des Ringes 76meV + C-C Streckschwingung 179meV

Tabelle 6: Eine mögliche Erklärung für die Anregung der Isomerisierung auf Au(111)

Der Vergleich mit Messungen auf Cu(111) zeigt, dass die Schwellen im Falle der Anregung der Isomerisierung auf Au(111) höher liegen.

Die Analyse der Schwingungsmoden zeigt, dass bei der Anregung der Isomerisierung von Chlornitrobenzomolekülen auf Cu(111) und Au(111) immer zwei Molekülschwingungen gleichzeitig angeregt werden, wobei eine davon immer die C-Cl Schwingung und andere die Schwingung innerhalb des Ringes ist. Bei diesen Schwingungsbewegungen ändern sich die Winkel der C-Cl und der C-H Bindungen im Vergleich zur Gleichgewichtskonfiguration, so dass es zu einer Annäherung des Chloratoms und des Wasserstoffatoms mit anschließendem Positionswechsel kommt. In diesem Sinne sind die Anregungsmechanismen auf Cu(111) und Au(111) ähnlich.

6.5. Das Kontrolleexperiment

Ähnlich wie bei Messungen an einzelnen Chlornitrobenzomolekülen auf Cu(111) wurde bei Messungen auf Au(111) ein Experiment durchgeführt, in dem das Chloratom vom Molekül getrennt und wieder ins Molekül integriert wurde. Der Unterschied im Vergleich zum Experiment auf Cu(111) ist, dass im Experiment auf Au(111) nur die elektroneninduzierte Manipulation benutzt wurde, um das Molekül zu bewegen.

Aufgrund des Vergleichs von scheinbaren Höhen des Chloratoms in RTM-Bildern in Fällen, wo es an dem Ring nicht gebunden ist, mit scheinbaren Höhen wenn das Chloratom im Molekül chemisch gebunden ist, lässt sich schließen, dass die Chloratome in der Isomerisierungsreaktion in Molekülen fest gebunden sind.

In Abbildung 6.21 ist das Experiment durchgeführt an einem 1,2-CINB Molekül, das in einem Ellenbogen der Rekonstruktionslinie gebunden ist, gezeigt. Da das Molekül in einem anderen Adsorptionsplatz im Vergleich zum Molekül 1) in Abbildung 6.2 c) liegt, ist die scheinbare Höhe anders. Die scheinbare Höhe des im Molekül chemisch gebundenen Chloratoms beträgt dabei 30 pm. In Abbildung 6.21 a) wurde die Spitze über der Nitrogruppe des 1,2-CINBs positioniert. Die Tunnelelektronen mit einer Energie von 1,5 eV wurden direkt in die Nitrogruppe injiziert. Als Folge rotierte das ganze Molekül um 90° im Ellenbogen, wobei die Konfiguration innerhalb des Moleküls und die scheinbare Höhe des Chloratoms unverändert geblieben sind. In Abbildung b) wurden die Tunnelelektronen mit einer Energie von 1,7 eV in der Nitrogruppe injiziert. Dabei wurde das Chloratom vom Molekül abgespalten. Das Restmolekül sprang dabei 0,6 nm vom Chloratom weg und rotierte um 90°, wobei das Chloratom im Ellenbogen gebunden geblieben ist. Die scheinbare Höhe des Chloratoms im Ellenbogen beträgt nun 60 pm. In Abbildung c) wurden die Tunnelelektronen mit einer Energie von 1,7 eV in das Chloratom injiziert. Dabei sprang das ganze Molekül zurück zum Chloratom. Da in Abbildung 6.21 d) die scheinbare Höhe des Chloratoms 70 pm beträgt, lässt sich schließen, dass das Chloratom nicht chemisch gebunden ist, sondern, dass es am Ring liegt.

