

## Kapitel 7

### Dichlorbenzolmoleküle auf Cu(111) und Ag(111)

In diesem Kapitel werden die Messungen von 1,3- und 1,4-Dichlorbenzolmolekülen auf Cu(111) und Ag(111) zusammengefasst. Der Schwerpunkt liegt auf der Untersuchung der elektroneninduzierten Isomerisierung. Die Motivation für die Messungen auf Dichlorbenzolmolekülen ist die erfolgreiche Anregung der Isomerisierung von Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111) und Au(111) (siehe Kapitel 5 und 6). Der Unterschied zwischen einem Chlornitrobenzol- und einem Dichlorbenzolmolekül liegt in einem der Substituenten. Im Vergleich zu einem Chlornitrobenzolmolekül hat ein Dichlorbenzolmolekül zwei Chloratome und keine Nitrogruppe. Bei der Isomerisierung von Chlornitrobenzolmolekülen wurden nur die Positionen des Chloratoms und eines Wasserstoffatoms geändert, während sich die Position der Nitrogruppe nicht änderte. Da die Wasserstoffe des Benzols in einem RTM-Bild nicht sichtbar sind, ist im RTM-Bild nach der Manipulation auf Chlornitrobenzolen nur die Veränderung der Position des Chloratoms sichtbar.

Bei der Isomerisierung innerhalb der Dichlorbenzolmolekülen ändert sich die Positionen eines Chloratoms und eines Wasserstoffatoms, während die Position des zweiten Chloratoms immer unverändert geblieben ist. Da bei der Isomerisierung innerhalb von Chlornitrobenzolmolekülen und Dichlorbenzolmolekülen immer die Positionen eines Chloratoms und eines Wasserstoffatoms geändert wurden, wobei sich die Position des anderen Substituenten nicht änderte, kann der Einfluss des zweiten Substituenten auf den Anregungsmechanismus untersucht werden. Dementsprechend war das Ziel in diesem Teil der Arbeit die Bestimmung des Anregungsmechanismus der Isomerisierung innerhalb von Dichlorbenzolmolekülen auf Ag(111) und der Vergleich mit Messungen, die in Kapitel 5 und 6 beschrieben wurden. Die Schwellen für die Anregung der Isomerisierung innerhalb von einzelnen Dichlorbenzolmolekülen liegen im Energiebereich der Schwingungsmoden des Moleküls. Deswegen ist auch hier eine mögliche Erklärung für die Anregung der Isomerisierung innerhalb von einzelnen Dichlorbenzolmolekülen die Anregung der Schwingungsmoden des Moleküls [27], [28], [29], [30].

Im Folgenden wird zuerst die bei der Abbildung induzierte Isomerisierung von Dichlorbenzolmolekülen auf Cu(111) gezeigt. Danach wird die Analyse des Anregungsmechanismus der Isomerisierung innerhalb der einzelnen Dichlorbenzolmolekülen auf Ag(111) durchgeführt. Anschließend werden die Ergebnisse auf Dichlorbenzolmolekülen mit Ergebnissen, die in Kapiteln 5 und 6 beschrieben wurden, verglichen.

## 7.1. Dichlorbenzolmoleküle auf Cu(111)

In diesem Teil der Arbeit wurden die einzelnen 1,3-Dichlorbenzolmoleküle (1,3-DCIB) bei 17 K auf Cu(111) aufgedampft. Aufgrund der Wechselwirkung mit der Oberfläche hat sich häufig bei der Adsorption die Konfiguration der Molekülen von 1,3- zu 1,4-Konfiguration geändert. Der Phenylring (P) innerhalb eines Dichlorbenzols erscheint nun wie eine  $(70 \pm 1)$  pm hohe Erhebung (siehe Abbildung 7.1 a) und b)). Beide Chloratome erscheinen wie  $(110 \pm 1)$  pm hohe Erhebungen auf dem Phenylring (siehe Abbildung 7.1 a) und b)). Da die Positionen der beiden Chloratome in einem RTM-Bild eindeutig sichtbar sind, ist es möglich, zwischen verschiedenen Dichlorbenzolmolekülen zu unterscheiden. Die Zuordnung der Erscheinungsbilder von Molekülen zu bestimmten Konfigurationen wurde mit Hilfe des Molekülmodells aus dem ArgusLab gemacht [87]. Die Abstände zwischen zwei Chloratomen innerhalb eines 1,3-DCIB und eines 1,4-DCIB betragen in der Gasphase 0,55 nm und 0,65 nm [87], wie in Abbildung 7.1 c) gezeigt ist. In RTM-Bildern wurden zwei verschiedene Konfigurationen von Molekülen gefunden. Die Positionen der beiden Maxima im Schnitt über dem Molekül wurden mit dem Gauss Fit bestimmt. Die Abstände zwischen Chloratomen in diesen Konfigurationen betragen 0,9 nm und 1 nm. Dementsprechend wurde der Abstand von 0,9 nm der 1,3-Konfiguration zugeordnet und der andere der 1,4-Konfiguration. Je nach der Konfiguration innerhalb des Moleküls ist der Phenylring mehr oder weniger sichtbar.

