

Kapitel 8

Zusammenfassung

Die Motivation für die Untersuchung chemischer Reaktionen mit einzelnen Molekülen mit dem RTM ist es, durch neue wissenschaftliche Kenntnisse einen Beitrag zur Nanochemie zu leisten. In diesem Sinne wurde der Anregungsmechanismus der Isomerisierung innerhalb von Dichlorbenzol- und Chlornitrobenzolmolekülen auf verschiedenen Oberflächen untersucht. Die verschiedenen Oberflächen wurden gewählt, um einen Einfluss des Substrats auf den Anregungsmechanismus und den Ablauf der Reaktion zu verfolgen. Da der Unterschied zwischen einem Dichlorbenzol- und einem Chlornitrobenzolmolekül nur in einem Substituenten liegt, dessen Position sich bei der Isomerisierung nicht ändert, kann der Einfluss des zweiten Substituenten auf den Anregungsmechanismus durch den Vergleich von Anregungsmechanismen innerhalb von beiden Molekülen untersucht werden.

Im ersten Teil dieser Arbeit, im Kapitel 4, habe ich gezeigt, dass es aufgrund der hohen Auflösung in RTM-Bildern möglich ist, eindeutig zwischen dem Phenylring und den Substituenten zu unterscheiden. Unter Zuhilfenahme von molekulardynamischen Rechnungen, die von J. Nieminen und E. Niemi von der Universität Tampere in Finnland durchgeführt wurden, wurde die optimale Adsorptionsgeometrie von Phenylresten, Nitrobenzol- und Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111) bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass alle drei Moleküle in on-top-Position des Phenylringes auf Cu(111) adsorbieren.

Ein qualitativer Vergleich von RTM-Bildern von Phenylen und Nitrobenzolmolekülen in diesem Teil der Arbeit demonstriert, wie sich neue Tunnelkanäle innerhalb des Moleküls auf Grund der Substitution von einem Wasserstoffatom durch eine Nitrogruppe öffnen und damit durch die Veränderung der Geometrie des Moleküls die Leitfähigkeit durch das Molekül beeinflussen. Zusätzlich wurde eine einfache Methode präsentiert, die zeigt, wie es mit der Änderung der Tunnelparameter möglich ist, zwischen den CO-Molekülen und Phenylresten zu unterscheiden.

Ich habe gezeigt, dass es durch die Kombination von RTM-Messungen und theoretischen Rechnungen möglich ist, die absolute Adsorptionsgeometrie von substituierten Benzolmolekülen auf Cu(111) zu bestimmen.

In Kapitel 5 wurde die elektroneninduzierte Manipulation von substituierten Benzolmolekülen auf Cu(111) präsentiert. Im Mittelpunkt dieses Kapitels steht die Anregung und die Untersuchung der Isomerisierung innerhalb von einzelnen 1,2- und 1,3-Chlornitrobenzolmolekülen. Um diese chemische Reaktion komplett zu beschreiben, wurden der Anregungsmechanismus

und der Ablauf bestimmt. Die Messungen zeigen, dass die Anregung der Isomerisierung nur über die gleichzeitige Anregung von zwei Molekülschwingungen erfolgt. Der Ablauf der Reaktion ist schematisch in Abbildung 5.21 dargestellt. Es wurde auch gezeigt, dass mit bestimmten Manipulationsparametern die 2D Chiralität des Moleküls geändert werden kann.

Ein zusätzlicher Prozess, in dem das Chloratom seinen Adsorptionsplatz bei der Manipulation zwischen Brücken und benachbarten Muldenposition gewechselt hat, wurde auch untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Anregung dieses Prozesses auch durch die gleichzeitige Anregung von zwei Molekülschwingungen induziert wird. Dabei ist es wahrscheinlicher, dass der Prozess durch die Anregung derartigen Molekülschwingungen erfolgt, die zur Bewegung der C-Cl Bindung in der Molekülebene führen, wie es in Abbildungen 5.18 und 5.20 gezeigt ist.

