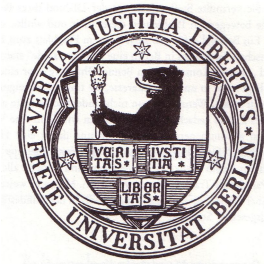


# Schaltbare Moleküle auf metallischen und nichtmetallischen Oberflächen

Alex Krüger

Berlin 2014



im Fachbereich Physik  
der Freien Universität Berlin  
eingereichte Dissertation

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Kuch  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Martin Weinelt

Tag der Disputation: 21.01.2015

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>iii</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Photochromie einfacher Moleküle . . . . .	5
2.1.1. Di-Meta-Cyano-Azobenzol (DMC) . . . . .	8
2.1.2. Nitro-Spiropyran (nitro-BIPS) . . . . .	9
2.2. Photoelektronenspektroskopie . . . . .	10
2.2.1. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .	13
2.2.2. Winkelaufgelöste Röntgen Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (Ar-NEXAFS) . . . . .	18
2.3. Differentielle Reflexions Spektroskopie (DRS) . . . . .	21
<b>3. Experimentelle Details</b>	<b>27</b>
3.1. Synchrotronstrahlung . . . . .	27
3.2. Ultrahochvakuum-Apparaturen . . . . .	30
3.2.1. UHV Kammer „BESSY” . . . . .	31
3.2.1.1. XPS . . . . .	32
3.2.1.2. AR-NEXAFS . . . . .	33
3.3. UHV-Kammer „DRS” . . . . .	36
3.3.1. Difference Reflection Spectrometrie . . . . .	39
3.4. Beleuchtungsquellen . . . . .	41
3.5. Präparation der Proben . . . . .	43
3.5.1. Adamantanthiol (AdT) . . . . .	45
<b>4. Azobenzol auf Oberflächen</b>	<b>49</b>
4.1. Simuliertes NEXAFS von freiem <i>trans</i> -DMC . . . . .	49
4.2. DMC auf CoO . . . . .	51

---

4.3. DMC auf Bi(111) . . . . .	54
4.4. DMC auf ADT auf Au(111) . . . . .	70
4.5. DRS von DMC . . . . .	72
<b>5. Spiropyrane auf Oberflächen</b>	<b>79</b>
5.1. Simuliertes NEXAFS von freiem Spiropyran/Merocyanin . . . . .	79
5.2. Spiropyran auf Bismut . . . . .	81
5.3. Spiropyran auf ADT auf Au(111) . . . . .	84
5.4. DRS von Spiropyran . . . . .	86
<b>6. Diskussion und Fazit</b>	<b>93</b>
<b>Publikationen</b>	<b>97</b>
<b>A. Zusätzliche Spektren</b>	<b>101</b>
A.1. NEXAFS . . . . .	101
A.2. UV-VIS . . . . .	101
<b>B. Technische Details</b>	<b>103</b>
B.1. Kammer „Bessy” . . . . .	103
B.2. Kammer „Deres” . . . . .	105
B.2.1. Technische Zeichnungen . . . . .	105
B.2.2. Optische Komponenten . . . . .	106
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>109</b>
<b>Danksagung</b>	<b>119</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>121</b>

# Zusammenfassung

Diese Doktorarbeit handelt von Oberflächen die, als Unterlage für photochrome Moleküle als Schalter die größtmögliche Eignung vorweisen. Bei der Untersuchung wurden zwei unterschiedliche Klassen von Schalter-Molekülen verwendet, die Klasse der Azobenzole und die Klasse der Spiropyrane. Mit diesen Molekülen werden drei unterschiedliche Konzepte der Entkopplung der Moleküle von der Oberfläche, zu Erhaltung der photochromen Eigenschaften, untersucht und vorgestellt. Als Untersuchungsmethoden wurden Röntgenabsorptionsspektroskopie inklusive linearer Röntgendiffraktion in winkelaufgelösten und temperaturabhängigen Absorptionsmessungen benutzt. Zur Analyse der photochromen Eigenschaften des Systems Molekül-Substrat wurde die Differentielle-Reflexions Spektroskopie als Messmethode für Adsorbatschichten im monolagen Bereich als Konzept untersucht, aufgebaut und die Anwendbarkeit überprüft.

Zuerst wird die Entkopplung von Di-Meta-Cyano-Azobenzolen (DMC) auf Kobaltoxid-Schichten als Isolator behandelt und mit DFT-Rechnungen und theoretischen NEXAFS-Spektren verglichen. Die Moleküle zeigen eine chemische Modifikation, was Kobaltoxid wie vermutlich auch die meisten anderen Metalloxide als geeignete Oberfläche ausscheiden lässt. Das Ausnutzen der natürlichen Eigenschaften von Oberflächen mit geringer oder gerichteter Leitfähigkeit wurde anhand der Bi(111)-Oberfläche studiert. So konnte ein reversibles Schalten, induziert durch resonante Röntgenanregung des N1s  $\rightarrow$  LUMO-Überganges (Photonenenergie von 398,7 eV) bei 110 K gezeigt werden. Die detaillierten Untersuchungen zeigen, dass die Moleküle auf Bi(111) entweder in einem nicht-flachen Zustand adsorbieren oder flach und nicht-flach adsorbierte Moleküle gleichzeitig auf der Oberfläche existieren. Mit Hilfe der Literatur und physikalischen Annahmen wurde gezeigt, dass mindestens 26% der Moleküle durch eine Photonendosis vom  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  von trans- in den cis-Zustand geschaltet werden können. Die thermisch induzierte Rückreaktion war bei 120 K nach einer Stunde vollständig. Die Untersuchung von Spiropyran-Molekülen auf Bi(111) offenbarte auch die Nachteile der Bi(111)-Oberfläche für das angesetzte Ziel. So

ist diese für sauerstoffhaltige Radikale und Radikale Gruppen anfällig. Eine Chemisorption der Spiropyran-Moleküle durch die Nitrogruppe wurde festgestellt, was zur einer Deaktivierung der photochromen Eigenschaften führte. Anschließend wurde der Ansatz der Entkopplung der Moleküle durch organische Trennschichten anhand der mit Adamantan-Thiol-Molekülen modifizierten Gold(111)-Oberfläche untersucht. Die Röntgenabsorptionsspektren liefern zwar keine eindeutige Aussage über die Orientierung der DMC- und Spiropyran-Moleküle, jedoch war es möglich, mit Hilfe der neu aufgebauten Apparatur zur DRS-Messung die Schalteigenschaften der DMC- und Spiropyran-Moleküle auf AdT/Au(111) nachzuweisen. Außerdem konnten die bisherigen Ergebnisse von Spiropyran- und DMC-Molekülen auf Bi- und Au-Oberflächen mit DRS bestätigt werden. Somit konnte auch die besondere Eignung der DRS-Messmethode zur effektiven Untersuchung von photochromen Systemen auf Oberflächen gezeigt werden.

# 1. Einleitung

Schalter beherrschen unser Leben, und so ist die Forschung nach immer kleineren Strukturen und deren Herstellungsmöglichkeiten sind Forschungsgebiete mit weltweit meisten Investitionen [1]. Die heutzutage üblichen Verfahren wie die Lithografie stoßen bereits jetzt an ihre Grenzen [2, 3]. So ist die Idee nicht neu, in Zukunft Moleküle oder Atome als kleinstmögliche Schalter zu verwenden. Bis zur Realisierung des kontrollierten Beeinflussens des Zustandes von immobilisierten Molekülen von einer logischen 1 (an) zu einer 0 (aus) und umgekehrt durch äußere Stimuli wie z.B. Licht oder Temperatur ist es noch ein langer Weg, der sich aber lohnt. Derzeitige Strukturgrößen von 22 nm [4] könnten mit Molekülen von der Sorte Azobenzol mit einer Länge von 1 nm um mehr als einen Faktor 20 reduziert werden. Doch gibt es derzeit noch keine Abkürzungen auf diesem langen Weg. Den Anfang bildet das kontrollierte Aufbringen der Moleküle in definierten Strukturen auf die Oberfläche. Dies wurde im letzten Jahrzehnt mit unterschiedlichsten Technologien realisiert und präsentiert [5, 6, 7, 8, 9, 10]. So lassen sich sogar einzelne Atome mit Hilfe einer Rastertunnelmikroskop (STM)-Spitze manipulieren [11, 12]. Die Herstellung von in einer Polymermatrix eingebetteten funktionalen Molekülen ist ebenfalls ein gut erforschtes Gebiet der Chemie [13, 14]. Interessanter ist die Methode der selbstorganisierenden Monoschichten (SAM) [15] und der Einsatz von lateralen Organisationsphänomenen auf reinen Oberflächen [16, 17]. Als Ansatz der Realisierung der logischen 1 und 0 bieten sich vor allem die photochromen Moleküle an die durch die Absorption von Licht zwischen unterscheidbaren Zuständen geschaltet werden können. Es ist aber nicht selbstverständlich, dass diese Moleküle auch auf der Oberfläche ihre photochromen Eigenschaften behalten. Die Forschungen der letzten Jahre zeigten bereits vielversprechende Ergebnisse, an denen diese Arbeit auch ansetzt. So wurde gezeigt, dass photochrome Moleküle wie z.B. Azobenzole sich mit einer STM-Spitze reversibel schalten lassen [18, 19], jedoch mit Licht nur in eine Richtung oder gar nicht [20, 21]. Molekulare Schalter basierend auf der Klasse der Spiropyrane zeigten eine wärmeinduzierte Ringöffnungsreaktion, die jedoch auf den Oberflächen der Edelmetalle

talle nicht reversibel waren [22]. Die Moleküle DMC und Spiropyran sind dabei nicht zufällig gewählt. Das DMC-Molekül ist ein stets neutrales Molekül mit gut bekannten photochromen Eigenschaften. Spiropyran ein Ringöffnung/Ringschlusschalter, besitzt im geöffneten Zustand ein großes elektrisches Dipolmoment und übt durch seine zwitterionische Struktur einen großen Einfluss auf seine chemische Umgebung aus. So stand zu Anfang dieser Arbeit die Frage, welche Oberflächen für diese beiden Molekül-Klassen zur Realisierung als photochrome Schalter am besten geeignet sind. Das Ziel war, für zukünftige Forschungen und Arbeiten ein Fundament zu schaffen, in dem Oberflächen mit günstigen Eigenschaften für molekulare Schalter gefunden werden. Andererseits sollte aber auch eine Methode zur effektiven Analyse des Schaltvermögens adsorbierter Moleküle erarbeitet werden. Zu Anfang dieser Arbeit existierten bereits einige positive Ergebnisse. In Kollaboration mit der AG Hermann (FHI<sup>1</sup>) wurden unter der Benutzung des StoBe-Codes einige theoretische NEXAFS-Spektren berechnet, die Vergleichsmöglichkeiten mit dem Experiment boten. So stand schon zum Beginn dieser Arbeit fest, dass metallische Oberflächen wahrscheinlich nicht die geeignetsten sind, vor allem die Metalle mit höherer Reaktivität wie z.B. Cu(111) [22, 23, 24, 25]. Klar war auch, dass die Kopplung der Moleküle zum Substrat das größte Hindernis zur Realisierung des Schaltens auf Oberflächen ist. So wurden in dem "Sfb 658"<sup>2</sup> unterschiedliche Konzepte verfolgt. Eines der Konzepte ist die Vergrößerung des Abstandes zwischen den Molekülen und der Oberfläche, hier sei das Beispiel von TBA<sup>3</sup> auf Au(111) genannt [26, 27]. Die Untersuchungen und Experimente, die in dieser Arbeit präsentiert werden, beschäftigen sich mit einem anderen Konzept, nämlich der Untersuchung von Einflüssen unterschiedlicher Arten von Oberflächen auf das Schaltvermögen der schon bekannten Moleküle. Der Teilprojekt B3 (AG Kuch) beschäftigt sich außerdem mit lateralen Ordnungsphänomenen sowie mit magnetischen Molekülen auf Oberflächen. So wurden in Kollaboration mit den Kollegen der AG Kuch und der Sfb 658 auch die Ordnungsphänomene von netzwerkbildenden Metall-Organokomplexen gezeigt [28], verschiedene Arten von Porphyrin-Metall-Komplexe untersucht und deren magnetische Eigenschaften und Kopplungsmechanismen präsentiert [29, 30]. Zusammen mit diesen Untersuchungen sollen die Ergebnisse der photochromen Moleküle die Grundlagen für ein neues Konzept schaffen: Die Kontrolle magnetischer Eigenschaften durch den Einfluss photochromer Moleküle, die auf diesen metallorganischen

---

<sup>1</sup>Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft

<sup>2</sup>Sonderforschungsbereich 658 - Elementarprozesse in molekularen Schaltern an Oberflächen

<sup>3</sup>tetra- tert -butyl-azobenzene



Komplexen adsorbiert sind.

In der wissenschaftlichen Literatur werden Ansätze zur Entkopplung durch Isolationschichten bestehend aus Salzen wie z.B. NaCl präsentiert [31]. Diese sind jedoch auf Grund der ionischen Struktur für Spiropyran-Moleküle nicht geeignet, da die zwitterionische Merocyanin-Form mit der ionischen Struktur des NaCl-Salzes zu stark wechselwirken würde. Ein Isolator als Trennschicht ist jedoch einer der Ansätze, der hier verfolgt wurde. So sollte die Frage beantwortet werden, ob eine Isolatorschicht bestehend aus Metalloxiden eine geeignete Oberfläche wäre. Der nächste Ansatz ist die Benutzung von bestimmten metallischen Kristallen mit speziellen Oberflächeneigenschaften, bei denen die Wechselwirkung zum Substrat minimal ist. Der letzte Ansatz ist die Entkopplung der photochromen Moleküle durch organische Trennschichten. Dabei ist die Wahl eines bestimmten Moleküls wichtig. Bei  $\pi - \pi$ -Wechselwirkung der Moleküle mit dem entsprechenden Substrat könnte die Anregungsenergie an das Substrat abgeleitet werden oder wegen einer zu starken Bindung zum Substrat könnten die Moleküle nicht in der Lage sein die Energiebarriere zur Konformationsänderung zu überwinden. Diese drei Arten von Oberflächen werden in dieser Arbeit behandelt. Die erzielten Ergebnisse können dann auf andere Moleküle der Klassen der Azobenzole und der Spiropyrane angewandt werden.

Die bisher überwiegend eingesetzten Untersuchungsmethoden basieren auf aufwendigen Verfahren wie Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Zwei-Photonen Photoemission (2PPE) oder Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR). Dabei lässt sich die Information oft nur indirekt über das Molekül gewinnen, diese ist dafür jedoch sehr präzise. Die Differentielle Reflexions-Spektroskopie (DRS) als Messmethode ist wie auch schon die UV-VIS Absorptionsspektroskopie eigentlich die erste Wahl für optisch aktive Systeme. Das DRS sollte die Absorptionsbanden des Systems Adsorbat-Substrat direkt zur Analyse aufzeigen. Die DRS Messmethode wurde zur Untersuchung der Phänomene an Metalloberflächen sowie in Bereichen wie Elektrochemie, molekularen Anordnung und Flüssigkristallbauelemente abgewannt [32]. Das Ziel dieser Arbeit war die Anwendbarkeit der DRS Messmethode für die ultradünnen Molekülschichten im Bereich von 1-2 ML zu zeigen.

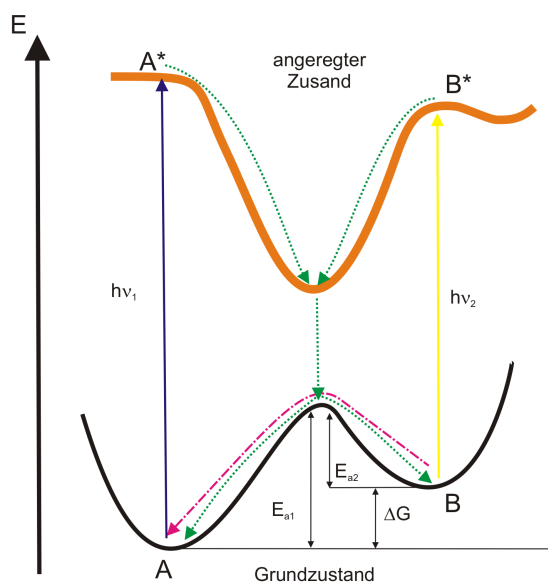


## 2. Theoretische Grundlagen

In den folgenden Abschnitten werden die theoretischen Grundlagen präsentiert, die für das Verständnis der Arbeit notwendig sind. So beschäftigt sich der erste Teilabschnitt mit Photochromie und deren Schaltmechanismen. Der folgende Teilabschnitt behandelt die Wechselwirkung der Synchrotronstrahlung mit der Materie, und der letzte Teilabschnitt präsentiert die Theorie, die zur der Behandlung der Differentiellen Reflektions-Spektroskopie (DRS) notwendig ist.

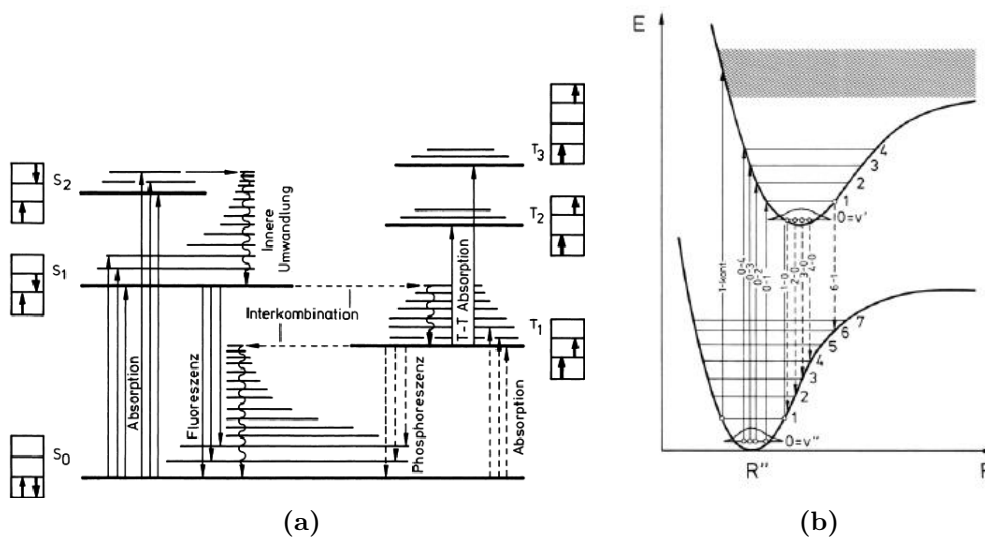
### 2.1. Photochromie einfacher Moleküle

Photochromie bedeutet eine reversible Umwandlung zweier Spezies ineinander durch Licht. Diese Eigenschaft bestimmter Moleküle und Verbindungen ist grundlegend für diese Arbeit. Die kontrollierte und reversible Umwandlung von Molekülen auf der Oberfläche ist dabei das große Ziel. Bevor man sich jedoch mit der Frage der Photochromie der Moleküle auf der Oberfläche beschäftigt, sollte man diese Eigenschaft in der Gasphase und der Lösung verstanden haben. Die Photochromie der Moleküle basiert auf der Absorption von Licht, die zu einer Veränderung der elektronischen Konfiguration führt. In Abbildung 2.1 ist schemenhaft das Grundprinzip eines solchen photochromen Moleküls dargestellt. Es existieren



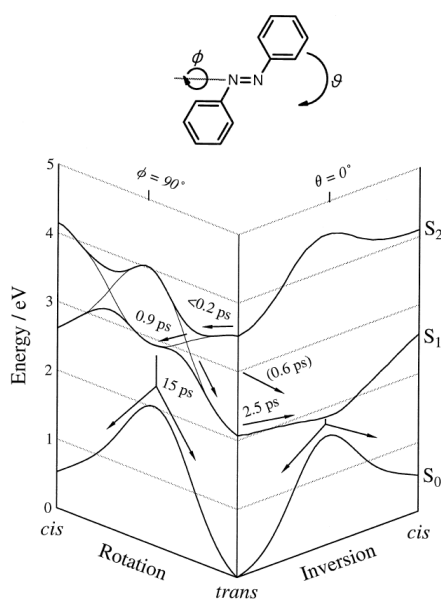
**Abbildung 2.1.:** Potential und Energieschema der photochromen Isomerisierung zwischen Zuständen A und B.

unterschiedliche Wege und Rekombinationen. Aus dem Grundzustand A kann das Molekül durch Einstrahlen der Photonenenergie  $h\nu_1$  in den angeregten Zustand  $A^*$  angeregt werden. Aus diesem Zustand kann das Molekül über verschiedene Rekombinationskanäle in den Grundzustand A oder B relaxieren (grüne Punkte). In welchen Zustand A oder B das Molekül relaxiert, hängt extrem von der elektrischen Konfiguration des Moleküls in den angeregten und dem Grundzustand sowie von der chemischen Umgebung ab. Ist das Molekül nach der Anregung in den Zustand B relaxiert, so kann dieser durch thermische Energie  $> E_{a2}$  über die Potentialbarriere in den Zustand A übergehen (rote strichpunktierte Linie). Ebenfalls möglich ist es aus dem Zustand B durch Anregung mit der Strahlung der Energie  $h\nu_2$  in den angeregten Zustand  $B^*$  zu gelangen und von da durch unterschiedliche Rekombinationskanäle in den Grundzustand A oder B zu relaxieren. Auch hier gilt, dass der Endzustand durch die elektronische Konfiguration der Grundzustände und der chemischen Umgebung beeinflusst wird. Im besten Fall kann durch den Zyklus  $A \rightarrow A^* \rightarrow B \rightarrow B^* \rightarrow A$  eine reversible Isomerisierung des Moleküls beobachtet werden [33]. Dieser einfacher Ablauf kann nun über verschiedene Zwischenschritte und Zustände ablaufen und kann natürlich auch mehr als nur zwei angeregte oder Grundzustände aufweisen. Vom Schema zum tatsächlichen physikalischen Hintergrund ist es etwas komplizierter. In Abbildung 2.2a ist ein beispielhaftes Jablonsky-Diagramm eines



**Abbildung 2.2.:** a) Beispiel für Anregungen und Übergänge in einem Jablonsky-Diagramm. Aus [34]. b) Schamatische Darstellung des Franck-Condon-Prinzips. Aus [34].

photoaktiven Moleküls abgebildet. Es zeigt die verschiedenen Anregungs- und Relaxationswege wie strahlungslose (Vibrationsrelaxation und Interkombination) und strahlende Prozesse (Fluoreszenz und Phosphoreszenz). Die einzelnen An- und Abregungsprozesse folgen dabei den Prinzipien und theoretischen Beschreibungen der Born-Oppenheimer-Näherung und dem Franck-Condon-Prinzip, was auf der Tatsache beruht, dass der Wechsel der Elektronen zwischen verschiedenen Zuständen so schnell stattfindet, dass sich der Kernabstand während der Anregung nicht ändert. Ein Beispiel solcher Übergänge ist in Abbildung 2.2b dargestellt [34]. In

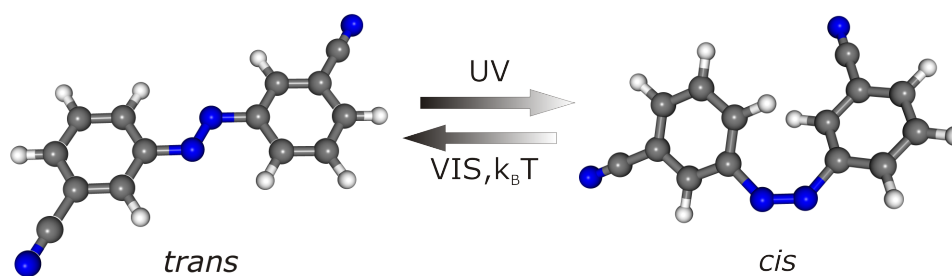


**Abbildung 2.3.:** Berechnete Potential Kurven  $S_0, S_1$  und  $S_2$  und die Übergangswege und Weiten des Azobenzol Moleküls in Abhängigkeit von der Bewegungskordinaten. Aus [35].

Abbildung 2.3 sind Grundzustand  $S_0$  und die angeregten Zustände  $S_1$  und  $S_2$  als Funktion von Rotations- und Inversions Koordinaten abgebildet. Man kann aus dieser Grafik gut entnehmen das die Relaxationswege einem bestimmten Muster folgen, wobei stets Rekombinationszeiten unter 1 ns sind. Nach dieser Zeit würde die Fluoreszenz des Moleküls einsetzen. Die Fluoreszenzlebensdauer liegt typischerweise im Bereich von einigen ns. Somit ist auch klar, dass nicht nur die Rekombinationswege sondern auch die Zeit eine große Rolle spielt. In der Natur werden stets nicht nur die leichtesten, sondern auch die schnellsten Wege bevorzugt. Ist ein bestimmter Prozess schneller, so findet er auch als erstes statt, außer er ist verboten. Ein Beispiel ist die Phosphoreszenz. Da nach der Rekombination aus einem Singulett

in einen Triplettzustand die Rückreaktion in den Singulett-Endzustand verboten ist, geschieht eine Rekombination unter Aussendung von Photonen durch andere Rekombinationskanäle, z.B. nach einer Kollision mit einem Nachbarmolekül. Somit ist die grundlegende Frage bei photochromen Molekülen auf der Oberfläche: Welche Wege durchläuft das Molekül bei der An- und Abregung? Welche werden durch die Veränderung der chemischen Umgebung verboten, welche entstehen neu, z.B. durch Wechselwirkung mit den Oberflächenzuständen des Substrats? Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Messmethoden Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS<sup>1</sup>), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS<sup>2</sup>) und Differentielle Reflexions Spektroskopie (DRS) erlauben jedoch leider den Zugang zur dieser Information nicht. An dieser Stelle wären ultra- schnelle Experimente im fs-Bereich wie z.B. das Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) als Messmethode die erste Wahl.

### 2.1.1. Di-Meta-Cyano-Azobenzol (DMC)



**Abbildung 2.4.:** Di-Meta-Cyano-Azobenzol in *trans*- und *cis*- Form. Die Kugel repräsentieren Atome: schwarz - Kohlenstoff, weiß - Wasserstoff und blau - Stickstoff.

Di-Meta-Cyano-Azobenzol (DMC) ist ein Molekül der Azobenzol-Klasse, mit einer substituierten Cyano-Gruppe an der meta-Position. In der Gasphase besitzt dieses Molekül zwei stabile Zustände: den flachen *trans*- und den nicht flachen *cis*-Zustand, siehe Abbildung 2.4. Der *trans*-Zustand ist die unter Normalbedingungen stabile isomere Form des Moleküls. Durch die Bestrahlung des Moleküls mit Licht der Wellenlänge 320 nm wird dieser in ein-*cis* Isomer umgewandelt. Durch Bestrahlen des *cis*-Isomers mit Licht der Wellenlänge von 430 nm kann dieser zurück in

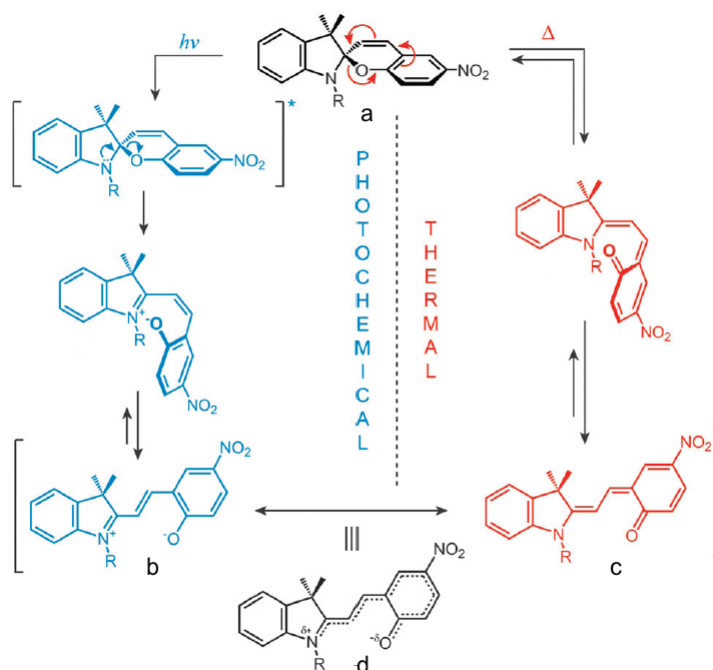
<sup>1</sup>Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie, englisch near-edge x-ray absorption fine structure oder X-ray absorption near-edge spectroscopy

<sup>2</sup>Röntgenphotoelektronenspektroskopie, englisch: X-ray photoelectron spectroscopy

den Ausgangs-*trans*-DMC-Isomer umgewandelt werden. Die Abbildung A.2 zeigt die Absorptionsbanden des DMC-Moleküls und deren Umwandlung in Benzol. Die Grundlage für diese Isomerisierung bildet die Azo-Gruppe des Moleküls, bestehend aus zwei Stickstoffatomen die durch eine Doppelbindung miteinander verbunden sind. Die Stickstoffatome liegen dabei in einer  $sp_2$ -Hybridisierung vor. Bei der *trans-cis*-Anregung wird ein Elektron aus dem bindenden  $\pi$ -Orbital in das Antibindenest  $\pi^*$ -Orbital angeregt. Dies führt zur einer Abschwächung der Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen und verleiht ihm ein weiteres Freiheitsgrad zur Ausführung der Rotation oder Torsion. Die *cis-trans*-Reaktion geschieht über die Anregung des nicht-bindenden Elektrons aus dem  $\sigma^*$ -Orbital in das nicht bindende  $\pi^*$ -Orbital mit den gleichen Folgen, Freiheitsgradgewinnung für Rotation und Torsion. Die Cyano-Gruppe spielt dabei keine besondere Rolle für die Photochromie, sondern dient lediglich als Marker in der NEXAFS Spektroskopie (Abschnitt 4.1). Bisher wurde in der wissenschaftlichen Literatur das Schalten auf Oberflächen mit Hilfe von STM gezeigt [17, 16]. Dabei wurde die Isomerisierung durch den Tunnelstrom induziert. Ebenfalls waren auf Au(111) einige Versuche mit der tert-Betyl-Liganden (TBA) viel versprechend [26]. Auf welchen Oberflächen das Schalten des Azobenzol-Moleküls am ehesten zu erwarten ist, soll in dieser Arbeit geklärt werden.

### 2.1.2. Nitro-Spiropyran (nitro-BIPS)

Das 1',3'-Dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole] ist ein photochromen Molekül der Spiropyran-Klasse. Die photochrome Eigenschaften werden durch die Indolgruppe realisiert. Das Spiropyran (SP) lässt sich durch das Bestrahlen des Moleküls mit der Wellenlänge von 350 nm in den Merocyanin (MC)-Form umwandeln, siehe Abbildung 2.5. Dabei wird die N-O-Bindung in der Indol-Gruppe aufgebrochen und eine Rotation um den Kohlenstoff der Benzopyrangruppe findet statt. Dabei ändert sich das elektrische Dipolmoment des Spiropyranmoleküls von 5,4 Debye zum Merocyanin Molekül von 11,3 Debye [37]. Die Rückreaktion kann nach einer thermischen Anregung stattfinden oder durch das Bestrahlen des Moleküls mit der Wellenlänge von 550 nm bewirkt werden [36]. Die offene Merocyanin-Form besitzt dabei zwei Grenzstrukturen, die zwitterionische und die neutrale Quinone-Form, siehe Abbildung 2.5. Die Einzelladungen sind dabei am Stickstoff (+) der Indol-Gruppe und am Sauerstoff (-) lokalisiert. Das Molekül ist in der Merocyanin-Form flach, in der Spiropyranen Form sind die beiden delokalisiert-



**Abbildung 2.5.:** nitro-BIPS isomere a - Spiropyran (SP), b - zwitterionisches Merocyanin zMC, c - quinone Merocyanin qMC und d - Merocyanine Grenzform. Aus [36].

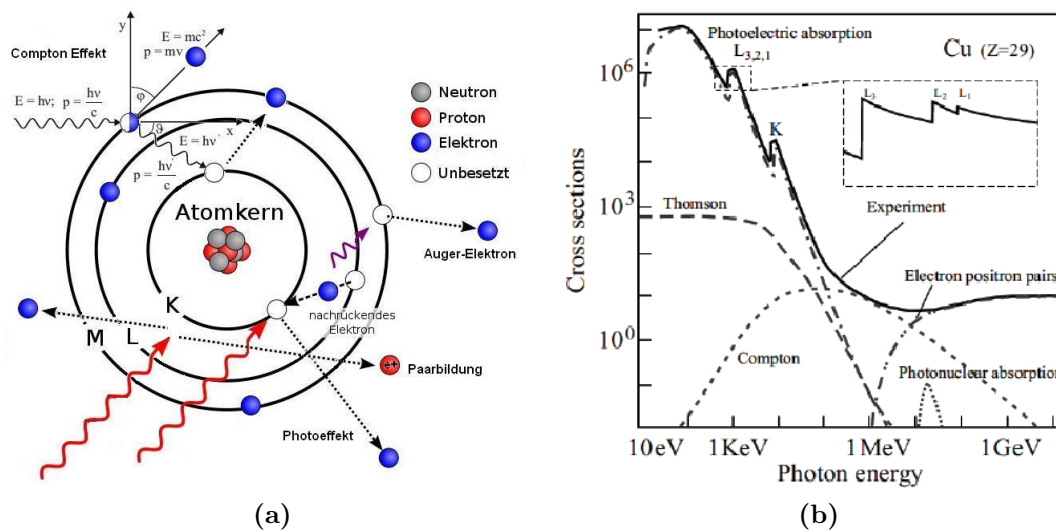
ten Systeme senkrecht zueinander. In bisherigen Publikationen über Nitrospiropyran auf Oberflächen wurden hauptsächlich Wärme- und lichtinduzierte Ringöffnungsreaktionen gezeigt, eine Rückreaktion konnte bisher auf metallischen Oberflächen nicht beobachtet werden. Als Grund werden zumeist Spiegelladungen in der Oberfläche und eine gegenseitige Stabilisierung der Moleküle der Merocyanin-Form durch Wechselwirkung der entgegengesetzten Ladungen vermutet[22, 21, 20].

## 2.2. Photoelektronenspektroskopie

Zur Bestimmung des chemischen Zustandes und der geometrischen Orientierung adsorbierter Moleküle können Röntgenabsorptionsmethoden wie XPS und NEXAFS verwendet werden. Diese zwei Methoden bilden in der oberflächensensitive Photoelektronenspektroskopie quasi das Rückgrat. Wie der Name schon sagt, basiert es auf Photoelektronen, die aus der Probe herausgelöst werden. Grund dafür ist, dass die Absorption von Licht unterschiedlichen Wellenlänge dabei zu unterschiedlicher Absorptionsprozessen führt. Die Strahlung, die auf die Materie trifft, wird dabei



nicht nur absorbiert, sondern zum Teil auch reflektiert. Die Verteilung der beiden Prozesse hängt dabei von dem Winkel, unter dem die Strahlung auftrifft, deren Energie und den Materialeigenschaften des Absorbers ab. Bei der Absorption sind hauptsächlich drei Prozesse dominierend: Der Photoeffekt (Innerer und Äußerer), der Compton- und Thomson Effekt sowie der Paarbildungseffekt. Die drei Prozesse sind in Abbildung 2.6a schematisch dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit, dass einer



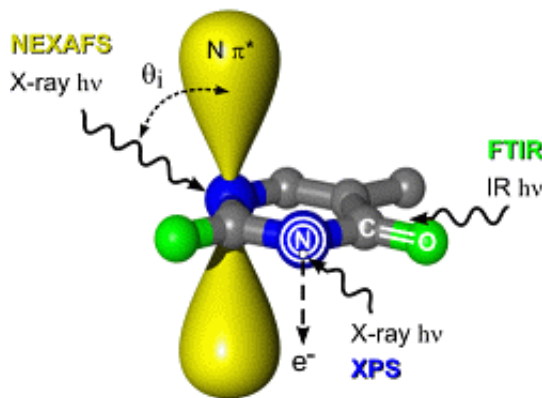
**Abbildung 2.6.:** a) Schematische Darstellung der wichtigsten Prozesse bei der Absorption von Röntgenstrahlung. b) Wirkungsquerschnitt der einzelnen Prozesse in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Aus [38].

dieser Effekt eintritt, hängt von der Energie der Strahlung ab. In Abbildung 2.6b sind die Wahrscheinlichkeiten dieser Prozesse in Abhängigkeit von der Energie auf einer Kupferprobe abgebildet. So sieht man, dass der Photoeffekt in dem Bereich von 10 eV bis einigen KeV der dominierende Prozess ist. Dabei kann die Absorption des Photons zu einer Anregung des Elektrons über das Ionisationspotentials des Systems führen, sodass das herausgelöste Elektron eine kinetische Energie besitzt, die aus dem „Überschuss“ der Energie nach dem Anregungsprozess resultiert. Einfach lässt sich dieser Prozess in folgender Formel ausdrücken:

$$E_{kin} = h\nu - E_{bin} - \Phi \quad (2.1)$$

Dabei ist die  $\nu$  die Wellenlänge der Strahlung,  $E_{bin}$  ist die Bindungsenergie des Elektrons und  $\Phi$  die Austrittsarbeit bei Prozessen in Festkörpern. Der nächst wahrscheinliche Prozess, in dem gleichen Energiebereich von 10 eV bis einigen KeV, ist der

Thomson Effekt. Dieser Effekt ist der Grenzfall des Compton-Effekts und beschreibt die elastische Streuung von Photonen an geladenen, freien und schwach gebundenen Teilchen. Im Bereich von ca. 500 eV bis ca. 1 GeV ist der Compton-Effekt präsent. Bei dieser Wechselwirkung von Photonen mit dem quasi freien Elektronen spielt der Impulsübertrag eine wichtige Rolle (siehe Abbildung 2.6a). Dominant ist der Compton Effekt im Bereich von ca. 500 KeV bis ca. 100 MeV. Ab 1,02 MeV verzeichnet man auch den Paarbildung stellt, der ab einer Energie von ca. 300 MeV der dominante Effekt ist (siehe Abbildung 2.6b). Dabei handelt es sich um eine Elektron-Positron-Paarbildung, die in dem elektrischen Feld des Atomkerns stattfindet. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie findet in dem Energiebereich bis 10 KeV statt, in dem die Wahrscheinlichkeit des Photoeffekts am größten ist. Dabei ist der Bereich der typischen Absorptionskanten des Absorbermaterials von besonderem Interesse, zum Beispiel die  $L_3$ -,  $L_2$ -,  $L_1$ - Kanten des Kupfers (siehe Abbildung 2.6b Vergrößerung). Diese elementspezifischen Absorptionskanten sind als eine Anregung von Elektronen in ein freies Niveau oder das Kontinuum zu verstehen.



**Abbildung 2.7.:** Schema der drei wichtigsten spektroskopischen Methoden, NEXAFS, XPS und FTIR. Aus [39].

Durch die Spektroskopie dieser Absorptionskanten lassen sich Informationen der chemischen Umgebung der Atome erhalten ( $\rightarrow$  XPS) und durch die resonante Anregung in unbesetzte Zustände wie z.B.  $N1s \rightarrow$  LUMO die geometrische Orientierung der Orbitale ( $\rightarrow$  Ar-NEXAFS), mit deren Hilfe man auf die Orientierung z.B. des gesamten Moleküls zurückschließen kann (Abbildung 2.7). Der Allgemeine Ansatz des Photoeffektes lässt sich auf folgende Weise beschreiben:

$$E_{ph} = \underbrace{\langle \psi_e | \hat{H} | \psi_e \rangle}_{E_e} - \underbrace{\langle \psi_a | \hat{H} | \psi_a \rangle}_{E_a} \quad (2.2)$$

Bei der Absorption eines Photons wird das Elektron aus dem Anfangszustand  $\psi_a$ , beschrieben als Wellenfunktion, in einen Endzustand  $\psi_e$  angeregt, so dass die Energiedifferenz der beiden Zustände der Energie des Photons entspricht.  $\hat{H}$  ist der Hamiltonoperator, der das System beschreibt. Die Übergangswahrscheinlichkeit  $W$  von

dem Anfangszustand in den Endzustand wird dabei mit Hilfe der zeitabhängigen, quantenmechanischen Störungs-Theorie berechnet, was in *Fermis Goldene Regel* resultiert [40].

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_e | V_0 | \psi_a \rangle|^2 \delta(E_e - E_a - \hbar\omega) \quad (2.3)$$

In dieser Beschreibung ist  $V_0$  die Amplitude des zeitabhängigen harmonischen externen Potentials, das als Störung im Hamiltonoperator enthalten ist. Durch die Anwendung der elektrischen Dipolnäherung kann  $V_0$  weiter vereinfacht werden. Diese basiert darauf, dass in Systemen, in denen die Wellenlänge der Anregungsstrahlung viel größer ist als die Größe des Systems, das das Photon absorbiert, das elektrische Feld  $E(r, t)$  der Anregungsstrahlung für das angeregte System als konstant im Raum erscheint. In diesem oszillierenden elektrischen Feld hat das Elektron folgende potenzielle Energie:

$$V(r, t) = e\mathbf{E}(t)\mathbf{r} = eA_0 \frac{\omega}{c} \mathbf{n}_p \mathbf{r} \cos(\omega t) \quad (2.4)$$

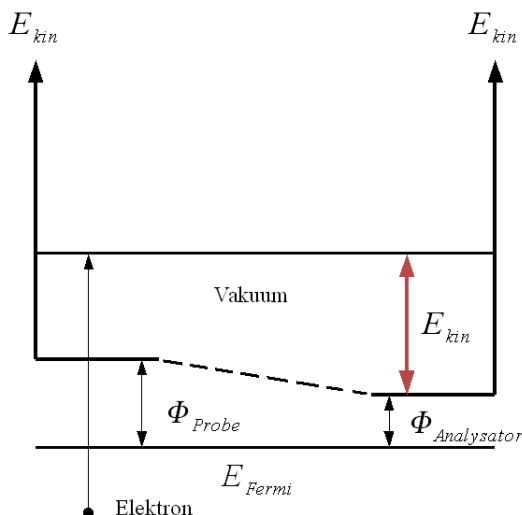
Zusammen mit Fermis Goldener Regel (siehe Gleichung 2.3), ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit:

$$W = \frac{2\pi\omega^2}{\hbar c^2} A_0^2 \underbrace{|\langle \psi_e | e\mathbf{r} | \psi_a \rangle|^2}_{\text{Orientierung}} \underbrace{\delta(E_e - E_a - \hbar\omega)}_{\text{Energie}} \quad (2.5)$$

Dabei wird  $e\mathbf{r}$  als  $\mu$  oder Dipoloperator bezeichnet.