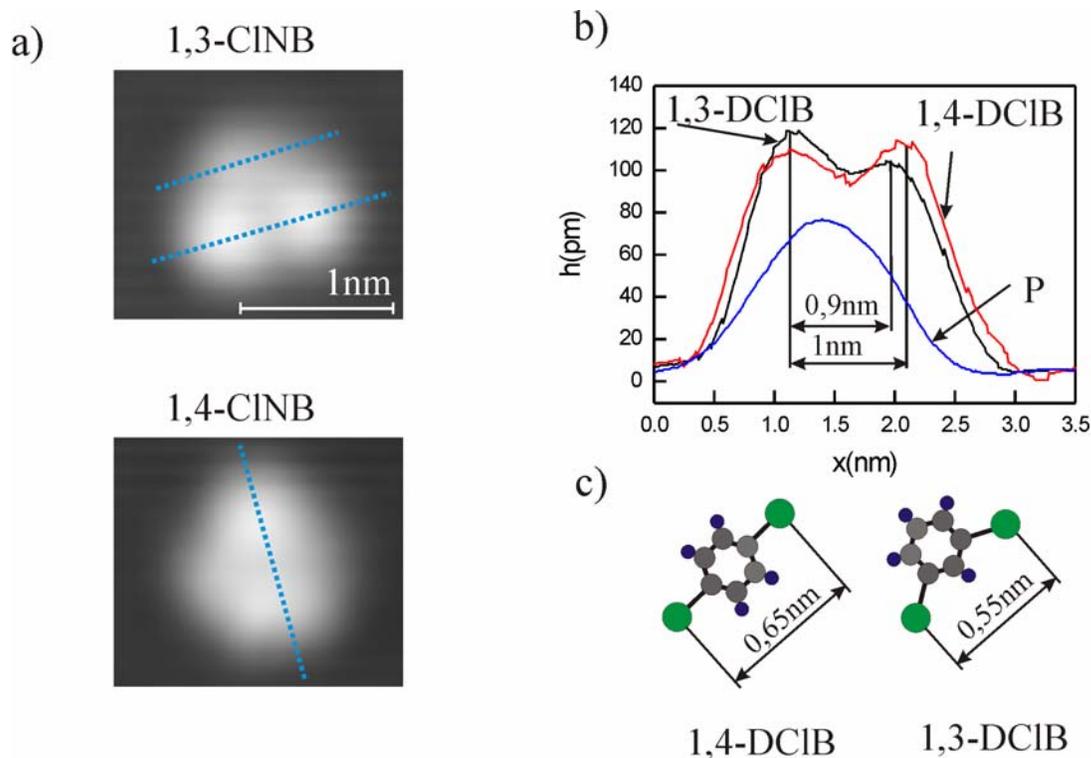


Abb. 7.1: a) RTM-Aufnahmen bei 5 K (Tunnelparameter:  $I=23$  pA,  $U=100$  mV). Die Linien in den RTM-Bildern zeigen die Bereiche über den Molekülen, wo die scheinbaren Höhen in b) gemessen wurden. b) Schnitte über Moleküle, wobei die Abstände zwischen zwei Chloratomen innerhalb der Moleküle gemessen wurden. c) Die Modelle eines 1,3-DCIB und 1,4-DCIB Moleküls mit Abständen zwischen den beiden Chloratomen.

## 7.2. Isomerisierung

Die Isomerisierung von Dichlorbenzolmolekülen auf Cu(111) wurde bei der Abbildung ange-regt. Es wurde eine Messserie gemacht, in der mehrere Moleküle mit verschiedenen Span-nungen abgebildet wurden. Diese Serie wurde ähnlich wie die Spannungsserie auf den Nitro-benzolmolekülen auf Cu(111) aufgenommen. Dabei wurde die gleiche Stelle der Probe mit einem konstanten Strom von  $I=23$  pA und mit verschiedenen Spannungen abgebildet. Die Spannung wurde nach jedem aufgenommenen RTM-Bild um 20 mV erhöht. In Abbildung 7.2 sind die Ausschnitte aus dieser Spannungsserie an einem einzelnen Molekül gezeigt.