In Abbildung d) wurden die Elektronen mit der Energie von 1,5 eV in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, injiziert. Das Molekül diffundierte nach unten und das Chloratom wurde in 1,2-Konfiguration innerhalb des Moleküls wieder gebunden, was sich aufgrund der Veränderung der scheinbaren Höhen von 70 pm auf 30 pm schließen lässt. In Abbildung e) hat die Manipulation mit 1,7 eV in der Nitrogruppe zur Rotation des Moleküls um 30° geführt. Dabei hat sich die scheinbare Höhe des Chloratoms von 30 pm auf 70 pm geändert, was dafür spricht, dass die C-Cl Bindung innerhalb des Moleküls gebrochen ist. In Abbildung f) wurden die Tunnelelektronen mit einer Energie von 1,7 eV in der Nitrogruppe injiziert, was eine Rotation des Moleküls um 60° angeregt hat. Dabei hat sich die scheinbare Höhe des Chloratoms auf 30 pm geändert und das bedeutet, dass das Chloratom wieder fest im Molekül gebunden ist. In Abbildung g) wurde das Molekül um 90° rotiert. Die Veränderung der scheinbaren Hö-

he des Chloratoms von 30 pm auf 70 pm zeigt, dass das Chloratom wieder abgespalten ist. Nach einer Manipulation mit 2 eV in der Nitrogruppe, die in Abbildung h) gezeigt ist, sprang das ganze Molekül um 1 nm weg vom Chloratom und zusätzlich rotierte es um 90° . Die Position des Chloratoms hat sich dabei nicht geändert. In Abbildung i) bewegte die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 2 eV in die Nitrogruppe das ganze Molekül. Dabei ist das Molekül in die Nähe des Chloratoms gekommen und 1,2-CINB wurde gebildet, was sich aus der scheinbaren Höhe des Chloratoms von 30 pm schließen lässt.