### 2.2.1. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Liegt der Endzustand oberhalb der Ionisationsenergie, so wird das Elektron aus dem System herausgelöst und besitzt die kinetische Energie, die der Differenz der Photonenenergie und der Bindungsenergie des Elektrons im Atom entspricht. In Festkörpern kommt durch die Effekte an der Oberfläche zusätzlich die Austrittsarbeit hinzu, so dass die kinetische Energie des Photoelektrons beschrieben werden kann durch die Gleichung 2.1. Zur Analyse der kinetischen Energie wird meistens ein hemisphärischer Analysator verwendet, dessen Austrittsarbeit zumeist eine andere ist als die der Probe. Für metallische Proben lässt sich diese Tatsache vereinfachen. Durch das



**Abbildung 2.8.:** Schematische Darstellung der Austrittsarbeit in einem elektrisch verbundenen System aus Probe und Analysator.

Herstellen eines elektrischen Kontakts wird das Fermi-Niveau<sup>3</sup> der beiden Systeme angeglichen, so dass die nun gegen das Vakuum -Niveau des Analysators gemessen werden kann (siehe Abbildung 2.8). Somit ergibt sich für die Bindungsenergie des herausgelösten Elektrons:

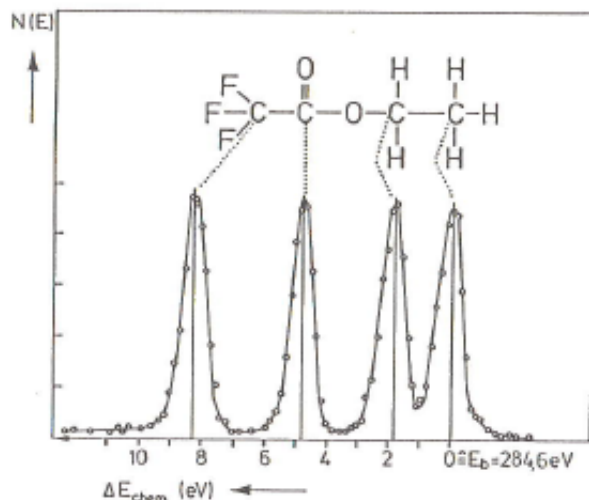
$$E_{kin} = E_{ph} - E_{bin} - (\Phi_{Analysator} - \Phi_{Probe}) - \Phi_{Probe} \quad (2.6)$$

$$E_{kin} = E_{ph} - E_{bin} - \Phi_{Analysator} \quad (2.7)$$

Die Energie, die zur Anregung eines Elektrons in ein unbesetztes Niveau notwendig ist, hängt von der elektronischen Konfiguration des Anfangszustandes und des Endzustands ab, siehe Gleichung 2.5. So zeigen Elemente mit besetzten p,d,f-Niveaus eine Spin-Bahn-Kopplung, die in der XPS-Spektroskopie als Intensitätsmaxima gemessen werden, die eine von der Kernladungszahl und der Hauptquantenzahl abhängige Energiedifferenz zeigen und in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen. Bei einem 2p-Niveau wäre dieses Verhältnis von  $2p_{3/2}$  zur  $2p_{1/2}$  2:1. In Festkörpern kommen weitere Effekte hinzu. Durch die chemische Bindung der Atome untereinander verändert sich die Elektronendichte. Diese Veränderung ruft eine Ver-

<sup>3</sup>Das Fermi-Niveau ist das gesamte chemische Potential der Elektronen

schiebung der Niveaus und somit eine Veränderung der gemessenen Bindungsenergien hervor. Dieser Effekt wird chemische Verschiebung genannt. In Abbildung 2.9



**Abbildung 2.9.:** Bindungsenergie des C 1s im *Methyl 3,3,3-trifluoropropionate* als Beispiel für chemische Verschiebung. Aus [34].

ist schematisch eine solche chemische Verschiebung am Beispiel von *Methyl 3,3,3-trifluoropropionat* gezeigt. Die Bindungsenergie der einfachen C-C-Bindung wird dabei als die nicht verschobene Spezies auf 0 eV gesetzt. Durch den höheren Elektronegativitätswert des Sauerstoffes ist die C1s-Bindungsenergie des C-Atoms, der durch eine Einfachbindung zum Sauerstoff gebunden ist, um ca. 2 eV zu höheren Energien verschoben. Diese Verschiebung ist bei der CF<sub>3</sub>-Gruppe mit ca. 8 eV am höchsten, da Fluor die größte Elektronegativität besitzt. Somit gibt die chemische Verschiebung die Möglichkeit der Interpretation der chemischen Umgebung sowie deren Bindungsstärke, sprich, ob es z.B. eine Einfachbindung oder eine Doppelbindung zum Nachbaratom gibt. Eine ionische Struktur der Bindung oder permanente Ladungen wären ebenfalls an der chemischen Verschiebung erkennbar. Neben diesen primären Photoelektronen in den XP-Spektren gibt es auch sekundäre strahlungslose innere Effekte wie die Auger Peaks, Shake-off, Shake-up und Shake-down. Die Auger Elektronen sind Sekundärelektronen herausgelöst aus dem Atom nach einem strahlungslosen inneren Photoeffekt, siehe Abbildung 2.6a. Die kinetische Energie der Auger-Elektronen ist elementspezifisch und ist unabhängig von der Energie der Anregungsstrahlung, sofern diese ausreicht um ein kernnahes Elektronen anzuregen. Die Shake-up, -off und -down-Anregungen sind ebenfalls Prozesse, bei denen mehrere Niveaus beteiligt sind. In Abbildung 2.10 sind alle drei Shake-Effekte dargestellt.

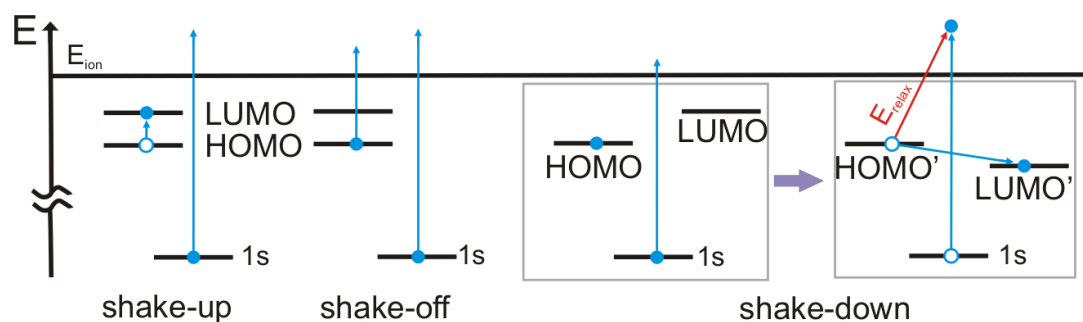


Abbildung 2.10.: Energieschema der drei Shake Effekte.

So findet bei dem Shake-up zusammen mit der Anregung aus dem  $1s$ -Niveau eine Anregung eines Elektrons aus dem HOMO<sup>4</sup> in das LUMO<sup>5</sup> statt. Dies führt dazu, dass neben dem Hauptpeak ein weiterer Peak auftaucht, der eine um die Energiedifferenz des HOMO-LUMO-Überganges geringere Bindungsenergie aufweist. Bei einem Shake-off-Prozess wird ein Elektron aus dem HOMO bei der Anregung des  $1s$ -Elektrons ebenfalls in das Kontinuum angeregt. Bei diesem Prozess erscheint neben dem Hauptpeak ein mindestens um die  $E_i$ -HOMO Energiedifferenz zu höheren Bindungsenergien verschobener Peak. Die Anregung kann dabei ebenfalls aus dem HOMO-X in ein LUMO+Y sowie eine Anregung vibronischer Moden stattfinden. Ein Shake-down Prozess (siehe Abbildung 2.10) ist eine Mehr-Niveau-Anregung. Bei der Anregung des  $1s$ -Elektrons in das Kontinuum verändert sich die elektronische Konfiguration des Endzustandes insofern, dass das LUMO unter den HOMO-Zustand rutscht bzw. das HOMO sich energetisch über dem LUMO befindet. Dies führt dazu, dass der Elektron an dem HOMO' in den LUMO' relaxiert. Die Energiedifferenz wird strahlungslos an das angeregte  $1s$ -Elektron transferiert. So erscheint ein Satelliten-Peak mit geringerer Bindungsenergie neben dem Hauptpeak. Weitere Effekte, die zu einem Energietransfer und Satelliten-Peaks führen sind Polaronbildungen in den konjugierten Systemen, in denen die Ladung auf das komplette Molekül delokalisiert ist, was zur einer Verschiebung der LUMO- und HOMO-Niveaus führt [41]. Auch eine Wechselwirkung der Photoelektronen mit Plasmonen führt zur den Satelliten-Peaks bei höheren Bindungsenergien [42, 43].

Die begrenzte Austrittstiefe der Photoelektronen, die anhand der Universellen Kurve [34] abgeschätzt werden kann führt nicht nur zu Oberflächensensitivität der Messmethode, sondern gibt auch die Möglichkeit der Abschätzung der Bedeckung des

<sup>4</sup>das höchste besetzte Orbital eines Moleküls - engl. **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital

<sup>5</sup>das niedrigste unbesetzte Orbital eines Moleküls - engl. **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital

Substrats mit einem Adsorbat. Die Intensität der Substrat-Photoelektronen wird mit jeder Lage Adsorbat exponentiell gedämpft:

$$I(d) = I_0 \exp(-\mu d) \quad (2.8)$$

Mit  $I_0$  - Intensität der ungedämpften Lage,  $\mu$  - mittlere freie Weglänge und  $d$  - die Dicke des Materials. Elektronen aus der obersten Lage Adsorbat sind stets ungedämpft und haben die volle Intensität  $I_a$ . Jede Lage des darunterliegenden Adsorbats wird von allen Schichten oberhalb gedämpft. Die Dämpfung der Intensität hängt von der mittleren freien Weglänge der Elektronen ab die wiederum von der kinetischen Energie der Photoelektronen abhängt. So ist die Intensität des Substrats gegeben durch die Formel:

$$I_{sub} = I_{sub_0} \exp\left(-\frac{NL}{\lambda(E_{kin})}\right) \quad (2.9)$$

wo  $I_{sub_0}$  die Intensität ohne Adsorbat und  $\lambda(E_{kin})$  die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen mit der kinetischen Energie  $E_{kin}$ ,  $N$  die Anzahl der Adsorbatlagen und  $L$  die Dicke einer Lage. Für die Adsorbatintensität der ersten Lage sei nun  $I_{ads_0} = I_{ads}(N = 1)$  als bekannt und konstant angegeben. Für jede weitere adsorbierte Lage wird die Lage darunter wie zuvor geschildert gedämpft, was sich folgendermaßen beschreiben lässt:

$$I_{ads}(N) = I_{ads_0} \sum_{i=1}^N \exp\left(-\frac{(i-1)L}{\lambda(E_{kin})}\right) \quad (2.10)$$

$$= I_{ads_0} \frac{\exp\left(\frac{L}{\lambda(E_{kin})}\right) \left(\exp\left(\frac{L}{\lambda(E_{kin})} N\right) - 1\right)}{\exp\left(\frac{L}{\lambda(E_{kin})} N\right) \left(\exp\left(\frac{L}{\lambda(E_{kin})}\right) - 1\right)} \quad (2.11)$$

Dabei lässt sich die Formel Gleichung 2.11 auch für Dicken von  $0 < N < 1$  in einer Näherung verwenden. Die Auswertung der einzelnen Intensitäten würde voraussetzen, dass die Intensität der Röntgenstrahlung bei jeder Messung konstant ist. Dies ist jedoch aus verschiedenen technischen Gründen nicht möglich. So ist es besser zur Bestimmung der Adsorbatdicke das Verhältnis der beiden Intensitäten  $\frac{I_{ads}}{I_{sub}}$  zu

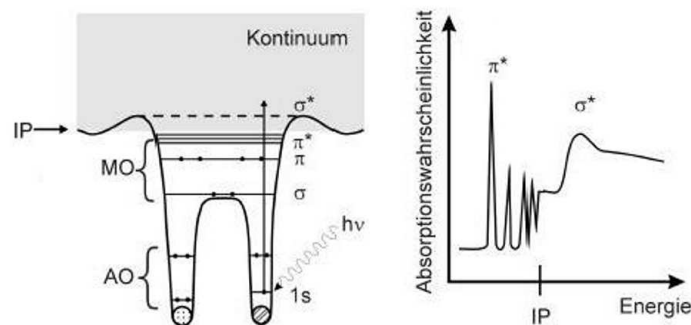
bilden. Dieses Verhältnis  $F(N)$  gibt nun Information über die Adsorbatdicke:

$$F(N) = \frac{I_{ads}}{I_{sub}} = \frac{I_{ads0}}{I_{sub0}} \frac{\exp(\frac{L}{\lambda(E_{kin})})(\exp(\frac{L}{\lambda(E_{kin})}(N+1)) - 1)}{\exp(\frac{L}{\lambda(E_{kin}))} - 1} \quad (2.12)$$

## 2.2.2. Winkelaufgelöste Röntgen

### Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (Ar-NEXAFS)

Wie schon zuvor geschildert ist eine Anregung in das unbesetzte Niveau unterhalb der Ionisationsenergie möglich, siehe Abschnitt 2.2. Diese unbesetzten Niveaus sind in Molekülen LUMOs und haben diskrete Energien. Die Übergangswahrscheinlichkeit hängt dabei strikt von dem Anfangszustand, dem Endzustand und dem  $\vec{E}$ -Vektor des einfallenden Lichtes ab (siehe Gleichung 2.5). Die Übergänge sind nach den Auswahlregeln aus jedem besetzten in ein unbesetztes Niveau möglich sofern die Energie des Photons der Energiedifferenz der beiden Niveaus entspricht [44]. In



**Abbildung 2.11.:** Schema der NEXAFS Messmethode. Links - Schematische Darstellung des Potentials und der Energieniveaus eines Zweiatomigen Moleküls. Rechts - Schema eines dazugehörigen NEXAFS Spektrums. Abbildung verändert aus [45].

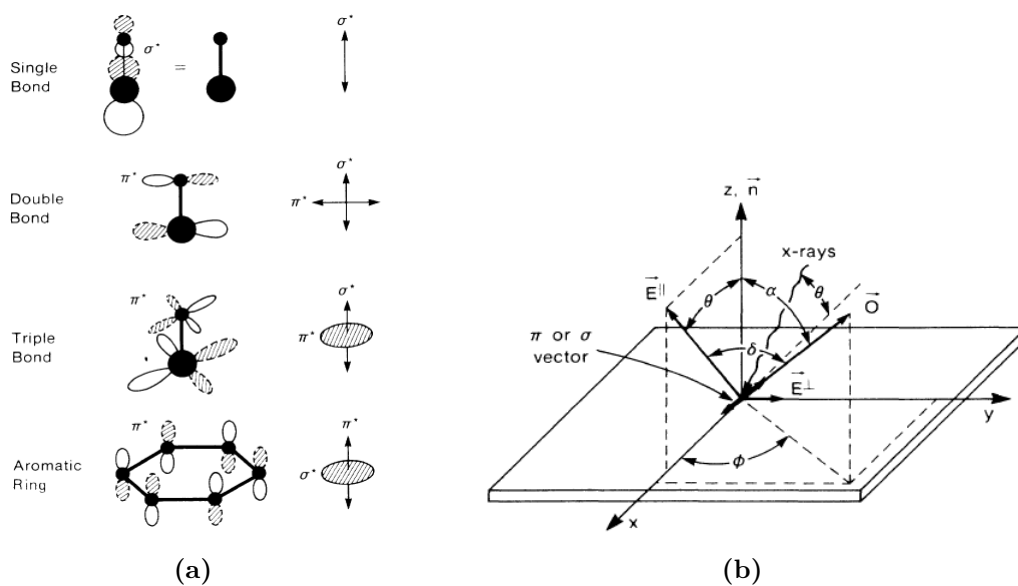
Abbildung 2.11 sind am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls die Übergänge schematisch dargestellt. Bei NEXAFS wird ein kernnahes Elektron in ein unbesetztes Niveau angeregt. Geschieht dies in ein anti bindendes  $\pi$ -Niveau so spricht man von einer  $\pi^*$ -Resonanz. Bei einer Anregung in ein antibindendes  $\sigma$ -Niveau spricht man von  $\sigma^*$ -Resonanzen. Die antibindende  $\sigma$ -Niveau befindet sich zumeist oberhalb des IP, so ist die  $\sigma^*$ -Resonanz ein Zwei-Stufen-Prozess. Das angeregte Elektron wird dabei zuerst in das virtuelle Niveau oberhalb des IP angeregt, aus dem es anschließend in das Kontinuum tunnelt. Die Tatsache, dass diese Niveaus oberhalb des IP



sind, erklärt auch deren Breite und indiskrete Energieniveaus. Die zuvor genannte Möglichkeit der Entschlüsselung der Orbital-Orientierung mit NEXAFS basiert auf der zuvor geschilderten Gleichung 2.5. Denn die Absorption der Strahlung skaliert linear mit der Absorptionswahrscheinlichkeit. In Gleichung 2.5 sind zwei Gruppen gekennzeichnet. Die Gruppe rechts, genannt *Energie*, wird eins nur bei passender Energie der Photonen und somit  $W \neq 0$ . Die Gruppe links, genannt *Orientierung*, liefert den Anteil des Wirkungsquerschnitts, der von der Orientierung der Strahlung des  $\vec{E}$ -Vektors, der Orientierung des Anfangszustandes  $\psi_a$  und des Endzustandes  $\psi_e$  im Raum abhängt. Dieser lässt sich als Proportion vereinfachen:

$$I \sim |\vec{E} \cdot \vec{\mu}|^2 \quad (2.13)$$

Zur Aufschlüsselung der Orientierung muss man die einzelnen Orbitale und den Polarisationsgrad, sprich den Anteil der beiden Komponenten des  $\vec{E}$ -Vektors  $E_{\parallel}$  und  $E_{\perp}$ , genau anschauen. In Abbildung 2.12b ist die Orientierung der E-Vektoren zum



**Abbildung 2.12.:** a) Bindungsarten und deren Beschreibung in NEXAFS-Berechnungen. b) Koordinatensystem mit in der  $xy$ -Ebene liegende Oberfläche, Molekülorbital  $\vec{O}$ , beiden Komponenten der einfallenden Strahlung  $E_{\perp}$  und  $E_{\parallel}$ , sowie die Winkeln zwischen: Molekülorbital und Oberflächennormale  $\alpha$ , Molekülorbital und einfallenden  $E_{\parallel}$  Strahlungskomponente  $\delta$ , einfallende Strahlungskomponente  $E_{\parallel}$  und Oberflächennormale  $\theta$  und Azimutwinkel  $\phi$  des Molekülorbitals. Aus [46].

Orbital in einem Koordinatensystem, neben der Klassifizierung einiger Orbitalarten für die wichtigsten Bindungsarten skizziert, siehe Abbildung 2.12a. Dabei geht man davon aus, dass der Anfangszustand ein  $s$ -Orbital ist, der eine sphärische Form hat und somit keine ausgezeichnete Orientierung. Die nachfolgenden Formeln stammen aus [46, 45] und deren vollständige Herleitung ist dort zu finden. Die Projektion der Vektoren aufeinander liefert nun für die  $E_i$ -Komponente:

$$I_v^{\parallel} \sim \cos^2 \theta \cos^2 \alpha + \sin^2 \theta \sin^2 \alpha \cos^2 \phi + \sin \alpha \cos \alpha \sin \theta \cos \theta \cos \phi \quad (2.14)$$

und für  $I_v^{\perp}$

$$I_v^{\perp} \sim \sin^2 \alpha \sin^2 \phi \quad (2.15)$$

Bei dreifach und höherer Symmetrie des Substrats, was bei allen in dieser Arbeit verwendeten Substraten der Fall ist, vereinfacht sich der  $\cos^2 \phi$ -Term wegen der azimutalen Integration zu  $\frac{1}{2}$  und es ergibt sich für vektorähnliche Orbitale:

$$I_v^{\parallel} \sim \cos^2 \theta \cos^2 \alpha + \frac{1}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \alpha \quad (2.16)$$

$$I_v^{\perp} \sim \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \quad (2.17)$$

Da es experimentell oft nicht möglich ist die Übergangswahrscheinlichkeit exakt zu bestimmen, behilft man sich wieder des Tricks des Verhältnisses. Hierzu wird ein Verhältnis der Absorptionsintensitäten unter zwei unterschiedlichen Einfallswinkeln der Strahlung gebildet. Die typischen Winkeln im Experiment sind *streifender* Einfall  $\theta=20^\circ$  und *senkrechter* Einfall  $\theta=90^\circ$ . Die Polarisation der Strahlung im Experiment ist  $P > 98\%$  und der  $I_v^{\perp}$ -Term vernachlässigbar klein. Unter diesen Rahmenbedingungen vereinfacht sich die Formel zur Bestimmung der vektorähnlichen Orbitalorientierung zu:

$$R = \frac{I_v^{\parallel}(\theta = 20^\circ)}{I_v^{\parallel}(\theta = 90^\circ)} = 2 \cot^2 \theta \cos^2(20^\circ) + \sin^2(20^\circ) \quad (2.18)$$

Mit Hilfe dieser Formel lässt sich die Orientierung des Orbitals im Raum aus den NEXAFS-Spektren entschlüsseln. Die Voraussetzung ist jedoch, dass die Anregung,

die in diese Orbitale stattfindet, im Spektrum klar identifizierbar ist und keine starke Überlagerung mit anderen Übergängen aufweist. So lässt sich z.B. bei einer dreifach Bindung in Cyanit nicht eindeutig der Azimutwinkel bestimmen, weil man hier von eine  $\pi$ -Ebene ausgehen muss (siehe Abbildung 2.12a). Im Falle von DMC kann die Cyano-Gruppe als Marker verwendet werden. Die zur Cyano-Gruppe gehörenden Orbitale sind entweder delokalisiert oder lokalisiert (siehe Abbildung 4.1) dies führt zu einem Unterschied in der Energie der beiden LUMOs. So sind diese klar im Spektrum voneinander getrennt und zusammen mit der Tatsache, dass die beiden Cyano Orbitale senkrecht zueinander stehen, lässt sich die Orientierung der Orbitale und somit des Moleküls eindeutig entschlüsseln. Bei der Verwendung von C-K-NEXAFS Spektren ist dies nicht so eindeutig da man hier die intensiven Übergänge des C1s  $\rightarrow$  LUMO der Benzolringe verwenden würde und diese sind, wie schon beschrieben, nur bis auf die Azimutrichtung eindeutig [45].

## 2.3. Differentielle Reflexions Spektroskopie (DRS)

Die Difference Reflexionsspektrometrie DRS beruht auf dem Prinzip der unterschiedlichen Lichtreflexion des Substrates mit und ohne Adsorbat. Jede Veränderung, die auf der Oberfläche stattfindet und optisch aktiv ist, wird als Veränderung der Absorption im Spektrum wiedergegeben. Mathematisch kann dieser Sachverhalt folgendermaßen beschrieben werden:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(d) - R(0)}{R(0)} \quad (2.19)$$

Dabei ist  $R(d)$  das Reflexionssignal in Abhängigkeit von der Dicke  $d$  des Adsorbats und  $R(0)$  das Reflexionssignal des sauberen Substrats. Um nun den kompletten Prozess der Absorption und Reflexion von Licht auf der Oberfläche zu verstehen, bedarf es einiger Vorüberlegung. Die physikalische Auswertung der DRS Spektren beruht auf der Analyse der dielektrischen Funktion. Diese lässt sich allgemein mit Hilfe der *Maxwell-Gleichungen* [47] in homogenen und isotropen Medien und der allgemeinen Wellengleichung des elektrischen und magnetischen Feldes aufstellen. Beginnend mit der allgemeinen Wellengleichung mit  $\tilde{\epsilon}$  als dielektrische Funktion:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \tilde{\epsilon} \epsilon_0 \mu \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{\tilde{\epsilon}}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}, \quad (2.20)$$

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{\tilde{\epsilon}}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} \quad (2.21)$$

und der allgemeinen Lösung mit ebenen Wellen für das elektrische und magnetische Feld:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp(i(\omega t - \tilde{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{r})) \quad (2.22)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}_0 \exp(i(\omega t - \tilde{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{r})) \quad (2.23)$$

ergibt sich für den komplexen Wellenvektor  $\tilde{\mathbf{s}}$ :

$$\tilde{\mathbf{s}}^2 = \frac{(2\pi)^2}{\lambda^2} \tilde{\epsilon} \quad (2.24)$$

Als allgemeine Beschreibung der komplexen Wellenfunktion lässt sich schreiben:

$$|\tilde{\mathbf{s}}|^2 = (k_1 - ik_2)^2 = \frac{(2\pi)^2}{\lambda^2} (n - ik)^2$$

mit  $k_1 = n$  als normierten Brechungsindex und  $k_2 = k$  als Absorptionsindex ist die dielektrische Funktion gegeben durch:

$$\tilde{\epsilon} = (n - ik)^2 = n^2 - k^2 - 2ink \quad (2.25)$$

Üblicherweise werden nun aus dieser Funktion zwei Parameter zusammen gefasst zu:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (2.26)$$

mit

$$\epsilon' = n^2 - k^2, \quad (2.27)$$

$$\epsilon'' = 2nk. \quad (2.28)$$

Nun ist es notwendig das Verhalten der einfallenden Welle aus dem nicht-absorbierenden Medium (z.B. Vakuum) in das absorbierende Medium zu betrachten. Die Fresnelschen-Gleichungen und Koeffizienten einer Einfachbrechung an einer Grenzfläche, für senkrechte Polarisation zur Grenzfläche und parallele Polarisation zur Grenze, sind aus der Literatur [48, 49] bekannt als:

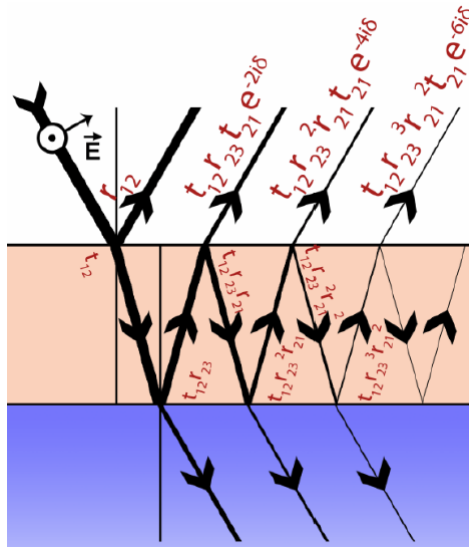
$$r_{12,\perp} = \frac{n_1 \cos \alpha - \tilde{n}_2 \cos \tilde{\beta}}{n_1 \cos \alpha + \tilde{n}_2 \cos \tilde{\beta}} = \frac{\sin(\tilde{\beta} - \alpha)}{\sin(\alpha + \tilde{\beta})}, \quad (2.29)$$

$$r_{12,\parallel} = \frac{\tilde{n}_2 \cos \alpha - n_1 \cos \tilde{\beta}}{\tilde{n}_2 \cos \alpha + n_1 \cos \tilde{\beta}} = \frac{\sin(\alpha - \tilde{\beta})}{\sin(\alpha + \tilde{\beta})}, \quad (2.30)$$

mit  $n_1$  und  $n_2$  als Brechungsindizes und  $\alpha$  als Einfallswinkel und Reflektionswinkel zum Lot und  $\beta$  als Winkel der vom Lot gebrochenen Welle, wobei der komplexe Winkel  $\tilde{\beta} = \frac{n_1 \sin \alpha}{n_2 - ik_2}$  ist. Für den senkrechten Einfall  $\alpha = 0$  gilt nun:

$$\tilde{r}_{12,\perp} = -\tilde{r}_{12,\parallel} = \frac{n_1 - \tilde{n}_2}{n_1 + \tilde{n}_2} \quad (2.31)$$

Bei einem DRS-Experiment sind jedoch, neben dem optisch nicht aktiven Vaku-



**Abbildung 2.13.:** Reflexion und Brechung in einem 3 Medium-System. Aus [50].

um weitere zwei Schichten an der Reflexion und Absorption beteiligt, nämlich das Adsorbat als Medium Nr. 2 und das Substrat als Medium Nr. 3. Beim Durchgang

durch ein Mediums der Dicke  $d$  verändert sich die Phase  $\tilde{\delta}$  der elektromagnetischen Welle (siehe Abbildung 2.13):

$$\tilde{\delta} = \frac{2\pi n_2 \cdot d \cdot \cos \beta}{\lambda} \quad (2.32)$$

Die Summe aller Reflexionen an den Grenzflächen zwischen den Medien 2 und 3 sowie 1 und 2 unter Anwendung von Überlegungen von O. S. Heavens [49] ergibt für den Reflexionskoeffizienten:

$$\tilde{r}_{123} = \frac{\tilde{r}_{12} + \tilde{r}_{23} \cdot \exp(-2i\tilde{\delta})}{1 + \tilde{r}_{12}\tilde{r}_{23} \cdot \exp(-2i\tilde{\delta})} \quad (2.33)$$

Mit den Überlegungen von J.D.E. McIntyre und D.D. Aspnes [51], basierend auf der Tatsache, dass die Wellenlänge der einfallenden Strahlung  $\lambda$  viel größer ist als die Dicke  $d$  des Adsorbats (Medium 2), vereinfacht sich die Gleichung 2.33 zu:

$$\tilde{r}_{123} = \frac{\tilde{r}_{12} + \tilde{r}_{23} \cdot (1 - 2i\tilde{\delta})}{1 + \tilde{r}_{12}\tilde{r}_{23} \cdot (1 - 2i\tilde{\delta})} \quad (2.34)$$

und für das Substrat (Medium 3) zu:

$$\tilde{r}_{13} = \frac{\tilde{r}_{12} + \tilde{r}_{23}}{1 + \tilde{r}_{12}\tilde{r}_{23}} \quad (2.35)$$

Durch die Normierung des Reflexionskoeffizienten  $\tilde{r}_{123}$  auf das Substrat  $\tilde{r}_{13}$  sowie der Näherung für  $\tilde{\delta}$  in erster Ordnung enthält man unter der Anwendung der Gleichung 2.31 für den senkrechten Einfall:

$$\frac{\tilde{r}_{123}}{\tilde{r}_{13}} = 1 + 4\pi i \frac{d}{\lambda} \frac{\tilde{n}_2^2 - \tilde{n}_3^2}{\tilde{n}_3^2 - 1} \quad (2.36)$$

Durch die Multiplikation von Gleichung 2.36 mit dem komplex konjugierten Wert des Reflexionskoeffizienten sowie Anwendung der dielektrischen Funktion (Gleichung 2.27 und Gleichung 2.28) ergibt sich:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\tilde{r}_{123}}{\tilde{r}_{13}} \cdot \left( \frac{\tilde{r}_{123}}{\tilde{r}_{13}} \right)^* - 1$$

$$\approx -8\pi \frac{d}{\lambda} \frac{\epsilon_3''(\epsilon_2' - 1) + \epsilon_2''(1 - \epsilon_3')}{\epsilon_3'^2 + \epsilon_3''^2 - 2\epsilon_3' + 1} \quad (2.37)$$

Nun können noch die optischen Eigenschaften des Substrats als konstant und bekannt angenommen werden [52, 53]. Damit lässt sich Gleichung 2.37 mit den Konstanten A und B:

$$A = \frac{1 - \epsilon_3'}{\epsilon_3'^2 + \epsilon_3''^2 - 2\epsilon_3' + 1}, \quad (2.38)$$

$$B = \frac{\epsilon_3''}{\epsilon_3'^2 + \epsilon_3''^2 - 2\epsilon_3' + 1} \quad (2.39)$$

vereinfachen zu:

$$\frac{\Delta R}{R} = -8\pi \frac{d}{\lambda} \left[ A \cdot \epsilon_2'' + B \cdot (\epsilon_2' - 1) \right] \quad (2.40)$$

Diese Endformel beschreibt nun die optischen Eigenschaften des Adsorbats und die Auswertung der dielektrischen Funktion mit den Koeffizienten  $\epsilon_2'$  und  $\epsilon_2''$ . Es lassen sich nun die Reflexions- und Absorptionseigenschaften beschreiben.

Eine Auswertung durch komplettierte mathematische Lösungen der Gleichung 2.40 wie z.B die Anwendung der Kramers-Kronig-Relation [54, 55] ist nicht immer zwangsläufig notwendig. Die DRS-Spektren liefern durch das Normieren auf das Substratsignal die Veränderungen der Reflexion und zeigen die Absorptionsbanden des gesamten Systems aus Adsorbat und Substrat. Daher lässt sich eine qualitative Aussage über das System treffen. In erster Linie interessiert man sich auch nur für das gesamte System. Eine mathematische Auswertung würde die exakten Absorptionsbanden des Adsorbats alleine liefern, was streng genommen für den Vergleich zwischen den Molekülen in Gas-Phase und auf dem Substrat notwendig wäre. Die hier präsentierte Anwendung der DRS-Messmethode ist in erster Linie eine Überprüfung des Konzepts an der realen Apparatur, da eine Realisierung mit der Lösung vieler großer und kleiner technischer Probleme einhergeht, siehe Abschnitt 3.3. Daher wurde in dieser Arbeit nur die qualitative Auswertung der Absorptionsbanden der Systeme aus Adsorbat und Substrat betrachtet.



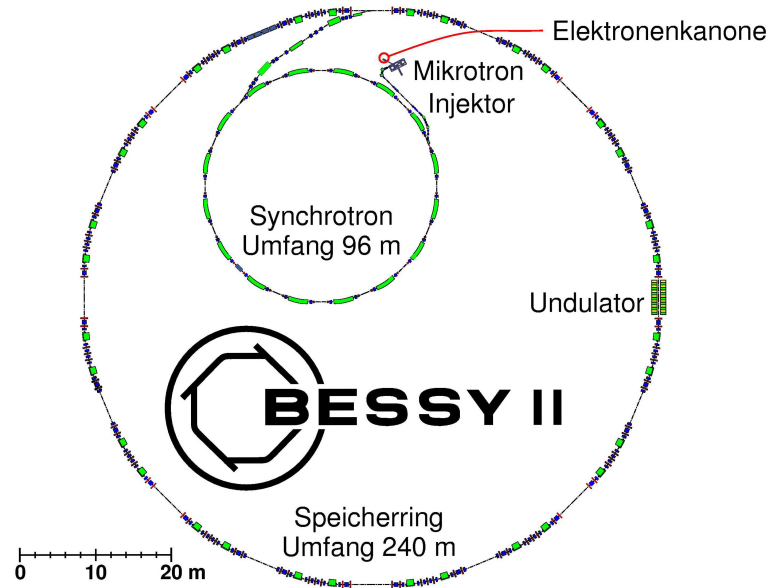


## 3. Experimentelle Details

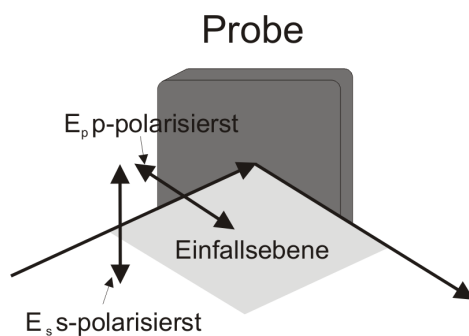
### 3.1. Synchrotronstrahlung

Die Basis für die Messmethoden XPS und Ar-NEXAFS ist die Anregung der kernnahen Elektronen in ein unbesetztes Niveau, siehe Unterunterabschnitt 3.2.1.1 und Unterunterabschnitt 3.2.1.2. Für diese Anregung der leichten Elemente wie Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff ist weiche Röntgenstrahlung notwendig. Solche weiche Röntgenstrahlung kann z.B. mit Hilfe einer Röntgenröhre erzeugt werden. Dabei entsteht eine charakteristische Röntgenstrahlung sowie Bremsstrahlung. Dies basiert auf der Rekombination des Lochzustandes im Rumpfniveau nachdem ein Elektron aus diesem durch ein einfallendes Elektron (mit genügend hoher kinetischer Energie) herausgeschlagen wurden. Diese Art der Röntgenstrahlung ist nicht kohärent, die Energie der Röntgenstrahlung ist durch das Element der Kathode vorgegeben und die Intensität der Strahlung ist stark begrenzt. Diese Nachteile hat die Synchrotronstrahlung nicht. Synchrotronstrahlung basiert auf dem physikalischen Effekt, dass eine beschleunigte Ladung elektromagnetische Strahlung aussendet. Diese Strahlung ist, wenn die Elektronen eine Geschwindigkeit nahe der Lichtgeschwindigkeit haben in die momentane Richtung deren Bewegung gerichtet. Eine genaue Beschreibung dieses Effekts erfolgt durch die Maxwellsche Elektrodynamik und die Lienard-Wiechert-Potentiale  $e$  relativistische Ladungen und ist in der Literatur ausreichend diskutiert [47, 56].

Eine Synchrotronstrahlungsquelle besteht typischerweise aus vier Baugruppen, siehe Abbildung 3.1. Diese sind Injektor, Beschleuniger, Speicherring und verschiedene Magnetgruppen. Genauer ist der Aufbau folgender: Die Elektronenkanone zur Erzeugung mit Mikrotron und dem Synchrotron zur Beschleunigung der Elektronen, dem Speicherring mit diversen Multipol-Magneten zur Speicherung und Erhaltung der Bahn der Elektronen, dem Dipol-Magneten der die Bahn der Elektronen verändert und dem Undulator zur Erzeugung der bestimmten Synchrotron Strahlung.



**Abbildung 3.1.:** Schema der BESSY II Großanlage. Elektronenkanone mit Mikrotron und Injektor, Synchrotron zur Beschleunigung der Elektronen und Dipol-Magneten (grün), Sextupol-Magneten (rot), Quadrupol-Magneten (blau) und Undulator. Aus [57].



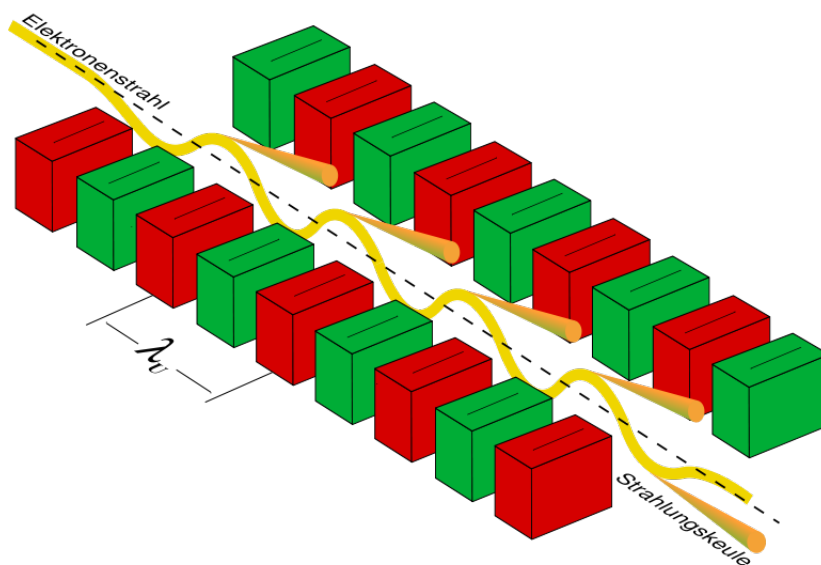
**Abbildung 3.2.:** Schema der Orientierung der s- und p- polarisierten Strahlung zur Probe.

Die weiß verbreitete Synchrotronstrahlung wird auch am Dipol-Ablenk-Magneten erzeugt, weil an dieser Stelle die Elektronen eine große Ablenkung erfahren, die auf einem engen Zeitfenster der Frequenzskala geschieht. Im Dipol-Magneten werden in der Flugebene des Elektronenpakets, linear polarisiertes Licht ausgesendet, während oberhalb und unterhalb der Flugebene des Pakets zirkular polarisiertes Licht emittiert wird.

Es ist jedoch nicht möglich, zwischen s- und p-Polarisation (vertikal bzw. horizontal) zu wählen, siehe Abbildung 3.2. Durch den optischen Aufbau einer "Beamline<sup>1</sup>" mit Komponenten wie toroidische Spiegel, Gitter und Blenden lässt sich die Strahlung fokussieren und die Energie der Photonen wählen/durchfahren. Solch

<sup>1</sup>eng.Strahlrohr

ein Aufbau wurde benutzt an der Beamline PM3 der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II der Helmholtz-Gesellschaft in Berlin. Die Beamline ist für das weiche Röntgenlicht der Energie von ca. 40-1200 eV Optimiert. An dieser Beamline wurde die Orientierung der Probe verändert, um den Winkel der einfallenden Strahlung zur Probe zu variieren. Durch die geringe Anzahl an optischen Bauteilen ist die Beamline besonders gut zur Messung der Kohlenstoff-K-Kante geeignet. Durch die relativ geringe Photonenintensität tritt röntgeninduzierte Zerstörung der Moleküle signifikant seltener auf. Die Auflösung und der Grad der Polarisierung wird dabei durch den Austrittsspalt festgelegt. Der typische Polarisationsgrad der linearen Polarisierung ist 0.9 und die Auflösung bewegt sich im Rahmen von 100-300 meV (Spaltgröße 9,8-11  $\mu\text{m}$ ) für die C,N,O-K Kanten.