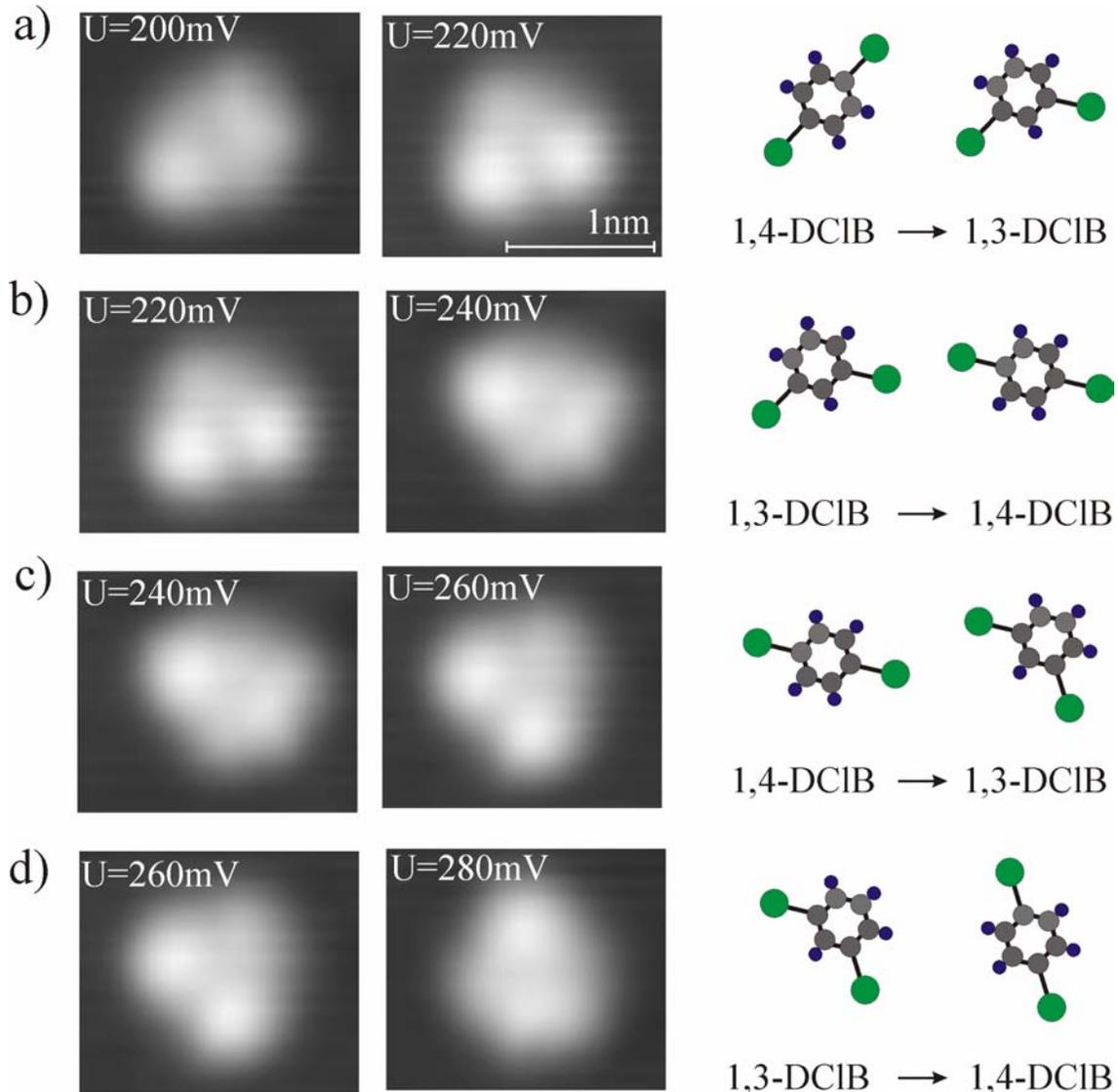


Abb. 7.2: Eine Schaltserie, die bei der Abbildung mit verschiedenen Spannungen durchgeführt wurde (Tunnelstrom  $I=23$  pA). a) Ein 1,4-DCIB wurde mit  $U=200$  mV Abgebildet. Bei der Abbildung mit  $U=220$  mV änderte sich die Konfiguration von der 1,4- in die 1,3-Konfiguration. b) Die Abbildung mit  $U=240$  mV verursacht die Konfigurationsänderung von der 1,3- in die 1,4-Konfiguration. c) Die Konfigurationsveränderung von der 1,4- in die 1,3-Konfiguration wurde mit einer Spannung von  $U=260$  mV induziert. d) Bei der Abbildung mit  $U=280$  mV kehrt das Molekül von der 1,3- in die 1,4-Konfiguration zurück.

Die Konfigurationen innerhalb des Moleküls in Abbildung 7.2 wurden aufgrund des Vergleichs der Abstände zwischen den Chloratomen in RTM-Bildern mit Abständen aus den Molekülmodellen bestimmt.