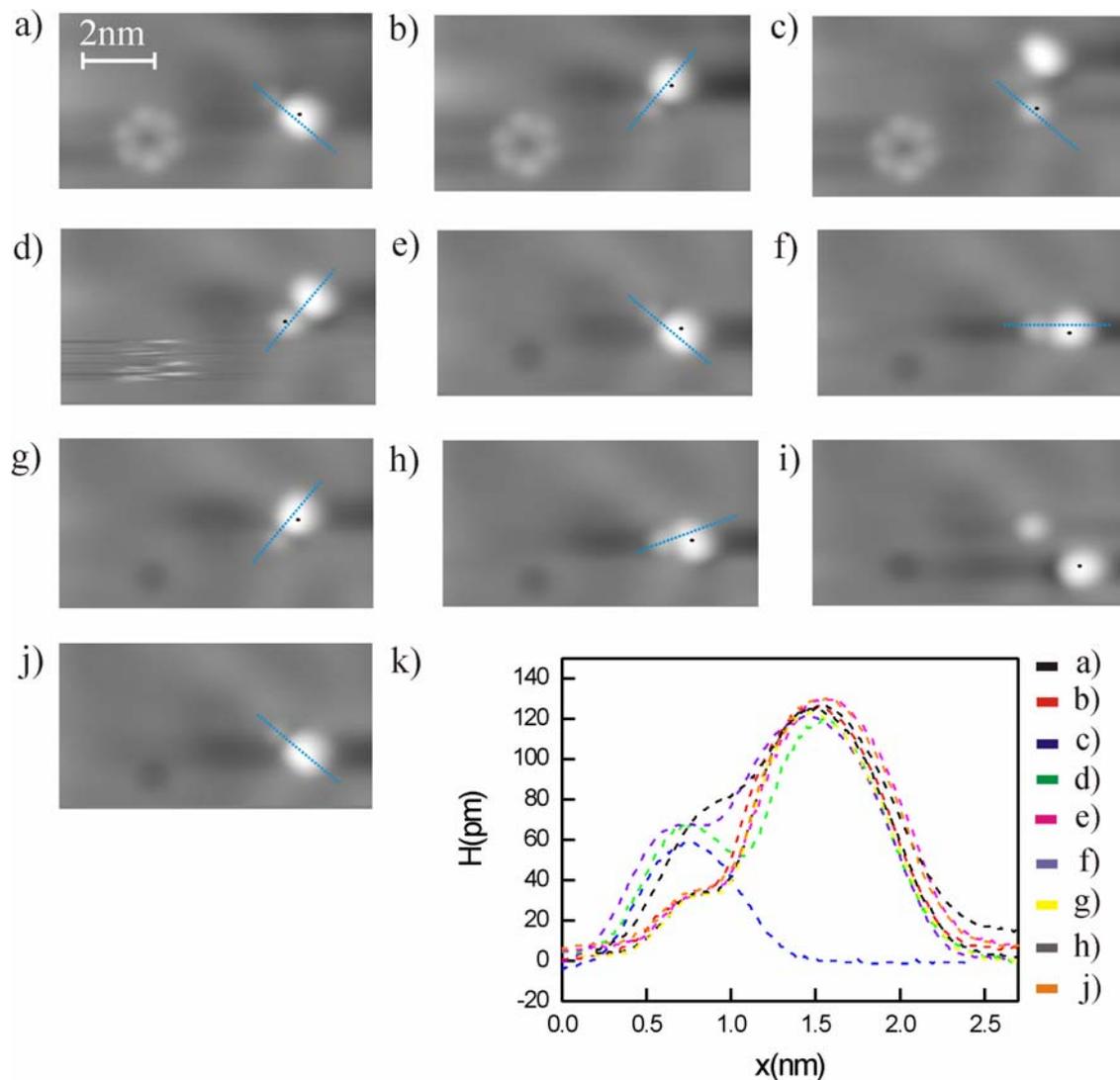


Abb. 6.21: Das Kontrollexperiment (Tunnelparameter: $I=10$ pA, $U=100$ mV). a) Die Injektion von Tunnelelektronen mit einer Energie von 1,5 eV in die Nitrogruppe, b) die Rotation des Moleküls im Ellenbogen. Weitere Injektion von Elektronen mit einer Energie von 1,7 eV in die Nitrogruppe führt zum Abspalten des Chloratoms vom Molekül. c) Die Tunnelelektronen mit gleicher Energie wurden ins Chloratom injiziert und dabei kam es d) zur Annäherung des Chloratoms und des Moleküls. e) Die chemische Bindung zwischen dem Molekül und dem Chloratom wurde erreicht. f) Die Rotation des Moleküls und das Abspalten des Chloratoms. g) Das Chloratom ist wieder innerhalb des Moleküls gebunden. h), i) Das Chloratom ist vom Molekül abgespalten. i) Das Chloratom ist wieder fest gebunden. k) Die scheinbare Höhen des Moleküls und des Chloratoms in verschiedenen Phasen des Experiments.

6.6. Zusammenfassung

Der Schwerpunkt in diesem Teil der Arbeit liegt auf der elektroneninduzierten Isomerisierung von einzelnen Chlornitrobenzomolekülen auf Au(111). Diese lokale chemische Reaktion kann durch die Injektion von Tunnelelektronen nicht nur direkt in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, sondern auch im Abstand von 0,4 nm vom Zentrum dieser Erhebung angeregt werden.

Die Isomerisierung wurde komplett beschrieben. Dabei wurden der Anregungsmechanismus und der Ablauf bei einer Anregung in zwei geringfügig unterschiedliche Injektionspunkte bestimmt. Dabei wurden keine Unterschiede im Anregungsmechanismus und im Ablauf der Reaktion festgestellt, da alle Schwellen in Rahmen der Messgenauigkeit gleich sind. Der Mittelwert der Schwellenenergie beträgt 255 meV und dieser Wert wurde bei der Bestimmung des Anregungsmechanismus benutzt.

Die Analyse der Messdaten zeigt, dass bei der Anregung der Isomerisierung innerhalb des Moleküls Schwingungen angeregt werden, so dass das Chloratom und ein Wasserstoffatom sich nähern und gegenseitig die Plätze tauschen. Die wahrscheinlichste Erklärung für die Anregung der Isomerisierung ist die Anregung der C-Cl Deformierung aus der Ebene bei 58 meV und der C-C Streckschwingung bei 196 meV, die eine Energie von 254 meV benötigen.

Aus dem Modell des Heizens über Schwingungsanregung wurde festgestellt, dass dieser Prozess durch einen Ein-Elektron-Prozess angeregt wird.

Zusätzlich wurde die Rotation von einzelnen Chlornitrobenzomolekülen untersucht. Es wurde festgestellt, dass durch die Lage des Moleküls an Rekonstruktionslinien oder Ellenbogen einige Positionen von insgesamt 12 möglichen unterdrückt werden. Der Anregungsmechanismus für die Rotation eines 1,3-CINB wurde für zwei Injektionspunkte im Molekül bestimmt. Die Rotation wurde durch die Injektion von Tunnelelektronen entweder in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert oder in die Nitrogruppe angeregt. Es wurden keine Unterschiede im Anregungsmechanismus in Abhängigkeit vom Injektionspunkt im Molekül festgestellt. Die Schwelle für die Rotation liegt bei (392 ± 18) mV. Eine mögliche Erklärung für die Anregung dieses Prozesses kann die Anregung einer von vier C-H Schwingungen sein, die in dem Energiebereich zwischen 381 meV und 386 meV liegen.