**Abbildung 3.3.:** Schema eines Undulators. In grün und rot sind Magnetpole dargestellt. Aus [58].

Ein Undulator ist ein System aus periodisch angeordneten Magneten bestimmter Größe und Stärke, siehe Abbildung 3.3. Im Undulator werden die Elektronen auf eine bestimmte Trajektorie gezwungen, abhängig von der Anordnung der Magnete. So führt eine vertikale Oszillation beim Durchschreiten des Undulators zur s-polarisierter (vertikal linear) Synchrotronstrahlung, eine horizontale Oszillation zur p-polarisierter (horizontal linear) Synchrotronstrahlung, siehe Abbildung 3.2. Eine Kreisbewegung führt zu zirkular polarisierter Strahlung. Diese unterschiedlichen Trajektorien können durch die Verschiebung der Magnete gegeneinander den so-

genannt "shift"<sup>2</sup> eingestellt werden. Die zentrale Energie der Photonen wird dabei durch den Abstand der Magnetreihen zueinander, genannt "gap"<sup>3</sup>, eingestellt. Der anschließende optische Aufbau aus Gitter und Spiegeln dient dem gleichen Zweck wie bei der Dipol – Beamline. Die Auflösung ist abhängig von der eingestellten Energie und der Spaltgröße und wurde im Bereich von 20-100 meV für C,N,O-K Kanten gewählt. Die Intensität kann zusätzlich durch die Blenden nach dem Undulator reguliert werden. Die allgemeine Photonenintensität ist gegenüber der Dipol-Beamline, abhängig von dem Undulator, bis hin zu einigen Größenordnungen höher. In dieser Arbeit wurden Experimente an der Beamline UE56/2 PGM-1 durchgeführt, die einen Einsatz von bis zu zwei Undulatoren gleichzeitig erlaubt. Die Möglichkeit zwischen den s- und p- Polarisation zu wählen erlaubt eine größere Präzision, da die Position der Probe für polarisationsabhängige Messungen nicht verändert werden muss. So wurde bei Messungen an der Undulatorbeamline die Position der Probe auf 70° zur einfallenden Strahlung eingestellt und nicht verändert. Die Ar-NEXAFS Messung unter streifenden Einfall wurde mit der p – polarisiertem Licht durchgeführt (siehe Abbildung 3.2). Anstelle einer Messung unter normalen Einfall wurde mit s-polarisiertem Licht unter 70° Einfall gemessen, was ebenfalls einen 0°-Einfallswinkel zwischen dem  $\vec{E}$ -Vektor der Strahlung und der Proben-Ebene ergibt.

## 3.2. Ultrahochvakuum-Apparaturen

Ein System aus ultradünnen Schichten, vor allem in der Größenordnung von nur einer Monolage, setzt voraus, dass dieses nicht mit Fremdatomen und Molekülen verunreinigt ist. Unter Normalbedingungen ist es nicht möglich, solche Reinheit zu gewährleisten. (Bei normalen Bedingungen heißt  $10^3$  mbar und 295 K (22° C)). Vor allem der Druck macht es unmöglich über längere Zeit ein sauberes System aus Adsorbat und Substrat zu messen. Der Grund ist, dass bei  $10^3$  mbar es nur wenige Nanosekunden dauert, bis die Oberfläche mit einer Monolage an Fremdmolekülen und -atomen bedeckt ist. Mit jeder Größenordnung weniger an Druck treffen statistisch immer weniger Moleküle auf die Oberfläche und werden mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit, abhängig vom Haftkoeffizienten, adsorbiert. Eine gängige Angabe ist die Einheit Langmure L. Ein L besagt das bei einem Druck von  $10^{-6}$  mbar und einem Haftkoeffizienten von eins es genau eine Sekunde dauert bis die Oberfläche

---

<sup>2</sup>eng. die Verschiebung

<sup>3</sup>eng. der Abstand

mit einer Lage an Atomen behaftet ist. Um ein Experiment über mindestens 8 Stunden durchführen zu können, bedarf es dementsprechend eines niedrigeren Drucks. Bei  $10^{-10}$  mbar ist die Zeit bis zur Bedeckung mit einer Monolage um vier Größenordnungen größer, sprich 10000 Sekunden. Also hat man mindestens eine Zeit von drei Stunden bis die Oberfläche vollständig mit Fremdmolekülen und -atomen zugesetzt ist. Bei einem mittleren Haftkoeffizienten des Restgases im Rezipienten von ca. 0,3 verlängert sich diese Zeit auf ca. 10 Stunden. Daher ist es notwendig ein Ultrahochvakuum in einem Rezipienten zu erzeugen und stabil zu halten, um die Experimente an einem definierten System durchführen zu können. Dazu wurden die gängigen technischen Mittel zur Anwendung herangezogen wie eine Scrollpumpe als Vorpumpe, Turbomolekularpumpe und Ionengetterpumpe. Zur temporären Verbesserung des Drucks standen auch eine Titan-Sublimationspumpe und eine Kühlfalle zur Verfügung. Die Anwendung dieser technischen Geräte und deren Grundlage ist in folgender Literatur [59, 60] nachlesbar und wird nicht weiter behandelt.

### 3.2.1. UHV Kammer „BESSY“

Zur Beginn der Arbeit stand die schon in Verwendung befindliche "BESSY" UHV Kammer zur Verfügung. Diese ist mit den gängigen Apparaturen für oberflächen-sensitive Messungen ausgestattet. Der Basisdruck des Rezipienten betrug  $5 \times 10^{-10}$  mbar nach dem Ausheizen und konnte mit Kühlfalle und Titan-Sublimationspumpe auf  $1 \times 10^{-10}$  mbar stabil gehalten werden, was auf Grund der Größe des Volumens des Rezipienten und der Pumpenleistungen ein normaler Wert ist. Die Probe sitzt auf einem Manipulator mit der Möglichkeit die Probenposition in 5-Achsen zu verändern. Zur Kühlung konnte flüssiger Stickstoff oder Helium benutzt werden. Dadurch können stabile Temperaturen von ca. 90 K bzw. 50 K erreicht werden. Alle Experimente, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurden mit Hilfe der Stickstoff-Kühlung bei stabiler Temperatur von 100-330 K durchgeführt. Zur Stabilisierung der Temperatur wurde als Heizung ein Heizdraht in den Wärmetauscher eingebaut. Die Temperaturmessung wurde an drei verschiedenen Messstellen mit Hilfe von Thermoelementen des K-Typs realisiert: Am Wärmetauscher sowie an dem Omicron<sup>4</sup>-Probenhalter oberhalb und unterhalb des Kristalls. Da die Temperatur nicht am Kristall selbst gemessen wird, ist diese mit einem systematischen Fehler behaftet, der sich im im Rahmen von ca. 20 K bewegt. Zur Realisierung der Ar-NEXAFS-

---

<sup>4</sup>Omicron NanoTechnology GmbH

Messungen im Total-Yield-Verfahren wurde ein Kontakt mit der Probe über ein dünnes Kabel mit geringer Kapazität nach außen geführt. Der Widerstand der Probe gegenüber dem Erdpotential und der Kammer betrug üblicherweise mehrere hundert  $G\Omega$ . Zur Reinigung der Probenkristalle wurde die Argon-Ionen-Kanone verwendet (siehe Abschnitt 3.5). Zum Tempern der Probe ist ein PBN/PG<sup>5</sup>-Plättchen als Heizelement hinter dem Probenhalter eingesetzt. Dadurch können Temperaturen von bis zu 1200 K erreicht werden, was zur Glättung von metallischen Kristallen wie Au, Ag, Bi und Cu ausreichend ist und zur Herstellung von Oxiden in Sauerstoffatmosphäre wie CoO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet werden kann. Für die Proben und Kristalle stand eine Lagerstation zur Verfügung. Diese abgetrennte Sektion mit kleinem Volumen wurde über eine separate Ionengetterpumpe bei einem Druck von  $1 \times 10^{-9}$  mbar gehalten, was eine Lagerung der Substrate über einen längeren Zeitraum erlaubt. Zur Einschleusung von Proben konnte ein Load-Lock-System verwendet werden, welches mit der Lagerstation verbunden ist, siehe Abbildung B.1.

### 3.2.1.1. XPS

Die XPS-Messungen wurden mit Hilfe des hemisphärischen Energie-Analysators *Phoibos-100* der Firma *Specs GmbH* durchgeführt. Wenn in der Diskussion der Ergebnisse nichts weiter beschrieben ist, wurden die Messungen unter den folgenden Bedingung durchgeführt. Der Take-Off<sup>6</sup>-Winkel von der Probe betrug  $0^\circ$  und der Einfallswinkel der Strahlung betrug  $45^\circ$  zur Oberfläche der Probe. Die Probe wurde zur Angleichung des Fermi-Levels mit dem Rezipienten elektrisch verbunden, der wiederum geerdet ist. Da die starken Magnetfelder des Speicherrings eine messbare Ausdehnung haben und somit einen großen Einfluss auf die Flugbahn der Elektronen von der Probe Richtung Analysator haben, wurde ein Aufbau verwendet, der in der Lage ist diesen Einfluss zu verringern. Dieser besteht aus X-, Y- und Z- orientierten Helmholtz-Spulen. Mit Hilfe eines X,Y,Z-Hall-Sensors, platziert oberhalb des XPS-Analysators konnte das Magnetfeld vektoriell gemessen werden. Die Spulen wurden mit Hilfe externer Netzteile so einjustiert, dass deren magnetische Felder das externe magnetische Felder grob kompensieren. Ein zusätzlicher PID-Regler pro Achse stellte sicher, dass auch Schwankungen des externen Magnetfelder ausgeglichen werden. Die Messung selbst wurde mit der Software *Specslab2* der Firma *Specs*

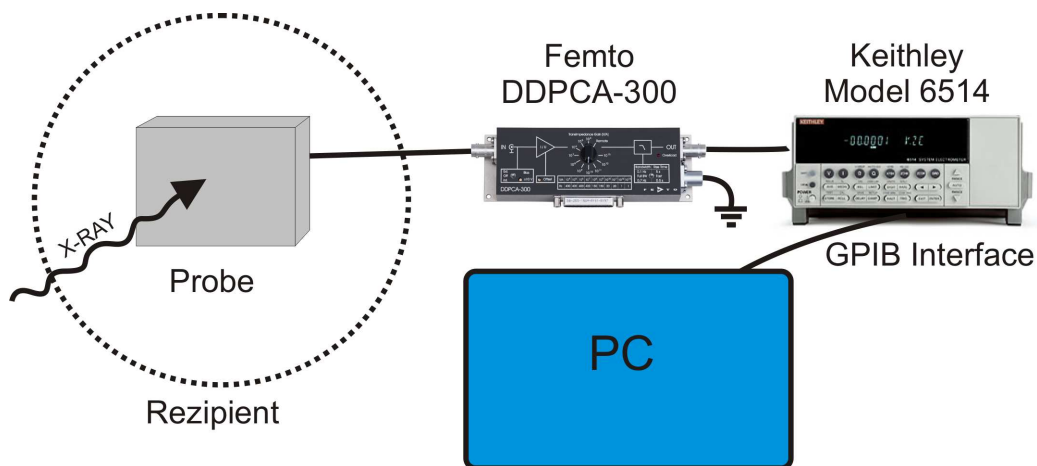
---

<sup>5</sup>Pyrolytic boron nitride(PBN)/pyrolytic graphite(PG)

<sup>6</sup>eng. die Abhebung

*GmbH* realisiert. Zur Auswertung der Messungen wurde das Softwarepaket *CasaX-PS* der Firma *Specs GmbH* herangezogen. Die graphische Darstellung wurde mit dem Programm *Origin9* der Firma *OriginLab* gemacht. Die Auswertung der experimentellen Daten geschah meist nach dem gleichen Prinzip. Ein Datensatz bestand aus einer Messung der Bindungsenergie des jeweiligen Elements und einer Photonenemissionslinie des Substrats bei gleicher Anregungsenergie und sonst gleichen Parametern. Zuerst wurde die Bindungsenergie des Substratpeaks z.B. Bi  $4f_{7/2}$  auf den Literaturwert kalibriert anschließend wurde die Bindungsenergieachse um die Differenz zwischen dem Literatur- und dem experimentellen Wert verschoben. Die anschließende Fit-Routine des Untergrundes und der Komponenten liefert dann die gewünschten Informationen. Beim Fit werden die physikalischen Konstanten, wie z.B. das Verhältnis der Flächen, bei Spin-Bahn aufgespaltenen Linien oder die Linienverbreiterung, berücksichtigt [61, 62]. Die Intensität der einzelnen Komponenten wurde nicht verändert und ist bei gleichem Photonenfluss absolut vergleichbar.

#### 3.2.1.2. AR-NEXAFS



**Abbildung 3.4.:** Schema des technischen Aufbaus zur Messung des NEXAFS. Fotos aus [63, 64].

Die Ar-NEXAFS-Spektroskopie wurde im Total-Yield<sup>7</sup>-Modus gemessen. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die isolierte Probe wurde über einen Sub-Femtoampere Stromverstärker *DDPCA-300* der Firma *Femto* geerdet. Die Ausgangsspannung wurde anschließend mit Hilfe des Elektrometers *Model 6514*

<sup>7</sup>eng. Gesamtertrag

der Firma *Keithley* gemessen. Die Position der Probe wurde, nach jedem Wiederaufbau der Apparatur, mit Hilfe der Reflektion eines einfachen Laserstrahls (Klasse 1, 630-680 nm) an der Probe in einer Position von  $90^\circ$  zum Synchrotronstrahl vorjustiert, die Feinjustierung geschah mit Hilfe der nullten Ordnung der Synchrotronstrahlung. Die Reflektionen bei  $0^\circ$  und  $45^\circ$  dienten dabei als Justierpunkte. Die Kammer „BESSY“ wurde in einem bestimmten Abstand zum letzten Spiegel der Beamline aufgebaut. Der Grund ist die Reduktion von Strahlenschäden der Probe. Durch einen Abstand vom Fokus wird die Photonenflussdichte durch optische Divergenz verringert. In Abbildung B.2 ist die Spotgröße in Abhängigkeit des Abstandes zwischen dem Fokus und der Probe dargestellt. Wegen der unterschiedlichen technischen Möglichkeiten an den Aufbauten PM3 und UE56/2 PGM-1 (siehe Abschnitt 3.1), wurde die Orientierung der Probe zum Strahl durch zwei Varianten realisiert. Die erste ist die tatsächliche Änderung des Winkels der Probenoberfläche zum Strahl von  $90^\circ$  (normal) und  $20^\circ$  ( $70^\circ$  - streifend). Bei dieser Variante werden keine Einstellungen an der Beamline verändert, jedoch verändert sich die Spot-Form auf der Probe. Bei der zweiten Variante wurde die Probe in der Position von  $20^\circ$  von Oberfläche der Probe zum Strahl ( $70^\circ$  - streifend) unangetastet belassen. Die Änderungen der Polarisation wurde durch Einstellungen am Undulator der Beamline realisiert. So wurden s- und p-Polarisation an der Probe durch vertikale bzw. horizontale Polarisation der einfallenden Strahlung realisiert. Um die Daten der Adsorbatschicht zu bekommen ist es notwendig das Signal des Substrats herauszunormieren. Zusätzlich ist es notwendig eventuelle Schwankungen in der Beamline und daraus resultierende Photonenfluss-Schwankungen herauszunormieren. Dafür sind mehrere Schritte notwendig. Zur Normierung auf Intensitätsschwankungen wird mit dem gleichen Messaufbau wie für den Probenstrom, auch das Signal eines sich im Strahl befindenden Goldgitters aufgenommen, und zwar zeitgleich mit dem der Probe. Das Goldgitter befindet sich vor dem Fokus und hat eine Transmission von  $>80\%$ . Das Gitter wurde in regelmäßigen Abständen während der Messzeit mit frischem Gold bedampft um kein Fremdsignal hinein zu normieren. Das Signal der Probe  $I_p$  wurde auf das Signal des Gitters  $I_g$  normiert:

$$\frac{I_s}{I_g} = I_{s/g} \quad (3.1)$$

Ein solcher Datensatz wurde bei allen Experimenten verwendet. Um das Signal des sauberen Substrats herauszunormieren wurde vor dem eigentlichen Experiment,



kurz vor der Deposition des Adsorbats, ein Datensatz bei identischer Temperatur, Position und anderen Faktoren des Substrats aufgenommen  $I_{s/g}(0)$ . Der nach der Präparation aufgenommene Datensatz wird anschließend durch diesen Datensatz der sauberen Probe geteilt. Es ergibt sich ein Datensatz des Adsorbats

$$I_{s/g'}''(A) = \frac{I_{s/g}}{I_{s/g'}(0)}. \quad (3.2)$$

Dieses Verfahren hat mehrere Vorteile: Alle Spektren sind jederzeit miteinander vergleichbar. Die absolute Intensität wird durch die Adsorbatmenge und das Untergrundsignal des Substrats definiert. Alle Störungen seitens des optischen Aufbaus werden heraus normiert. Alle präsentierten Spektren in dieser Arbeit sind nach diesem Verfahren bearbeitete Datensätze. Zur Analyse wurde eine eigens in der AG Kuch entwickelte und programmierte Routine auf der Basis von *Mathematica 9* aus dem Hause *Wolfram* verwendet. Die bearbeiteten Daten wurden anschließend mit dem Programm *Origin 9* aus dem Hause *OriginLab* dargestellt. Die Analyse der Ar-NEXAFS-Daten beruht auf zwei grundsätzlichen Verfahren, dem sogenannten Building-Block-Modell und dem Vergleich mit theoretischen Daten, z.B. DFT-Simulationen. Das Building-Block-Modell besagt, dass man die Moleküle in Gruppen unterteilen kann, so dass das Spektrum ebenfalls in einzelne Gruppen unterteilt werden kann, zugehörend zu den jeweiligen Molekülgruppen. Dies ist jedoch nur dann möglich, wenn die Molekülorbitale der Gruppen nur auf den jeweiligen Gruppen lokalisiert sind, was wiederum nur dann der Fall ist, wenn keine Mehrfachbindungen die Gruppen untereinander verbinden [45]. Die Anwendung des Building-Block-Modells ist meist nur zur Identifizierung der einzelnen Molekülgruppen möglich. Bei vielen Atomen deren Anregung in das gleiche Molekülorbital möglich ist und deren Anregungsenergien dicht beieinander liegen, ist diese Aufschlüsselung nahezu unmöglich, vor allem, weil diese im Experiment auch nicht aufgelöst werden können. Eine bessere Methode ist, das komplette NEXAFS-Spektrum zu simulieren. Dies liefert auch eine extrem bessere Vergleichbarkeit. In dieser Arbeit wurde die Simulation unter der Verwendung der bisherigen Ergebnisse [24] mit Hilfe des StoBe<sup>8</sup>-Codes durchgeführt. Diese bilden die Grundlage zur Analyse und Auswertung.

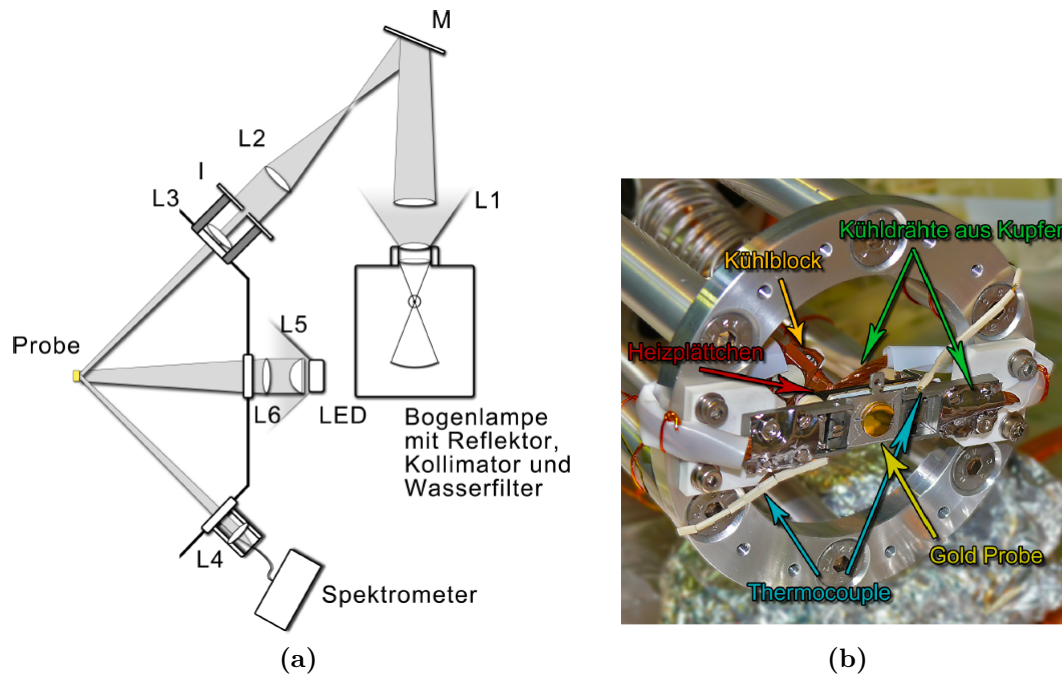
---

<sup>8</sup>Stockholm-Berlin Version des deMon, Dichte Funktional Theorie (DFT) für Moleküle und Cluster. Lizenzierung durch Fritz-Haber-Institut, Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin (Germany)

### 3.3. UHV-Kammer „DRS“

Aus der Notwendigkeit, Aussagen über die Absorptionsbanden des Systems aus photochromen Molekülen und Substrat treffen zu können, folgt der Bedarf einer neuen Messmethode. In der wissenschaftlichen Literatur existieren viele Ansätze und Realisierungen mit unterschiedlichem Aufwand und typischen Problemen. So ist eine der mächtigsten Methoden die Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) [65, 66], vor allem durch Ihre Kostspieligkeit und enormen Aufwand seitens des Laseraufbaus bekannt. Sie liefert dafür jedoch auch exzellente Ergebnisse über die einzelnen Übergänge und Übergangszeiten. Eine weniger detailreiche aber nicht weniger mächtige Messmethode ist die Difference Reflection Spectrometrie (DRS). Diese Methode gibt den Einblick auf das gesamte System aus Adsorbat und Substrat. Bisher fand diese Methode im wesentlichen Anwendungen in der Halbleitertechnologie und bei Systemen mit einer Dicke von einigen nm. Die Anwendung dieser Messmethode auf ultradünne Schichten, vor allem in dem Bereichen von einer ML, ist bisher weltweit sehr selten anzutreffen. So wurden hier die Möglichkeiten abgewägt und die Pläne zur Realisierung solch einer Messmethode verfasst. Da die Anwendung von DRS im Bereich von 1 ML noch nicht etabliert ist, ist eine große Investition in eine neue UHV Apparatures ein großes Risiko, die Erwartungen seitens der Wissenschaft nicht zu erfüllen. Daher war es besser, zuerst die Möglichkeiten und Realisierung der DRS-Messmethode für den Bereich von 1 ML anhand eines Konzeptaufbaues zu belegen. Beim Betrachten der UHV-Kammer „BEESY“ war klar, dass diese nicht die notwendigen Voraussetzungen bietet um DRS zu realisieren. Eine der wichtigsten Anforderungen ist nämlich ein vibrationsfreier Aufbau. Eine zu starke Vibration würde zu einem starken Rauschen des Signals führen. Als geeigneter Rezipient konnte eine nicht benutzte UHV-Kammer verwendet werden, die zu diesem Zweck über eine Dauer von mehreren Monaten wieder reaktiviert wurde. Dieser Rezipient besitzt ein geringes Volumen und eine großzügig dimensionierte Ionengetterpumpe. Die Halterungen sind fest mit dem Boden verschraubt, samt einer großen Eigenmasse ist es der Garant für geringe Vibrationen im mittleren Frequenzbereich. Da die Kammer über eine lange Zeit nicht im Betrieb war, mussten einige der Komponenten ersetzt werden (Turbopumpe und diverse Kleinteile). In die Kammer war über die Standzeit, durch die kaputte Turbopumpe, eine Menge Öl rein diffundiert. So wurde der Rezipient an erreichbaren Stellen mit einem Ethanol/Aceton-Gemisch gereinigt und dann über eine Zeit von 1 Monat ausgeheizt. Aus vielen in der Arbeitsgruppe

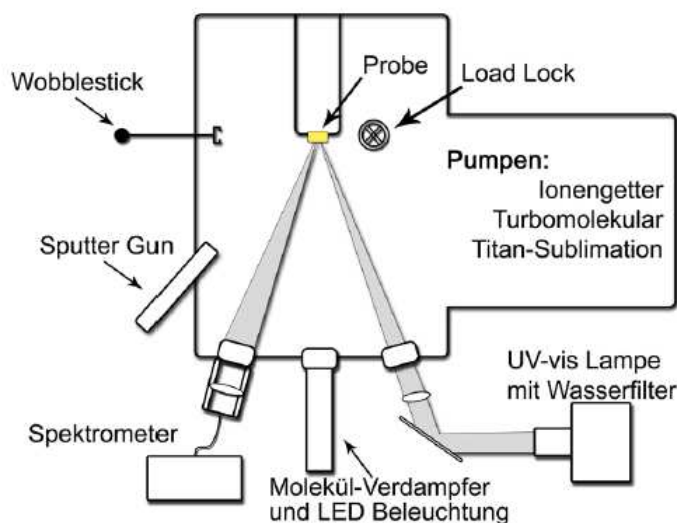
vorhandenen Ersatzteilen konnten alle zur Erzeugung von UHV notwendigen Geräte repariert und ein normales Erzeugen, Messen und Erhalten des Vakuums realisiert werden. So stand nach der Reaktivierung ein Arbeits-Vakuum von  $1 \times 10^{-10}$  mbar zur Verfügung. Neu entwickelt waren der Probenhalter und ein CF200 Flansch für den optischen Zugang, siehe Abbildung 3.5 a und b. Besondere Aufmerksamkeit



**Abbildung 3.5.:** DRS Aufbau Schema a) und Foto des Entwickelten Probenhalters b). Zusehen ist der Probenhalter mit über die Kupfer Kühldrähte mit einem dahinter liegenden Kühlblock. Das Heizen wurde über ein Heizplättchen realisiert. Die Messtemperatur wurde mit den am Halter angebrachten Thermocouple Elementen durchgeführt. a) und b) aus[50].

gebührte dem Probenhalter. Er sollte möglichst fest mit dem Korpus des Rezipienten verbunden sein um die Vibration der Probe möglichst gering zu halten. Als Probenhalter wurde das Omicron-Design bevorzugt, da alle Kristalle in der Arbeitsgruppe auf Omicron Probenplättchen aufgebracht sind. In Abbildung 3.5 b ist ein Foto des fertigen Probenhalters abgebildet. Zur Kühlung und Messung der Temperatur wurden ein Wärmetauscher und Thermoelemente oberhalb und unterhalb der Probe angebracht. Durch diesen Aufbau sind stabile Temperaturen bis 200 K mit  $\text{LN}_2$ -Kühlung möglich. Zur Temperaturstabilisierung und zum Hochheizen der Probe ist ein PBN/PG Plättchen hinter dem Probenhalter angebracht. Der Probenhalter befindet sich in der Mitte des Rezipienten, so dass durch ein neu aufge-

bautes Load-Lock-System von unten die Proben eingeschleust werden können, siehe Abbildung 3.6 . In 45° Orientierung ist die Sputter-Gun angebracht, die zur Reini-



**Abbildung 3.6.:** Schema der Kammer „DRS“. Aus [50].

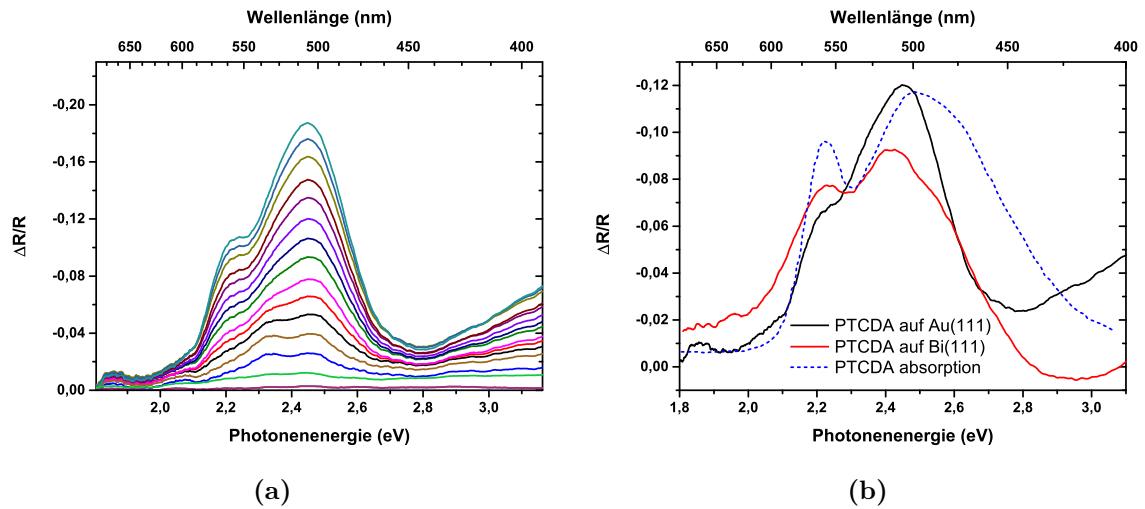
gung der Probe benutzt wurde. Die Probenpräparation wurde wie in Abschnitt 3.5 beschrieben durchgeführt. Die Reinigungsprozedur wurde durch die Messung des Stromes zwischen Probe und Masse nachgewiesen.

Als Lichtquelle wurde die schon zur Verfügung stehende Xe-Bogenlampe (LOT<sup>9</sup> LSH-601 mit Leuchtmittel LSB-550) benutzt. Der Optische Aufbau wurde auf einen optischen Tisch aufgebaut, der fest mit der Kammerhalterung und der Kammer selbst verbunden ist. Die aufgebauten Komponenten sind in Abbildung B.3 mit allgemeinem Überblick und den technischen Zeichnungen dargestellt. Der optische Strahlengang und die einzelnen optischen Komponenten sind in dem Unterabschnitt B.2.2 aufgelistet. Als Detektor diente ein Spektrometer BRC112E der Firma B&W Tek<sup>10</sup>. Das reflektierte Licht von der Probe wird mit einer Linse gesammelt und mit Hilfe eines angefertigten Aufsatzes in eine optische Faser eingekoppelt und zum Spektrometer geleitet. Da der Spektrometer die wichtigste und auch die teuerste Anschaffung ist, liegt hier auch die Schwachstelle des Aufbaus. Im Rahmen der Betreuung einer Masterarbeit [50] wurden mehrere Testexperimente durchgeführt und mit schon bekannten Ergebnissen der Arbeitsgruppe des Prof. Torsten Fritz von der Friedrich-Schiller-Universität in Jena verglichen. Dabei wurde ein dünner PTCDA-Film auf

<sup>9</sup>LOT-QuantumDesign GmbH

<sup>10</sup>B&W Tek Europe GmbH

Au(111) untersucht [67]. In Abbildung 3.7 a sind die DRS-Spektren von PTCDA auf



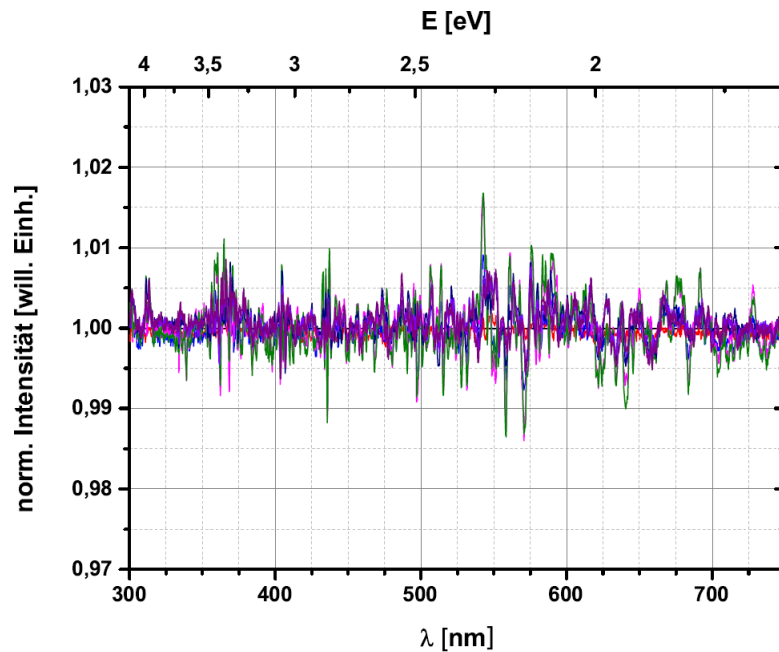
**Abbildung 3.7.:** DRS Spektren von PTCDA während des Aufdampfens auf Au(111) a) und b) DRS eines dünnen PTCDA Films auf Au(111) - schwarz, auf Bi(111) - rot und PTCDA-Absorption nach [67] (gestrichelt).

Au(111) während des Aufdampfens dargestellt. Es zeigt die Lichtabsorption von PTCDA in den zu erwartenden Banden. In Abbildung 3.7 b sind die DRS Spektren von PTCDA auf Au(111) und auf Bi(111) im Vergleich zum PTCDA Absorptionsspektrum aus Ref. [67] dargestellt. Die Spektren zeigen gute Übereinstimmungen. Eine genau Betrachtung und Analyse der PTCDA Spektren mit der wissenschaftlichen Literatur wurde in der betreuten Masterarbeit von F. Nickel durchgeführt [50]. Als Ergebnis stand fest, dass selbst als Konzeptaufbau die aufgebaute Apparatur bis hin zur 1-2 ML Bedeckung gute DRS-Spektren zu liefern im Stande ist. Die Grenzen der Apparatur sind vor allem durch den Spektrometer und die Instabilitäten der Lampe gegeben [50].

### 3.3.1. Difference Reflection Spectrometrie

Wie schon im Abschnitt 2.3 geschildert, basiert die DRS Methode auf dem Vergleich der Spektren des Substrats mit und ohne Moleküle. Dies ist nur dann sinnvoll, wenn alle anderen Parameter konstant sind. Dies ist auf Grund des thermischen Drifts des Spektrometers, des weißen Rauschens und der natürlichen Plasmaphysik des Bogens der Xe-Lampe nicht zu jedem Zeitpunkt der Fall. Die Lampe zeigte die beste Stabilität bei konstanter Leistung in einem Bereich von 450-750 W, der auch in allen

Messungen mit der Einstellung von 750 W verwendet wurde. In Abbildung 3.8 ist



**Abbildung 3.8.:** Natürliches Rauschen der DRS Apparatur ohne Mittlung und Filter. Aus [50].

als Beispiel das natürliche Rauschen der Apparatur dargestellt. Um nun das Rauschen zu verringern, ist es notwendig die Spektren über einen möglichst großen Zeitraum zu mitteln. Zu diesem Zweck wurden mehrere Verfahren angewandt. Als erstes wurde im dem Spektrometer eine Hardware interne Mittlung über 10000 Samples verwendet, so konnte innerhalb von 1 Minute ein gemittelttes Spektrum aufgenommen werden. In einem Datensatz sind 32 Spektren die dann gemittelt werden. Somit beinhaltet ein Datensatz stets eine Mittlung von 32 Spektren a 10000 Samples. Um nun ein DRS-Spektrum zu bekommen, wurden Datensätze  $R_s$  ohne Adsorbat und mit Adsorbat aufgenommen. Von beiden wurde ein Datensatz der Dunkel-Spektren  $R_{dunk}$  abgezogen.

$$R_n = R_s - R_{dunk} \quad (3.3)$$

Das anschließende Anwenden von Gleichung 2.19 liefert nun das DRS Spektrum:

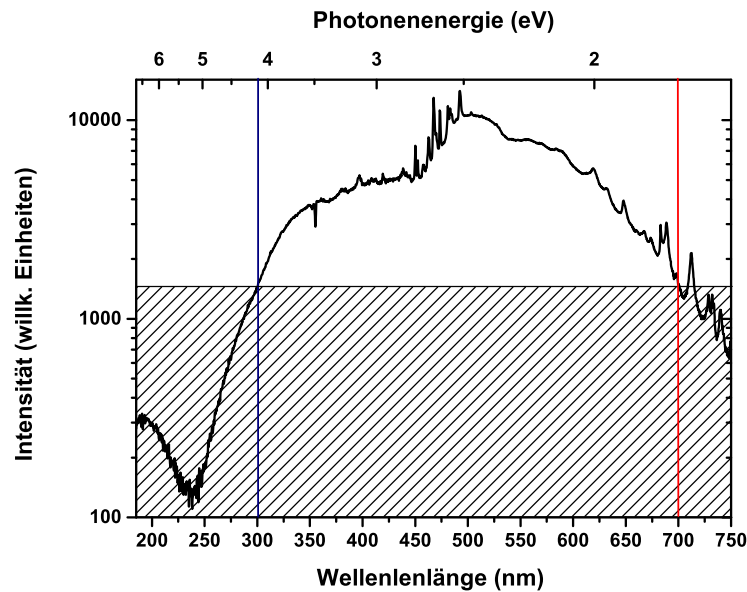
$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_n(d) - R_n(0)}{R_n(0)} \quad (3.4)$$

Zur besseren Analyse wurde noch wahlweise mit einem der mathematischen Filter die Daten nachbearbeitet. Als Filter wurden verwendet: *schnelle Fourier-Transformation* (FFT), *Savitzky-Golay-Filter* (SG) oder der *gleitende Mittelwert* (MA). Die mathematischen Grundlagen sind seit Jahrzehnten bekannt und können in der gängigen Fachliteratur [68] nachgelesen werden. Das Anwenden der Filter ist aufgrund der breiten Absorptionsbanden von ca. 100 nm sinnvoll. Die Filterparameter wurden auf dieser Annahme mit folgenden Variablen gewählt: Anwendung eines FFT-Filters bis zu einer Grenzfrequenz  $f_{\text{grenz}} = (n \cdot \Delta\lambda)^{-1}$  bei typisch  $n = 60-100$  Punkten ( $f_{\text{grenz}} = 0,055$  bis  $0,035 \text{ nm}^{-1}$ ), bzw. MA von bis zu 100 Punkten (entspricht 29 nm bei 0,284 nm Spektrometer-Auflösung). Die DRS-Spektren haben an sich eine starke Aussagekraft in Bezug auf die Position der Absorptionsbanden und deren Existenz an sich. Eine weitere Auswertungsmethode ist die Anwendung der Kramer-Kronigs-Relation zur Analyse der Konstanten A (siehe Gleichung 2.38) und B (siehe Gleichung 2.39) [54, 55]. Diese wurde in dieser Arbeit nicht betrachtet, da das Hauptaugenmerk auf den Beweis der Realisierbarkeit der Methode lag.

## 3.4. Beleuchtungsquellen

Zur Beleuchtung der Proben lagen mehrere Quellen vor. Die größte Flexibilität bot die Hochdruck-Xe-Lampe der Firma LOT mit einstellbarer Leistung von 400 bis 1000 Watt. Neben einem Reflektor und einem Achromat-Objektiv ist ein Wasserfilter eingebaut um den größten IR-Anteil herauszufiltern. Abbildung 3.9 zeigt das Spektrum der Lampe, gemessen bei 400 W mit einem 0,1% Transmissions Abschwächer. Der sinnvoll benutzbare Bereich der Lampe ist mit den vertikalen Linien abgegrenzt und liegt im Bereich von 300 bis 700 nm. Alle optischen Komponenten wie Linsen und UHV-Fenster sind aus Fused Silica und sind für den nahen UV-Bereich geeignet. Dies wurde auch durch die Messungen der einzelnen Komponenten experimentell ermittelt und bestätigt. Dabei betrug der Leistungsverlust hinter allen optischen Elementen bis zu 30%.

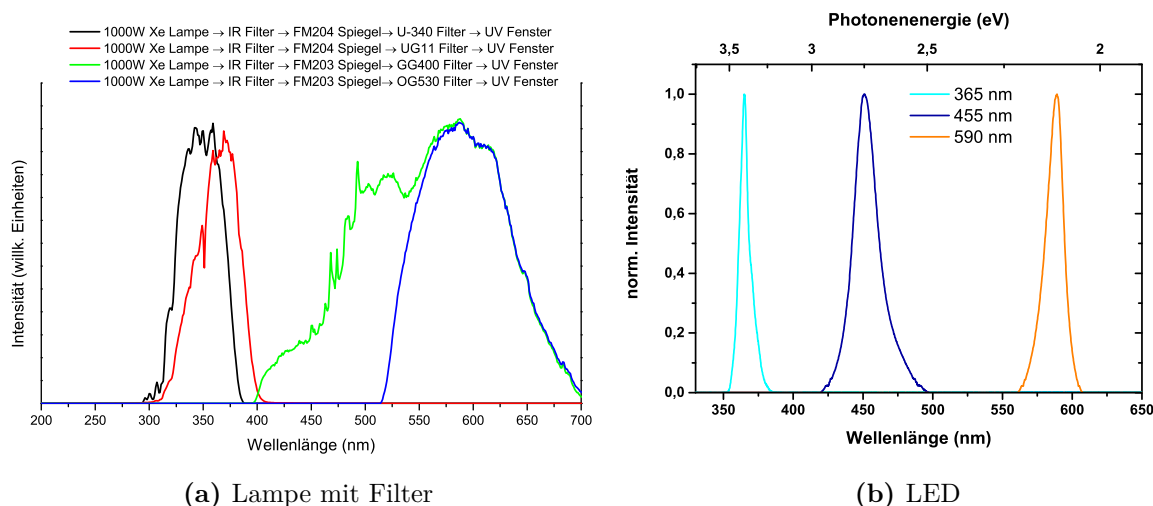
Zur Beleuchtung der Probe in der UHV Kammer "BESSY" wurden verschiedene optische Filter verwendet. Dabei spielen ein UV-Kaltlicht-Spiegel (FM204), für den UV Bereich, und ein Kaltlicht-Spiegel (FM203) für den sichtbaren Bereich die wichtigste Rolle, da die große Leistung der Lampe die meisten anderen Absorptionsfilter binnen Minuten zum Zerspringen bringt. Zur Beleuchtung im UV Bereich wurden



**Abbildung 3.9.:** Emissionsspektrum der LOT Xe-Hochdruck-Lampe bei 400 W mit 0,1% Transmissionsfilter. Grau schraffierter Bereich ist der nicht verwendbare Intensitätsbereich.

ein typischer Aufbau aus dem UV-Kaltlichtspiegel und dem Absorptionsfilter U-340 (ca. 320 -370 nm) oder UG11 (350-370 nm) verwendet, siehe Abbildung 3.10 a) schwarze und rote Kurve. Zur Beleuchtung im sichtbaren Bereich wurden neben dem Kaltlichtspiegel FM203 die Absorptionsfilter GG400 (400-700 nm) oder OG530 (530 – 700 nm) verwendet, siehe Abbildung 3.10 a) grüne und blaue Kurven. Diese Bereiche wurden auf Grund der Absorptionsbanden der DMC- und Spiropyran-Moleküle ausgewählt, siehe Abschnitt 2.1. Das breite Beleuchtungsfenster ist zwar gut um die Absorptionsbanden zu treffen, jedoch ist die Leistung pro nm Wellenlänge und die Photonenzahl vergleichsweise gering, siehe Tabelle 3.1, vor allem im UV-Bereich. So wurden zur Beleuchtung zusätzlich Hochleistungs-LED der Firma ThorLabs angeschafft. Abbildung 3.10 b) zeigt die Spektren der verwendeten LEDs. Deren Verwendung vor allem im UV-Bereich ist nicht nur effektiver (höhere Photonendichte), sondern durch die geringe spektrale Breite auch selektiver, siehe Tabelle 3.1. Das LED-Licht wurde mit einer Achromator-Linse und einer Sammellinse gesammelt und auf die Probe gebündelt. Die Messung der Leistung wurde mit Hilfe des stabilisierten thermischen Absorbers S302C der Firma *ThorLabs* durchgeführt und bezieht sich auf einen runden Beleuchtungsspot von 25,4 mm Durchmesser. Die Messung wurde exsitu durchgeführt, die Fokussierung sowie die Abstände





**Abbildung 3.10.:** Spektren der Beleuchtung bei Verwendung der Lot Lampe mit verschiedenen Spiegeln und Filtern a) und die Spektren der LED Beleuchtungsquellen b). Die Intensitäten sind nicht absolut vergleichbar.

zwischen der Quelle und der Probe wurden zur in-situ-Beleuchtung exakt nachgebaut. Die Photonenzahl ist auf ein Molekül mit der angenommenen Fläche von  $4 \cdot 10^{-19} \text{m}^2$  bezogen. Dies entspricht ungefähr der Fläche des DMC- oder Spiropyran-Moleküls mit 80% Wahrscheinlichkeit. Wie man der Tabelle 3.1 entnehmen kann, ist die Beleuchtung mit UV-LEDs um eine Größenordnung effektiver. Bei Beleuchtung im sichtbaren Bereich ist die LED-Beleuchtungsintensität vergleichbar mit der Xe-Hochdruck-Bogenlampe.