In Abbildung 7.2 a) wurde ein 1,4-DCIB mit einer Spannung von 200 mV abgebildet. Die Chloratome liegen symmetrisch auf dem Phenylring, der ein bisschen weniger hell im Vergleich zu den Chloratomen erscheint. Bei der Abbildung mit 220 mV ändert sich die Konfiguration innerhalb des Moleküls von der 1,4- in die 1,3-Konfiguration. Die Konfigurationsveränderung lässt sich aus der Veränderung des Erscheinungsbildes des Moleküls feststellen. Bei der 1,3-Konfiguration erscheint der Phenylring nicht mehr symmetrisch innerhalb des Moleküls. Der Ring ist im RTM-Bild 7.2 a) links nur auf einer Seite des Moleküls sichtbar, was für die 1,3-Konfiguration zu erwarten ist. In Abbildung 7.2 b) wurde beim Rastern mit einer Spannung von 240 mV die Konfiguration von 1,3- zu 1,4-Konfiguration geändert. Die Konfigurationsveränderung wurde aufgrund des Vergleichs der RTM-Bilder links und rechts in b) festgestellt. Der Phenylring erscheint wieder symmetrisch innerhalb des Moleküls. In Abbildung 7.2 c) ist eine Konfigurationsveränderung von 1,4- zu 1,3-Konfiguration zu sehen. Der Phenylring ist wieder nur auf einer Seite des Moleküls sichtbar. Bei der Abbildung mit einer Spannung von 280 mV änderte sich wieder die Konfiguration innerhalb des Moleküls von 1,3- zu 1,4- (siehe Abbildung 7.2 d)).

### 7.3. Dichlorbenzolmoleküle auf Ag(111)

Einzelne 1,3-Dichlorbenzolmoleküle (1,3-DCIB) wurden bei 17 K auf Ag(111) aufgedampft. Genauso wie beim Aufdampfen auf Cu(111) wurde häufig die Konfiguration der Moleküle von 1,3- zu 1,4-Konfiguration geändert. In den RTM-Bildern ist es möglich zwischen dem Phenylring und den beiden Chloratomen innerhalb des Moleküls zu unterscheiden (siehe Abbildung 7.3). Der Phenylring (P) erscheint genauso wie auf Cu(111) bei gleichen Tunnelparameter wie eine  $(60 \pm 1)$  pm hohe Erhebung (siehe Abbildung 7.3 a) und b)). Beide Chloratome erscheinen wie  $(75 \pm 1)$  pm hohe Erhebungen auf dem Phenylring (siehe Abbildung 7.3 a) und b)), das heißt kleiner im Vergleich zu Cu(111) bei gleichen Tunnelparameter (siehe Abbildung 7.1). Schon auf den ersten Blick ist es möglich, zwischen verschiedenen Konfigurationen zu unterscheiden. In der 1,3-Konfiguration ist der Phenylring auf einer Seite des Moleküls deutlicher sichtbar im Vergleich zur 1,4-Konfiguration. In der 1,4-Konfiguration erscheint der Phenylring symmetrisch auf beiden Seiten des Moleküls. Zusätzlich erscheinen die zwei Chloratome in 1,4-Konfiguration genau auf der Symmetrieachse des Moleküls. Die Zuordnung der Erscheinungsbilder von Molekülen zu bestimmten Konfigurationen wurde genauso wie bei Messungen auf Cu(111) gemacht. Die Konfiguration, in der der Abstand zwischen Chloratomen 0,9 nm beträgt, wurde zur 1,3-Konfiguration zugeordnet. Der Abstand zwischen Chloratomen in 1,4-Konfiguration beträgt 1 nm.