Um festzustellen, ob Chloratome in Molekülen bei der Isomerisierung fest gebunden sind, wurde ein Kontrollexperiment, das in Abbildungen 5.24 und 5.25 zu sehen ist, durchgeführt. In diesem Experiment wurde das Chloratom vom Molekül abgespalten und am Ring wieder positioniert, ohne dass es dabei an den Ring chemisch gebunden ist. Durch den Vergleich der scheinbaren Höhen des Chloratoms in diesem Fall mit scheinbaren Höhen, die das Chloratom bei der Isomerisierung hat, wurde festgestellt, dass die Chloratome bei der Isomerisierung innerhalb der Moleküle fest gebunden sind.

Es wurde gezeigt, dass es möglich ist, einen Substituenten zwischen zwei benachbarten Molekülen zu transferieren (siehe Abbildung 5.23).

Am Ende des Kapitels wurde die Veränderung der Adsorptionsgeometrie von einzelnen Nitrobenzolmolekülen von parallel zur Oberfläche zu gekippt und die Diffusion von Nitrobenzolmolekülen präsentiert (siehe Abbildung 5.27). Die Untersuchung der beiden Prozesse zeigt, dass die Anregung dieser beiden Prozesse nicht durch die Anregung von Molekülschwingungen, sondern durch Ionisierung des Moleküls erklärt werden kann.

Die Isomerisierung innerhalb von Chlornitrobenzolmolekülen wurde auf Au(111) untersucht, wie es im Kapitel 6 beschrieben wurde. In diesem Teil der Arbeit wurde die Anregung der Isomerisierung in Abhängigkeit vom Injektionspunkt innerhalb des Moleküls untersucht. Die Isomerisierung konnte nur durch die Injektion von Tunnelelektronen entweder direkt in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert oder in ihrer unmittelbaren Nähe angeregt werden. Die Analyse der Messdaten zeigt, dass die Anregungswahrscheinlichkeit bei einer Anregung in die Erhebung, die das Chloratom charakterisiert, höher ist im Vergleich zur Anregung in ihrer unmittelbaren Nähe. Die Anregung des Prozesses erfolgt in beiden untersuchten Fällen über die gleichzeitige Anregung von zwei gleichen Schwingungen innerhalb des Moleküls. Ähnlich wie bei der Anregung auf Cu(111) wurde die Anregung von Schwingungsmoden als wahrscheinlichere Erklärung von vier möglichen betrachtet, die zur Annäherung des Chloratoms und des Wasserstoffatoms führt. Der Ablauf der Reaktion ist in Abbildung 6.19 dargestellt.

Die Rotation von Chlornitrobenzolmolekülen wurde in Abhängigkeit vom Adsorptionsplatz und vom Injektionspunkt untersucht. Zusätzlich wurde der Anregungsmechanismus bestimmt. Es wurde festgestellt, dass die Rotation durch die Anregung einer Molekülschwingung ausgelöst wird. Der Ablauf der Reaktion ist in Abbildung 6.7 demonstriert.

Ähnlich wie bei Messungen auf Cu(111) wurde ein Kontrollexperiment durchgeführt, das bewiesen hat, dass Chloratome in Molekülen bei der Isomerisierung fest gebunden sind.

Im letzten Teil der Arbeit, im Kapitel 7, wurde der Anregungsmechanismus bei der Isomerisierung von Dichlorbenzolmolekülen auf Ag(111) untersucht. Ähnlich wie in dem Fall von Chlornitrobenzolmolekülen, erfolgt die Anregung der Isomerisierung über die Anregung von zwei Molekülschwingungen, die zur Annäherung des Chloratoms und des Wasserstoffatoms führen. Der Ablauf der Reaktion ist in Abbildung 7.6 schematisch dargestellt.

Die in dieser Arbeit durchgeführte Studie zeigt, dass es in RTM Experimenten möglich ist, die innere Struktur eines organischen Moleküls reversibel zu verändern und somit zwischen verschiedenen Konfigurationen zu schalten.