## 3.5. Präparation der Proben

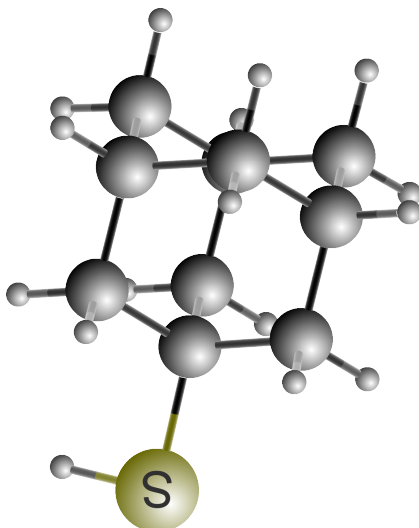
Vor jeder Präparation der Probe fanden einer oder mehrere Reinigungszyklen des Substrats statt. So wurden die Einkristalle mit der Ionen-Kanone in einer Ar-Atmosphäre von  $5 \times 10^{-5}$  mbar gereinigt und anschließend mit Hilfe des Heizelements auf eine bestimmte Temperatur hochgeheizt. Dieses Verfahren wurde durchgeführt bis kein Signal des Kohlenstoffs und Stickstoffs in XPS und NEXAFS zu erkennen war. Ob die Oberfläche der Probe intakt ist, wurde mit Hilfe von LEED<sup>11</sup> überprüft, im Falle unscharfer LEED-Spots wurde der komplette Zyklus wiederholt. Die Moleküle wurden auf das Substrat bei konstanter Temperatur mittels Deposition aus

<sup>11</sup>eng. Low Energy Electron Diffraction, auf deutsch: „Beugung niederenergetischer Elektronen“

Quelle	Spiegel/Bezeichnung	Filter	Nominelle spektrale Breite $\lambda$ (nm)	Zentrale Wellenlänge	Breite $\sigma$ nach Gauss	Leistungsdichte ( $\text{J s}^{-1}\text{m}^{-2}$ )	Photonen im Bereich $\sigma$ pro Molekül	Photonen pro Molekül ( $2\sigma\lambda s$ ) <sup>-1</sup>
Bogenlampe 1000 W	FM204	U340	300-380	347 nm	19 nm	1030	618	16
		UG11	315-400	364 nm	19 nm	886	749	18
	FM203	GG400	400-700	562 nm	72 nm	15456	17066	117
		OG530	530-700	592 nm	43 nm	8759	10404	119
LED max. Leistung	365	-	350-380	365 nm	4 nm	2208	1633	197
	455	-	425-500	452 nm	10 nm	2502	2286	119
	590	-	560-610	587 nm	7 nm	647	765	57

**Tabelle 3.1.:** Experimentell ermittelte Werte der Beleuchtungsquellen bezogen auf die 80-prozentige Fläche eins DMC/Spiropyran Moleküls ( $4 \cdot 10^{-19}\text{m}^2$ ).

einer Knudsen-Zelle aufgebracht. Zur Detektion der Menge an verdampften Molekülen wurde eine in einen Teil des Strahls gebrachte Quartzwaage verwendet. Zur besseren Detektion von Molekülen, vor allem mit geringen Haftkoeffizienten, wurde die Quartzwaage mit Hilfe von Eiswasser gekühlt. Beim Erreichen einer konstanten Sublimationsrate gemessen in Hz/min Frequenzänderung der Quartzwaage, wurde der Shutter des Molekülverdampfers geöffnet und die Zeit gemessen. Die dabei entstandene Veränderung der Frequenz der Eigenschwingung in Hz an dem Quartzoszillator wurde für die Vergleichbarkeit stets protokolliert. Die Position der Probe und des Molekülverdampfers ist bei allen Präparationen identisch. So liefert die Auswertung der XPS- und Ar-NEXAFS Daten und der Vergleich mit bisherigen Ergebnissen, dass z.B eine Veränderung von 37 Hz ungefähr 1 ML DMC-Moleküle entspricht. Diese Richtgröße wurde vor allem bei der Probenpräparation an der "DRS" Kammer benutzt.

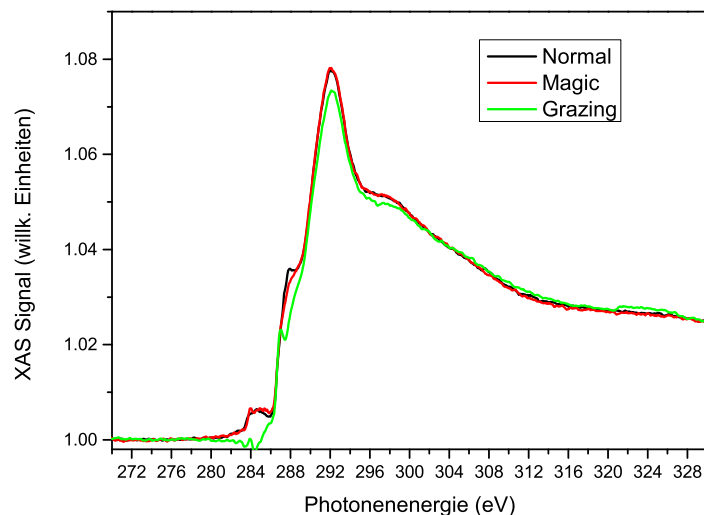


**Abbildung 3.11.:** Skizze eines 1-Adamantanthiol Moleküls. Grau - Kohlenstoff, weiß - Wasserstoff und gelb - Schwefel.

### 3.5.1. Adamantanthiol (AdT)

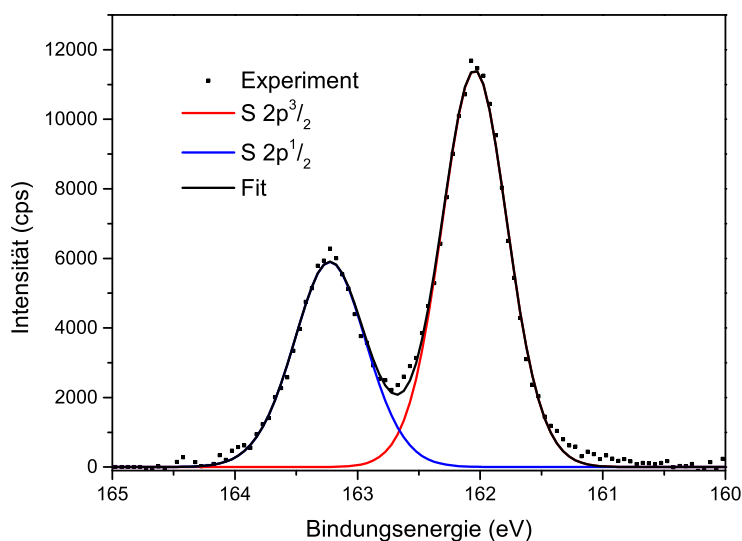
AdT besteht aus 10 Kohlenstoffatomen, die alle in einer  $sp_3$ -Hybridisierung vorliegen und daher stets zum nächsten Nachbarn mit einer Einfachbindung gebunden sind. Abbildung 3.11 zeigt ein Schema eines solchen Moleküls. Einzigartig in seinen Eigenschaften macht das AdT jedoch das Schwefelatom. Die an der Stelle 1 gebundene Thiolgruppe verleiht dem Molekül die Eigenschaft einer zielgerichteten Bindung. Durch eine Abscheidung der Moleküle auf die Goldoberfläche lässt sich maximal eine Monolage AdT herstellen [69]. Das AdT ist durch den Schwefel zum Gold gebunden und erzeugt eine gleichmäßige geordnete Struktur. Die passivierte Oberfläche ist perfekt geeignet um eine maximale Entkopplung der photochromen Moleküle auf der Oberfläche zu erreichen. Die Kugel, die das Adamantan vollständig einschließen würde, hat einen Radius von ca.  $3,2 \text{ \AA}$  [70]. Zusammen mit der Schwefel-Bindungslänge von ca.  $2\text{-}3 \text{ \AA}$  [71] ergibt sich ein abgeschätzter Abstand zwischen Gold- und AdT-Oberfläche von ca.  $5\text{-}6 \text{ \AA}$ . Solch eine AdT-Oberfläche bietet eine optimale Entkopplung da keine  $\pi - \pi$ -Wechselwirkung stattfindet, da schlicht die  $\pi$ -Bindungen im AdT nicht existieren. Durch die Tatsache, dass das AdT ein organisches nichtleitendes Molekül ist, ist die Induktion einer Spiegelladung wie auf einer Metalloberfläche nicht möglich. Aber auch gegenüber chemischen Reaktionen und Radikalen ist Adamantan sehr stabil. Wie in [72, 69] angegeben, ist eine Abscheidung aus der Lösung im UHV nicht möglich. Daher wurde das Verfahren der

Dosierung aus der Gasphase angewandt. Das AdT-Molekül ist schon unter Normalbedingungen leicht flüchtig und sublimiert. Daher ist ein separat gepumptes kleines Volumen mit AdT, in dem im Gleichgewicht aus Pumpleistung und Sublimation ein konstanter Druck herrscht, eine ideale Lösung.



**Abbildung 3.12.:** Ar-NEXAFS Spektrum des AdT auf Au(111) bei RT. Schwarze Linie repräsentiert den Spektrum unter dem normalen Einfall, rot unter dem streifenden ( $20^\circ$ ) Einfall und grün unter dem magischen Winkel ( $54,7^\circ$ ).

Aus diesem Volumen wurde per Dosierventil das AdT über eine Düse gezielt in Richtung der Probe dosiert. Die typische Dosierung betrug 60 sec. bei  $5 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-7}$  mbar also 3-6 Langmuir bei RT. Das anschließende Erhitzen auf 330 K für 10 min. lässt die nicht chemisorbierten AdT-Moleküle desorbieren. In Abbildung 3.12 ist das C-K Ar-NEXAFS einer so präparierten AdT-Schicht dargestellt. Es ist gut erkennbar, dass im Bereich der  $\pi^*$ -Resonanzen (283 bis 286 eV) keine Peaks vorhanden sind, sondern nur starke  $\sigma^*$ -Resonanzen im Bereich von 286 bis 315 eV. Anhand der Spektren lässt sich keine Orientierung ableiten. Dies ist mit der Symmetrie des AdT-Moleküls erklärbar. Die einzige gerichtete Bindung ist die C-S  $\sigma$ -Bindung. Dies könnte auch den einzigen beobachteten Intensitätsunterschied der unter streifenden (grazing) und normal aufgenommenen NEXAFS-Spektren im Bereich von 287 eV erklären. In Abbildung 3.13 der XP-Spektrum des 2p-Elektronen des Schwefels dargestellt. Man erkennt sehr gut einen Doppelpeak, der zu einer einzigen Spezies des Schwefels gehört. Die Bindungsenergien der  $2p_{3/2}$ - und  $2p_{1/2}$ -Peaks entsprechen dem des zum Gold gebundenen Schwefels. Die Analyse der S 2p-Bindungsenergie in XPS



**Abbildung 3.13.:** XP-Spektrum des 2p-Elektronen des Schwefels einer AdT/Au Probe bei RT. Schwarze Quadrate - experimentelle Daten, rote Linie - Fit des  $2p_{3/2}$ , blaue - Fit des  $2p_{1/2}$ , schwarze Linie - Fiteinhülende.

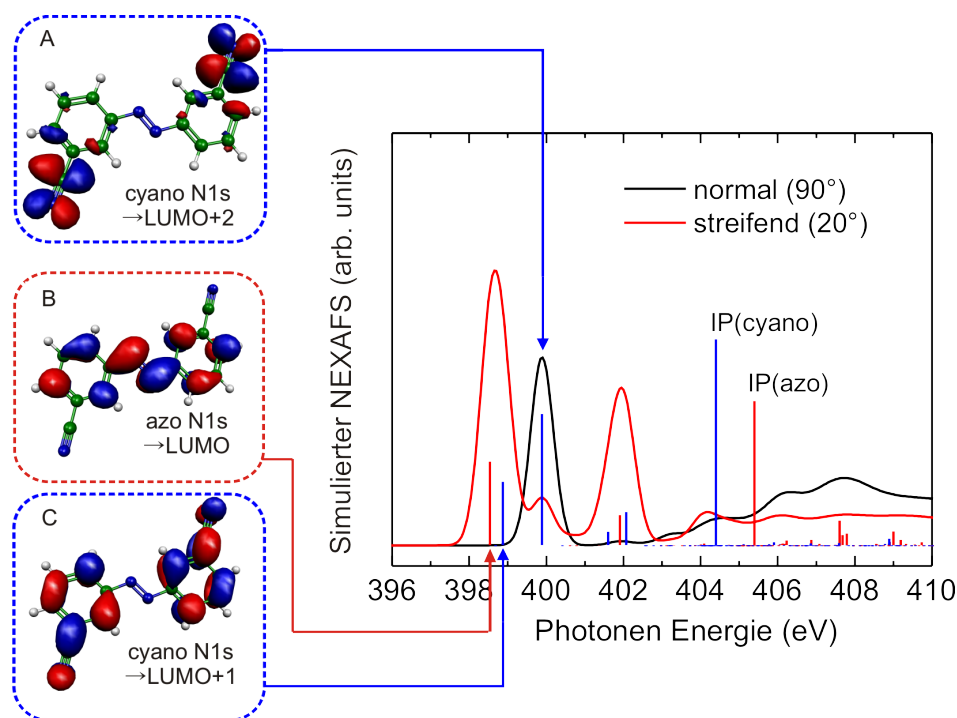
ergibt auch, dass nach dem Erhitzen der Probe der Schwefel vollständig an das Gold gebunden ist [73]. Somit sind alle AdT-Moleküle durch das Schwefelatom an die Oberfläche gebunden. Durch das übermäßiges Dosieren von AdT und anschließendes Erhitzen wurde ebenfalls mit Hilfe von XPS festgestellt, dass die physisorbierten AdT-Moleküle oberhalb der ersten Lage desorbiert sind. Dafür wurde ein zeitlicher Verlauf der Bindungsenergien der C 1s- und S 2p-Linien beim Erhitzen aufgenommen und analysiert [73]. Aufgrund der XP-Spektren zusammen mit den nicht vorhandenen  $\pi^*$ -Resonanzen in Ar-NEXAFS-Spektren ist davon auszugehen, dass alle AdT-Moleküle auf der Oberfläche intakt sind. Ob AdT auf der Au-Oberfläche eine geschlossene Lage bildet, ist ohne STM-Messungen nicht eindeutig beantwortbar. Bei der Betrachtung der Literatur ist jedoch davon auszugehen, da die Modifikation der Goldoberflächen durch Schwefel-Gruppen schon seit langen zu den gängigen Verfahren zur Herstellung von z.B. SAMs zählt [65, 74, 75].



# 4. Azobenzol auf Oberflächen

## 4.1. Simuliertes NEXAFS von freiem *trans*-DMC

Um NEXAFS-Spektren des Di-metha-cyano-Azobenzols auf Oberflächen interpretieren zu können ist es einfacher, zuerst das theoretisch berechnete Spektrum des freien Moleküls zu betrachten. In Abbildung 4.1 ist das theoretische NEXAFS Spektrum eines freien DMC-Moleküls dargestellt. Dieses wurde unter Zuhilfenahme des StoBe-Codes mit der DFT-optimierten Geometrie des *trans*-DMC-Moleküls errechnet. Das planare DMC-Molekül ist parallel zum  $\vec{E}$ -Vektor des einfallenden Lichts festgesetzt worden. Das simulierte Absorptionsspektrum im Bereich der  $\pi^*$  Resonanzen für streifenden Einfall (rot) setzt sich hauptsächlich aus drei Übergangsresonanzen zusammen. Die Resonanz bei einer Energie von 398.5 eV (B) gehört zur Azo N 1s  $\rightarrow$  LUMO Anregung. Wie im Unterabschnitt 2.2.2 beschrieben, erfolgt die Anregung aus einem sphärischen 1s-Orbital in ein über dem Molekül delokalisiertes  $\pi^*$ -Orbital wie links in Abbildung 4.1 abgebildet. Die Absorption bei 398,9 eV (C) stammt vom Cyano N 1s  $\rightarrow$  LUMO+1 Übergang. Wie der Abbildung 4.1 zu entnehmen ist, ist das zugehörige  $\pi^*$ -Molekülorbital nur am Phenylring und der Cyanogruppe lokalisiert. Eine Delokalisierung zwischen beiden Phenylringen ist nicht vorhanden. Die Orientierung des Dipolvektors des Endzustands ist senkrecht zur Phenylring-Ebene. Die Absorption bei 399,9 eV (A) entspricht dem Cyano N 1s  $\rightarrow$  LUMO+2-Übergang. Das LUMO+2 ist nur auf der Cyanogruppe lokalisiert. Bei dieser Anregung liegt der Endzustands Dipol-Vektor parallel zur Phenylringebene. Die Delokalisierung des LUMO+1-Orbitals ist auch der Grund für eine niedrigere Energie im Vergleich zum LUMO+2. Dieser Unterschied in der Energie und die Tatsache, dass die beiden Molekülorbitale senkrecht zueinander sind, erlaubt durch das Anwenden der Gleichung 2.18 eine eindeutige Aussage über die Orientierung eines Phenylringes zum Ausbreitungsvektor des anregenden Lichts. Die Resonanzen im Bereich von 401-403 eV stammen von Übergängen nach LUMO+3,4,5.



**Abbildung 4.1.:** Simuliertes DMC NEXAFS-Spektren mit den Orbitalen der ersten drei LUMO's

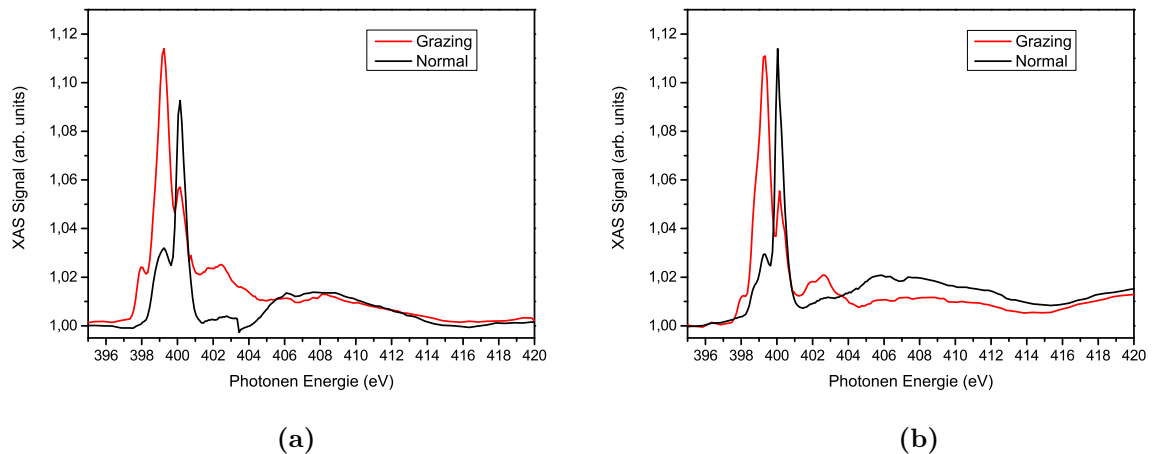
Diese sind nicht eindeutig lokalisiert und erlauben keine eindeutigen Rückschlüsse über die Orientierung. Das Ionisationspotential (IP) des Cyano-N 1s-Elektrons liegt bei 404,3 eV und das des Azo-N 1s-Elektrons bei 405,3 eV. Dieser Unterschied, der offensichtlich an der unterschiedlichen chemischen Bindung der Azo-Stickstoffatome im Vergleich zu den Cyano-Stickstoffatomen liegt, sollte auch im XP Spektrum beobachtet werden. Die Dreifachbindung des  $sp_3$ -hybridisierten Stickstoffatoms in der Cyanogruppe führt zu einer höheren Elektronendichte um den Stickstoffkern, was zur einer Erniedrigung der Bindungsenergie des 1s-Elektrons, im Vergleich zu einem  $sp_2$ -hybridisierten Stickstoffatom in der Azo-Gruppe, führt. Dies erlaubt eine eindeutige Identifizierung der einzelnen Stickstoff-Gruppen im XP-Spektrum. Der nicht-planare *cis*-Zustand des DMC-Moleküls spiegelt sich hauptsächlich in der Veränderung des LUMO-Zustandes wider, dieser schiebt leicht zu höheren Energien, da die Delokalisation kleiner wird. Die LUMO+1,2-Energien sind in erster Näherung unverändert, somit würde man nach einem Schaltprozess von *trans* nach *cis* eine Veränderung der Winkelabhängigkeit der Ar-NEXAFS Signale erwarten, die vom N1s  $\rightarrow$  LUMO+1,2 stammen und mit der geometrischen Umorientierung des Phenylrings einhergehen. Die Bindungsenergie des N1s der Cyano- und Azo-Stickstoffatome blie-



be dabei unverändert.

## 4.2. DMC auf CoO

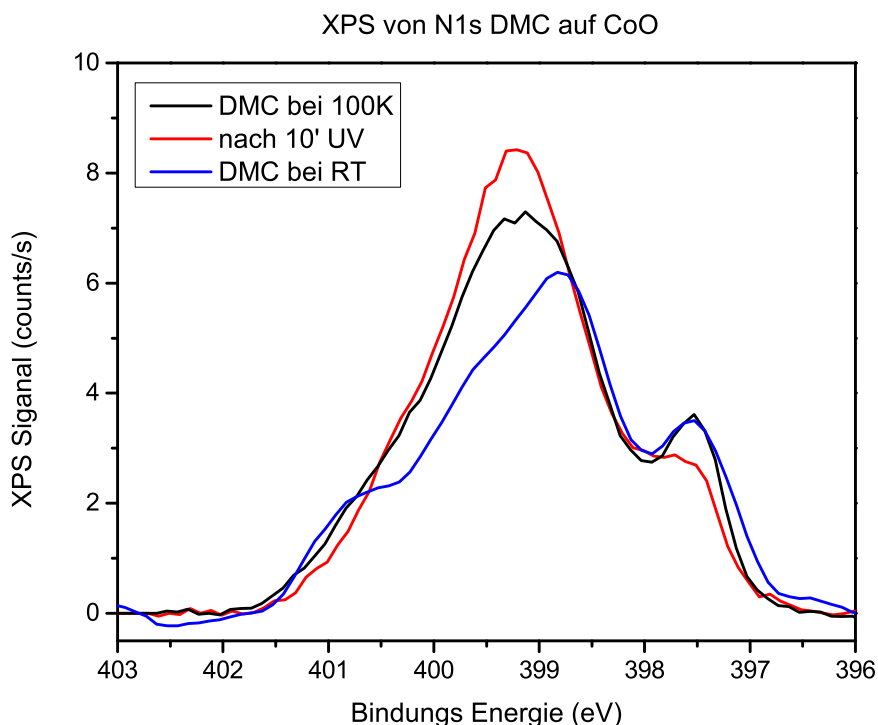
Unter Einbezug der Ergebnisse von DMC auf Gold und Kupfer [23, 24] ist das Verwenden einer nichtleitenden Schicht als Oberfläche einer der Ansätze zur Entkopplung der Moleküle vom Substrat. Die einfachste Herstellung einer isolierenden Schicht ist die Oxidation eines Metallfilms. Hierzu wurde das Ag(100) Substrat verwendet, auf das Kobalt aufgedampft und anschließend durch Erhitzen unter Zufuhr von Sauerstoff durchoxidiert wurde. Die genau Prozedur ist in [76, 77] beschrieben.



**Abbildung 4.2.:** N-K Ar-NEXAFS-Spektrum von 1 ML DMC auf CoO bei RT (a) und bei 100 K (b). Die Rote Linie stellt das Spektrum unter streifenden Einfall, die schwarze das unter normalem Einfall dar.

In Abbildung 4.2 ist das winkelabhängige Spektrum des N-K NEXAFS von 1 ML DMC auf CoO/Ag(111) bei Raumtemperatur (RT) a) und bei 100 K b) dargestellt. Das Spektrum bei 100 K zeigt in der  $\pi^*$ -Region des Spektrums bei streifendem Einfall vier scharfe  $N1s \rightarrow LUMO+X$  Resonanzen (398,0 eV; 398,8 eV; 399,1 eV; 400,1 eV). Aus Abschnitt 4.1 ist bekannt, dass physisorbierte Moleküle in einem Ar-NEXAFS Spektrum drei scharfe  $\pi^*$ -Resonanzen aufzeigen sollten. Die Existenz einer vierten Resonanz deutet auf eine chemische Modifikation der DMC-Moleküle durch die Oberfläche hin. Die Auswertung der Energiedifferenz der letzten beiden  $\pi^*$ -Resonanzen (1 eV) als auch ihrer spektralen Form im Vergleich mit der des

freien DMC-Moleküls aus Abschnitt 4.1 lassen nur einen Rückschluss zu, nämlich dass es sich bei den Intensitäten bei 399,1 eV und 400,1 eV um Resonanzen der Cyano-Gruppe handeln muss. Die  $\pi^*$ -Resonanz bei 398,8 eV kann dem N 1s  $\rightarrow$  LUMO+X-Übergang der Azo-Gruppe zugeordnet werden. Deren Intensität ist jedoch im Vergleich zu den theoretischen Rechnungen, aber auch im Vergleich zu der von DMC auf Gold [24], sowohl in dem Spektrum unter streifendem Einfall als auch für senkrechten Einfall sehr schwach. Mit sehr großer Wahrscheinlichkeit ist die geringe Intensität des Azo N1s  $\rightarrow$  LUMO (398,8 eV)-Übergangs durch die chemische Modifikation eines Teils der DMC-Moleküle an der Azo-Gruppe erklärbar. Nach einem Aufbrechen der Doppelbindung zwischen den Stickstoffatomen der Azo-Gruppe würde das LUMO des trans DMC als angeregter Endzustand nicht mehr existieren. Die bisher nicht beobachtete  $\pi^*$ -Resonanz bei 398,0 eV kann nur von einer  $\pi$ -Bindung des modifizierten DMC-Moleküls stammen. Vergleicht man die N-K NEXAFS-Spektren bei 100 K (Abbildung 4.2 b) und bei Raumtemperatur (Abbildung 4.2 a), so ist ersichtlich, dass die Intensität der  $\pi^*$ -Resonanz bei 398,0 eV bei RT stärker ausgeprägt ist. Die Auswertung der Intensitäten für beide Einfallswinkel unter Anwendung der Gleichung 2.18 liefert für beide Temperaturen der Probe, dass das neu entstandene Orbital nahezu senkrecht zur Oberfläche orientiert ist. Der mittlere Winkel des delokalisierten Cyano-Orbitals ist  $60^\circ$  zur Oberfläche und der des lokalisierten Cyano-Orbitals  $33^\circ$  zur Oberfläche. Unter den beschriebenen Annahmen und Rechnungen (siehe Unterabschnitt 2.2.2) ergibt sich als eine von vier rechnerisch möglichen Orientierungen, bezogen auf den Phenyl Ring mit dem Azo-Stickstoffatom als Drehpunkt: der Phenyl-Ring ist  $28^\circ$  von der Oberfläche abstehend und um  $17^\circ$  um die N-Phenyl Achse, bei Betrachtung des Phenyl-Rings zum Drehpunkt, im Gegenuhrzeigersinn gedreht.



**Abbildung 4.3.:** N1s XP-Spektrum vom 1 ML DMC auf CoO. Moleküle nach dem Aufdampfen bei 100 K (schwarze Linie), Moleküle nach dem Hochheizen auf RT (blaue Linie) und Moleküle nach dem Beleuchten mit intensiver UV-Strahlung bei 100 K (rote Linie).

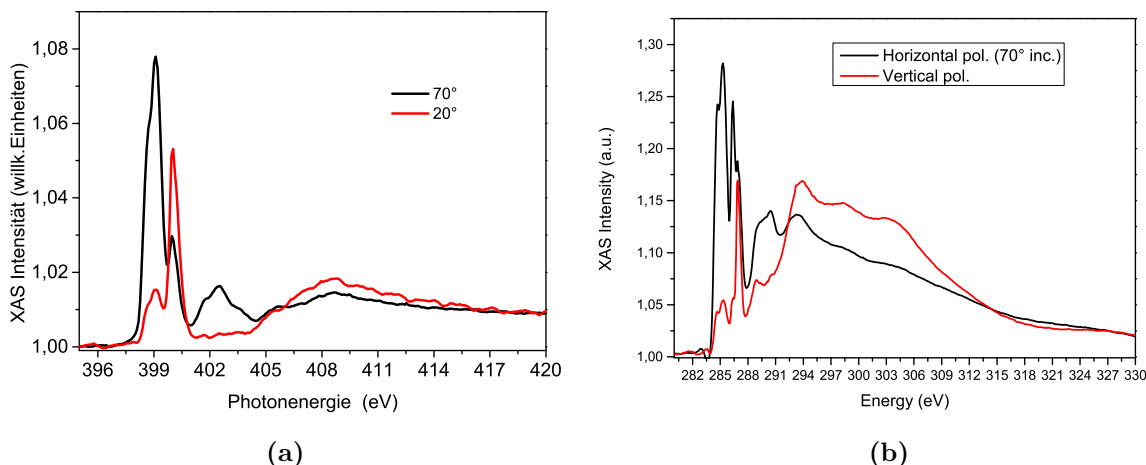
In zuvor publizierten Arbeiten über DMC auf Au(111) wurde gezeigt, dass ein physisorbiertes DMC-Molekül zwei Spezies von Stickstoff in XP-Spektren zeigt [25], nämlich die des Azo-Stickstoffes bei 399,8 eV und die des Cyano-Stickstoffes bei 398,8 eV. Abbildung 4.3 zeigt das XP-Spektrum von 1 ML DMC auf CoO bei 100 K. Es ist erkennbar, dass im Spektrum mehr als zwei Spezies an Stickstoff vorhanden sein müssen. Außer der zwei Spezies bei 398,8 eV und 399,8 eV sind zusätzlich eine Komponente bei 397,5 eV und eine im Bereich um 400,7 eV erkennbar. Alleine diese Tatsache bestätigt die zuvor geäußerte Vermutung, dass die DMC-Moleküle auf der CoO-Oberfläche zum Teil chemisch modifiziert werden. Eine Verringerung des XPS Signals des N1s mit der Temperatur deutet auf eine mögliche Desorption einiger Moleküle hin. Das dargestellte Spektrum ist auf den absoluten Ringstrom der Röntgenquelle skaliert und bietet keine absolute Vergleichbarkeit der Menge an Stickstoff auf der Oberfläche. Ein Verhältnis der Flächen des Stickstoffspektrums zur Fläche des Co 3s-Spektrums, aufgenommen bei gleicher Anregungsenergie, bietet je-

doch eine gute Vergleichbarkeit. Die Probe bei 100 K hat einen N1s/Co3s-Wert von 0,24. Dieselbe Probe weist nach dem Erhitzen einen N 1s/Co 3s-Wert von 0,18 auf. Das entspricht einer Reduktion des Stickstoffes auf der Oberfläche von ca. 26%. Bei Raumtemperatur bleiben nur die Moleküle haften, die im Falle einer Physisorption ausreichend hohe Bindungsenergie zur Oberfläche haben oder die eine Chemisorption mit der Oberfläche eingegangen sind. Vergleicht man nun die spektrale Form der XPS-Spektren der Probe bei 100 K und RT, so erkennt man eindeutig, dass mit der Temperaturerhöhung ein Fortschreiten der chemischen Modifikation der DMC-Moleküle einhergeht (blaue Linie). Der Anteil der Komponente bei 399,8 eV zum Gesamtspektrum (Azo-Stickstoff) verringert sich. Die kleine Schulter im Bereich der Bindungsenergie von 400,7 eV ist nun stärker ausgeprägt. Somit muss das XP-Spektrum von DMC auf CoO bei RT mit mindestens vier Spezies gefittet werden. Die zwei zusätzlichen, durch chemische Modifikation entstandenen Stickstoff-Spezies sind schwierig zuzuordnen. Die Intensität der Azo N1s  $\rightarrow$  LUMO-Resonanz im N-K Ar-NEXAFS zeigen sowohl im Spektrum mit streifendem Einfall als auch im Spektrum mit normalem Einfall eine viel zu geringe Intensität im Vergleich zur Theorie. Eine Erklärung für alle diese Unterschiede in den Ar-NEXAFS- und XP-Spektren zu den Spektren des freien trans-DMC ist, dass die Moleküle an der Azo-Gruppe aufbrechen und eine Einfach- oder eine Doppelbindung zum Sauerstoff oder dem Cobalt des CoO eingehen. Falls dieses eine Doppelbindung wäre, könnte das auch die neue Resonanz bei 398,0 eV erklären. Das Beleuchten der Probe mit UV Strahlung der Wellenlänge von 300-400 nm führt im XP-Spektrum (rote Linie in Abbildung 4.3) zu einer Verschiebung der Intensität von 397,5 eV nach 399,8 eV. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Beleuchten der Probe mit UV-Strahlung die Einfachbindungen zum Substrat in Doppelbindungen umwandelt. Wegen dieser chemischen Reaktionen auf der Oberfläche kann man sicher sagen, dass die DMC-Moleküle auf Oberflächen von Metalloxiden mit größter Wahrscheinlichkeit ihre photochromen Eigenschaften verlieren.

### 4.3. DMC auf Bi(111)

Der anfängliche Versuch, die Moleküle durch eine Isolatorschicht von der Oberfläche zu entkoppeln, schlug auf Grund der chemischen Eigenschaften der meisten Metalloxide fehl. Eine inerte metallische Oberfläche wie Au(111) hat schon in früheren Experimenten gezeigt, dass die Moleküle auf der Oberfläche nur eine sehr kleine

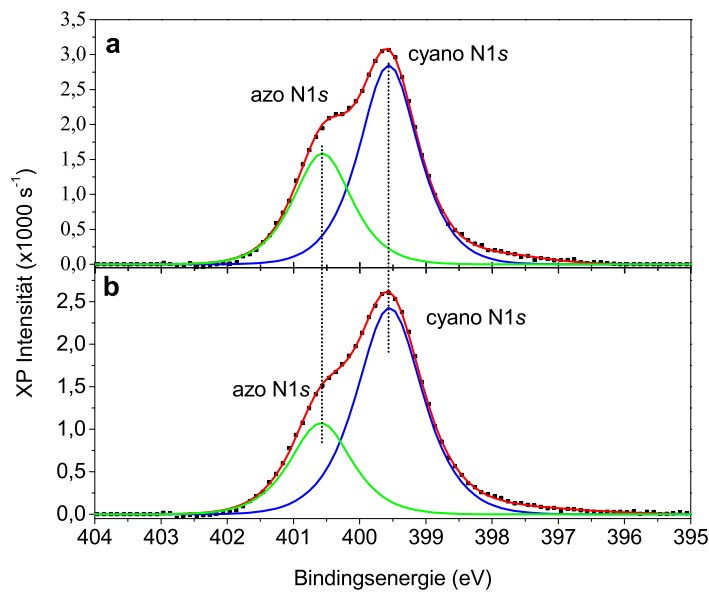
Wechselwirkung zeigen, ein Schalten wurde jedoch nicht beobachtet. In der Literatur [78, 79, 80] wird als Grund oft die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Spiegelladungen genannt. Die vom Molekül durch das bestrahlen mit Licht aufgenommene Energie, wird an das Substrat geleitet. Ein möglicher Ansatz wäre somit, die Leitfähigkeit im metallischen Substrat zu verändern oder auszunutzen, damit die vom Molekül aufgenommene Energie nicht vom Substrat aufgenommen und abgeleitet werden kann. Ein guter Kandidat, dessen natürliche Eigenschaften diesen Grundgedanken erfüllen, ist kristallines Bismut in der (111)-Orientierung. Die Besonderheit dieser Oberfläche liegt darin, dass der ideale Bi(111)-Kristall aus kovalent gebundenen Doppelschichten besteht, die untereinander durch Van-der-Waals-Kräfte gehalten werden. In der Literatur [81, 82, 83] wurden bereits die besonderen Eigenschaften des Bi(111) gezeigt, vor allem, dass nur die ersten beiden Lagen des Bi(111) ein gute Leitfähigkeit in der Oberflächenebene haben und senkrecht zur Oberflächenebene eine sehr geringe Leitfähigkeit bis hin zu isolierend aufweisen. Somit sollte sich die Bi(111)-Oberfläche wie eine inerte Au-Oberfläche verhalten mit der Ausnahme, dass die Leitfähigkeit senkrecht zur Oberfläche um Größenordnungen geringer ist. Somit könnten die photochromen Moleküle die auf die Bi(111)-Oberfläche aufgebracht werden, eine geringere Bindungsenergie zur Oberfläche aufzeigen als bei Gold, und man könnte erwarten, dass die photochromen Eigenschaften nicht gequencht sind. Zur Untersuchung dieser Überlegung wurden 0,8 ML DMC auf Bi(111) präpariert und mit röntgenspektroskopischen Methoden untersucht. Die DMC-Moleküle wurden nach dem in Abschnitt 3.5 beschriebenen Verfahren bei 110 K auf die Bi(111)-Oberfläche aufgedampft.



**Abbildung 4.4.:** N-K a) und C-K b) AR-NEXAFS Spektren unter streifendem Einfall (schwarze Linie) und normalem Einfall (rote Linie) von 0,8 ML DMC auf Bi(111) bei 110 K.

In Abbildung 4.4 a) ist das Ar-NEXAFS von 0,8 ML DMC auf Bi(111) bei 110 K dargestellt. Sowohl unter streifendem ( $20^\circ$ ) Einfall (schwarze Linie) als auch bei senkrechtem Röntgenstrahlungseinfall erkennt man die drei  $\pi^*$ -Resonanzen bei 398,7 eV, 399,1 eV und bei 400,1 eV. Betrachtet man die spektrale Form des freien trans DMC-Moleküls in Abschnitt 4.1, so ist ersichtlich, dass das theoretische Spektrum mit dem des DMC auf Bi(111) eine sehr gute Übereinstimmung für beide Einfallswinkel zeigt. Die absolute Energieposition der  $\pi^*$ -Resonanzen ist konstant um +0,2 eV gegenüber dem simulierten freien trans-Molekül verschoben. Die relativen Abstände der einzelnen Resonanzen sind jedoch mit dem simulierten NEXAFS-Spektrum identisch. Auch die Resonanzen der höheren LUMO's im Bereich von ca. 401-403 eV sind in sehr guter Übereinstimmung mit der Theorie. Der signifikante Unterschied ist, dass die DMC-Moleküle auf Bi(111) entweder alle nicht vollständig flachliegen oder mehr als eine Phase existiert, nämlich eine mit flachliegenden trans-Molekülen und eine oder mehrere mit nicht flach liegenden Molekülen. Abbildung 4.4b) zeigt Ar-NEXAFS-Spektren der C-K-Kante der gleichen 0,8 ML DMC-Probe auf Bi(111). Auch diese Spektren zeigen eine starke Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Röntgenstrahlung. Auf Grund der Anzahl und Vielfalt der einzelnen Resonanzen des C-K AR-NEXAFS Spektrums ist eine Auswertung des Winkels der einzelnen Molekülgruppen nach dem im Unterunterabschnitt 3.2.1.2 geschilderten Verfahren nicht sinnvoll. Es ist jedoch möglich die Resonanz bei 285 eV als Resonanz des Benzol-

rings zu identifizieren [84, 85]. Diese zeigt eine ähnliche Winkelabhängigkeit wie die, die sich aus dem N-K-NEXAFS-Spektrum ergeben hat, mit dem Unterschied, dass die resultierenden Winkel der Orbitale zur Oberfläche aus dem C-K-NEXAFS, wie in Unterunterabschnitt 3.2.1.2 geschildert, weniger eindeutig sind. Daher dienen die Winkel, die aus den C-K-Ar-NEXAFS-Spektren extrahiert werden, in folgenden nur zur Überprüfung, denn im Falle einer Orientierungsänderung der Moleküle sollte diese in gleichem Maß sowohl in den N-K- als auch in den C-K-Ar-NEXAFS-Spektren zu sehen sein.



**Abbildung 4.5.:** XP-Spektren von 0,8 ML DMC auf Bi(111) bei 110 K a) nach der Deposition der Moleküle und b) nach dem Beleuchten mit intensiver Röntgenstrahlung (398,7 eV). Schwarze Quadrate - experimentelle Daten, rote Linie - einhüllende der Anpassung, blaue Linie - Anpassung des Cyano-N1s und grüne Linie - Anpassung des Azo-N1s.