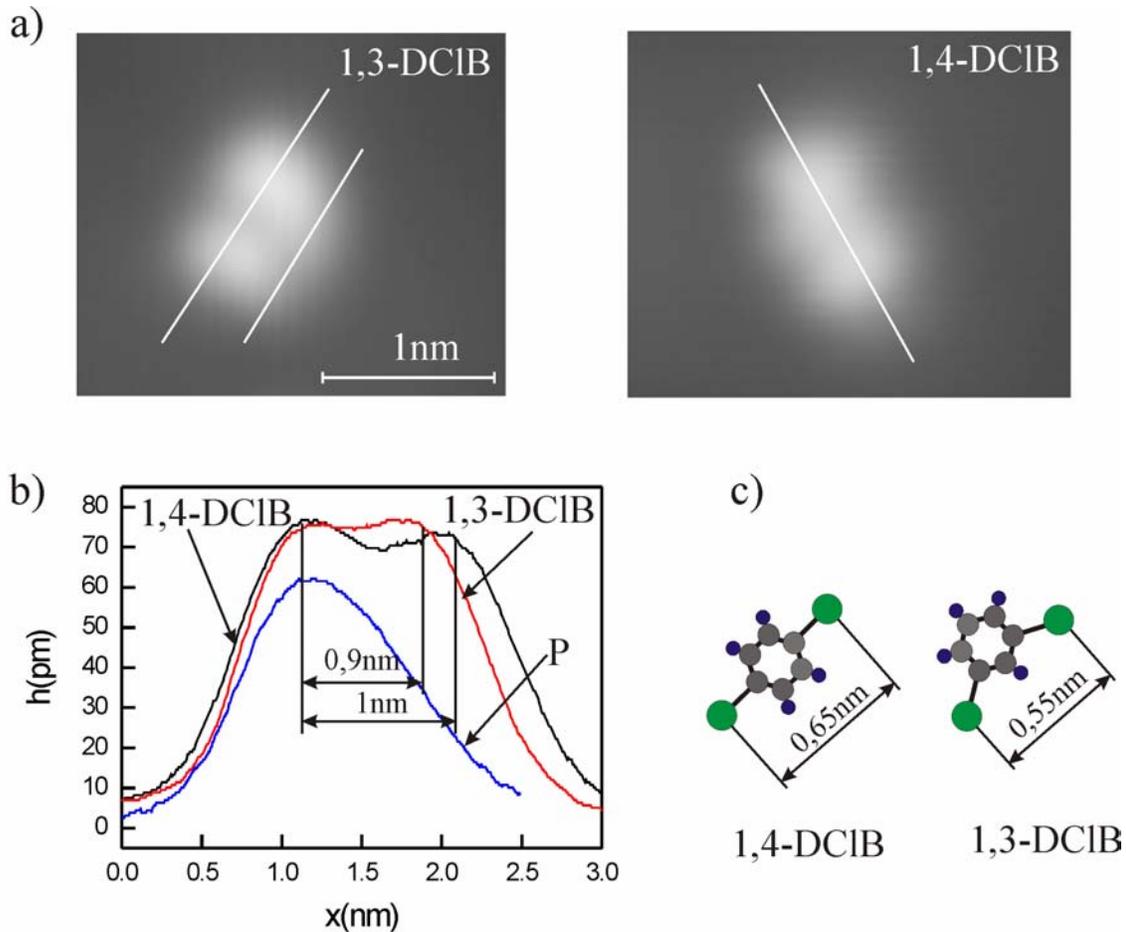


Abb. 7.3: a) 1,3-DCIB und 1,4-DCIB auf Ag(111) (Tunnelparameter:  $I=23$  pA,  $U=100$  mV). Die Linien in den RTM-Bildern zeigen Bereiche über Molekülen, wo die scheinbaren Höhen in b) gemessen wurden. b) Schnitte über Molekülen. Die Abstände zwischen zwei Chloratomen innerhalb der verschiedenen Moleküle aus b) werden mit Molekülmodellen aus c) verglichen.

## 7.4. Isomerisierung

Im Folgenden wird die elektroneninduzierte Isomerisierung von Dichlorbenzolmolekülen beschrieben. Die Manipulationsexperimente auf Dichlorbenzolmolekülen wurden durchgeführt, mit dem Ziel, den Anregungsmechanismus zu bestimmen. Die Grundidee dabei ist, den Einfluss des zweiten Substituenten auf den Anregungsmechanismus zu untersuchen.

Für die Bestimmung des Anregungsmechanismus muss die Isomerisierung mit verschiedenen Spannungen angeregt werden [39]. Bei der Anregung mit Spannungen ab 250 mV fand die Isomerisierung zusammen mit der Rotation statt. Um die Rotation bei der Untersuchung der Isomerisierung auszuschließen wurden die Manipulationsexperimente mit kleineren Spannungen durchgeführt. Die Isomerisierung von Dichlorbenzolmolekülen wurde mit Spannungen im Bereich zwischen 150 meV und 250 meV induziert. Bei der Manipulation wurden die Tunnelelektronen mit einer bestimmten Energie ins Molekül injiziert. Die Injektion von Tunnelelektronen erfolgte immer in eines der Chloratome. Für die spätere Analyse wurden die Stromkurven während der Manipulation aufgenommen. Die Sprünge in den Stromkurven zeigen die Positionveränderung des Chloratoms. Bei der Isomerisierung hat sich im RTM-Bild nach der Manipulation immer nur die Position des Chloratoms, das der Injektionspunkt war,

geändert. Nach jeder Veränderung in der Stromkurve nach der Manipulation wurde ein RTM-Bild aufgenommen. Deswegen können die Sprünge in den Stromkurven bestimmten Konfigurationen innerhalb des Moleküls zugeordnet werden. Bei den Messungen auf Dichlorbenzolmolekülen wurde nur das „Schalten“ zwischen 1,3- und 1,4-Konfiguration angeregt und untersucht.

In Abbildung 7.4 werden zwei Manipulationen aus einer Manipulationsserie von 10 Manipulationen gezeigt, die an einem einzelnen Molekül mit der Anregungsenergie von 250 meV durchgeführt wurden. Für beide in Abbildung 7.4 gezeigte Isomerisierungen sind die RTM-Bildern vor und nach der Manipulation zusammen mit entsprechenden Stromkurven und schematischen Zeichnungen gezeigt. In Abbildung 7.4 a) erfolgt die Isomerisierung von 1,3- in die 1,4-Konfiguration nach etwa 0,1 s. Die Stromkurve zeigt, dass diese Konfigurationsveränderung direkt ist. Dabei ändert sich die Position eines Chloratoms. In 1,4-Konfiguration liegt der Phenylring symmetrisch zwischen zwei Chloratomen. In Abbildung 7.4 b) ist die Konfigurationsveränderung von 1,4- in die 1,3-Konfiguration dargestellt. Die Konfigurationsveränderung ist in diesem Fall auch direkt und nach etwa 0,65 s erfolgt. Der Abstand zwischen Chloratomen ist kürzer im Vergleich zum RTM-Bild vor der Manipulation. Aufgrund der Positionsveränderung eines Chloratoms erscheint der Phenylring nicht mehr symmetrisch zwischen beiden Chloratomen, sondern ist nur auf einer Seite des Moleküls sichtbar.