Um eine Chemisorption oder allgemein chemische Veränderungen der DMC-Moleküle durch das Bi(111)-Substrat auszuschließen, wurde die Bindungsenergie der C1s- und N1s-Elektronen mit Hilfe von XPS bestimmt. Abbildung 4.5 zeigt das XP-Spektrum der N1s-Elektronen. Diesem kann man entnehmen, dass in der Probe mit 0,8 ML DMC auf Bi(111) zwei Spezies von Stickstoffatomen existieren, eine mit einer Bindungsenergie von 399,6 eV und eine mit einer Bindungsenergie von 400,6 eV. Wie schon in Abschnitt 4.1 geschildert, erwartet man bei einer reinen Physisorption nur

zwei Spezies von Stickstoffatomen. Diese Bindungsenergien liegen, wie auch in theoretischen Rechnungen, 1 eV auseinander. Die sehr gute Übereinstimmung der spektralen Form des Ar-NEXAFS mit den simulierten NEXAFS-Spektren und die Existenz von zwei Stickstoff-Spezies im XP-Spektrum mit den erwarteten energetischen Abständen lassen nur einen Schluss zu: Die DMC Moleküle sind auf der Bi(111)-Oberfläche physisorbiert.

Die Anwendung von Gleichung 2.18 auf die N-K-Ar-NEXAFS-Spektren der 0,8 ML DMC auf Bi(111)-Probe ergibt einen mittleren Winkel für das delokalisierte Cyano-Orbital von  $29^\circ \pm 5^\circ$  zur Oberflächen-Normale und  $61^\circ \pm 5^\circ$  für das lokalisierte Cyano-Orbital. Diese Winkel würden sich ergeben wenn beide Benzolringe des Moleküls für alle Moleküle eine identische Orientierung aufweisen würden. Das ist jedoch sehr unwahrscheinlich. Dies wird auch durch die wissenschaftliche Literatur bestätigt [86]. So physisorbiert ein organisches Molekül auf der metallischen Oberfläche unter der Maximierung der Van-der-Waals-Kräfte, die wiederum proportional zur Kontaktfläche sind [87]. Wenn beide Benzolringe um  $29^\circ$  aufgerichtet wären, würde es bedeuten, dass die Van-der-Waals-Bindung nur durch die Azo-Stickstoffatome realisiert wäre. Das wäre nur dann sinnvoll, wenn es abstoßende Kräfte zwischen der Oberfläche und den Benzolringen gäbe. Es ist daher plausibel, dass nur einer der Benzolringe seine Orientierung ändert, während der andere flach auf der Oberfläche physisorbiert ist. Mit dieser Überlegung wäre bei der Berechnung des Orientierungswinkels von zwei Phasen auszugehen, die der Spezies der aufgerichteten Benzolringe und der Spezies der flach physisorbierten Benzolringe. Um nun eine quantitative Auswertung der einzelnen Spezies zur ermöglichen, erweitern wir die Gleichung 2.18. Das Verhältnis der Resonanz-Signalstärke ist durch die experimentellen Resultate vorgegeben. Das Signal ist nun die Summe der Beiträge der Resonanzintensitäten der flach orientierten Benzolringe und deren Cyano-Gruppen sowie der nicht flach orientierten Benzolringe und den entsprechenden Cyano-Gruppen. Die Gesamtmenge an Benzolringen ist konstant, daher wird bei der Berechnung der auf eins normierte Faktor  $K$  für die nicht flachen Benzolringe und der Faktor  $(1-K)$  für die flachen Benzolringe eingeführt. Diese Erweiterungen führen nun zur Formel :

$$R = \frac{(1 - K)I_{sum}[P, \theta, \alpha_1] + K I_{sum}[P, \theta, \alpha_2]}{(1 - K)I_{sum}[P, \pi/2, \alpha_1] + K I_{sum}[P, \pi/2, \alpha_2]}, \quad (4.1)$$



mit  $R = \frac{I_{p-pol.}}{I_{s-pol.}}$  und  $I_{sum}$  als

$$I_{sum}[P, \theta, \alpha_{1,2}] = P * I[\theta, \alpha_{1,2}] + (1 - P) * I[\pi/2, \alpha_{1,2}]. \quad (4.2)$$

Mit  $P$  als Polarisationsgrad und mit  $I$  als die normierte Intensität für horizontale und vertikale Polarisation für vektorähnliche Orbitale auf einer Oberfläche mit dreizähliger Symmetrie [46] mit

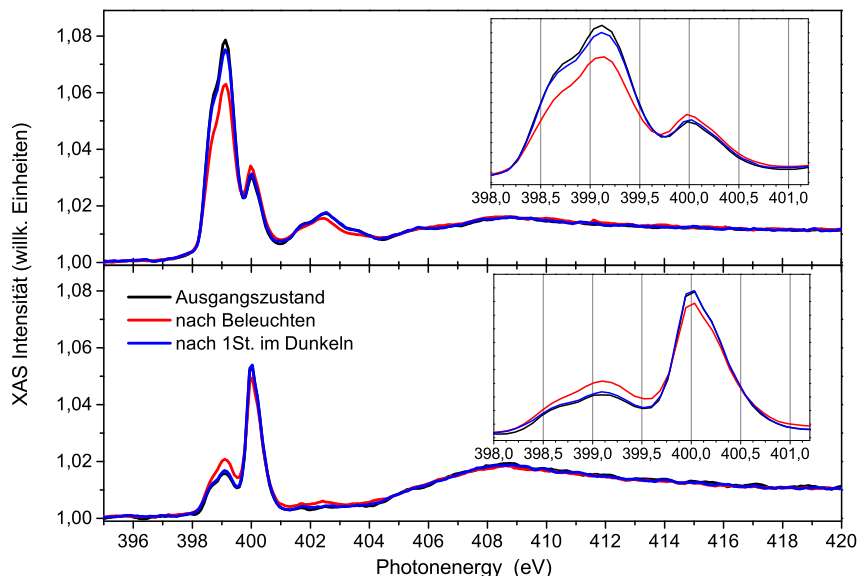
$$I[\theta, \alpha_{1,2}] = \cos^2 \theta \cos^2 \alpha_{1,2} + 1/2 \sin^2 \theta \sin^2 \alpha_{1,2}, \quad (4.3)$$

wobei  $\alpha_1$  nun den Winkel der Orbitale der flach orientierten Cyanogruppe repräsentiert und  $\alpha_2$  den variablen Winkel der Orbitale der nicht flach orientierten Cyano-Gruppen. Diese Überlegung und Formel führt nun zu einer Fallunterscheidung. Jedes Molekül besteht aus zwei Benzolringen, somit ist eine Veränderung an der Hälfte aller Benzolringe gleichbedeutend damit, dass alle Moleküle eine geometrische Umorientierung vollzogen haben. Das ist der erste statische Fall. Der zweite Fall ist eine variable Betrachtung der Orientierung der nicht flach liegenden Benzolringe in Abhängigkeit von deren Anzahl bezogen auf die Gesamtmenge aller Benzolringe. Bei diesem Fall gibt es zwei mathematische Grenzen. Die erste Grenze ist zugleich auch der statische dritte Fall wo beide Benzolringe pro Molekül die gleiche Orientierung im Raum haben. Dieser Fall ist gleich mit dem mittleren Winkel, der sich aus der Auswertung nach Gleichung 2.18 ergibt. Der letzte Fall ist die zweite mathematische Grenze. Unter einem bestimmten prozentualen Anteil an umorientierten Benzolringen ist die Orientierung des delokalisierten Cyano-Orbitals senkrecht zur Oberflächennormale und parallel zur Oberflächeebene. Ab diesem Punkt existiert keine reelle Lösung für die Gleichung 4.1 mehr. In diesem Extremfall sind die jeweiligen Benzolringe um  $90^\circ$  von der Oberfläche nach oben aufgerichtet. Diese Vorbetrachtung ist wichtig um die im weiteren beschriebenen Effekte zu verstehen.

Bei der Suche nach Strahlenschäden und der Untersuchung der Stabilität auf Röntgenexposition ist ein bemerkenswerter Effekt beobachtet worden. Die spektrale Form des N-K-Ar-NEXAFS veränderte sich signifikant bei der Beleuchtung der Probe

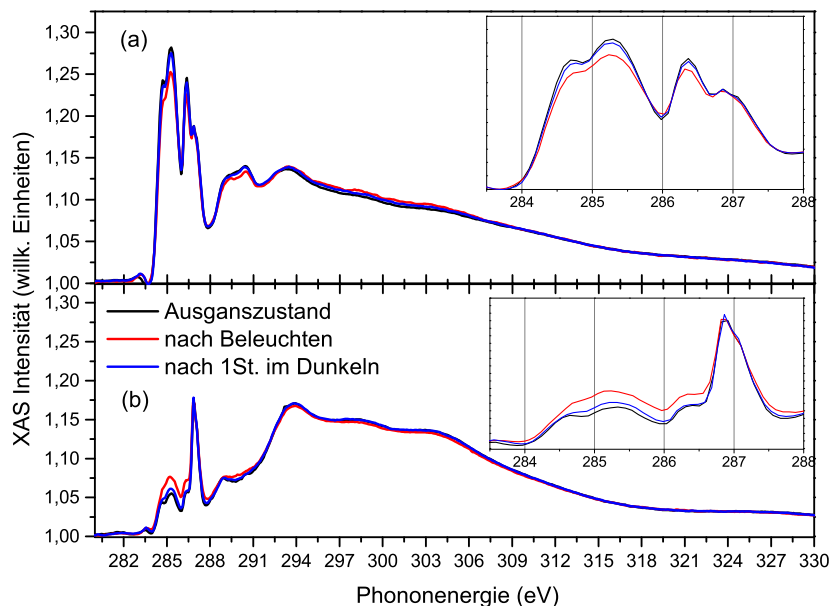
mit einer intensiver Röntgenstrahlung der Energie von 398,7 eV, wobei die spektrale Form nach einer Stunde ohne Beleuchtung wieder nahezu vollständig identisch mit dem Ausgangszustand wurde. Zum quantitativen Beweis dieses Effektes wurden mehrere Modifikationen an der Apparatur notwendig. Zur Beleuchtung mit Röntgenstrahlen wurden die Blenden und der Austrittsspalt vollständig aufgeföhren, während sie zur Messung auf ein sinnvolles Minimum zugezogen wurden. Der Unterschied der Intensität der Röntgenstrahlung zwischen Beleuchten und Messen betrug nach dieser Einstellung rund einen Faktor von  $10^2$ , siehe Tabelle 4.1. Um sicherzustellen, dass die Intensität der Röntgenstrahlung beim Messen die Moleküle nicht verändert, wurde die Probe ca. 1 Stunde lang mit der verringerten Röntgenintensität beleuchtet. Dieses ergab nun keine Veränderung in der spektralen Form oder den Intensitäten der einzelnen Übergänge. Eine eventuelle Verschiebung des Beleuchtungsflecks auf der Probe durch Längenkontraktion oder Ausdehnung des Manipulators auf Grund einer Temperaturänderung, bedingt durch die Probenkühlung, kann ausgeschlossen werden. Der Beleuchtungs-Spot hatte eine Größe von 0,5 mm  $\times$  1,2 mm (H  $\times$  V) und war somit größer als der Spot beim Messen von 0,4 mm  $\times$  0,9 mm. Zudem wurde die Position der Probe während des kompletten Experiments nicht manuell verändert.

In Abbildung 4.6 sind die N-K-Ar-NEXAFS-Spektren von 0,8 ML DMC auf Bi(111) nach dem Aufdampfen (schwarze Linien), nach 20 minütiger Beleuchtung mit intensiver Röntgenstrahlung der Energie 398,7 eV (rote Linien) und nach einer Wartezeit von einer Stunde ohne Beleuchtung (blaue Linien) dargestellt. Das obere Paneel der Abbildung 4.6 zeigt die reversible Veränderung des Spektrums bei streifendem Einfall. Die Resonanz des N1s  $\rightarrow$  LUMO+1-Übergangs hat nach der Beleuchtung eine um 25% geringere Intensität. Die Intensität des N1s  $\rightarrow$  LUMO+2-Übergangs vergrößert sich um 15%. In dem unteren Paneel der Abbildung 4.6 sind die N-K-Ar-NEXAFS-Spektren der gleichen Probe bei vertikaler Polarisation dargestellt. In diesen ist die Änderung der Intensitäten genau umgekehrt. Die Intensität des N1s  $\rightarrow$  LUMO+1 ist um 22 % größer und die Intensität des N1s  $\rightarrow$  LUMO+2 um 11% kleiner gegenüber dem Ausgangsspektrum der Probe. Nach einer Stunde Warten ohne Beleuchten veränderten sich die Intensitäten der einzelnen Resonanzen zu 95% in Richtung der Ursprungsform. Diese Art von Veränderung würde man nur beobachten, wenn Moleküle oder deren Teile ihre geometrische Orientierung auf der Oberfläche ändern. Wichtig ist dabei, dass die Moleküle chemisch nicht verändert werden. Um das zu zeigen wurde die Probe in der Position für XPS-Messungen mit



**Abbildung 4.6.:** N-K-Ar-NEXAFS-Spektren unter streifenden Einfall mit horizontaler Polarisation (oberes Paneel) und mit vertikaler Polarisation (unteres Paneel) von 0,8 ML DMC auf Bi(111) bei 110 K. Ausgangszustand (nach der Präparation) - schwarze Linie, nach der Beleuchtung mit intensiver Röntgenstrahlung der Energie von 398,8 eV für 20 min. - rote Linie und nach einer Wartezeit von einer Stunde ohne Bestrahlung bei 120 K - blaue Linie. Die Abbildungen in den Insets stellen eine Vergrößerung des Bereiches der ersten drei  $\pi^*$ -Resonanzen da.

intensiver Röntgenstrahlung der Energie von 398,7 eV beleuchtet und anschließend wieder mit XPS vermessen. Abbildung 4.5 b) zeigt das N1s XPS-Spektrum von 0,8 ML DMC auf Bi(111) nach dem Beleuchten. Im Vergleich zu dem XP-Spektrum vor dem Beleuchten (Abbildung 4.5 a)) sind die Veränderungen durch das Beleuchten nur geringfügig. Es kann keine Verschiebung der einzelnen Komponenten oder das Auftauchen von neuen beobachtet werden. Dies lässt nur einen Schluss zu: Die Moleküle haben sich nach der Beleuchtung nicht chemisch verändert.



**Abbildung 4.7.:** C-K Ar-NEXAFS-Spektren unter streifendem Einfall mit horizontaler Polarisation a) und mit vertikaler Polarisation b) von 0,8 ML DMC auf Bi(111) bei 110 K. Ausgangszustand (nach der Präparation) - schwarze Linien, nach der Beleuchtung mit intensiver Röntgenstrahlung der Energie von 398,7 eV für 20 min. - rote Linien und nach einer Wartezeit von 1 Stunde ohne Bestrahlung bei 120 K - blaue Linien. Die Abbildungen in den Insets stellen eine Vergrößerung des Bereiches der  $\pi^*$ -Resonanzen dar.

Zur Überprüfung des beobachteten Effekts sollte auch eine vergleichbare Veränderung in den C-K Ar-NEXAFS-Spektren zu sehen sein. In Abbildung 4.7 sind C-K Ar-NEXAFS-Spektren von 0,8 ML DMC auf Bi(111) nach dem Aufdampfen (schwarze Linien), nach 20 minütiger Beleuchtung mit intensiver Röntgenstrahlung der Energie 398,7 eV (rote Linien) und nach einer Wartezeit von einer Stunde ohne Beleuchtung (blaue Linien) dargestellt. Sowohl in dem Spektrum mit horizontaler Polarisation (Abbildung 4.7 a)) als auch in dem Spektrum mit vertikaler Polarisation (Abbildung 4.7 b)) ist der Effekt der entgegengesetzten Ab- und Zunahme an den Übergangsintensitäten sichtbar. Vor allem die Auswertung der Resonanz des Benzolrings in den beiden Spektren ergibt vergleichbare Werte für den mittleren Winkel.

Nun, da geklärt ist, dass der Effekt eindeutig ist und es nicht auf einer chemischen Modifikation der Moleküle basiert, ist die nächste Frage, ob der gezeigte Effekt nur durch eine resonante Anregung mit Röntgenstrahlung induziert wird oder ob auch

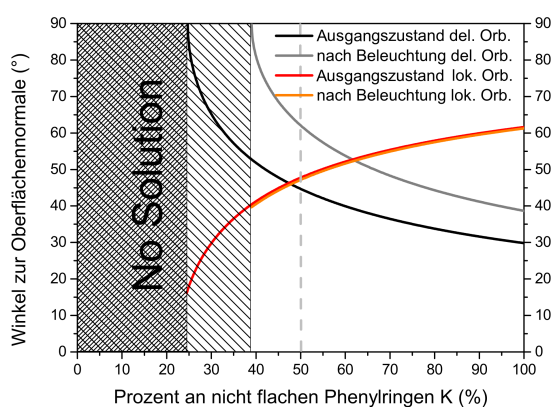
nicht resonante Anregung zu einem vergleichbaren Effekt führt. Um dies zu prüfen wurden jeweils frische Positionen der Probe mit Röntgenstrahlung unterschiedlicher Energie beleuchtet, siehe Tabelle 4.1. Es zeigte sich, dass das Beleuchten mit der Energie unterhalb des Azo N1s→LUMO-Überganges (270 eV) keine Veränderung am Spektrum hervorruft. Das Beleuchten mit einer Photonenenergie weit oberhalb (500 eV) der Azo N1s → LUMO-Resonanz führt zwar zu einer Veränderung der spektralen Form des N-K NEXAFS-Spektrums, diese ist jedoch nicht reversibel und kann daher als Strahlungsschaden interpretiert werden. Es ist also eindeutig, dass die reversible Veränderung im N-K NEXAFS-Spektrum nur durch eine resonante Anregung mit Röntgenstrahlung induziert werden kann. Wie Tabelle 4.1 zu entneh-

Photonenenergie (eV)	Phot. Flussdichte $\text{s}^{-1}\text{mm}^{-2}/100 \text{ mA r.c}$	$I_h(399.1 \text{ eV})$		$I_h(400.1 \text{ eV})$		Reversibilität
		p-pol.	s-pol	p-pol.	s-pol	
270,0 eV	$2.1(1) \times 10^{11}$	< -5%	< -2%	< 1%	< 1%	Nein
398,7 eV	$2.5(1) \times 10^{11}$	-25%	+22%	+15%	-11%	> 95%
399,1 eV	$2.5(1) \times 10^{11}$	-6%	+2%	< 1%	< 1%	~50%
400,1 eV	$2.5(1) \times 10^{11}$	-12%	-10%	< 1%	< 1%	Nein
500,0 eV	$2.8(1) \times 10^{11}$	-15%	-15%	< 1%	< 1%	Nein
Messung	$5(4) \times 10^9$	< 1%	< 1%	< 1%	< 1%	-

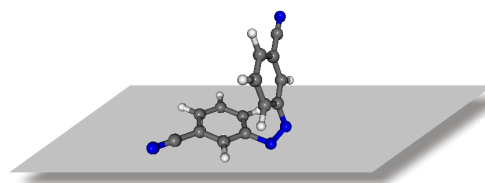
**Tabelle 4.1.:** Prozentuale Änderungen der Intensitäten der N1s→LUMO+1,2-Üergänge in N-K Ar-NEXAFS-Spektren nach einer Beleuchtung mit verschiedenen Photonenenergien und Intensitäten für 20 min.

men ist, wurde bei der Beleuchtung der Probe mit der Energie des N1s → LUMO+1 Überganges (399,1 eV) eine geringe Veränderung des Spektrums beobachtet, die sich ähnlich wie die bei der Anregung mit der resonanten Röntgenstrahlung von 398,7 eV Photonenenergie verhält. Das ist auch plausibel, da sich durch das Öffnen der optischen Elemente an der Beamline die Auflösung der anregenden Strahlung signifikant verschlechtert. So überlappen sich die Gaussverbreiterte Azo → LUMO Resonanz und die Röntgenstrahlung mit einer Auflösung von ca. 300 meV, was zur einer teilweisen Anregung des Azo N1s → LUMO-Überganges führt und somit zu dem schon zuvor beschriebenen Effekt. Die resonante Anregung des N1s → LUMO+2 (400,1 eV) führt ebenfalls zur einer Veränderung in der spektralen Form des N-K NEXAFS-Spektrums, die jedoch wie schon bei der Anregung mit der Photonenenergie von 500 eV nicht reversibel ist und ebenfalls als Strahlenschaden interpretiert werden kann.

Durch Auflösen der Gleichung 4.1 nach  $\alpha_2$  und Anwenden der zuvor in diesem Abschnitt geschilderten Überlegungen über verschiedene Grenzfälle, lassen sich nun die



(a)



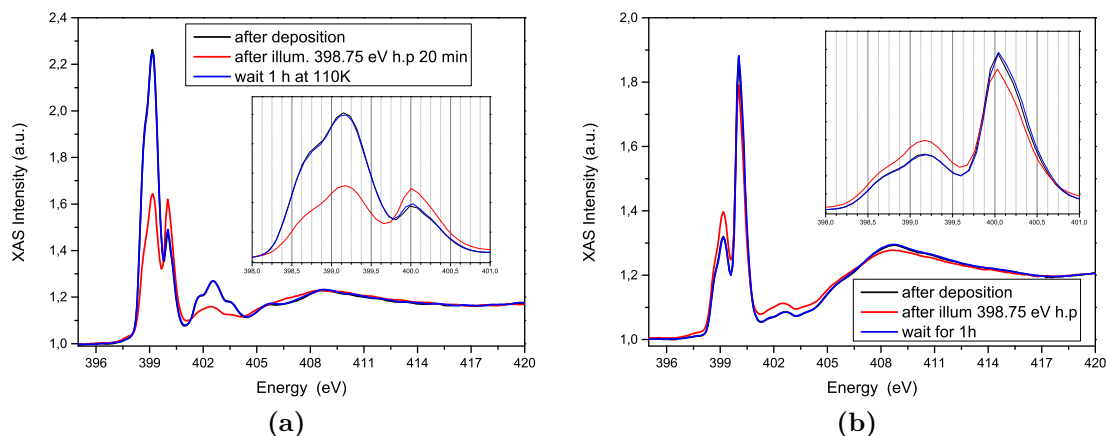
(b)

**Abbildung 4.8.:** a) Verlauf der Orientierung der Cyano lokalisierten Orbitale vor dem Beleuchten (rote Linie) und nach dem Beleuchten (orange Linie) sowie der Verlauf des Winkels delokalisierten Cyano-Orbitals vor dem Beleuchten (schwarze Linie) und nach dem Beleuchten (graue Linie) in Abhängigkeit des Anteils an nicht flachen Phenylringen  $K$ . b) Illustration der Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche für den mathematischen Grenzfall  $K=25\%$ . Physikalisch sinnvoller Orientierungsbereich vor dem Beleuchten  $25\% < K < 50\%$  und nach dem Beleuchten  $38\% < K < 50\%$ .

möglichen Orientierungen der Cyano-Orbitale zur Oberflächennormale in Abhängigkeit vom Anteil an nicht flachen Benzolringen darstellen. Abbildung 4.8 a) zeigt den Verlauf dieser berechneten Orientierungen für die delokalisierten und lokalisierten Cyano-Orbitale. Unter den vorher gemachten Annahmen, dass es zwei Arten an Benzolringen gibt, nämlich die flach auf der Oberfläche adsorbierten und die nicht flach adsorbierten, ergibt sich, dass mindestens 25% aller Benzolringe auf der Oberfläche nach dem Aufdampfen in einem nicht flach adsorbierten Zustand vorliegen. Als Illustration ist die Molekülorientierung in Abbildung 4.8 b) dargestellt. Das bedeutet, dass 50% aller Moleküle nicht im flachen trans-Zustand auf der Oberfläche adsorbiert sind. Dies ist der zuvor beschriebene mathematische Grenzfall, da für  $K < 25\%$  keine mathematische Lösung der Gleichung 4.1 existiert. Für  $K = 100\%$  ergibt sich nun der statische Fall mit den schon zuvor berechneten Werten. Für die Werte zwischen  $25\% < K < 100\%$  ist der theoretische Verlauf für die Orientierung des delokalisierten (schwarze Linie) und lokalisierten Cyano-Orbitals (rote Linie) aufgezeigt. Realistisch ist eine Orientierung im Bereich zwischen dem mathematischen Grenzfall  $K < 50\%$  bis zu dem Zustand wo genau ein Benzolring pro Molekül

eine nicht flache Orientierung hat ( $K = 50\%$ ). Für eine exakte Bestimmung der Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche sind weitere Annahmen oder Simulationen notwendig. Weitere Annahmen würden die Interpretation zu speziell machen und möglicherweise den tatsächlichen Sachverhalt nicht wiedergeben, daher ist die Angabe des Bereiches der möglichen Orientierungen ein guter Ausgangspunkt für weitere Vergleiche und Analysen. Nach der resonanten Anregung des Azo N1s  $\rightarrow$  LUMO-Übergangs für 20 min. ergeben sich nun neue Werte für R, was zu einer neuen möglichen Orientierung der Cyano-Orbitale führt. In Abbildung 4.8 a) ist dieser neu berechnete Verlauf ebenfalls dargestellt (graue und orange Linien). Der mathematische Grenzfall liegt nun bei 38%, im statischen Grenzfall ist die Orientierung bei  $(38 \pm 5)^\circ$  für das delokalisierte Cyano-Orbital und  $(61 \pm 5)^\circ$  für das lokalisierte Cyano-Orbital. Der realistische Bereich für die Orientierung liegt bei  $38\% < K < 50\%$ . Unabhängig davon welche exakte Orientierung die Benzolringe auf der Oberfläche haben, steht fest, dass mindestens 13% (Differenz der beiden mathematischen Fälle, vor dem Beleuchten und nach dem Beleuchten) aller Benzolringe ihre Orientierung zur Oberflächennormale nach dem Beleuchten verändert haben. Somit lässt sich abschließend sagen das bei der Beleuchtung der 0,8 ML DMC auf Bi(111) bei 110 K mit einer Röntgenstrahlung der Energie von 398,7 eV, also der Azo N1s  $\rightarrow$  LUMO-Resonanz, die Orientierung von mindestens 26% (mathematischer Grenzfall) aller Moleküle sich ändert. Die Zahl 26 % kommt zustande aus der zuvor geschilderten Annahme, dass nur ein Benzolring pro Molekül seine Orientierung ändern kann während der andere flach auf der Oberfläche physisorbiert bleibt. In dem Fall, dass die Orientierung der Moleküle nach dem Beleuchten unter dem Extremwert von  $90^\circ$  zur Oberfläche orientiert sind, ist der prozentuale Anteil an geschalteten Molekülen entsprechend größer, siehe Abbildung 4.8 a. Die für den beobachteten Effekt aufgebrauchte Photonendosis lag bei  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

Eine weitere noch offene Fragestellung ist, ob der Effekt durch die Absorption von Röntgenphotonen im Molekül induziert wird oder durch Sekundärelektronen aus dem Substrat. Diese Frage eindeutig zu beantworten ist schwieriger. Dass die geometrische Änderung der Moleküle nur durch eine Beleuchtung eines bestimmten Überganges induziert wird, ist ein Hinweis darauf, dass der Effekt nicht durch Sekundärelektronen aus dem Substrat stimuliert wird. Wenn die Anregung durch die Sekundärelektronen stattfinden würde, dann sollte der zuvor beschriebene Effekt mit größerer Bedeckung der Oberfläche mit DMC-Molekülen abnehmen. Denn wie schon im Unterunterabschnitt 3.2.1.1 beschrieben, liegt die Austrittstiefe der Elektronen



**Abbildung 4.9.:** N-K Ar-NEXAFS-Spektren unter streifendem Einfall mit horizontaler Polarisation a) und mit vertikaler Polarisation b) von 14 ML DMC auf Bi(111) bei 110 K. Ausgangszustand (nach der Präparation) - schwarze Linie, nach der Beleuchtung mit intensiver Röntgenstrahlung der Energie von 398,7 eV für 20 min. - rote Linie und nach einer Wartezeit von 1 Stunde ohne Bestrahlung bei 120 K - blaue Linie. Die Abbildungen in den Insets stellen eine Vergrößerung des Bereiches der ersten drei  $\pi^*$ -Resonanzen dar.

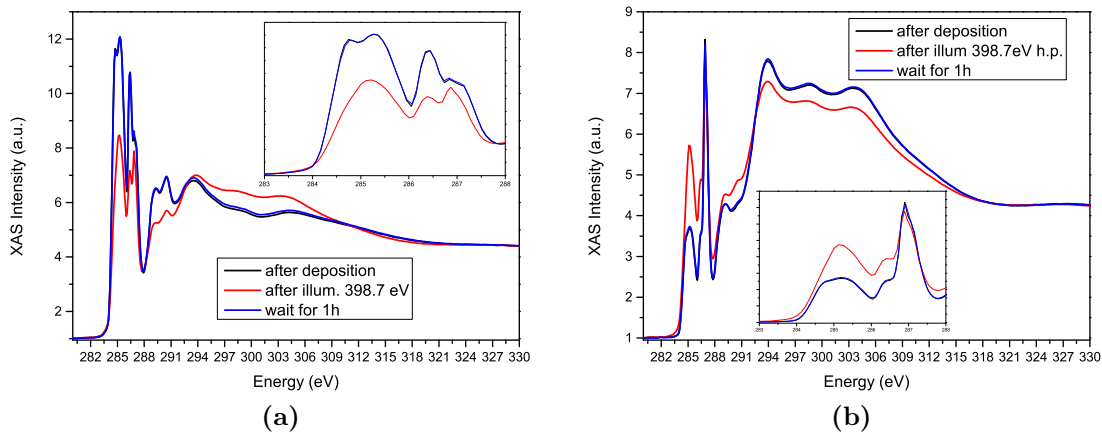
bei Energien zwischen 20 und ca. 400 eV im Bereich von 5 -20 Å und die Menge der Elektronen, die eine Anregung induzieren können, müsste sich mit jeder Moleküllage verringern. Um diesen Sachverhalt zu überprüfen wurde eine Probe mit 14 ML DMC auf Bi(111) präpariert und vermessen. Die Abbildung 4.9 a und b zeigen N-K Ar-NEXAFS-Spektren unter streifendem bzw. normalem Strahlungseinfall. Die schwarze Linie gibt den Zustand der Probe vor dem Beleuchten, die rote nach dem Beleuchten mit 398,7 eV für 20 min und die blaue Linie den Zustand der Probe nach einer Wartezeit von einer Stunde ohne Röntgenstrahlung wieder. Im Vergleich zur Probe mit 0,8 ML DMC fällt auf, dass die Änderungen zwar dem gleichen Schema folgen, jedoch stärker sind. Die Intensität der Resonanz des  $N1s \rightarrow LUMO+1$ -Übergangs ist nun im N-K Ar-NEXAFS unter streifendem Einfall (siehe Abbildung 4.9 a)) um 50% geringer und im N-K Ar-NEXAFS unter normalem Einfall um 25% größer (siehe Abbildung 4.9 b)). Die Änderungen der Intensität des  $N1s \rightarrow LUMO+2$ -Übergangs ist in der Stärke vergleichbar, jedoch in umgekehrter Reihenfolge, siehe Tabelle 4.2. Diese relativ große Diskrepanz in der Veränderung der Intensitäten, vor allem dass die 50%-Änderung des Signals in N-K Ar-NEXAFS des streifenden Einfalls nur von einer 25%-Änderung im normalen Strahlungseinfall begleitet wird, liegt daran, dass die vergangene Zeit zwischen den beiden Messungen bei ca. 10 -12 min liegt. Die-



Photonen- energie (eV)	Phot. Flussdichte $s^{-1}mm^{-2}/100 \text{ mA r.c}$	$I_h(399.1 \text{ eV})$		$I_h(400.1 \text{ eV})$		Rever- sibilität
		p-pol.	s-pol	p-pol.	s-pol	
398.7 eV	$2.5(1) \times 10^{11}$	-50%	+25%	+19%	-13%	> 98%
Messung	$5(4) \times 10^9$	< 1%	< 1%	< 1%	< 1%	-

**Tabelle 4.2.:** Intensitätsänderungen der einzelnen  $\pi^*$ -Resonanzen in N-K Ar-NEXAFS-Spektren von 14 ML DMC auf Bi(111) bei 110 K nach resonanter Anregung mit intensiver Röntgenstrahlung.

se Zeit wird benötigt um das Spektrum des N-K Ar-NEXAFS unter streifendem Einfall aufzunehmen, anschließend den Undulator und die Beamline-Optik auf eine Anfangsenergie von 270 eV zu fahren, das C-K Ar-NEXAFS unter streifendem Einfall aufzunehmen, sowie anschließend die Verschiebung des Undulators zu verändern um dann Ar-NEXAFS Spektren mit vertikaler Polarisation (Situation des normalen Einfalls) in der Reihenfolge C-K und anschließend N-K aufzunehmen. In dieser Zeit hat ein Teil der Moleküle bereits wieder den Ausgangszustand angenommen. Die Abbildung 4.10 a) und b) zeigen die C-K Ar-NEXAFS-Spektren der gleichen



**Abbildung 4.10.:** C-K AR-NEXAFS-Spektren unter streifendem Einfall mit horizontaler Polarisation a) und mit vertikaler Polarisation b) von 14 ML DMC auf Bi(111) bei 110 K. Ausgangszustand (nach der Präparation) - schwarze Linie, nach der Beleuchtung mit intensiver Röntgenstrahlung der Energie von 398,7 eV für 20 min. - rote Linie und nach einer Wartezeit von 1 Stunde ohne Bestrahlung bei 120 K - blaue Linie. Die Abbildungen in den Insets stellen eine Vergrößerung des Bereiches der  $\pi^*$ -Resonanzen dar.

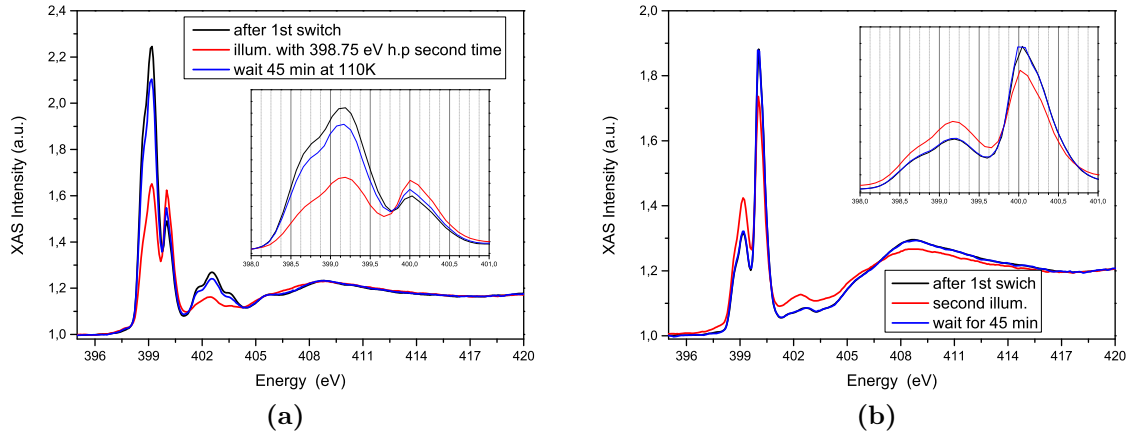
Probe. Die Änderungen entsprechen auch hier den Erwartungen. Die Resonanz bei 285 eV des Benzolrings hat dabei die größte Aussagekraft. Die prozentualen Änderungen entsprechen denen der N-K Ar-NEXAFS-Spektren. Wie aus Tabelle 4.3 zu

Photonen- energie (eV)	Phot. Flussdichte $\text{s}^{-1}\text{mm}^{-2}/100 \text{ mA r.c}$	$I_h(285.0 \text{ eV})$		Reversibilität
		p-pol.	s-pol	
398.7 eV	$2.5(1) \times 10^{11}$	-43%	+38%	> 98%
Messung	$5(4) \times 10^9$	< 1%	< 1%	-

**Tabelle 4.3.:** Intensitätsänderungen der Intensität der Benzolring-Resonanz in C-K Ar-NEXAFS-Spektren von 14 ML DMC auf Bi(111) bei 110 K nach resonanter Anregung mit intensiver Röntgenstrahlung.

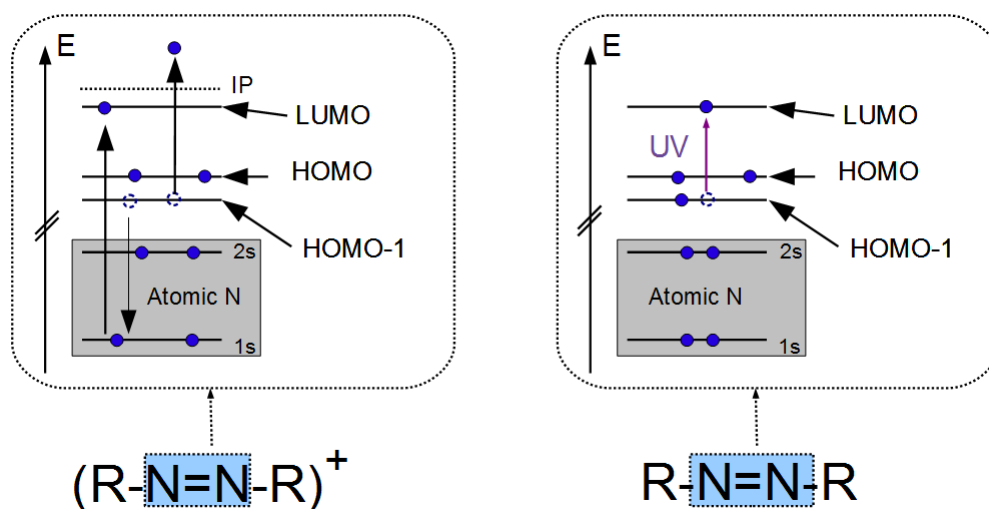
entnehmen ist, beträgt die Intensitätsabnahme der Resonanz der Benzolringe rund 43%. Das ist weniger als im N-K Ar-NEXAFS-Spektrum, jedoch plausibel, da der ungefähre Zeitabstand zwischen der Messung der N-K Ar-NEXAFS- und der C-K Ar-NEXAFS-Spektren unter streifendem Einfall ca. 3 min beträgt. Die Zunahme der Intensitäten des Benzolrings unter senkrechtem Einfall beträgt nun 38%. Das ist ebenfalls plausibel, da das C-K Ar-NEXAFS unter streifendem Einfall und senkrechten Einfall direkt nacheinander aufgenommen wurden und die Zeitabstände ca. 6 min betragen.

Fest steht, dass die DMC Multilage auf Bi(111) eine viel stärkere geometrische Änderung nach resonanter Anregung des Azo  $\text{N}1s \rightarrow \text{LUMO}$ -Überganges zeigt als 0,8 ML DMC. Somit können diese Effekte nicht durch die Sekundärelektronen aus dem Substrat induziert sein. Zusätzlich kann man mit dem Experiment in der Multilage zeigen, dass der Schalteffekt nicht durch die Kopplung des DMC-Moleküls zur Bi(111)-Oberfläche zustande kommt, denn in einer Multilage, trennt die erste Lage der Moleküle die restlichen vom Substrat. Die Abbildung 4.11 a) und b) zeigen N-K Ar-NEXAFS-Spektren unter streifendem Einfall (a) und normalen Einfall (b) der DMC-Multilage nach der zweiten Beleuchtung. Die schwarze Linie entspricht dem Zustand der Probe, nachdem sie nach dem ersten Beleuchten in den Ursprungszustand relaxiert ist. Die rote Linie zeigt das N-K Ar-NEXAFS-Spektrum der Probe nach dem zweiten Beleuchten der selben Stelle. Die blaue Linie ist das N-K Ar-NEXAFS-Spektrum nach einer Wartezeit von 45 min ohne Röntgenstrahlung. Als erstes sieht man in den Abbildung 4.11 a) und b), dass der zuvor beschriebene Effekt der Orientierungsänderung der Moleküle auf der Oberfläche auch beim zweiten Beleuchten stark ausgeprägt ist. Des weiteren stellt man fest, dass die Rückreaktion auch schon nach 45 min. vollständig ist. Auch die entsprechenden C-K Ar-NEXAFS-Spektren, siehe Abbildung A.1, zeigen ein nahezu identisches Verhalten wie schon beim ersten Beleuchten.



**Abbildung 4.11.:** N-K Ar-NEXAFS-Spektren unter streifenden Einfall mit horizontaler Polarisation a) und mit vertikaler Polarisation b) von 14 ML DMC auf Bi(111) bei 110 K. Ausgangszustand (nach der resonanten Anregung und anschließender einstündiger Wartezeit) - schwarze Linie, nach der zweiten Beleuchtung mit intensiver Röntgenstrahlung der Energie von 398,7 eV für 20 min. - rote Linie und nach einer Wartezeit von 45 Minuten ohne Bestrahlung bei 120 K - blaue Linie. Die Abbildungen in den Insets stellen eine Vergrößerung des Bereichs der ersten drei  $\pi^*$ -Resonanzen dar.

Die letzte Fragestellung ist, welcher Mechanismus hinter dem Effekt steckt. Abbildung 4.12 (linkes Bild) zeigt ein mögliches Modell. Wie zuvor geschildert erfolgt als erstes die Anregung des am Azo-Stickstoff gebundenen  $1s$ -Elektrons in das LUMO-Orbital des DMC-Moleküls. Durch einen Auger-Zerfall wird nun als nächstes das erstandene kernnahe Loch durch ein Elektron aus einem höherliegenden Zustand, zum Beispiel der  $2p$ -Schale, was dem HOMO oder auch HOMO-1 entspricht, aufgefüllt. Dabei wird ein Elektron nach dem Inneren Photoeffekt aus dem Molekül ausgelöst. Das Molekül ist nun in einer Konfiguration mit zwei Löchern und einem Elektron im LUMO. Somit ist die Bindung zwischen den Azo-Stickstoffen schwächer und die Doppelbindung die eine Rotation verhindert, aufgelöst. Nun könnte es wie bei UV angeregtem Schalten (Abbildung 4.12 rechtes Bild) des DMC Moleküls sein, bei dem die Anregung des HOMO-1 Elektrons in das LUMO die Bindung abschwächt und das Schalten durch Umorientierung der Benzolringe zueinander ermöglicht wird. Möglich wäre, dass das einfach positiv geladene DMC-Molekül eine geringere Potentialbarriere für das Schalten von trans nach cis besitzt, was das Schalten auf der Oberfläche begünstigen könnte [88]. Da sowohl die Ar-NEXAFS-Spektren als auch die XP-Spektren keine Aufladungseffekte zeigen, geschieht die thermische Rückreak-



**Abbildung 4.12.:** Modell des möglichen *trans-cis* Schaltmechanismus beim röntgeninduzierten Schalten (links) und beim bekannten *trans-cis* Schaltmechanismus beim UV-Anregung (rechts).

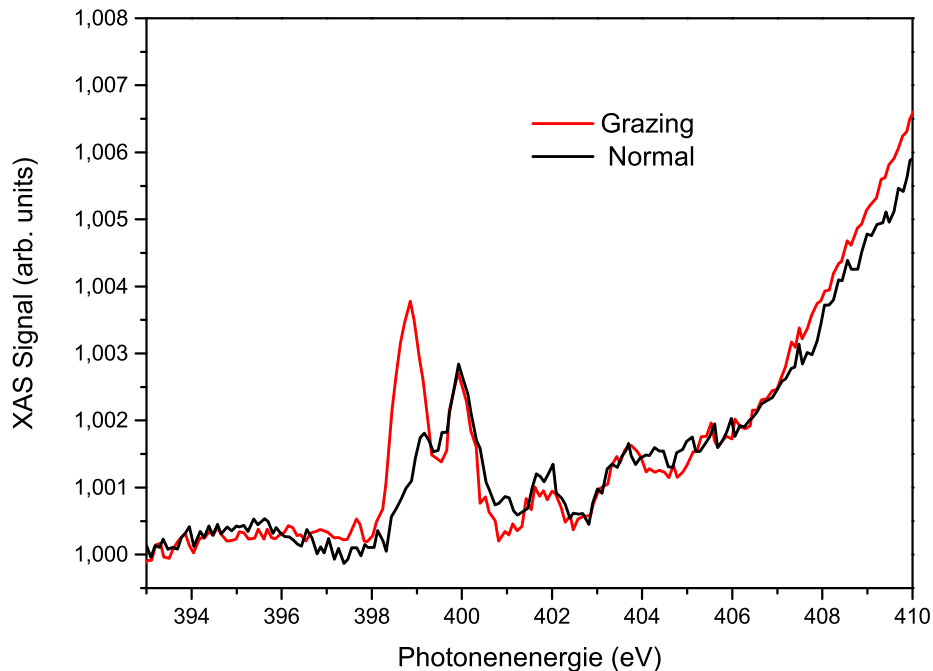
tion im neutralen DMC-Molekül. Das Beleuchten der Probe mit intensiver Röntgenstrahlung mit der Energie von 398,7 eV bei 160 K und höheren Temperaturen ergab keine signifikanten Änderungen am Spektrum. Dies untermauert die Vermutung einer thermischen Rückreaktion. Im Vergleich zur Beleuchtung der DMC-Moleküle auf Bi(111) mit intensiver UV-Strahlung [89] ist das Schalten mit Röntgenstrahlung nicht nur reversibel, sondern auch effektiver. Die Photonendosis ist mit  $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  um einen Faktor sechs kleiner als bei UV-induziertem Schalten. Außerdem beteiligt sich das Bi(111)-Substrat in erster Näherung nicht an dem Schaltprozess, wie es bei dem Schalten mit UV-Licht der Fall ist [89].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das röntgeninduzierte reversible Schalten der Moleküle ein ungewöhnlicher Effekt ist, der so bisher nie beobachtet worden ist. Es zeigt das große Potential des Bi(111)-Substrats zur Realisierung von Schaltern auf Oberflächen durch photochrome Moleküle.

#### 4.4. DMC auf ADT auf Au(111)

Im vorhergehenden Abschnitt über die röntgeninduzierte Isomerisierung wird die Möglichkeit geschildert, die Isomerisierung eines DMC-Moleküls mit Hilfe der resonanten Anregung des  $N1s \rightarrow \text{LUMO}$  Überganges zu kontrollieren. Diese Art der Kontrolle ist jedoch sehr aufwendig. Im Kapitel 1 wurden einige der Ansätze zur

Entkopplung der Moleküle von der Oberfläche diskutiert. Einer davon war eine Passivierung der Oberfläche durch Aufbringen einer Trennschicht auf die Oberfläche. Solche Trennschichten können aus organischen Verbindungen ohne Mehrfachbindungen, wie z.B. 1-Adamantanethiol (AdT), bestehen (siehe Unterabschnitt 3.5.1).



**Abbildung 4.13.:** N-K Ar-NEXAFS-Spektren einer nicht-gesättigten Monolage DMC auf AdT/Au(111) bei 120 K. Die schwarze Linie repräsentiert das Spektrum mit s- polarisiertem Licht (normaler Einfall) und rote Linie das Spektrum mit p- polarisiertem Licht (streifender Einfall).

In Abbildung 4.13 sind zwei mit vierfach gemittelte Ar-NEXAFS-Spektren von 0,8 ML DMC auf AdT/Au(111) gezeigt. Im Vergleich zu den theoretischen Spektren in Abschnitt 4.1 erkennt man in der spektralen Form die schon bekannten Resonanzen der Cyano-N1s→LUMO+1,2-Übergänge. Der Azo-N1s→LUMO+0-Übergang ist im Ar-NEXAFS-Spektrum unter normalem Einfall nur wage erkennbar. Allgemein sind die Resonanzintensitäten unter dem Limit (5 Promille der Vorkantenintensität), ab dem eine quantitative Auswertung möglich wäre. Durch das Mitteln von vier Spektren wird zwar das Rauschen um den Faktor 2 verringert, jedoch ist auf Grund der Normierung auf ein sauberes Substrat die spektrale Form verbogen, was anhand des Anstiegs ab 403 eV im Spektrum sichtbar wird. Dieses extrem niedrige Signal der

Probe kommt durch das hohe Untergrundsignal des Goldes zustande, das zusätzlich noch durch den Kohlenstoff in Form von AdT erhöht wird. Daher ist die Analyse der Spektren von DMC auf AdT/Au(111) mit Ar-NEXAFS nicht sinnvoll. Qualitativ können die Peaks aber im Vergleich mit der spektralen Form von DMC auf Bi(111) zugeordnet werden. So können zwar die beiden Cyano-Resonanzen erkannt werden, jedoch gehen die restlichen Resonanzen, die bei 398,5 eV (Azo-N1s  $\rightarrow$  LUMO) und die im Bereich von 401-403 eV (N1s  $\rightarrow$  LUMO+3,4,5) erwartet werden, im Rauschen unter. So ist hier die Anwendung einer alternativen Messmethode sinnvoll.

## 4.5. DRS von DMC

Wie schon im Unterabschnitt 3.3.1 erwähnt, ist die neu aufgebaute Apparatur in erster Linie zur Überprüfung des Konzepts des DRS für Schichten aus wenigen Moleküllagen gedacht. Daher ist die Qualität der Spektren zwar nicht besonders hervorragend, diese liefern jedoch eine Grundlage zur Diskussion sowie Indizien über die photochromen Eigenschaften der Moleküle auf der Oberfläche. In Abbildung 4.14

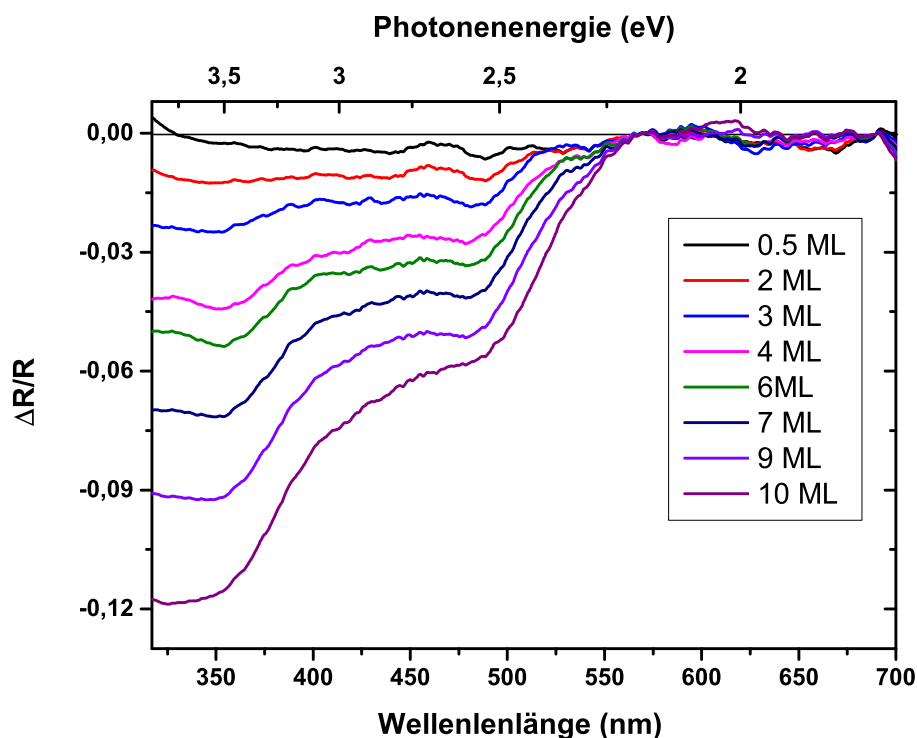
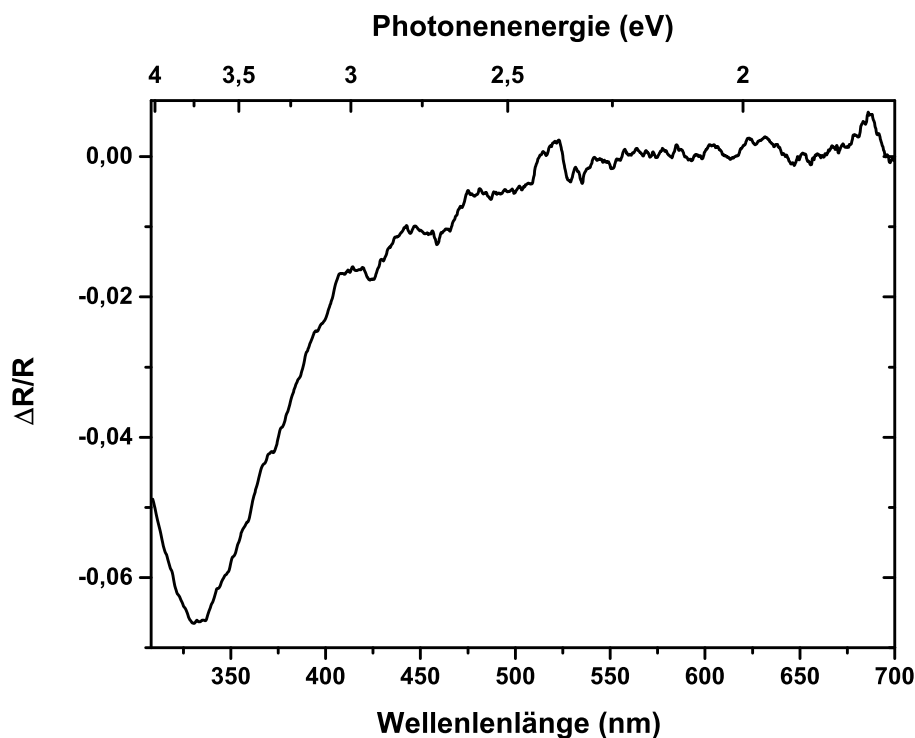


Abbildung 4.14.: DRS Spektren von 0,5-10 ML DMC auf Au(111) bei 220 K.

sind DRS Spektren von 0,5-10 ML DMC auf Au(111) dargestellt. Als erstes erkennt man zwei breite Absorptionsbanden bei ca. 330 nm und bei 470 nm. Dabei entwickelt sich die Bande bei 330 nm erst ab der zweiten ML und dominiert das Spektrum bei 10 ML. Die Bande bei 470 nm ist jedoch auch schon bei 0,5 ML erkennbar. Vergleicht man die Absorptionsbanden von DMC auf Au mit den Absorptionsbanden von DMC in Benzol (siehe Abbildung A.2), so ist die Bande bei 330 nm mit sehr großer Wahrscheinlichkeit die Absorption des trans DMC Moleküls und die bei 470 nm des cis-Moleküls. Dass die Absorptionsbanden auf der Oberfläche breiter sind, war zu erwarten, sowie dass diese auch verschoben sein können. Was jedoch nicht sofort verständlich ist, ist die Abwesenheit der trans-Absorptionsbande bis zur zwei ML. Eine mögliche und wahrscheinliche Interpretation dieses Sachverhaltes ist, dass das delokalisierte LUMO-Orbital mit der Oberfläche des Goldes in Wechselwirkung steht und die Absorptionsbande des trans-DMC gequencht ist. Die zweite Lage der Moleküle wird durch die erste Lage der Moleküle von der Oberfläche entkoppelt, und so wird die Absorptionsbande des trans-DMC erst ab der zweiten Lage erkennbar. Die schlichte Abwesenheit der trans-DMC-Absorptionsbande in der ersten Lage spricht für den Verlust der Fähigkeit des photochromen Schaltens. Dies steht auch im Einklang mit den Ar-NEXAFS- und XPS-Beobachtungen, siehe [24, 25]. Abbildung 4.15 zeigt das DRS-Spektrum von 1-2 ML DMC auf Bi(111) bei 220 K. Das DRS-Spektrum zeigt eine stark ausgeprägte Bande bei 330 nm des trans-DMC, die Bande bei 470 nm des cis-DMC ist nicht eindeutig erkennbar. Im Vergleich zu DMC auf Au(111) ist auf Bi(111) die trans-DMC-Absorptionsbande schon in der 1-2 ML erkennbar, was darauf hindeutet, dass die Wechselwirkung der DMC-Moleküle mit der Bi-Oberfläche viel geringer ist als mit der Au-Oberfläche. Ein reversibles Schalten induziert durch Röntgenlicht wurde im Abschnitt 4.3 diskutiert. Ein nicht reversibles Schalten induziert durch UV-Licht wurde auf Bi(111) ebenfalls beobachtet [89]. Um zu sehen, ob dieses Verhalten auch mit Hilfe von DRS gezeigt werden kann, wurden 1-2 ML DMC auf Bi(111) bei 200 K präpariert und mit UV-Licht mit 365 nm Wellenlänge mit einer LED beleuchtet (exakte Beleuchtungsparameter siehe Abschnitt 3.4). Das Ergebnis ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Die schwarze Linie stellt den Ausgangszustand da und ist identisch mit dem zuvor diskutierten Spektrum von DMC auf Bi(111). Das Beleuchten der Probe mit 365 nm für eine Stunde führt nur zu einer sehr geringen Veränderung (rote Linie). Die Absorption bei 330 nm (trans DMC) ist um 12% geringer, die restlichen Änderungen im Bereich 550-700 nm sind nicht eindeutig und können keinem Zustand oder Ver-

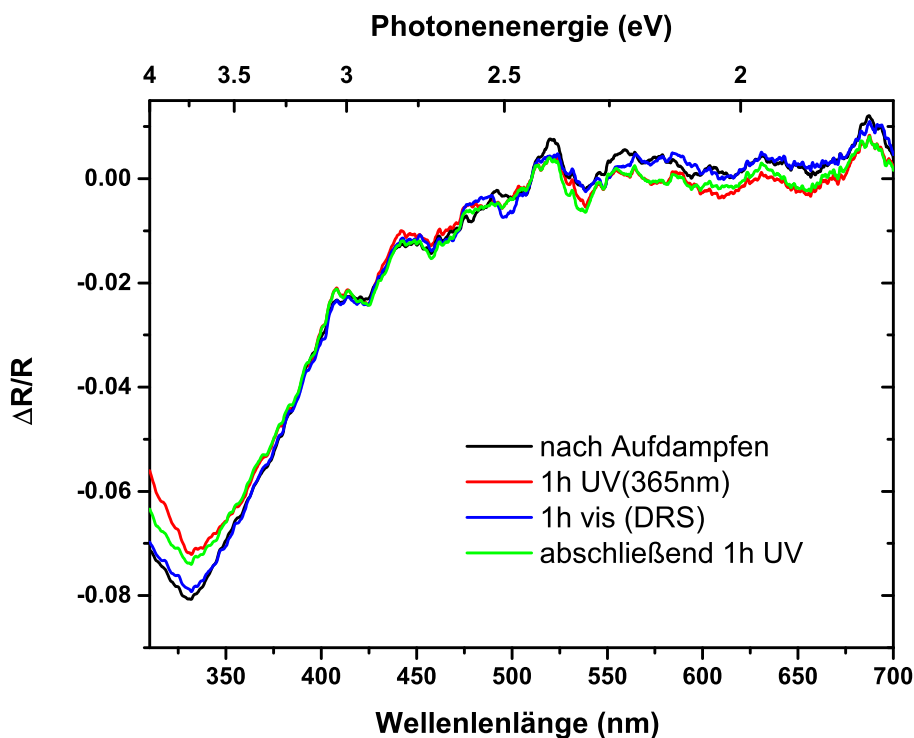


**Abbildung 4.15.:** DRS-Spektrum von 1-2 ML DMC auf Bi(111) bei 220 K.

bindung eindeutig zugeordnet werden. Bei einer Verringerung der Absorption im Bereich des trans-DMC würde man eine erhöhte Absorption im Bereich des cis-DMC erwarten. Diese ist jedoch im Bereich um 470 nm nicht erkennbar. Durch die DRS-Aufnahme (Beleuchten mit weißem Licht, siehe Abschnitt 3.4) (blaue Linie) ist die Absorptionsintensität bei 330 nm wie auch das ganze Spektrum dem Ausgangszustand (rote Linie) nahezu gleich. Ein weiteres Beleuchten mit UV-Licht führt zu einer vergleichbaren Änderung wie schon bei dem ersten Beleuchten (grüne Linie). Diese Änderungen im DRS-Spektrum weisen auf ein mögliches reversibles Schalten der DMC-Moleküle hin. Dieses Ergebnis muss jedoch relativiert werden. Wenn die DMC-Moleküle tatsächlich von einem in den anderen Zustand schalten, ist es noch nicht klar, ob dies Moleküle aus der ersten Lage oder Inseln aus der zweiten Lage sind. An der Stelle offenbart sich die größte Schwäche der DRS-Apparatur, das Fehlen einer eindeutigen Dickenkalibrierung mittels Röntgenabsorption, Auger oder anderen vergleichbaren Methoden. Somit kann dieses Ergebnis nur als Indiz auf ein mögliches Schalten gedeutet werden, steht jedoch im Einklang mit den Ergebnissen der Röntgenabsorption und aus der Literatur.

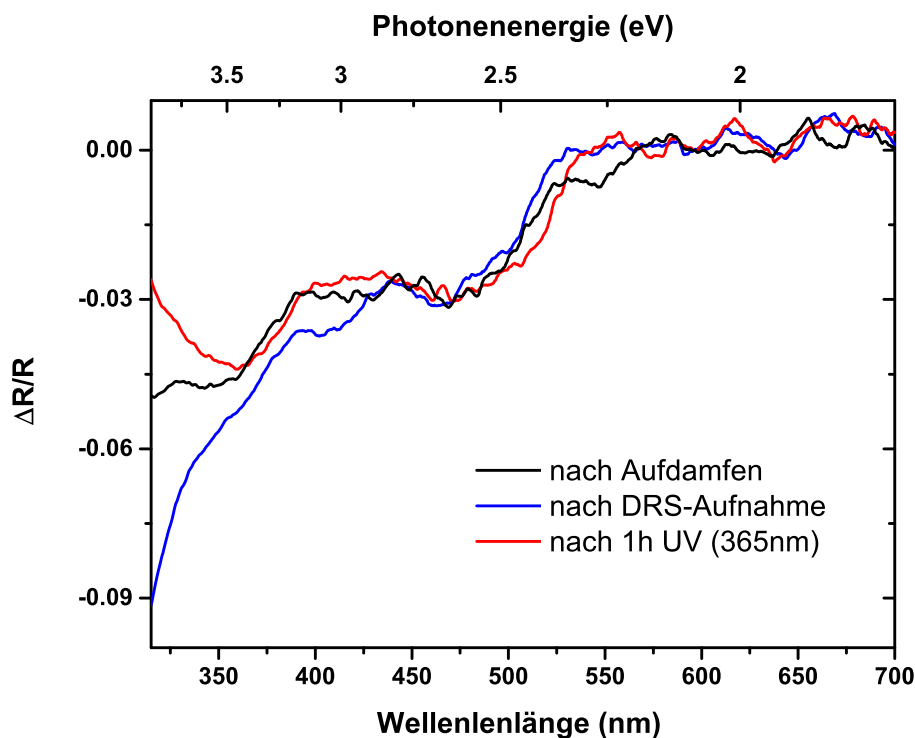
In Unterabschnitt 3.5.1 wurde der Ansatz einer Oberflächenentkopplung durch AdT-





**Abbildung 4.16.:** DRS-Spektren von 1-2 ML DMC auf Bi(111) bei 220 K. Die schwarze Linie repräsentiert das DRS-Spektrum nach dem Aufdampfen, die rote Linie nach 1 Stunde Beleuchten mit 365 nm UV-Licht, die blaue Linie nach 1 Stunde DRS-Messung (Beleuchten mit weißem Licht) und die grüne Linie nach wiederholtem Beleuchten mit UV-Licht für 1 Stunde.

Moleküle auf Au(111) vorgestellt. Die Ergebnisse dieses Ansatzes durch Röntgenabsorptionsmessungen werden im Abschnitt 4.4 vorgestellt, jedoch sind diese Ergebnisse nicht eindeutig wegen des zu starken Untergrundsignals. Die DRS-Methode ist von diesem Problem nicht betroffen. Die schwarze Linie in Abbildung 4.17 zeigt 1-2 ML DMC auf AdT/Au(111) bei 220 K. Man erkennt zwei breite Absorptionsbanden, eine bei ca. 360 nm und eine bei 470 nm. Eine weitere Absorptionsbande ist bei 300 nm zu vermuten, jedoch auf Grund des Grenzbereichs des Spektrometers von 300 nm nicht eindeutig zu erkennen. Durch das Beleuchten der Probe mit UV-Licht für eine Stunde ändert sich das Spektrum drastisch (rote Linie). In diesem ist die vermutete Absorptionsbande bei 300 nm um mindestens 30% geringer, die Absorptionsbande bei 370 nm ist nun viel deutlicher ausgeprägt. Die Absorptionsbande bei 470 nm scheint gleich zu bleiben. Zusätzlich erkennt man Änderungen im Bereich von 500-600 nm, diese sind sehr gering und erst mal nicht eindeutig zuzuordnen. Das Aufnehmen des DRS für 1 h führte wiederum zu einer deutlichen Änderung



**Abbildung 4.17.:** DRS-Spektren von 1-2 ML DMC auf AdT/Au(111) bei 220 K. Die schwarze Linie repräsentiert den Zustand der Probe nach der Präparation, die rote Linie nach der Beleuchtung der Probe mit 365 nm UV-Licht für eine Stunde und die blaue Linie nach einer Stunde Messung mit DRS (weißes Licht).

im Spektrum (blaue Linie). Die Absorptionsbande um 300 nm ist gegenüber dem Ausgangszustand um 80% größer. Die Absorptionsbande um 370 nm ist nur schwer zu identifizieren, die Absorptionsbande bei 470 nm ist ohne Veränderung. Die Änderungen im Bereich von 500-600 nm verhalten sich umgekehrt im Vergleich zu denen nach der Beleuchtung mit UV. Dieses Verhalten ist schwierig zu interpretieren, da es bisher keine DRS-Messungen von DMC auf Oberflächen gegeben hat. Fest steht, dass die DMC-Moleküle auf AdT/Au(111) eindeutig auf das Beleuchten mit UV bzw. weißem Licht reagieren. Die Änderungen sind dabei komplementär zueinander. Das Beleuchten mit UV führt zu einer Verringerung der Intensität der Absorptionsbande um 300 nm, die Beleuchtung mit weißem Licht zur Erhöhung. Im Bereich um 470 nm ist dieses Verhalten umgekehrt, das Beleuchten mit UV führt zur Vergrößerung der Absorption und die Beleuchtung mit weißem Licht zur Verringerung. Dieses Verhalten würde man normalerweise von einem DMC-Molekül erwarten, jedoch sind die Absorptionsbanden mit den bisherigen Ergebnissen nicht vergleichbar. Die Banden

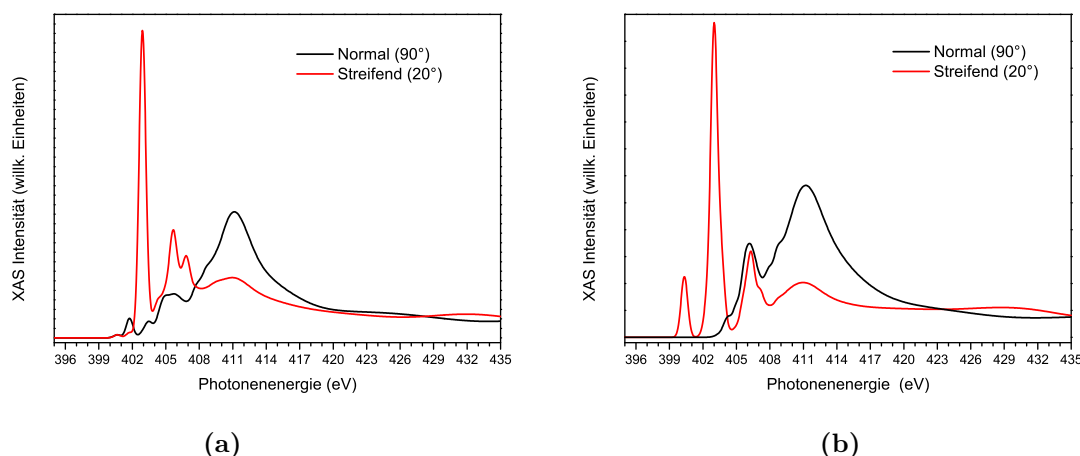
sind um mindestens 30 nm gegenüber den Spektren in Lösung zur höheren Energien verschoben. Es existieren keine UV/VIS Spektren von DMC in Gasphase, wo die Wechselwirkung am geringsten ist. Theoretische Rechnungen zeigen für verschiedene Arten von Azobenzolderivaten stets einen großen Unterschied in der Position der Absorptionsbanden zwischen den Molekülen in der Gasphase und in der Lösung [90, 91, 92]. Die Tendenz ist jedoch die gleiche wie mit DRS beobachtet, eine Verschiebung der trans-Absorptionsbande zu höherer Energie und eine Verschiebung der cis-Absorptionsbande zu geringerer Energie, sprich die Energiedifferenz zwischen den Banden ist in der Gasphase bzw. in der Umgebung mit geringerer Wechselwirkung größer [92]. Das erklärt die neuen Banden und deren Abstände im DRS-Spektrum von DMC auf AdT/Au(111), denn genau diese Banden zeigen eine Änderung in der Intensität bei Beleuchtung mit UV bzw. weißem Licht. Die Absorptionsbanden um 360 nm bzw. 470 nm zeigen eine Ähnlichkeit mit den Spektren von Multilagen von DMC auf Au(111), siehe Abbildung 4.14. Die AdT-Moleküle haben keine  $\pi$ -Bindungen und die Oberfläche wurde vollständig durch chemisorbierte AdT bedeckt. Das deutet darauf hin, dass die Absorptionsbanden bei 360 und 470 nm von Molekülen stammen, die miteinander wechselwirken (z.B. Inseln der zweiten Lage). Diese Indizien zeigen das große Potenzial der DRS Messmethode. Im Vergleich zur den Ergebnissen von DMC auf Bi(111) deuten die DRS Ergebnisse von DMC auf AdT/Au(111) auf eine vollständige Entkopplung der Moleküle bereits in der ersten Lage hin. Somit erscheint der Ansatz der Entkopplung der Schalter-Moleküle mit organischen Trennschichten wie z.B mit AdT als vielversprechend.



# 5. Spiropyrane auf Oberflächen

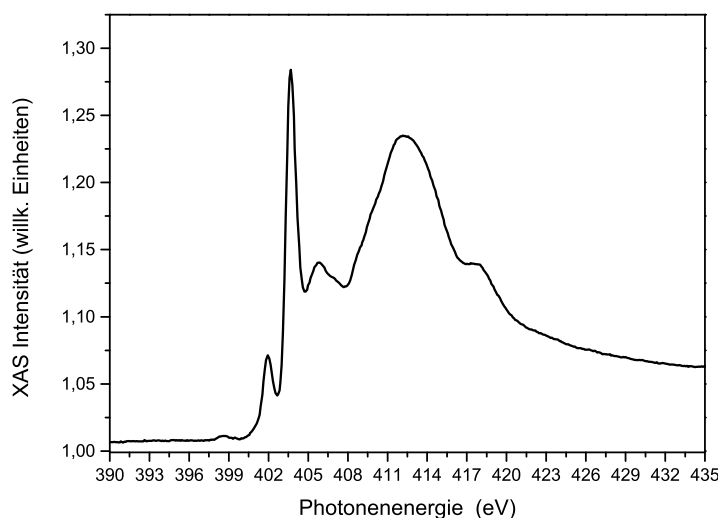
## 5.1. Simuliertes NEXAFS von freiem Spiropyran/Merocyanin

In dieser Arbeit wurde Nitro-Spiropyran, ein Molekül aus der Gruppe der Spiropyrane verwendet. Die funktionale Gruppe des Moleküls ist die Indol Gruppe in der Mitte des Moleküls. Mit Hilfe der Nitrogruppe lässt sich die Delokalisierung des HOMOs und LUMOs modifizieren, was zur einer Verschiebung der Absorptionswellenlängen führt [93]. Im N-K NEXAFS-Spektrum erwartet man einen Übergang in der  $\pi^*$ -Region, der von einer delokalisierten  $\pi - \pi$ -Bindung zwischen Stickstoff und den beiden Sauerstoffatomen der Nitrogruppe stammt. Der Indol-Stickstoff besitzt nur  $\sigma$ -Bindungen. Mit Hilfe der DFT-optimierten Geometrie des freien Nitro-Spiropyran-Moleküls [24] wurde unter Verwendung des StoBe-Codes das theoretische N-K NEXAFS-Signal des freien Nitro-Spiropyran-Moleküls errechnet. Abbildung 5.1a zeigt, wie erwartet, eine intensive Resonanz bei 403 eV in der  $\pi^*$ -Region der Nitro-Stickstoffes. Das entsprechende LUMO-Orbital steht senkrecht zum LUMO+3 der Indolgruppe, deren NEXAFS Resonanzintensität bei 401,8 eV sehr schwach ist. Die Moleküle des Spiropyran-Isomers lassen sich durch Bestrahlen mit UV-Licht in Merocyanin umwandeln. Diese Reaktion lässt sich durch das Bestrahlen mit sichtbaren Licht bzw. durch das Erwärmen der Lösung umkehren. Diese Umwandlung geht einher mit der Änderung der  $sp_3$ -Hybridisierung des Indol-Stickstoff in eine  $sp_2$ -Hybridisierung. In dieser Hybridisierung hat der Stickstoff zwei  $\sigma$ -Bindungen und eine  $\pi$ -Bindung. Somit sollte im N-K NEXAFS-Spektrum eine weitere Resonanz in der  $\pi^*$ -Region zu sehen sein. Durch die Ringöffnung ist das Molekül planar (siehe Abbildung 2.5), somit liegen beide  $\pi^*$ -Orbitale in der gleichen Ebene. In Abbildung 5.1b ist das mit StoBe-Code aus dem DFT-optimierten Koordinatendatensatz berechnete NEXAFS-Spektrum des freien Merocyanin-Moleküls [24] dargestellt. Wie aus diesen Überlegungen auch folgt, zeigt dieses zwei  $\pi^*$ -Resonanzen in der gleichen



**Abbildung 5.1.:** Berechnete Ar-NEXAFS-Spektren des freien a) Spiropyran und b) Merocyanin. Unter Verwendung des StoBe-Codes und Datensatzes aus [24].

Orientierung (rote Linie). Durch die Ringöffnung des Moleküls ändert sich auch die Delokalisierung der Orbitale, was auch in der im Vergleich zu theoretisch errechneten NEXAFS-Spektren des Nitro-Spiropyran veränderten spektralen Form in der Region von 404-408 eV zu sehen ist. Durch diese signifikanten Unterschiede zwischen den NEXAFS-Spektren des Nitro-Spiropyrans und des Merocyanins lässt sich der Zustand der auf der Oberfläche befindlichen Moleküle eindeutig identifizieren. Das XP-Spektrum des Moleküls sollte ebenfalls eine Änderung zeigen. Durch die starken Unterschiede der Elektronegativitätswerte von N (3,07) und O (3,5) ist die Bindungsenergie der 1s-Stickstoffelektronen der Nitrogruppe stark zu höheren Energien verschoben. Somit werden zwei Spezies von Stickstoff im XP-Spektrum erwartet. Aus dem gleichen Grund ist die Bindungsenergie der Sauerstoff 1s-Elektronen der Nitrogruppe und der Indolgruppe unterschiedlich, was ebenfalls im XP-Spektrum erkennbar ist[22]. Aufgrund der Vielzahl an Kohlenstoffatomen im Molekül ist eine Analyse und eindeutige Zuordnung der einzelnen Übergänge im C-K-NEXAFS und im C1s XP-Spektrum nicht eindeutig. Das N-K-NEXAFS Spektrum der Pulverprobe auf Indiumfolie (siehe Abbildung 5.2) zeigt Komponenten der theoretisch errechneten Merocyanin- und Spiropyran-Moleküle. So sind alle zuvor geschilderten Merkmale des NEXAFS-Spektrums gut erkennbar. In der  $\pi^*$ -Region dominiert die Resonanz der N1s -Elektronen der Nitro-Gruppe bei 403,5 eV, gefolgt von dem Übergang in ein niedrigeres LUMO in der Nitro-Gruppe bei 402 eV. Die allgemeine spektrale Form ist mit der des theoretisch berechneten Spiropyran-Moleküls identisch

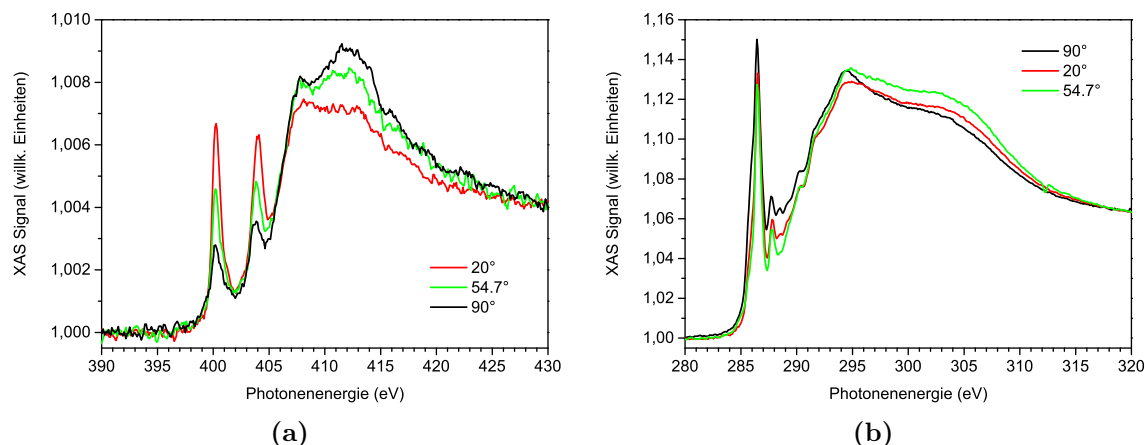


**Abbildung 5.2.:** NEXAS-Spektrum der Spiropyran-Pulverprobe auf Indiumfolie.

und es sind keine Anzeichen der Merocyanin-Form der Moleküle in dem NEXAFS-Spektrum erkennbar.

## 5.2. Spiropyran auf Bismut

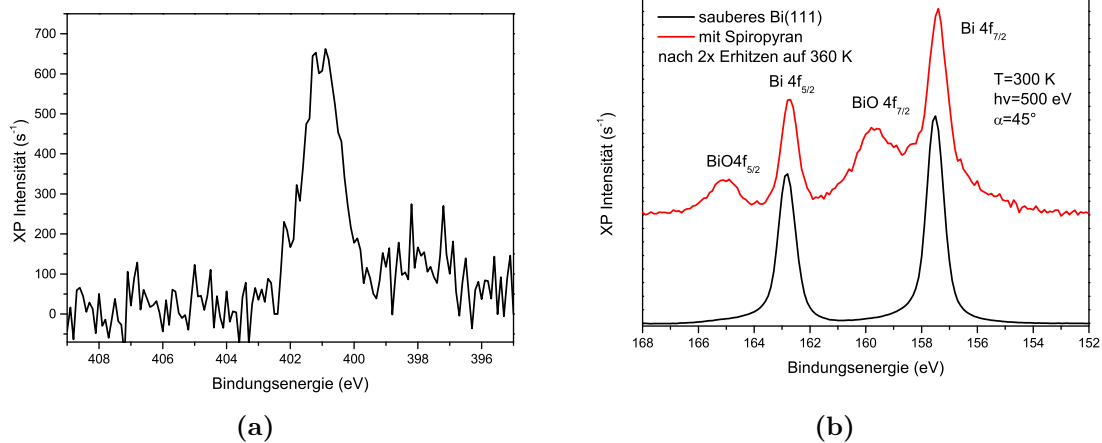
Die Bismut-Oberfläche ist aufgrund der zuvor in Abschnitt 4.3 geschilderten Überlegungen und Ergebnissen eine geeignete Oberfläche, auf der Moleküle ihre photochromen Eigenschaften nach der Deposition behalten könnten. Die Klasse der Spiropyrane unterscheidet sich von der Klasse der Azobenzole hauptsächlich durch einen permanenten elektrischen Dipol der zwitterionischen Merocyanin-Form gegenüber der stets neutralen Form des DMC. Somit erwartet man eine andere Wechselwirkung von Spiropyran/Merocyanin mit der Oberfläche. Da die bisherigen Ergebnisse zeigten, dass sich bei Raumtemperatur maximal eine gesättigte Lage des Spiropyran auf der Oberfläche abscheiden lässt [25, 24], wurde eine stufenweises Aufdampfen von Spiropyran-Molekülen bis zur einer Sättigung des N-K NEXAFS-Signals als Präparationsmethode gewählt. Abbildung 5.3a zeigt das N-K Ar-NEXAFS-Spektrum einer so präparierten Probe bei Raumtemperatur. Zu erkennen sind zwei  $\pi^*$ -Resonanzen in der Region bis 406 eV und eine breite  $\sigma^*$ -Region. Das Spektrum hat eine große Übereinstimmung mit dem theoretisch errechneten N-K NEXAFS-



**Abbildung 5.3.:** Ar-NEXAFS Spektren des Spiropyran auf Bi(111) bei Raumtemperatur, a) N-K-Region, b) C-K-Region.

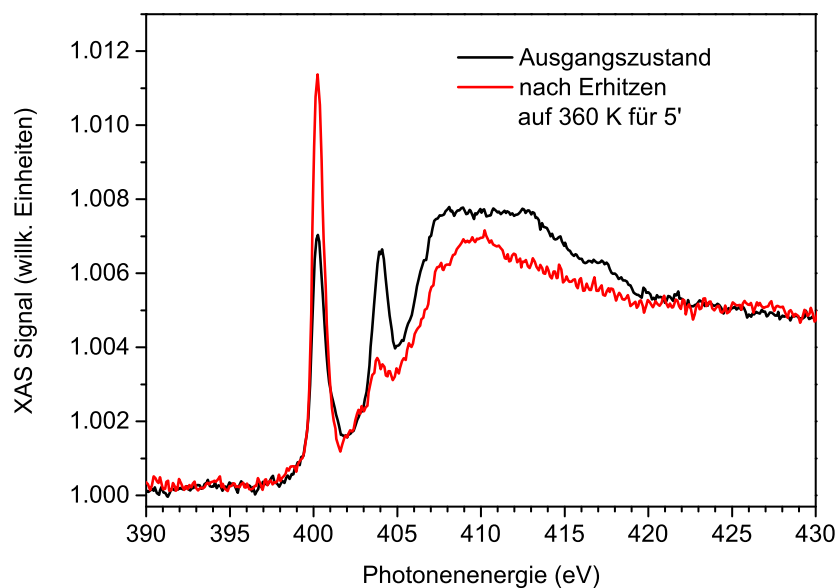
Spektrum des freien Merocyanin-Moleküls, jedoch eine große Diskrepanz in der Intensität der Resonanz bei 403,8 eV, die zur delokalisierten Doppelbindung der Nitrogruppe gehört. Wie im Zusammenhang mit Abbildung 5.1a der theoretisch errechneten NEXAFS-Spektren oder auch in der Literatur geschildert [22, 24], erwartet man die  $\pi^*$ -Resonanz der Nitrogruppe im N-K NEXAFS-Spektrum unter streifenendem Einfall mit einer höheren Intensität als die der  $\sigma^*$ -Resonanzen. Die Tatsache, dass dies im NEXAFS-Spektrum für Spiropyran auf Bi(111) nicht der Fall ist, lässt vermuten, dass die Moleküle in einer chemisch modifizierten Form auf der Oberfläche vorliegen. Durch den Vergleich der theoretischen Spektren mit dem Experiment und der Literatur [94] lässt sich sicher ableiten, dass die  $\pi^*$ -Resonanz bei 400,5 eV von dem Indol-Stickstoff der Merocyanin-Form der Moleküle stammt. Die N-K und C-K Ar-NEXAFS Spektren in den Abbildungen 5.3a und 5.3b zeigen einen Lineardichroismus, was auf eine gewisse Ordnung auf der Oberfläche hin deutet. Betrachtet man nun die N1s-Bindungsenergien im XP-Spektrum Abbildung (5.4a), so erkennt man nur eine Stickstoff-Spezies anstatt zwei, wie es in der theoretischen Betrachtung Abschnitt 5.1 und der Literatur [22, 24] geschildert ist. Die Stickstoffspezies bei 401 eV lässt sich als Indol-Stickstoff interpretieren [94], es fehlt jedoch das Signal um 406 eV Bindungsenergie der Nitrogruppe. Zusammen mit dem zu niedrigen Signal der Nitrogruppe im Ar-NEXAFS lässt sich nun eindeutig sagen, dass die chemische Modifikation, wie schon zuvor vermutet, an der Nitrogruppe stattgefunden hat. Was sich genau verändert hat, lässt sich nicht eindeutig klären. Fest steht, dass durch die chemische Modifikation die Doppelbindung der Nitrogruppe aufgebrochen wird. In





**Abbildung 5.4.:** a) XP-Spektrum der N 1s-Region von 1 ML Spiropyran auf Bi(111) bei Raumtemperatur. b) XP-Spektren in der Bi 4f-Region bei RT. Die schwarze Linie stellt den Zustand vor der Deposition der Spiropyran-Moleküle und die rote Linie nach der Deposition und zweifachem Hochheizen auf 360 K dar. Beide Spektren sind unter einen Take-Off-Winkel von 45° aufgenommen.