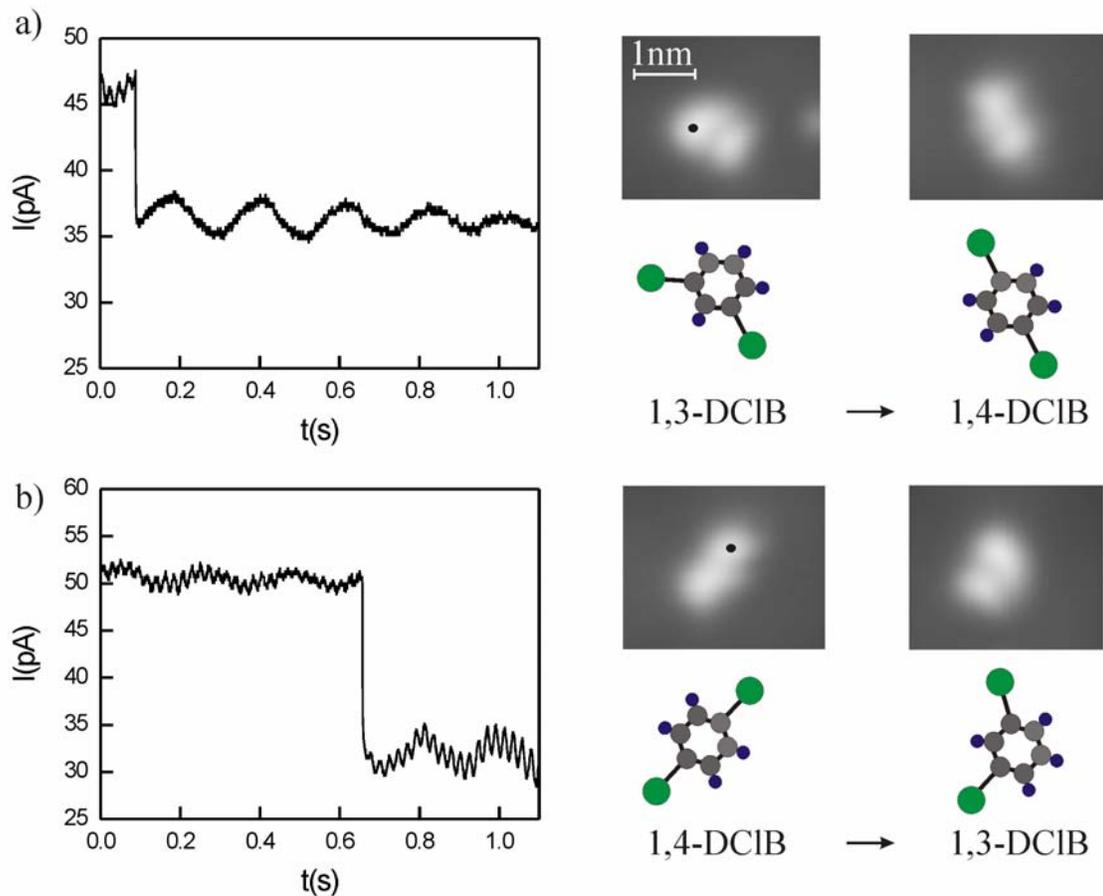


Abb. 7.4: a) Konfigurationsveränderung von der 1,3- in die 1,4-Konfiguration, b) Konfigurationsveränderung von der 1,4- in die 1,3-Konfiguration (Tunnelparameter:  $I=23$  pA,  $U=100$  mV).

In Abbildung 7.5 ist die Spannungsabhängigkeit der Ausbeute zu Bestimmung der Schwellen für die Anregung der Isomerisierung dargestellt. Die Schwellen liegen bei  $(170 \pm 5)$  mV für die Konfigurationsveränderung von 1,3- zu 1,4-Konfiguration und bei  $(175 \pm 5)$  mV für die Konfigurationsveränderung von 1,4- zu 1,3-Konfiguration. Beide Schwellen sind gleich in Rahmen der Messgenauigkeit.