Abbildung 5.4b sind XP-Spektren der Region des Bi 4f dargestellt. Die schwarze Linie zeigt einen sauberen Bi(111)-Kristall nach zweifachem Hochheizen auf 360 K. Die rote Linie zeigt die Probe nach mehrfachem Hochheizen der Probe auf 360 K mit Spiropyran Molekülen auf der Oberfläche. Die Spektren des sauberen Bi(111)-Substrats und des mit Spiropyran-Molekülen wurde unter einem Winkel von 45° zum Analysator aufgenommen. Wie schon in dem Unterabschnitt 3.2.1.1 beschrieben, wird dadurch die Oberflächensensitivität gesteigert. So erkennt man, dass mit den Spiropyran Molekülen auf der Oberfläche sich jeweils eine neue Spezies für die Bi 4f 7/2- und 4f 5/2-Linien zeigt. Diese sind um 1,9 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Mit Hilfe der Literatur lässt sich diese neue Spezies als BiO identifizieren [95]. Also kann man feststellen, dass bei Raumtemperatur die Spiropyran-Moleküle auf der Oberfläche über die Nitrogruppe chemisorbieren. Dabei wird die O=N=O Doppelbindung aufgespalten und durch Einfachbindungen zu Bi-Atomen ersetzt. Aus der kompletten Abwesenheit der Nitrogruppen-Stickstoff-Spezies im XP-Spektrum nach dem Erhitzen der Probe kann man schließen, dass die Moleküle nahezu vollständig chemisorbiert sind. Diese Überlegungen lassen sich ebenfalls im Ar-NEXAFS bestätigen. Abbildung 5.5 zeigt N-K NEXAFS-Spektren unter streifendem Einfall einer nicht-gesättigten Monolage von Spiropyran auf Bi(111) bei RT direkt nach dem Aufdampfen (schwarze Linie). Die rote Linie zeigt das NEXAFS-Spektrum der

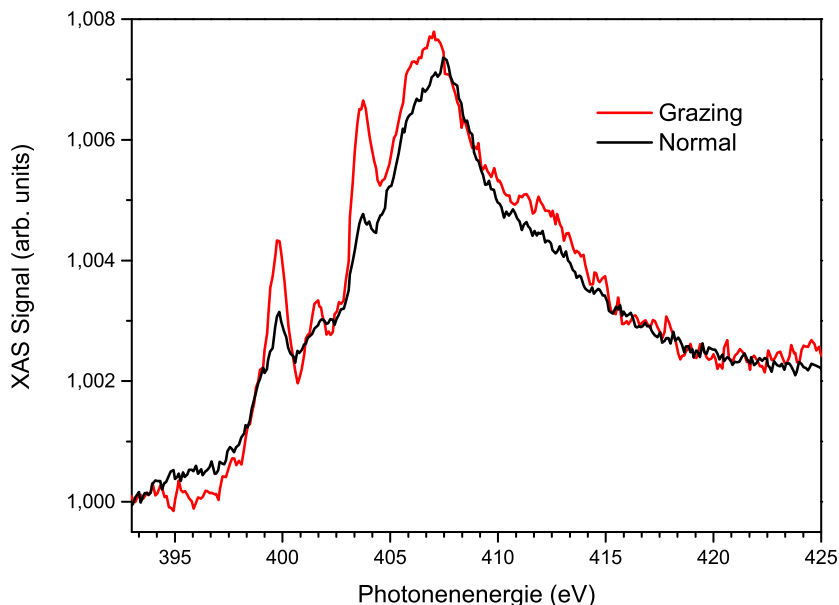


**Abbildung 5.5.:** N-K NEXAFS Spektrum einer nicht-gesättigten Monolage von Spiropyran auf Bi(111) bei RT unter streifendem Einfall. Die schwarze Linie stellt das Spektrum nach der Probenpräparation dar, die rote Linie nach dem zweiten Hochheizen.

Probe nach dem Erhitzen. Die Resonanz der Nitrogruppe bei 403,8 eV verschwindet nach dem Erhitzen nahezu vollständig. Ebenfalls ist bemerkenswert, dass mit dieser Chemisorption eine Ringöffnung stattfindet, da die Resonanz der Indolgruppe des Merocyanin bei 400,1 eV nach dem Erhitzen stärker ausgeprägt ist. So offenbart sich ein Defizit der Bi(111)-Oberfläche, die nicht chemisch stabil gegenüber sauerstoffhaltigen Radikalen zu sein scheint.

### 5.3. Spiropyran auf ADT auf Au(111)

Wie schon in Unterabschnitt 3.5.1 geschildert, erreicht man durch die Modifikation der Goldoberfläche mit Adamantanthiol eine theoretisch maximal mögliche Entkopplung des Adsorbats von der Oberfläche. Das grundsätzliche Problem des starken Untergrundsignals und der damit verbundenen quantitativen Unauswertbarkeit der Molekülorientierung wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, besteht weiterhin. Die Spiropyran-Moleküle wurden in mehreren Schritten bis zur Sättigung des N-K NEXAFS-Signals bei RT aufgedampft. Im Vakuum bei Raumtemperatur lässt sich



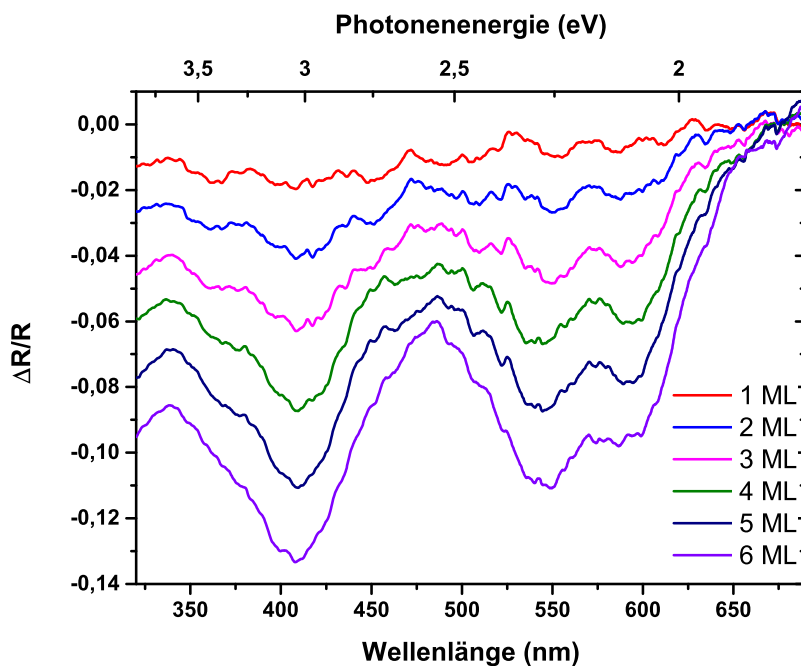
**Abbildung 5.6.:** Ar-NEXAFS von 1 ML Spiropyran auf AdT/Au(111) bei RT und streifendem Einfall. Die schwarze Linie stellt das NEXAFS-Spektrum aufgenommen mit p-polarisiertem Licht, die rote Linie des Spektrums aufgenommen mit s-polarisiertem Licht dar.

nicht mehr als eine gesättigte Monolage aufdampfen. Da die Adsorptionsenergie der neutralen Moleküle zur Oberfläche größer ist als die intramolekulare Wechselwirkungsenergie durch die Van-der-Waals-Kraft, ist die gesättigte Lage die stabilste, und desorbiert bei einer höheren Temperatur als die Multilage. Kleine Moleküle mit geringer Oberfläche lassen sich oft nur bis zu einer Monolage aufdampfen. So führte das Heizen auf 340 K zur vollständigen Desorption von Spiropyran-Molekülen. In Abbildung 5.6 sind N-K NEXAFS-Spektren einer gesättigten Monolage von Spiropyran auf einer mit Adamantanthiol passivierten Au(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur abgebildet. Die Spektren haben insgesamt eine extrem kleine Intensität von nur 7 Promille der Vorkantenintensität und einem Kantensprung von nur 2 Promille. Diese extreme niedrige Intensität ist hauptsächlich dem hohen Untergrundsignal verschuldet. Gold hat im Energiebereich von 300 bis 700 eV eines der höchsten Untergrundsignale aller Elemente, mit dem Kohlenstoffsignal des Adamantanthiols ist dieses noch zusätzlich höher. Die spektrale Form ist einem Mix aus Spiropyran- und Merocyanin-Spektren (siehe Abbildungen 5.1a und 5.1b) ähnlich, jedoch sind die  $\pi^*$ -Resonanzen bei ca. 400 eV und 404 eV auf Grund ihres Intensitätsverhältnisses zueinander nicht eindeutig der Indol- bzw. Nitro-Resonanz zuzuordnen. Die

XPS-Apparatur, speziell der verwendete Energieanalysator, ist nicht sensitiv genug und lieferte keine auswertbaren Spektren des N1s- bzw. O1s-Signals. Daher lässt sich nicht eindeutig beantworten, in welcher Form die Moleküle auf der AdT-modifizierten Goldoberfläche vorliegen. Mit Sicherheit lässt sich nur sagen, dass die Moleküle nicht in einer reiner Spiropyran-Form vorliegen. DRS als Messmethode sollte hier weitere Indizien und Aussagen liefern.

## 5.4. DRS von Spiropyran

Die DRS-Methode hat schon im vorherigen Kapitel sehr gute Ergebnisse geliefert, ungeachtet dessen, dass die Apparatur nur als Konzept geplant und ausgeführt war. So sollten auch die Ergebnisse von Spiropyran auf Au(111) mit bisherigen Ergebnissen übereinstimmen. Hier lieferten NEXAFS- und XPS-Messungen eine temperaturinduzierte Ringöffnung von Spiropyran-Molekülen, die bei 150 K auf die Goldoberfläche aufgedampft wurden [22]. Abbildung 5.7 zeigt DRS-Spektren während einer

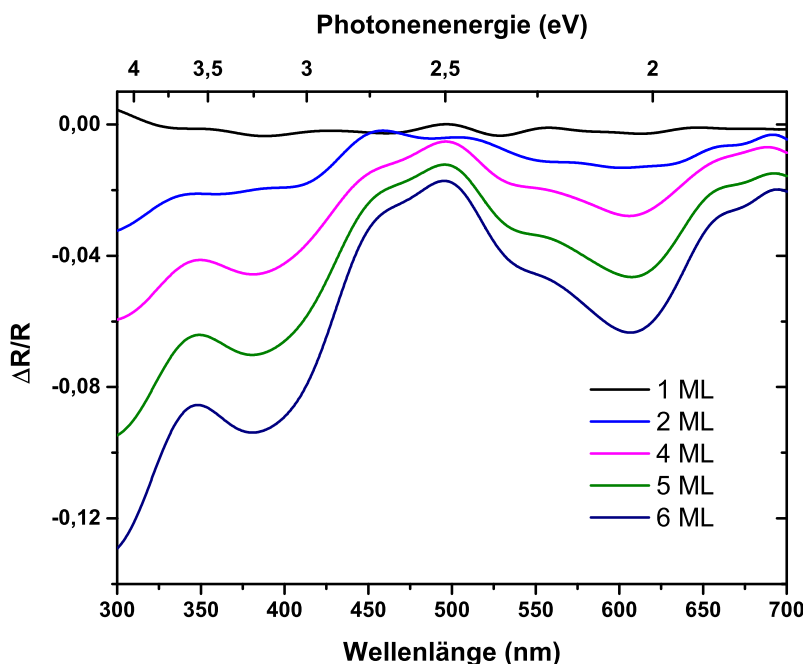


**Abbildung 5.7.:** DRS-Spektren während einer kontinuierlichen Deposition von Spiropyran auf Au(111) bei 220 K.

kontinuierlichen Deposition von Spiropyran auf einen 220 K kalten Au(111)-Kristall. Man erkennt die Entwicklung der Absorptionsbanden für die Schichtdicken von 1-6

ML. Es fällt auf dass, wie schon bei DMC auf Au(111), für 1 ML die Absorptionsbanden trotz großer Anzahl von Spektren und deren Mittlung sehr schwer bis gar nicht erkennbar sind. Das kann nun zwei mögliche Erklärungen haben. Erstens, die Kopplung der Moleküle zur Oberfläche ist omnipräsent und die Absorptionsbanden sind gequenchet. Oder zweitens, die Detektionsgrenze der Apparatur ist überschritten. Diese war im Unterabschnitt 3.3.1 mit ca. 1 ML angegeben. Dafür kann man mit bloßem Auge die Entwicklung der Absorptionsbanden ab der zweiten ML sehr gut erkennen. Die Absorptionsbande bei ca. 415 nm stammt von dem Spiropyran-Molekül [37, 96]. Die Banden bei 550 und 600 nm sind die Absorptionsbanden der Merocyanin-Moleküle [37, 96]. Alle drei Absorptionsbanden wachsen gleichmäßig mit größer werdender Bedeckung bis 6 ML. Gegenüber den NEXAFS- und XPS-Ergebnissen von Spiropyran auf Au(111) sind nun beide Isomerformen vorhanden. Dies lässt sich durch die Tatsache erklären, dass die Moleküle beim Aufdampfen mit weißem Licht bestrahlt wurden (laufende DRS-Messung). So ist es sehr wahrscheinlich, dass auf der Oberfläche ein Gleichgewicht aus beiden Isomeren vorliegt. Da die Proben temperatur bei ca. 220 K liegt, ist es auch denkbar, dass durch das kontinuierliche Beleuchten die Oberfläche eine höhere Temperatur hat als die gemessene. Wichtig ist dies im Hinblick auf die früheren Ergebnisse [22, 20], in denen auf Au(111) eine Ringöffnung bei 300-330 K gezeigt wurde. Das würde bedeuten, dass die DRS-Spektren ein Isomeren Gleichgewicht zeigen, das durch die Beleuchtung mit weißem Licht oder einen temperaturinduzierten Effekt hervorgerufen wird. So schlägt der Konzeptaufbau der kontinuierlichen Beleuchtung mit weißem Licht sich besonders stark negativ nieder. Um den Effekt genau zu verifizieren ist es notwendig, noch tiefere Temperaturen an der Probe einstellen zu können oder einen Aufbau mit Monochromator zu haben, bei dem bei der Beleuchtung durch die Wellenlänge „gefahren“ wird. Wie dem auch sei, die DRS-Messungen zeigen auch hier die besonderen Möglichkeiten dieser Messmethode.

Bisher zeigten die NEXAFS-Messungen von Spiropyran auf Bi(111) eine Chemisorption der ersten Lage zum Substrat. Um so interessanter ist es, wie die DRS-Messungen dazu aussehen. In Abbildung 5.8 sind die DRS-Spektren von Spiropyran auf Bi(111) bei 220 K bei kontinuierlicher Bedampfung gezeigt. Die Spektren wurden wie im Unterabschnitt 3.3.1 beschrieben mit Hilfe des FFT-Verfahrens gemittelt und gefiltert. Schaut man sich die erste Lage (schwarze Linie) an, so merkt man, dass die Absorptionsintensität nahezu unverändert bei 0 liegt. Zusammen mit dem Wissen, dass die Moleküle in der ersten Lage auf Bi(111) chemisorbieren, lässt dies nur



**Abbildung 5.8.:** DRS Spektren während der kontinuierlichen Deposition von Spiropyran auf Bi(111). (Die Spektren wurden mittels FFT-Filter bearbeitet.)

einen Rückschluss zu. Das System bestehend aus der Bi(111)-Oberfläche und darauf teilweise oder vollständig chemisorbierten Molekülen zeigt keine Absorption von Licht und somit keine photochromen Eigenschaften. Bei höherer Bedeckung zeigen die Moleküle ein schon bekanntes Muster auf. Es existieren drei Absorptionsbanden.

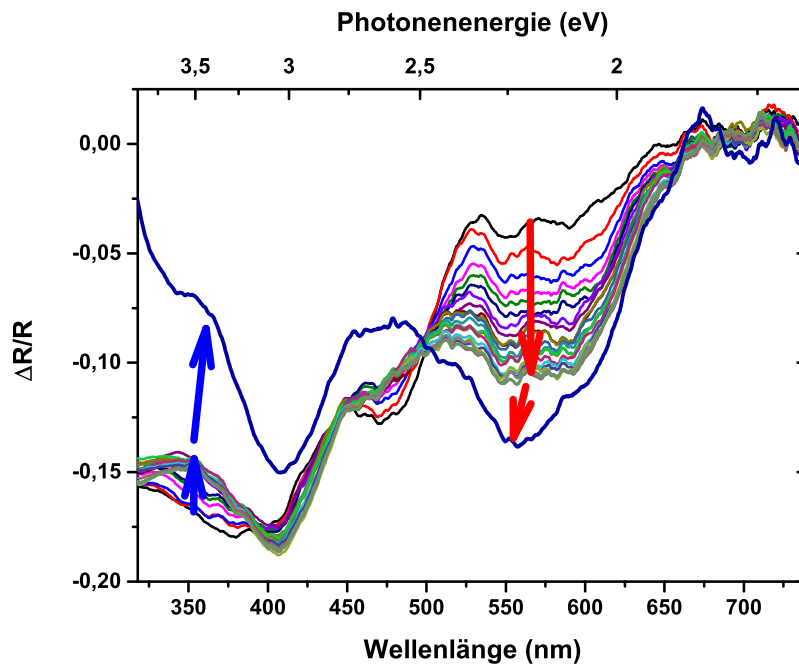
Adsorbatdicke	Verhältnis
1 ML	–
2 ML	0,50(3)
4 ML	0,7(3)
5 ML	0,65(3)
6 ML	0,68(3)

**Tabelle 5.1.:** Zur Abbildung 5.8. Verhältnis der Merocyanin- zu Spiropyran-Absorptionsbanden auf Bi(111) während der kontinuierlichen Deposition.

Die bei ca. 400 nm gehört zum Spiropyran-Isomer, die beiden bei ca. 545 nm und bei ca. 600 nm zum Merocyanin-Isomer. Alle Banden entwickeln sich gleichermaßen mit der Molekülschichtdicke, wie auch schon auf der Goldoberfläche (siehe Abbildung 5.7 und Tab. Tabelle 5.1). Anders ist jedoch, dass die neutrale Form der Merocyanin-Moleküle nun bei 545 nm eine geringere Intensität hat als bei 600 nm. Dies kann man als eine veränderte

Wechselwirkung der Moleküle zur Bi(111)-Substrat im Vergleich zur den Spiropyran-Molekülen auf Au(111)-Substrat deuten. Da die Monolagen-Experimente an der

Grenze der Möglichkeiten der aufgebauten DRS-Apparatur sind, wurde zur Erprobung dieser Möglichkeiten eine Multilage von Spiropyran auf Au(111) im Dunkeln präpariert. Die Abbildung 5.9 zeigt das DRS-Spektrum so einer Probe nach der De-



**Abbildung 5.9.:** DRS-Spektren einer Multilage Spiropyran auf Au(111) bei 220 K. Die schwarze Linie stellt das DRS-Spektrum nach der Deposition im Dunkeln dar, rot bis grün zeigt die Entwicklung der Probe während der DRS-Messung, und die lila Linie stellt das DRS-Spektrum nach Beleuchten der Probe mit 365 nm UV-Strahlung für eine Stunde dar.

position bei 220 K (schwarze Linie). Ebenfalls im Spektrum zu sehen ist die zeitliche Entwicklung der Absorptionsbanden bei einer laufenden DRS-Messung (Linien rot bis grün). Die spektrale Form nach dem DRS ist in guter Übereinstimmung mit den zuvor gezeigten Spektren der Probe von 6 ML von Spiropyran auf Au(111) (siehe Abbildung 5.7). So erkennt man, dass nur durch das DRS, sprich das Beleuchten mit weißem Licht, hauptsächlich die Absorptionsintensität in dem Bereich des Merocyanin-Isomes ansteigt, während die Absorptionsintensität des Spiropyrans (415 nm) anscheinend gleich bleibt. Beleuchtet man nun die Probe mit intensivem UV-Licht (365 nm LED) für eine Stunde (Dosis und Beleuchtungsangaben siehe Abschnitt 3.4), so wird der Effekt um so deutlicher. Die Absorptionsintensität der Merocyanin-Isomere gewinnt noch mal an Stärke. Zunächst noch ungeklärt ist die starke Reduktion der Absorption im Bereich zwischen 300 und 380 nm. Bei einer ge-

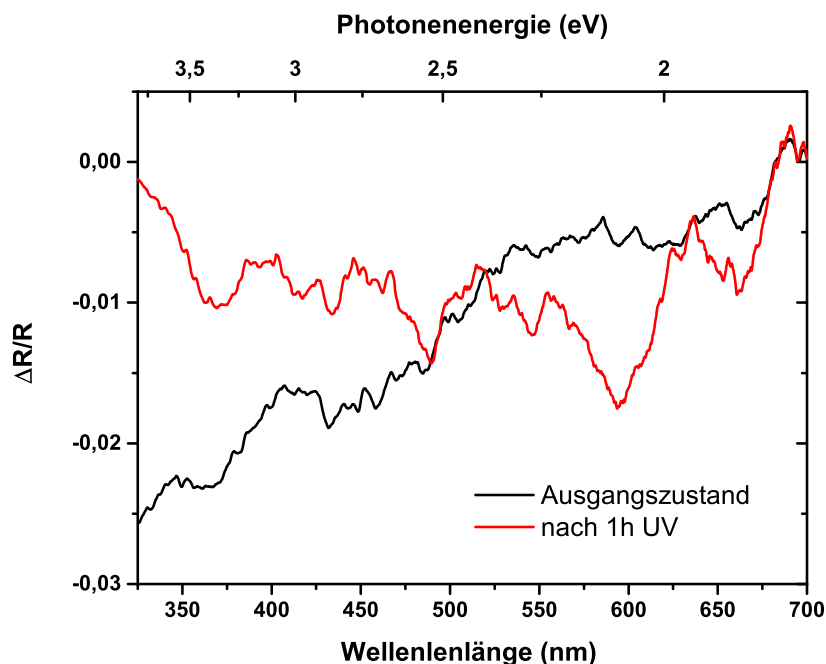
nauerer Recherche ergibt sich, dass die spektralen Änderungen im Bereich von 300 bis 400 nm nach dem Beleuchten auf die komplexen Änderung der spektralen Form der Absorption des Merocyanin zurückzuführen sind, vergleichbar mit den Absorptionsspektren in Lösung [97] (siehe Abbildung A.3). Das Beleuchten mit der LED der Wellenlänge von 590 nm brachte keine Veränderungen im Spektrum (Spektrum nicht gezeigt). So kann man zwei wichtige Rückschlüsse aus dieser Messung ziehen. Erstens: Die 6 ML Spiropyran-Moleküle verhalten sich auf Bi(111) beim Beleuchten mit UV-Licht wie in der Literatur [97] bereits geschildert. Und zweitens: Die DRS-Apparatur zeigt hier ihr volles Potential. Es lassen sich nun nicht nur die Absorp-

Adsorbat dicke	Beleuchtung	Verhältnis MC/SP	DRS Spektrum
1 ML	während DRS	0,45(5)	Abbildung 5.7
2 ML		0,62(5)	
3 ML		0,80(5)	
4 ML		0,82(5)	
5 ML		0,82(5)	
6 ML		0,83(5)	
Multilage	unbeleuchtet	0,22(2)	Abbildung 5.9
Multilage	nach DRS	0,58(2)	
Multilage	1h UV LED	0,85(2)	

**Tabelle 5.2.:** Verhältnis Merocyanin zu Spiropyran Absorptionsbanden auf Au(111) bei verschiedener Bedeckung und Beleuchtung.

tionsbanden der einzelnen Isomere aufschließen, sondern deren Verhältnis und die Veränderungen nach äußeren Einflüssen. So liefern die Messungen von Spiropyran auf Au(111) und Bi(111) sehr gute Übereinstimmungen mit bisherigen Erkenntnissen aus Ar-NEXAFS und XPS. Die Moleküle adsorbieren in der Spiropyran-Form auf Gold und können durch Wärme bzw. UV-Licht in die Merocyanin-Form geschaltet werden. Das Verhältnis der einzelnen Spezies ist in der Tabelle 5.2 dargestellt. Auf der Bi(111)-Oberfläche ist die erste Lage Spiropyran wegen der Chemisorption zur Oberfläche optisch nicht aktiv. Die darauf liegenden Lagen verhalten sich ähnlich wie die Multilage auf der Au(111)-Oberfläche. Eine Rückreaktion konnte ebenfalls nicht beobachtet werden. Mit diesen Erkenntnissen lässt sich der bisherige Ansatz der Oberflächenpassivierung mittels AdT mithilfe von DRS überprüfen, wo die Messungen mit Ar-NEXAFS und XPS wegen des hohen Untergrundsignals nicht eindeutig waren. Abbildung 5.10 zeigt das DRS-Spektrum von ca. 1 ML Spiropyran auf AdT/Au(111) bei 220 K (schwarze Linie). Die Apparatur ist an der Grenze ih-





**Abbildung 5.10.:** DRS-Spektren von 1 ML Spiropyran auf AdT/Au(111) bei 220 K. Schwarze Linie: DRS-Spektrum nach der Deposition. Rote Linie: nach Beleuchtung der Probe mit 365 nm UV für 1 Stunde.

rer Möglichkeiten und man erkennt trotz vielfacher Mittlung (moving average von 100 Punkten) eine steigende Absorption von 700 nm bis hin zu 300 nm. Es lassen sich keine Absorptionsbanden erkennen. Die rote Linie zeigt nun die gleiche Probe nach einer Stunde Beleuchten mit 365 nm UV. Das Spektrum hat sich signifikant verändert und zeigt nun eine Absorptionsbande bei 590 nm und eine viel geringere Absorption im Bereich von 300 bis 500 nm. Die Absorptionsbande des Spiropyran-Isomers lässt sich in keinem der beiden Spektren eindeutig erkennen. Die Tatsache, dass wie schon in der Multilage auf Au(111) die Absorption in der UV-Region stagniert und im Bereich um 590 nm die Absorption steigt, lässt darauf schließen, dass die Spiropyran-Moleküle eine Ringöffnung vollzogen haben. Dieses Experiment zeigt, dass die AdT Moleküle eine optimale Entkopplung der Spiropyran-Moleküle von der Oberfläche gewährleisten. Eine Rückreaktion konnte jedoch nicht beobachtet werden (Spektrum nicht gezeigt). Dies stimmt auch mit den Ergebnissen von STM-Messungen überein [22, 20], die zeigen, dass die Merocyanin-Moleküle sich gegenseitig durch die Wechselwirkung der beiden gegenseitigen Ladungen stabilisieren. Somit ist die intramolekulare Bindungsenergie zu hoch, als dass eine Ringschluss-Reaktion stattfinden könnte. Durch das extrem starke Rauschen ist dieser Versuch

nur bedingt aussagekräftig, eine Aussage jedoch lässt sich machen: Die Spiropyran-Moleküle sind auf der AdT-passivierten Oberfläche auch in der ersten Lage optisch aktiv.

## 6. Diskussion und Fazit

Auf welcher Art von Oberfläche lassen sich molekulare Schalter am besten realisieren? Unter dieser Fragestellung stand diese Arbeit. Im Hinblick auf die verschiedenen Konzepte dieser Realisierung und mit Bezug auf den derzeitigen Kenntnisstand der Wissenschaft lässt sich diese Fragestellung nun zum Teil auch beantworten. Zuerst muss jedoch diese Fragestellung in zwei Hauptkategorien unterteilt werden. Welche Art der Moleküle sind zur Realisierung am wahrscheinlichsten geeignet? Diese Fragestellung ist nicht der Hauptbestandteil dieser Arbeit, jedoch die zweite Frage: Welche Oberfläche wäre für welche Art der Moleküle am besten geeignet? Ein offensichtlicher Ansatz der Entkopplung der Moleküle von der Oberfläche war ein Isolator als Entkopplungsschicht. Die Ergebnisse von DMC auf CoO/Ag(111) waren jedoch nicht vielversprechend (siehe Abschnitt 4.2). Die Untersuchungen zeigten stets eine Chemisorption an den zentralen Gruppen. Als Grund ist anzunehmen, dass die atomaren Defekte von nicht reagierten Co-Atomen eine Chemisorption forcieren oder sogar Katalysereaktionen hervorrufen. Auf Grund der ähnlichen Eigenschaften von vielen Metalloxiden ist davon auszugehen, dass diese nicht als geeignete Oberfläche in Frage kommen. Die besonderen Eigenschaften von Bi(111) (siehe Abschnitt 4.3) ließen diese Oberfläche auf dem Papier besonders geeignet erscheinen [82]. Die Untersuchungen von 1 ML DMC auf Bi(111) zeigten denn auch ein reversibles Schalten. Dabei konnte eine röntgeninduzierte *trans-cis* und eine thermische Rückreaktion gezeigt werden (siehe Abschnitt 4.3). Im Vergleich zur der UV-induzierten nicht reversiblen *trans-cis*-Reaktion auf Bi(111) [89] nimmt dieser Effekt eine Sonderstellung ein. Die UV-induzierte Isomerisierung läuft über die Anregung von Elektronen in das unbesetzte 4p-Niveau des Bi(111) [89]. In dem hier präsentierten resonanten röntgeninduzierten Isomerisierung ist das Bi dagegen nicht direkt beteiligt. Das verdeutlicht, dass Bi(111) bei resonanter Anregung von Molekülen eine gut geeignete Oberfläche ist. Im Hinblick auf die Ergebnisse von Spiropyran auf Bi(111) zeigt diese aber auch ihre Schwächen. Bismut geht bevorzugt auf Grund seiner chemischen Eigenschaften eine Bindung mit sauerstoffhaltigen Radikalen ein. Dieses

Ergebnis lieferte die Untersuchung von Spiropyran auf Bi(111) bei Raumtemperatur (siehe Abschnitt 5.2). Als Ergebnis lässt sich festhalten, dass Bi(111) trotz seiner zum Teil metallischen Eigenschaften eine Sonderrolle hat. Die Moleküle zeigen auf Bi(111)-Oberfläche photochrome Isomerisierung, zum Teil auch reversibel, somit ist Bi(111) die einfachste Oberfläche, auf der die Eigenschaften eines photochromen Moleküls getestet werden können. Diese Oberfläche ist leicht zu handhaben (siehe Abschnitt 3.5), ist gut geeignet für die Röntgenabsorptionsspektroskopie, da das Untergrundsignal an der N-K Kante um Faktor 1,7 geringer ist als auf Au und ist chemisch stabil bis auf Sauerstoffradikale. Eine geringe Kopplung der Moleküle zur Bi(111)-Oberfläche ist auf Grund ihrer geringen Zustandsdichte an der Fermikante [98] ein großer Vorteil. Der ideale Kristall besitzt sogar eine isolierende Eigenschaften senkrecht zu Oberfläche. Diese indirekten Schlussfolgerungen können gemacht werden auf Grund der Ergebnisse, dass die Moleküle ihre photochromen Eigenschaften behalten (siehe Abschnitt 4.3 sowie [89]). Der zweite Ansatz ist, wie in Kapitel 1 geschildert, die Entkopplung der Moleküle von der Oberfläche durch organische Schichten. Als ein besonders guter Kandidat ist AdT ausgewählt worden. Wie im Unterabschnitt 3.5.1 beschrieben, bildet dieser durch Chemisorption eine geschlossene Lage auf der Au Oberfläche. Vor allem aber besitzen die AdT-Moleküle keine  $\pi$ -Bindungen, und somit wird  $\pi - \pi$ -Wechselwirkung zwischen Molekülen und Substrat verhindert. Wie in Abschnitt 4.4 und Abschnitt 5.3 beschrieben, sind die Ergebnisse der Röntgenabsorptionsspektroskopie ziemlich uneindeutig, da solch ein System aus AdT/Au(111) ein extrem hohes Untergrundsignal besitzt. Bei Proben einer nicht gesättigten Monolage ist nach der Normierung auf ein sauberes Substrat (siehe Unterunterabschnitt 3.2.1.2) die Aussagekraft der Spektren nur noch minimal. Dies und die Fragestellung nach den Absorptionsbanden des System Adsorbat-Substrat macht die Anwendung einer neue Messmethode notwendig. So wurde in Rahmen dieser Arbeit das Konzept der DRS-Messmethode für ultradünne Adsorbat-Schichten untersucht. Es wurde durch zahlreiche Modifikationen aus einer bestehenden UHV-Kammer ein neuer für DRS geeigneter Aufbau geschaffen (siehe Unterabschnitt 3.3.1). Eine genaue Untersuchung der Möglichkeiten der Apparatur wurde im Rahmen der Experimente und Betreuung einer Masterarbeit durchgeführt [50]. Als Ergebnis steht fest, dass die DRS-Messmethode hervorragende Ergebnisse und Informationen über das System aus photochromen Molekülen und dem Substrat liefert. Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass im Falle einer zu starken Kopplung in dem System Adsorbat-Substrat, dies auch anhand der Spektren erkenn-

bar wird (siehe Abschnitt 5.2). Die Ergebnisse der Röntgenabsorptionsspektroskopie am System DMC bzw. Spiropyran auf Bi(111) konnten mit DRS bestätigt werden, siehe Abschnitt 5.2 und Abschnitt 5.4. Die Möglichkeiten der aufgebauten DRS Apparatur wurden mit den Experimenten von DMC und Spiropyran auf AdT/Au(111) vollkommen ausgeschöpft. Als Ergebnis steht fest, dass die AdT-Moleküle eine vollständige Entkopplung von der Oberfläche gewährleisten (siehe Abschnitt 5.4) und auf Grund der chemischen Eigenschaften des AdT als Substrat für alle photochromen Moleküle geeignet sind. Der negative Aspekt ist jedoch, dass das Substrat aus AdT/Au(111) nur schlecht mit Röntgenabsorptionsmethoden untersuchbar ist. Diese Experimente haben gezeigt, dass die DRS-Methode zur Messung von ultradünnen Schichten nicht nur anwendbar ist, sondern auch ein großes Potenzial aufweist. So sollte diese Apparatur nun mit hochwertigen Bauelementen von hervorragender Auflösung und geringerem Rauschverhalten neu aufgebaut werden. Dabei ist die Verwendung eines Doppel-Monochromators hinter der Bogenlampe die wichtigste Veränderung im Vergleich zum Konzeptaufbau. Die Detektion sollte über eine Photodiode mit sehr geringen Eigenrauschen realisiert werden. Der Einsatz von „Shuttern“ und eine geringe Volumengröße des Rezipienten würde sowohl das Signalrauschen als auch die Handhabbarkeit verbessern. Zur Untersuchung von temperaturinduzierten Effekten bei variabler Temperatur ist der Aufbau einer hochwertigen Helium-Kühlung mit Kühlschildern empfehlenswert. Dieser Aufbau würde die Apparatur und ihre Möglichkeiten einzigartig in der Welt der Wissenschaft auf dem Gebiet der ultradünnen Schichten machen.

Aus den gesamten Erkenntnissen lässt sich nun die Frage nach den geeigneten Oberflächen für die Realisierung von photochromen Schaltern zum Teil beantworten. Die vielen Negativ-Ergebnisse, die sich im Rahmen dieser Arbeit ergaben, zeigten, dass eine Realisierung auf metallischen Substraten ausgenommen Bi(111), mit großer Wahrscheinlichkeit nicht möglich ist. Die Kopplungsmechanismen durch Spiegelladungen und Energietransfer in das Substrat durch unterschiedliche und vor allem schnellere Rekombinationswege, die nach der Absorption entstanden sind, machen es den Molekülen nahezu unmöglich, ihre photochromen Eigenschaften zu behalten. Bi(111) stellt dabei einen Sonderfall dar. Diese Oberfläche ermöglicht die Isomerisierung von photochromen Schaltern, jedoch nur bei resonanter Anregung. Somit ist dieser Kandidat gut geeignet für neutrale photochrome Moleküle. Eine vollständige Entkopplung vom Substrat erreicht man z.B. durch chemische Modifikation der Au(111) Oberfläche mit Hilfe von AdT. Dieses Substrat zeigt für beide Ar-

ten von Molekülen eine hervorragende Entkopplung. Es ist dabei besonders gegenüber organischen Substraten wie HOPG empfehlenswert, da bei AdT/Au(111) keine  $\pi - \pi$ -Wechselwirkung stattfindet. Im HOPG ist genau diese Kopplung besonders dominierend.

# Publikationen

## Publikationen in referierten Fachzeitschriften

1. A. Krüger, M. Bernien, C. F. Hermanns, and W. Kuch X-ray-Induced Reversible Switching of an Azobenzene Derivative Adsorbed on Bi(111) *J. Phys. Chem. C* **118**, 12916 (2014). DOI: 10.1021/jp5029118
2. R. Umbach, M. Bernien, C. F. Hermanns, L. Sun, H. Mohrmann, K. E. Hermann, A. Krüger, N. Krane, Z. Yang, F. Nickel, Y.-M. Chang, K. J. Franke, J. I. Pascual, and W. Kuch Site-specific bonding of copper adatoms to pyridine end groups mediating the formation of two-dimensional coordination networks on metal surfaces *Phys. Rev. B* **89**, 235409 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.89.235409
3. T. G. Gopakumar, M. Bernien, H. Naggert, F. Matino, C. F. Hermanns, A. Bannwarth, S. Mühlenberend, A. Krüger, D. Krüger, F. Nickel, W. Walter, R. Berndt, W. Kuch, and F. Tuzcek Spin Crossover Complex on Au(111): Structural and Electronic Differences Between Mono- and Multilayers *Chem. Eur. J.* **19**, 15702 (2013). DOI: 10.1002/chem.201302241
4. C. F. Hermanns, M. Bernien, A. Krüger, C. Schmidt, S. T. Waßerroth, G. Ahmadi, B. W. Heinrich, M. Schneider, P. W. Brouwer, K. J. Franke, E. Weschke, and W. Kuch Magnetic Coupling of Gd<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub> Endohedral Fullerenes to a Substrate *Phys. Rev. Lett.* **111**, 167203 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.167203
5. C. F. Hermanns, M. Bernien, A. Krüger, W. Walter, Y.-M. Chang, E. Weschke, and W. Kuch Huge magnetically coupled orbital moments of Co porphyrin molecules and their control by CO adsorption *Phys. Rev. B* **88**, 104420 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.104420

6. C. F. Hermanns, K. Tarafder, M. Bernien, A. Krüger, Y.-M. Chang, P. M. Oppeneer, and W. Kuch Magnetic Coupling of Porphyrin Molecules Through Graphene *Adv. Mater.* **25**, 3473 (2013). DOI: 10.1002/adma.201205275
7. H. C. Herper, M. Bernien, S. Bhandary, C. F. Hermanns, A. Krüger, J. Miguel, C. Weis, C. Schmitz-Antoniak, B. Krumme, D. Bovenschen, C. Tieg, B. Sanyal, E. Weschke, C. Czekelius, W. Kuch, H. Wende, and O. Eriksson Iron Porphyrin molecules on Cu(001): Influence of adlayers and ligands on the magnetic properties *Phys. Rev. B* **87**, 174425 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.87.174425
8. V. Mazalova, A. Soldatov, A. Krüger, and W. Kuch Theoretical study of the local atomic and electronic structure of dimetacyano azobenzene molecules on Bi (111) substrate *J. Phys.: Conf. Ser.* **430**, 012036 (2013). DOI: 10.1088/1742-6596/430/1/012036
9. T. R. Umbach, M. Bernien, C. F. Hermanns, A. Krüger, I. Fernández-Torrente, P. Stoll, J. I. Pascual, K. J. Franke, and W. Kuch Ferromagnetic Coupling of Mononuclear Fe Centers in a Self-Assembled Metal Organic Network on Au(111) *Phys. Rev. Lett.* **109**, 267207 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.267207
10. M. Bernien, D. Wiedemann, C. F. Hermanns, A. Krüger, D. Rolf, W. Kroener, P. Müller, A. Grohmann, and W. Kuch Spin Crossover in a Vacuum-Deposited Submonolayer of a Molecular Iron(II) Complex *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3431 (2012). DOI: 10.1021/jz3011805
11. C. F. Hermanns, M. Bernien, A. Krüger, J. Miguel, and W. Kuch Switching the electronic properties of Co-octaethylporphyrin molecules on oxygen-covered Ni films by NO adsorption *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 394008 (2012). DOI: 10.1088/0953-8984/24/39/394008
12. Y. Luo, M. Bernien, A. Krüger, C. F. Hermanns, J. Miguel, Y.-M. Chang, S. Jaekel, W. Kuch, and R. Haag In-situ Hydrolysis of Imine Derivatives on Au(111) for the Formation of Aromatic Mixed Self-Assembled Monolayers: Multi-technique Analysis of This Tunable Surface Modification *Langmuir* **28**, 358 (2012). DOI: 10.1021/la202696a
13. J. Miguel, C. F. Hermanns, M. Bernien, A. Krüger, and W. Kuch Reversible manipulation of the magnetic coupling of single molecular spins in Fe-



- porphyrins to a ferromagnetic substrate *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1455 (2011). DOI: 10.1021/jz200489y
14. M. Piantek, J. Miguel, A. Krüger, C. Navío, M. Bernien, D. K. Ball, K. Hermann, and W. Kuch Temperature, Surface, and Coverage-Induced Conformational Changes of Azobenzene Derivatives on Cu(001) *J. Phys. Chem C* **113**, 20307 (2009). DOI: 10.1021/jp907641f
15. M. Piantek, G. Schulze, M. Koch, K. J. Franke, F. Leyssner, A. Krüger, C. Navío, J. Miguel, M. Bernien, M. Wolf, W. Kuch, P. Tegeder, and J.I. Pascual Reversing the Thermal Stability of a Molecular Switch on a Gold Surface: Ring-Opening Reaction of Nitrospiropyran *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 12729 (2009). DOI: 10.1021/ja901238p

## Konferenzbeiträge

1. (Vortrag) A. Krüger, M. Piantek, C. Navío, J. Miguel, M. Bernien, and W. Kuch Temperature and thickness dependent adsorption studies of azobenzene molecules on Cu(100) *DPG Spring Meeting 2009 of the Condensed Matter Section*, Dresden, 22. – 27.03.2009.
2. (Vortrag) A. Krüger, M. Piantek, M. Bernien, F. Hermanns, J. Miguel, K. Hermann, and W. Kuch Substrate - and temperature - dependent adsorption studies of azobenzene molecules *DPG Spring Meeting 2010 of the Condensed Matter Section*, Regensburg, 21. – 26.03.2010
3. (Poster) A. Krüger, M. Piantek, Ch. F. Hermanns, J. Miguel, M. Bernien, K. Hermann, and W. Kuch Substrate - and temperature - dependent adsorption studies of spiropyran molecules *75th Annual Meeting and combined DPG Spring Meeting*, Dresden, 13. – 18.03.2011
4. (Poster) A. Krüger, M. Bernien, C. F. Hermanns, and W. Kuch Adsorption of azobenzene molecules on Bi(111) *Third Joint BER II and BESSY II Users Meeting*, Berlin, 30.11. – 02.12.2011.
5. (Vortrag) A. Krüger, M. Bernien, C. F. Hermanns, and W. Kuch X-ray induced reversible switching of azobenzene derivatives, adsorbed on Bi(111) *76. Jahrestagung der DPG and DPG-Frühjahrstagung 2012 of the Condensed Matter Section*, Berlin, 25.–30.03.2012.