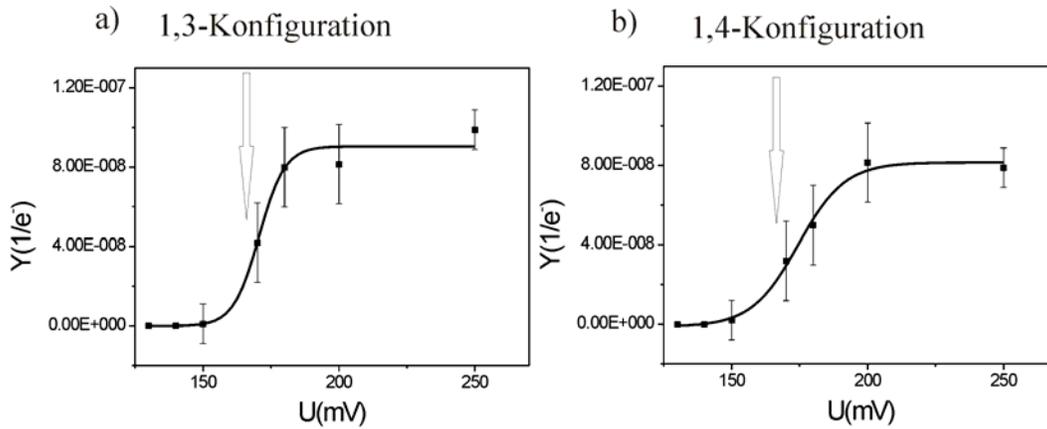


Abb. 7.5: Die Ausbeute  $Y$  und die Schwellen für die Isomerisierung zwischen verschiedenen Konfigurationen bei einer Anregung in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert.

Als nächster Schritt wurde der Anregungsmechanismus bestimmt. Da die beiden Schwellen im Energiebereich der Schwingungsmoden des Moleküls liegen, wurden beide Schwellen mit den Schwingungsmoden in Tabellen 1 und 2 im Kapitel 5 verglichen. Die Analyse zeigt, dass die Anregung der Isomerisierung entweder durch die Anregung der C-C Streckschwingung bei 164 meV oder durch die Anregung von Kombinationsschwingungsmoden erfolgen kann. Als mögliche Erklärung für die Kombinationsschwingungen kommt die Anregung der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene bei 37meV und der C-H Biegeschwingung in der Ebene bei 133meV, die eine Gesamtenergie von 170meV benötigen, in Frage.

Die möglichen Anregungsmechanismen der Isomerisierung sind in Abbildungen 7.6 und 7.7 darstellt.

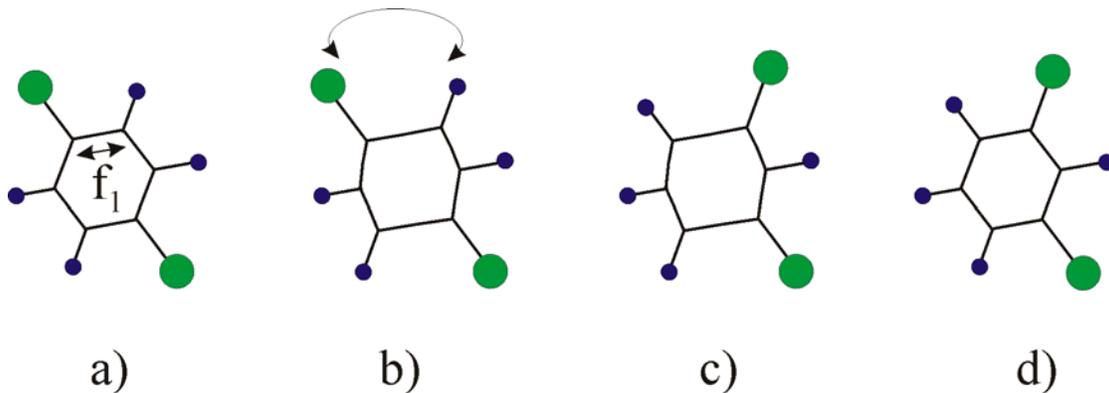


Abb. 7.7: a) Die Anregung der C-C Streckschwingung in der Ebene ( $f_1$ ). b) und c) Der Platzwechsel des Chloratoms und eines Wasserstoffatoms. d) Das isomerisierte Molekül.

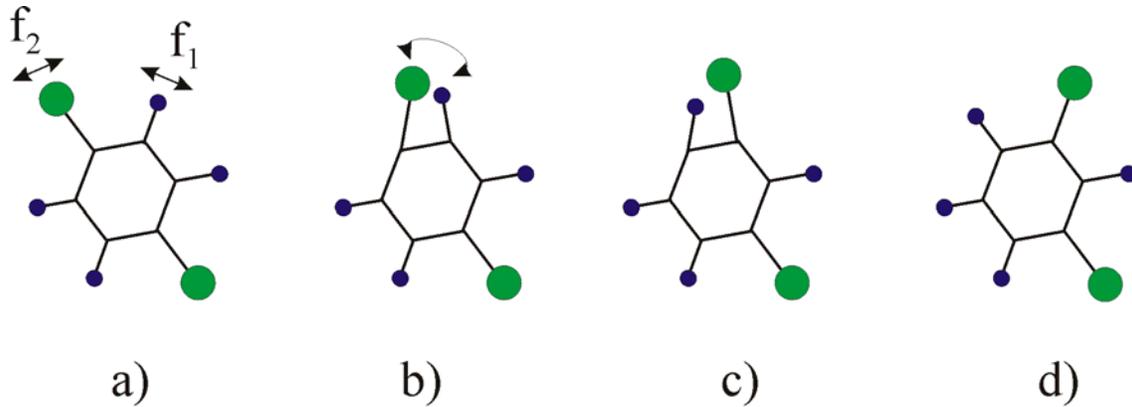


Abb. 7.7: a) Die Anregung der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene bei 37 meV ( $f_2$ ) und der C-H Biegeschwingung in der Ebene bei 133 meV ( $f_1$ ). Die Pfeile zeigen die Bewegungsrichtungen der Cl und H Atomen. b) und c) Die resultierende Schwingungsbewegung führt zum Platzwechsel des Chloratoms und eines Wasserstoffatoms. d) Das Produkt der chemischen Reaktion.

Die gleichzeitige Anregung der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene und der C-H Biegeschwingung in der Ebene scheint, wegen der Gesamtbewegung des Moleküls, die zur Annäherung des Chloratoms und des Wasserstoffatoms führt, die wahrscheinlichere Erklärung für die Anregung der Isomerisierung zu sein.

## 7.5. Vergleich mit Messungen auf Cu(111) und Au(111)

Die Ergebnisse auf Ag(111) lassen sich zusammen mit Ergebnissen auf Cu(111) und Au(111) generalisieren. In Tabellen 7, 8 und 9 sind die wahrscheinlichsten Anregungsmechanismen für die Isomerisierung von substituierten Benzolkolen auf verschiedenen Oberflächen zusammengefasst.

Isomerisierung von Chlornitrobenzolkolen auf Cu(111)	
Schwelle	Schwingung
$(229 \pm 5)\text{mV}$	<b>C-Cl Biegeschwingung in der Ebene 37meV</b> + <b>C-C Streckschwingung 183meV</b>

Tabelle 7: Anregungsmechanismus der Isomerisierung von Chlornitrobenzolkolen auf Cu(111)

Isomerisierung von Chlornitrobenzolkolen auf Au(111)	
Schwelle	Schwingung
$(257 \pm 8)\text{mV}$	<b>C-Cl Biegeschwingung aus der Ebene 58meV</b> + <b>C-C Streckschwingung 196meV</b>

Tabelle 8: Anregungsmechanismus der Isomerisierung von Chlornitrobenzolkolen auf Au(111)

Isomerisierung von Dichlorbenzolmolekülen auf Ag(111)	
Schwelle	Schwingung
(173 ± 8)mV	<b>C-Cl Biegeschwingung in der Ebene 37meV</b> + <b>C-H Biegeschwingung in der Ebene 133meV</b>

Tabelle 7: Anregungsmechanismus der Isomerisierung von Dichlorbenzolmolekülen auf Cu(111)

Es wurde festgestellt, dass bei der Anregung der Isomerisierung auf verschiedenen Oberflächen immer eine der C-Cl Schwingungen zusammen mit einer anderen Schwingung angeregt wird. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass für die Anregung der Isomerisierung die Anregung der C-Cl Schwingung entscheidend ist. Dementsprechend scheint es, dass der zweite Substituent keinen Einfluss auf den Anregungsmechanismus der Isomerisierung hat.

## 7.6. Zusammenfassung

Das Ziel in diesem Teil der Arbeit war die Untersuchung der Isomerisierung innerhalb von einzelnen Dichlorbenzolmolekülen auf Ag(111). Die Messungen wurden als Ergänzung zu Messungen von Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111) und Au(111) durchgeführt. Die Dichlorbenzolmoleküle wurden für diese Untersuchung ausgewählt, da der Schwerpunkt die Untersuchung des Anregungsmechanismus in der Abhängigkeit vom zweiten Substituenten war. Da bei der Isomerisierung innerhalb von Chlornitrobenzolmolekülen und Dichlorbenzolmolekülen immer die Positionen eines Chloratoms und eines Wasserstoffatoms geändert wurden, während die Position des anderen Substituenten unverändert geblieben ist, kann der Einfluss des zweiten Substituenten auf den Anregungsmechanismus untersucht werden.

Die Isomerisierung kann dabei durch die Injektion von Tunnelelektronen in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, angeregt werden. Die Isomerisierung innerhalb der Dichlorbenzolmoleküle wurde durch Schwingungen angeregt, so dass das Chloratom und ein Wasserstoffatom sich nähern und gegenseitig die Plätze tauschen. Die Schwellen bei der Anregung der Isomerisierung in 1,3- und 1,4-Konfiguration sind in Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Die Isomerisierung innerhalb von Dichlorbenzolmolekülen auf Ag(111) kann durch die Anregung der C-Cl Biegeschwingung in der Ebene bei 37 meV und der C-H Biegeschwingung in der Ebene bei 133 meV, die eine Gesamtenergie von 170 meV benötigen, angeregt werden. Es wurde kein signifikanten Unterschied im Anregungsmechanismus im Vergleich zu Messungen auf Cu(111) und Au(111) gefunden.

Die 1,2-Konfiguration scheint auf beiden Oberflächen instabil zu sein.