6. (Poster) A. Krüger, M. Bernien, C. F. Hermanns, and W. Kuch X Ray-Induced Reversible Switching of Azobenzene Derivatives Adsorbed on Bi(111) *International Symposium on Molecular Switches*, Potsdam, 20.–22.02.2012.
7. (Poster) A. Krüger, M. Bernien, C. F. Hermanns, and W. Kuch X ray-induced reversible switching of dimetacyano azobenzene on Bi(111) *24th Conference of the EPS Condensed Matter Division (CMD-24) and 29th European Conference on Surface Science (ECOSS-29)*, Edinburgh (U.K.), 03.–07.09.2012.
8. A. Krüger, M. Bernien, F. Hermanns, Ph. Kronfoth, F. Nickel, and W. Kuch Adsorption of azobenzene derivatives on Bi(111) *Fourth Joint BER II and BESSY II Users' Meeting*, Berlin, 12–14.12.2012.

## Auszeichnungen

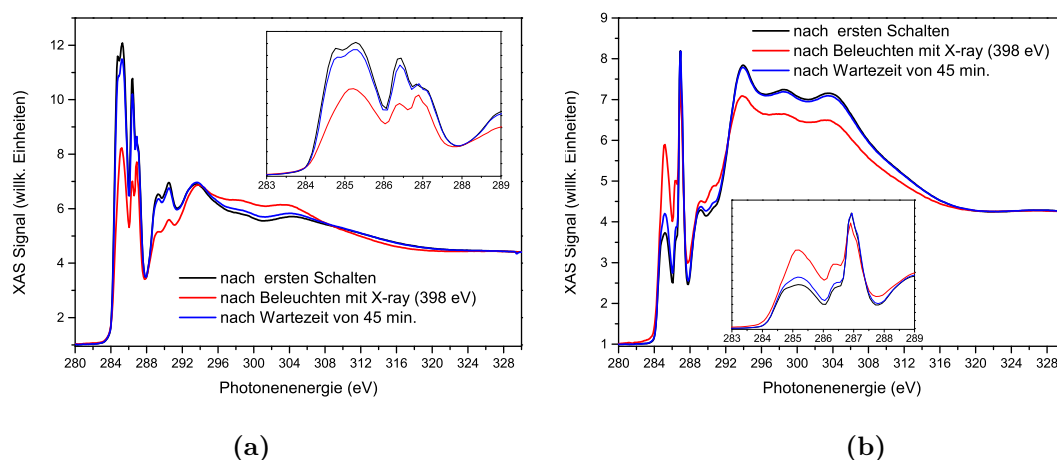
Poster prize at *Third Joint BER II and BESSY II Users Meeting*, Berlin, 30.11. – 02.12.2011, for "Adsorption of azobenzene molecules on Bi(111)".

## Sonstige Beiträge

A. Krüger Eis im Winter und im Sommer Girl's Day, Berlin, Workshop at Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin, 22.04.2010, 14.04.2011, 26.04.2012

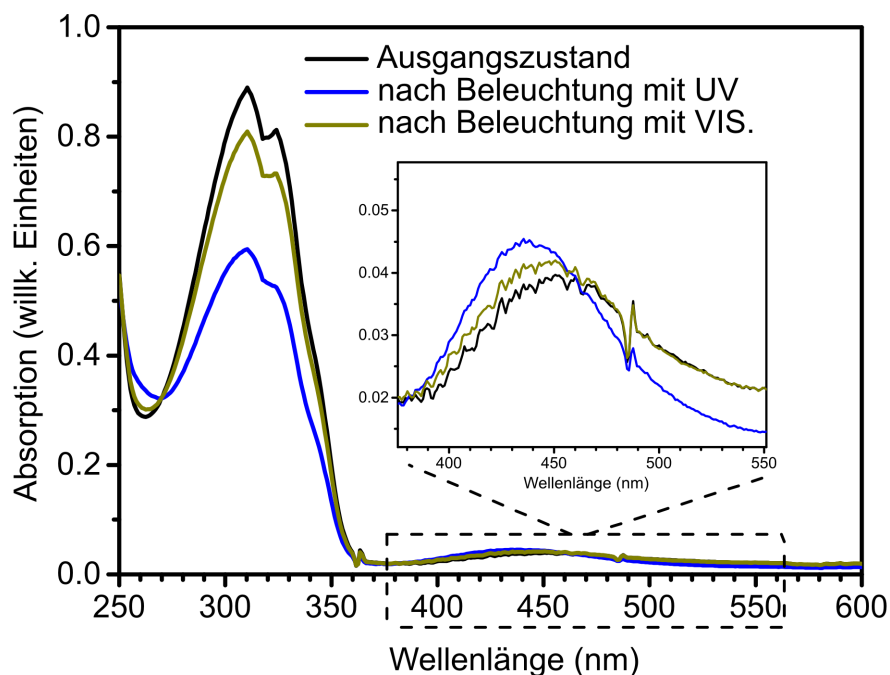
# A. Zusätzliche Spektren

## A.1. NEXAFS

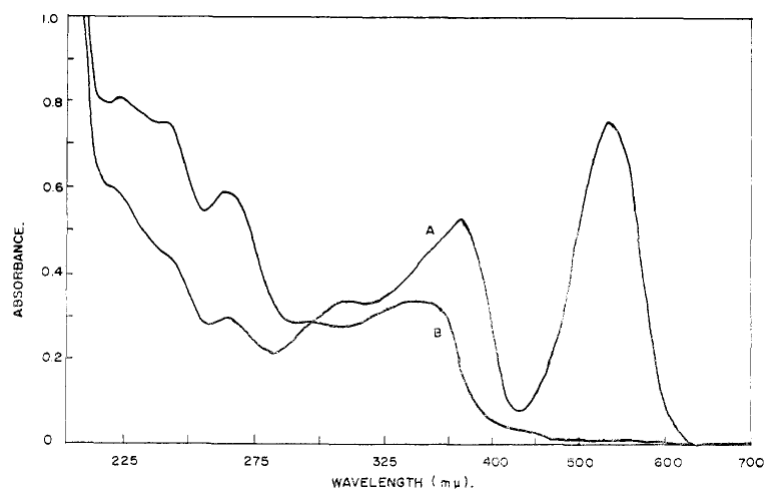


**Abbildung A.1.:** Ar-NEXAFS-Spektren von DMC Multilage auf Bi(111) bei 110 K. Schwarze Linie: Ausgangszustand nach der ersten Beleuchtung mit resonanter Röntgenstrahlung der Energie von 398 eV und anschließender Rekombination innerhalb von einer Stunde. Rote Linie: Zustand nach der Beleuchtung mit der resonanten Röntgenstrahlung der Energie von 398 eV. Blaue Linie: Zustand nach einer Wartezeit von 45 Minuten im Dunkeln bei 120 K. a) NEXAFS-Spektren unter streifenden Einfall und b) NEXAFS-Spektren unter senkrechten (normal) Einfall.

## A.2. UV-VIS



**Abbildung A.2.:** Absorptionsspektren von DMC in Benzol. Vor dem Beleuchten (schwarze Linie), nach dem Beleuchten mit UV (280-400 nm) für 30 Sekunden (blaue Linie) und nach dem Beleuchten mit sichtbarem Licht (430-800 nm) für 5 Minuten (grüne Linie).



**Abbildung A.3.:** Absorptionsspektrum des Nitro-BIPS in Ethanol B und des nach dem Beleuchten mit UV-Licht. Aus [97].

# B. Technische Details

## B.1. Kammer „Bessy”

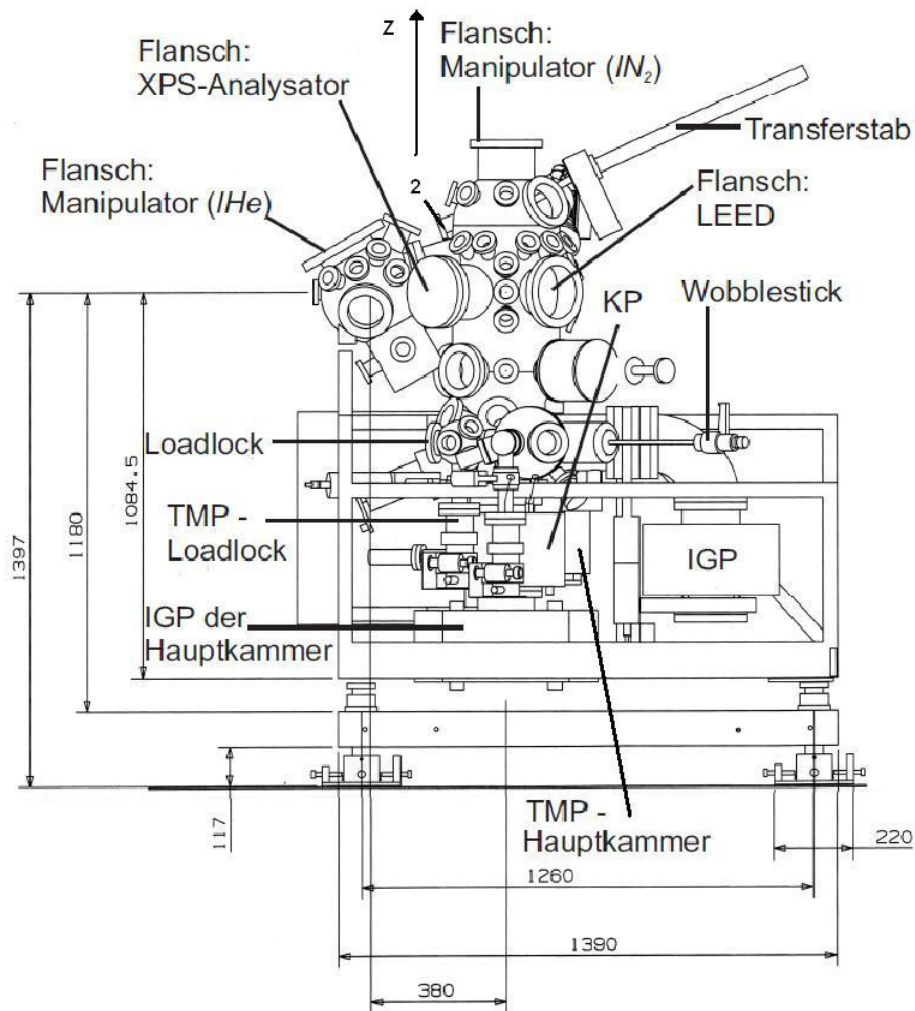
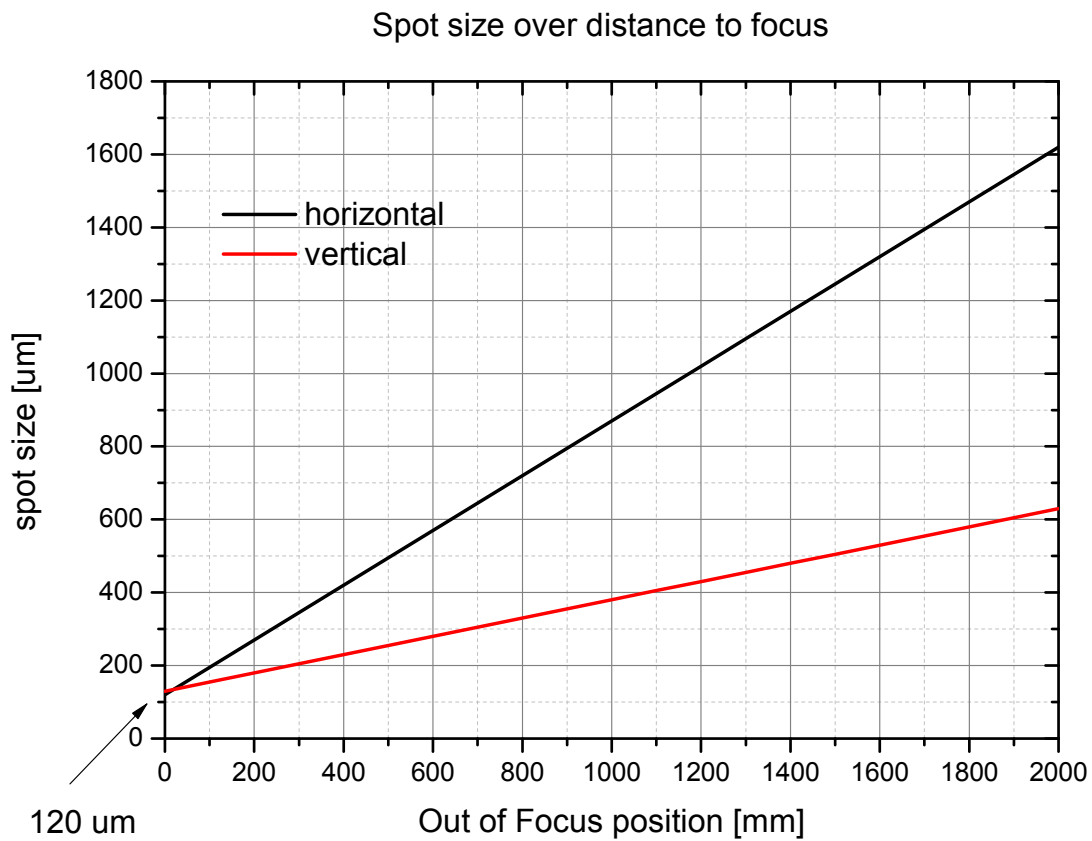


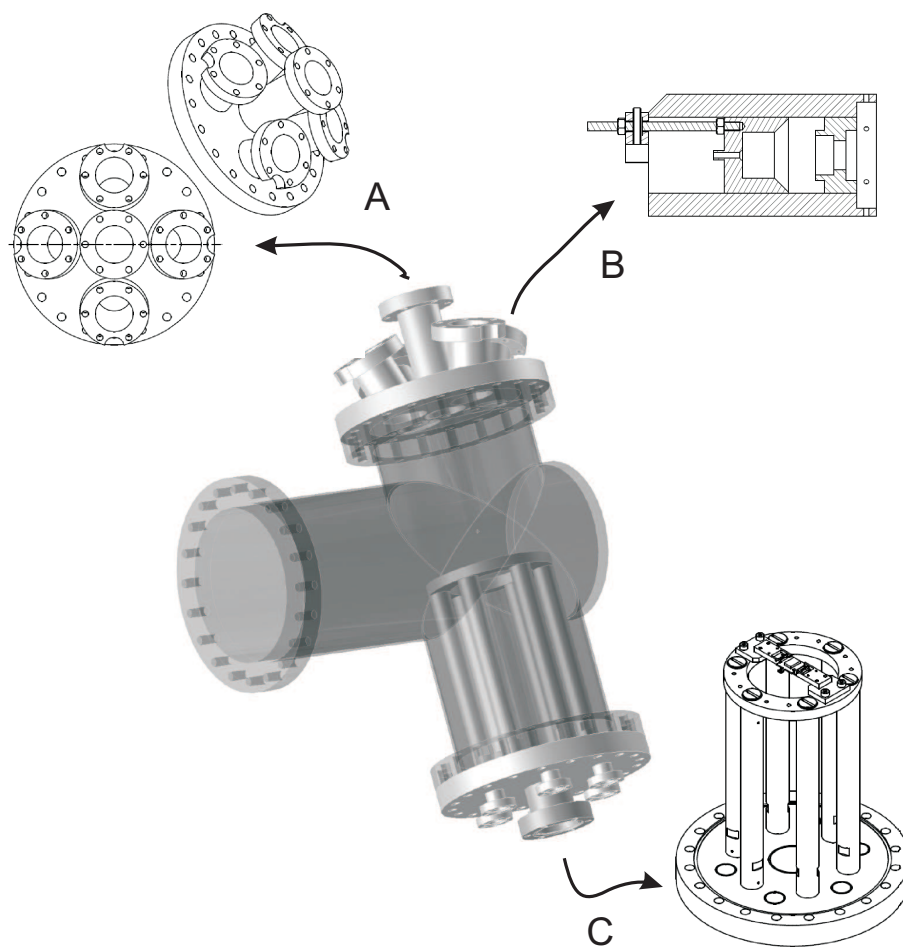
Abbildung B.1.: Technische Zeichnung der UHV Kammer „Bessy”. Aus [99].



**Abbildung B.2.:** Divergenz des Strahls an der UE56/2-PGM1 in Abhängigkeit des Abstandes zum Fokus bei minimalen Austrittsspalt.

## B.2. Kammer „Deres“

### B.2.1. Technische Zeichnungen



**Abbildung B.3.:** Zeichnung der „Deres“ Kammer mit Grundkörper, optische Halter mit Durchführungen A, den Aufsatz zur Lichtbündelung und Einkopplung in die optische Faser B und den kompletten Probenhalter mit Flansch und Durchführungen zur Versorgung und Kühlung C.

## B.2.2. Optische Komponenten

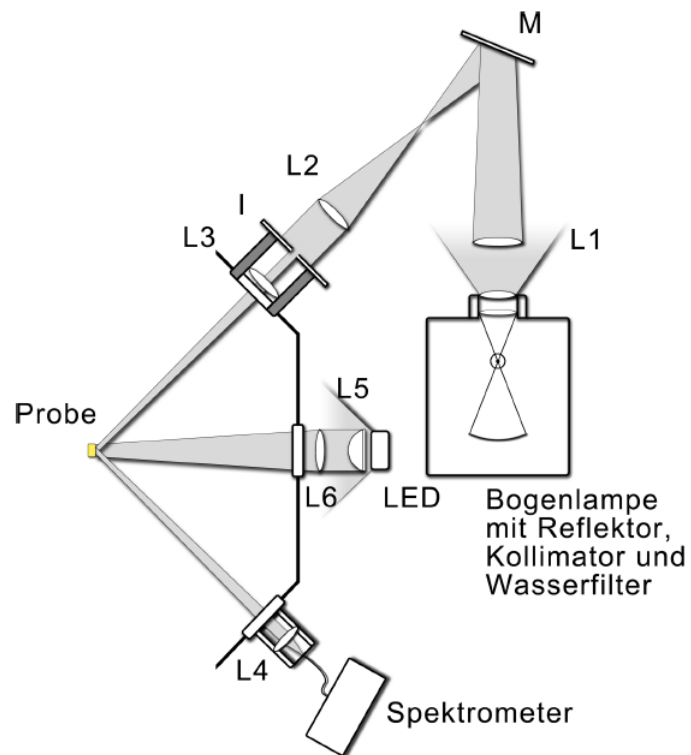


Abbildung B.4.: Foto und Schema des optischen Ganges des DRS.

- LOT Hochdruck Xe Bogenlampe 400-1000 W
- Wasserfilter mit Mantelkühlung
- Sammellinsen  $f = 300, 200, 50$  mm Fused Silica, Beschichtet



- NUV Achromat 50mm Durchmesser x 100mm EFL, UV-VIS Beschichtung
- 50mm Diameter Deep UV Enhanced Mirror
- Blenden variabler Größe
- UV/VIS Patchcord 100 Micron Fiber
- UV-VIS optimiertes CCD Spektrometer B&W Tek BRC112E
- Hochleistungsdioden mit  $\lambda = 365, 455, 590$  nm
- Bandpassfilter UG-11, UG-340, GG-400, OG-530



# Literaturverzeichnis

- [1] Martin Fuechsle, S. Mahapatra, F. A. Zwanenburg, Mark Friesen, M. A. Eriksson, and Michelle Y. Simmons. Spectroscopy of few-electron single-crystal silicon quantum dots. *Nature Nanotechnology*, 5(7):502–505, May 2010.
- [2] Valery Axelrad and Michael C. Smayling. 16nm with 193nm immersion lithography and double exposure. *Design for Manufacturability through Design-Process Integration IV*, Mar 2010.
- [3] Myung-Soo Noh, Beom-Seok Seo, Suk-Joo Lee, Alex Miloslavsky, Christopher Cork, Levi Barnes, and Kevin Lucas. Implementing and validating double patterning in 22-nm to 16-nm product design and patterning flows. *Optical Microlithography XXIII*, Mar 2010.
- [4] <http://www.intel.com/content/www/us/en/silicon-innovations/intel-22nm-technology.html>.
- [5] Leonhard Grill, Ingeborg Stass, Karl-Heinz Rieder, and Francesca Moresco. Preparation of self-ordered molecular layers by pulse injection. *Surface Science*, 600(11):L143–L147, Jun 2006.
- [6] Leo Gross, Karl-Heinz Rieder, Francesca Moresco, Sladjana M. Stojkovic, Andre Gourdon, and Christian Joachim. Trapping and moving metal atoms with a six-leg molecule. *Nature Materials*, 4(12):892–895, Nov 2005.
- [7] P. Samori, A. Fechtenkötter, E. Reuther, M. D. Watson, N. Severin, K. Müllen, and J. P. Rabe. Self-assembly of perylene monoimide substituted hexa-peri-hexabenzocoronenes: Dyads and triads at surfaces. *Advanced Materials*, 18(10):1317–1321, May 2006.
- [8] Leo Gross, Karl-Heinz Rieder, Andre Gourdon, Christian Joachim, and Francesca Moresco. Molecular aggregation within self-ordered monolayers. *ChemPhysChem*, 8(2):245–249, Feb 2007.

- 
- [9] L. Grill, M. Alemani, K.-H. Rieder, F. Moresco, G. Rapenne, C. Joachim, M. V. Peters, and S. Hecht. Study and manipulation of single functionalized molecules by low temperature stm. *Journal of Scanning Probe Microscopy*, 2(1):19–23, Jun 2007.
- [10] Nils Henningsen, Katharina J. Franke, Gunnar Schulze, Isabel Fernandez-Torrente, Beate Priewisch, Karola Rück-Braun, and Jose Ignacio Pascual. Active intramolecular conformational dynamics controlling the assembly of azobenzene derivatives at surfaces. *ChemPhysChem*, 9(1):71–73, Jan 2008.
- [11] L Bartels, G Meyer, and K-H Rieder. Basic steps of lateral manipulation of single atoms and diatomic clusters with a scanning tunneling microscope tip. *Physical Review Letters*, 79(4):697, 1997.
- [12] G Dujardin, A Mayne, O Robert, F Rose, C Joachim, and H Tang. Vertical manipulation of individual atoms by a direct stm tip-surface contact on ge (111). *Physical review letters*, 80(14):3085, 1998.
- [13] Georgina Such, Richard A Evans, Lachlan H Yee, and Thomas P Davis. Factors influencing photochromism of spiro-compounds within polymeric matrices. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 43(4):547–579, 2003.
- [14] Claus D Eisenbach. Effect of polymer matrix on the cis-trans isomerization of azobenzene residues in bulk polymers. *Die Makromolekulare Chemie*, 179(10):2489–2506, 1978.
- [15] Frank Schreiber. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Progress in Surface Science*, 65(5-8):151–257, Nov 2000.
- [16] N. Henningsen, R. Rurali, C. Limbach, R. Drost, J. I. Pascual, and K. J. Franke. Site-dependent coordination bonding in self-assembled metal-organic networks. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(2):55–61, Jan 2011.
- [17] N. Henningsen, R. Rurali, K. J. Franke, I. Fernandez-Torrente, and J. I. Pascual. Trans to cis isomerization of an azobenzene derivative on  $\hat{A}$  a cu(100) surface. *Applied Physics A*, 93(2):241–246, Aug 2008.
- [18] Ch Lotze, Y Luo, M Corso, K J Franke, R Haag, and J I Pascual. Reversible electron-induced cis-trans isomerization mediated by intermolecular interactions. *J. Phys.: Condens. Matter*, 24(39):394016, Sep 2012.

- [19] N. Henningsen, R. Rurali, K. J. Franke, I. Fernandez-Torrente, and J. I. Pascual. Trans to cis isomerization of an azobenzene derivative on a Cu(100) surface. *Applied Physics A*, 93(2):241–246, Aug 2008.
- [20] Gunnar Schulze, Katharina J. Franke, and Jose Ignacio Pascual. Induction of a photostationary ring-opening-ring-closing state of spiropyran monolayers on the semimetallic Bi(110) surface. *Physical Review Letters*, 109(2), Jul 2012.
- [21] Christopher Bronner, Gunnar Schulze, Katharina J Franke, José Ignacio Pascual, and Petra Tegeder. Switching ability of nitro-spiropyran on Au(111): electronic structure changes as a sensitive probe during a ring-opening reaction. *J. Phys.: Condens. Matter*, 23(48):484005, Nov 2011.
- [22] Marten Piantek, Gunnar Schulze, Matthias Koch, Katharina J. Franke, Felix Leyssner, Alex Krüger, Cristina Navió, Jorge Miguel, Matthias Bernien, Martin Wolf, and et al. Reversing the thermal stability of a molecular switch on a gold surface: Ring-opening reaction of nitrospiropyran. *Journal of the American Chemical Society*, 131(35):12729–12735, Sep 2009.
- [23] M. Piantek, J. Miguel, A. Krüger, C. Navio, M. Bernien, D. K. Ball, K. Hermann, and W. Kuch. Temperature, surface, and coverage-induced conformational changes of azobenzene derivatives on Cu(001). *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(47):20307–20315, Nov 2009.
- [24] Marten Piantek. *Switchable molecules on metallic surfaces studied by core-level spectroscopies*. PhD thesis, 2010.
- [25] Alex Krüger. Röntgenspektroskopie photochromer Moleküle auf Oberflächen. Master's thesis, Freie Universität Berlin, 2009.
- [26] Erik R. McNellis, Christopher Bronner, Jörg Meyer, Martin Weinelt, Petra Tegeder, and Karsten Reuter. Azobenzene versus 3,3',5,5'-tetra-tert-butylazobenzene (tba) at Au(111): characterizing the role of spacer groups. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(24):6404, 2010.
- [27] Erik R. McNellis, Giuseppe Mercurio, Sebastian Hagen, Felix Leyssner, Jörg Meyer, Serguei Soubatch, Martin Wolf, Karsten Reuter, Petra Tegeder, and F. Stefan Tautz. Bulky spacer groups - a valid strategy to control the coupling of functional molecules to surfaces? *Chemical Physics Letters*, 499(4-6):247–249, Oct 2010.

- [28] T. R. Umbach, M. Bernien, C. F. Hermanns, L. L. Sun, H. Mohrmann, K. E. Hermann, A. Krüger, N. Krane, Z. Yang, F. Nickel, and et al. Site-specific bonding of copper adatoms to pyridine end groups mediating the formation of two-dimensional coordination networks on metal surfaces. *Phys. Rev. B*, 89(23), Jun 2014.
- [29] Christian F. Hermanns, Matthias Bernien, Alex Krüger, Christian Schmidt, Sören T. Waßerroth, Gelavizh Ahmadi, Benjamin W. Heinrich, Martin Schneider, Piet W. Brouwer, Katharina J. Franke, and et al. Magnetic coupling of gd3n@c80 endohedral fullerenes to a substrate. *Physical Review Letters*, 111(16), Oct 2013.
- [30] Christian F. Hermanns, Kartick Tarafder, Matthias Bernien, Alex Krüger, Yin-Ming Chang, Peter M. Oppeneer, and Wolfgang Kuch. Magnetic coupling of porphyrin molecules through graphene. *Advanced Materials*, 25(25):3473–3477, May 2013.
- [31] Ali Safiei, Jörg Henzl, and Karina Morgenstern. Isomerization of an azobenzene derivative on a thin insulating layer by inelastically tunneling electrons. *Physical Review Letters*, 104(21), May 2010.
- [32] P Weightman, D S Martin, R J Cole, and T Farrell. Reflection anisotropy spectroscopy. *Reports on Progress in Physics*, 68(6):1251–1341, May 2005.
- [33] John C. Crano. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds - Main Photochromic Families*. Springer US, USA, softcover reprint of the original 1st ed. 1999 edition, 2010.
- [34] Martin Henzler. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Vieweg Teubner Verlag, Wiesbaden, 2. Aufl. 1994 edition, 1994.
- [35] IK Lednev, T-Q Ye, P Matousek, M Towrie, P Foggi, FVR Neuwahl, S Um-pathy, RE Hester, and John N Moore. Femtosecond time-resolved uv-visible absorption spectroscopy of trans-azobenzene: dependence on excitation wavelength. *Chemical physics letters*, 290(1):68–74, 1998.
- [36] Rafal Klajn. Spiropyran-based dynamic materials. *Chemical Society Reviews*, 43(1):148, 2014.
- [37] Grazia Cottone, Rosina Noto, Gianfranco La Manna, and Sandro L. Fornili. Ab initio study on the photoisomers of a nitro-substituted spiropyran. *Chemical Physics Letters*, 319(1-2):51–59, Mar 2000.

- [38] JH Hubbell. Photon cross section compilation activity in the us in the range 1 keV to 100 GeV. *Le Journal de Physique Colloques*, 32(C4):C4–14, 1971.
- [39] <http://biointerface.org/bi/analysis/bio04.gif>, 2014.
- [40] Enrico Fermi. *Nuclear Physics - A Course Given by Enrico Fermi at the University of Chicago*. University of Chicago Press, Chicago, revised. edition, 1974.
- [41] Slawomir Braun, William R. Salaneck, and Mats Fahlman. Energy-level alignment at organic/metal and organic/organic interfaces. *Advanced Materials*, 21(14-15):1450–1472, Apr 2009.
- [42] D. Briggs and M. P. Seah. *Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* -. Wiley, New York, 2 sub edition, 1996.
- [43] W. Dekeyser. *Electron Emission Spectroscopy - Proceedings of the NATO Summer Institute Held at the University of Gent, August 28-September 7, 1972*. Springer Netherlands, Dordrecht Heidelberg London New York, softcover reprint of the original 1st ed. 1973 edition, 2011.
- [44] Hermann Haken and Hans Christoph Wolf. *Atom- und Quantenphysik - Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer Berlin Heidelberg, Wiesbaden, 8. aufl. 2003. softcover reprint of the original 8th ed. 2004 edition, 2012.
- [45] Joachim. Stöhr. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1992.
- [46] J Stöhr and DA Outka. Determination of molecular orientations on surfaces from the angular dependence of near-edge x-ray-absorption fine-structure spectra. *Physical Review B*, 36(15):7891, 1987.
- [47] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, Hans-Georg Schöpf, and Gerhard Heber. *Klassische Feldtheorie - L. D. Landau; E. M. Lifschitz. In dt. Sprache hrsg. Hans-Georg Schöpf*. Akad.-Verlag, Berlin, 1984.
- [48] Max Born, Emil Wolf, A. B. Bhatia, P. C. Clemmow, D. Gabor, A. R. Stokes, A. M. Taylor, P. A. Wayman, and W. L. Wilcock. *Principles of Optics - Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. CUP Archive, Cork, 7. aufl. edition, 1999.
- [49] O. S. Heavens and Physics Physics. *Optical Properties of Thin Solid Films* -. Dover Publications, New York, revised. edition, 1991.

- [50] F. Nickel. Untersuchung von photochromen molekülen auf oberflächen mit differentieller reflexions-spektroskopie. Master's thesis, Freien Universität Berlin, 2013.
- [51] JDE McIntyre and DE Aspnes. Differential reflection spectroscopy of very thin surface films. *Surface Science*, 24(2):417–434, 1971.
- [52] Roman Forker and Torsten Fritz. Optical differential reflectance spectroscopy of ultrathin epitaxial organic films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(13):2142, 2009.
- [53] Roman Forker, Marco Gruenewald, and Torsten Fritz. Optical differential reflectance spectroscopy on thin molecular films. *Annual Reports Section C (Physical Chemistry)*, 108:34–68, 2012.
- [54] R. Nitsche. *Optical properties of organic semiconductors: From (sub-) monolayers to crystalline films*. PhD thesis, TU Dresden, 2005.
- [55] Robert Nitsche and Torsten Fritz. Determination of model-free kramers-kronig consistent optical constants of thin absorbing films from just one spectral measurement: Application to organic semiconductors. *Physical Review B*, 70(19):195432, 2004.
- [56] Wolfgang Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 3 - Elektrodynamik*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [57] <http://www.helmholtz-berlin.de/media/media/angebote/arbeitenlernen/lehrmaterialien/besc09> 2014.
- [58] B. Holst. Schemaskizze eines undulators. 2005.
- [59] Karl Jousten, Karl Jousten, Wolfgang Jitschin, Felix Sharipov, Rudolf Lachenmann, Alfons Jünemann, Boris Kossek, Uwe Friedrichsen, Erik Lippelt, Harald Grave, Klaus Galda, Karl-Heinz Bernhardt, Stephan Paetz, Norbert Müller, Robert Ellefson, Werner Große Bley, Felix Altenheimer, Uwe Meißner, and Bernhard Schimunek. *Wutz Handbuch Vakuumtechnik*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 10. überarb. u. erw. aufl. 2010 edition, 2009.
- [60] A. Roth. *Vacuum Technology*. Elsevier, Amsterdam, 2012.
- [61] Manfred Grasserbauer. *Angewandte Oberflächenanalyse mit SIMS Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie AES Auger-Elektronen-Spektrometrie XPS Röntgen-Photoelektronen-Spektrometrie*. Springer Berlin Heidelberg, Wiesbaden, softcover reprint of the original 1st ed. 1986 edition, 2011.



- [62] Horst Czichos, Tetsuya Saito, and Leslie Smith. *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*. Springer Science & Business Media, Berlin Heidelberg, 2006.
- [63] <http://www.femto.de/images/produkte-gross/ddpca-300-01.jpg>. 2014.
- [64] <http://www.keithley.de/rpcmsimg/1714>. 2014.
- [65] Thomas Fauster and Wulf Steinmann. Two-photon photoemission spectroscopy of image states. *Electromagnetic Waves: Recent Developments in Research*, 2:347–411, 1995.
- [66] H Petek and S Ogawa. Femtosecond time-resolved two-photon photoemission studies of electron dynamics in metals. *Progress in surface science*, 56(4):239–310, 1997.
- [67] Marco Gruenewald, Kristin Wachter, Matthias Meissner, Michael Kozlik, Roman Forcker, and Torsten Fritz. Optical and electronic interaction at metal-organic and organic-organic interfaces of ultra-thin layers of ptcda and snpc on noble metal surfaces. *Organic Electronics*, 14(9):2177–2183, Sep 2013.
- [68] C. Rauscher, V. Janssen, and R. Minihold. *Grundlagen der Spektrumanalyse*. Rohde & Schwarz, 2004.
- [69] Thomas J. Mullen, J. Nathan Hohman, and Paul S. Weiss. Displaceable monolayers and microdisplacement printing: 1-adamantanethiol assembly and application. *Materials Matters*, 1(2):8, 2006. Unrefereed publication.
- [70] Wen Yaung Lee and L.J. Slutsky. The interaction of naphthalene and adamantane with gold surfaces. *Surface Science*, 54(1):169–178, Jan 1976.
- [71] Osvald. Knop, Russell J. Boyd, and S. C. Choi. Sulfur-sulfur bond lengths, or can a bond length be estimated from a single parameter? *Journal of the American Chemical Society*, 110(22):7299–7301, Oct 1988.
- [72] Paul S Weiss. Chemically advanced nanolithography. Technical report, DTIC Document, 2007.
- [73] Niklas Reineking. Modifikation von oberflächen mit adamantanthiol zur entkopplung von adsorbierten, schaltbaren molekülen. Master’s thesis, Freie Universität Berlin, 2011.
- [74] J. Christopher Love, Lara A. Estroff, Jennah K. Kriebel, Ralph G. Nuzzo, and

- George M. Whitesides. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical Reviews*, 105(4):1103–1170, Apr 2005.
- [75] S.M. Barlow and R. Raval. Complex organic molecules at metal surfaces: bonding, organisation and chirality. *Surface Science Reports*, 50(6-8):201–341, Aug 2003.
- [76] M Heiler, A Chassé, K-M Schindler, M Hollering, and H Neddermeyer. Electronic and geometric structure of thin coo (100) films studied by angle-resolved photoemission spectroscopy and auger electron diffraction. *Surface science*, 454:36–40, 2000.
- [77] Radu M. Abrudan. *Growth, structure and magnetic properties of single crystalline Fe/CoO/Ag(001) bilayers*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2007.
- [78] Andreas Langner, Yang Su, and Moritz Sokolowski. Luminescence quenching of tetracene films adsorbed on an ultrathin alumina alox layer on ni3al(111). *Physical Review B*, 74(4), Jul 2006.
- [79] Wesley R. Browne and Ben L. Feringa. Light switching of molecules on surfaces. *Annual Review of Physical Chemistry*, 60(1):407–428, May 2009.
- [80] Sebastian Hagen. *Isomerization behavior of photochromic molecules in direct contact with noble metal surfaces*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2009.
- [81] Shuji Fujimasa, Masaki Imamura, and Hidehiro Yasuda. Excited electron dynamics of bismuth film grown on si(111) surface by interferometric time-resolved two-photon photoemission spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 184(3-6):309–312, Apr 2011.
- [82] Vladislav Ivaništšev, Renat R. Nazmutdinov, and Enn Lust. Density functional theory study of the water adsorption at bi(111) electrode surface. *Surface Science*, 604(21-22):1919–1927, Oct 2010.
- [83] H. Mönig, J. Sun, Yu. Koroteev, G. Bihlmayer, J. Wells, E. Chulkov, K. Pohl, and Ph. Hofmann. Structure of the (111) surface of bismuth: Leed analysis and first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 72(8), Aug 2005.
- [84] Sebastian Reiß. *Spektroskopische Untersuchungen verschiedener molekularer Adsorbate auf der Titandioxid(110)-Oberfläche*. PhD thesis, Ruhr-Universität Bochum, 2001.
- [85] R Püttner, C Kolczewski, M Martins, A.S Schlachter, G Snell, M Sant’Anna, J Viefhaus, K Hermann, and G Kaindl. The c 1s nexafs spectrum of benzene

- below threshold: Rydberg or valence character of the unoccupied sigma-type orbitals. *Chemical Physics Letters*, 393(4-6):361–366, Aug 2004.
- [86] Gunda Beernink. *Charakterisierung organischer Dünnschichten auf Metalloberflächen*. PhD thesis, 2004.
- [87] V. Adrian Parsegian. *Van der Waals Forces - A Handbook for Biologists, Chemists, Engineers, and Physicists*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [88] Gernot Füchsel, G., Tillmann Klamroth, Jadranka Dokić, J., and Peter Saalfrank. On the electronic structure of neutral and ionic azobenzenes and their possible role as surface mounted molecular switches. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(33):16337–16345, Aug 2006.
- [89] Christopher Bronner, Beate Priewisch, Karola Rück-Braun, and Petra Tegeder. Photoisomerization of an azobenzene on the bi(111) surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(51):27031–27038, Dec 2013.
- [90] Chih-Wei Chang, Ying-Chih Lu, Tsai-Te Wang, and Eric Wei-Guang Diau. Photoisomerization dynamics of azobenzene in solution with s 1 excitation: A femtosecond fluorescence anisotropy study. *Journal of the American Chemical Society*, 126(32):10109–10118, Aug 2004.
- [91] Igor K Lednev, Tian-Qing Ye, Ronald E Hester, and John N Moore. Femtosecond time-resolved uv-visible absorption spectroscopy of trans-azobenzene in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(32):13338–13341, 1996.
- [92] Ludovic Briquet, Daniel P. Vercauteren, Jean-Marie Andre, Eric A. Perpete, and Denis Jacquemin. On the geometries and UV/vis spectra of substituted trans-azobenzenes. *Chemical Physics Letters*, 435(4-6):257–262, Feb 2007.
- [93] Ben L. Feringa. *Molecular Switches*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Apr 2001.
- [94] D. Schulze, K.H. Hallmeier, D. Wett, and R. Szargan. Electronic structure of photochromic 2,4,6-triaryl-1-(spiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indoline]-6-yl)pyridinium salts. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 151(3):204–207, May 2006.
- [95] Vineet S. Dharmadhikari, S.R. Sainkar, S. Badrinarayan, and A. Goswami. Characterisation of thin films of bismuth oxide by x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 25(2):181–189, Jan 1982.

- [96] Jörg Kohl-Landgraf, Markus Braun, Cem Özdoğan, Diana PN Gonçalves, Alexander Heckel, and Josef Wachtveitl. Ultrafast dynamics of a spiropyran in water. *Journal of the American Chemical Society*, 134(34):14070–14077, 2012.
- [97] Elliot Berman, Richard E. Fox, and Francis D. Thomson. Photochromic spiropyrans. i. the effect of substituents on the rate of ring closure. *Journal of the American Chemical Society*, 81(21):5605–5608, Nov 1959.
- [98] Yu. Koroteev, G. Bihlmayer, J. Gayone, E. Chulkov, S. Blügel, P. Echenique, and Ph. Hofmann. Strong spin-orbit splitting on bi surfaces. *Physical Review Letters*, 93(4), Jul 2004.
- [99] D. Hartung. Konstruktionszeichnungen von mpi-halle. 2002.

# Danksagung

Ich möchte allen denen Danken die mir es ermöglicht haben, dass diese Arbeit so wird, wie sie geworden ist. Ich möchte persönlich danken dem **Prof. Wolfgang Kuch** der mir es möglich gemacht hat in seiner Arbeitsgruppe an der aktuellen Forschung mitzuwirken. Ich danke Ihm vor allem für die Unterstützung und die hervorragende Betreuung während der gesamten Zeit. Ich danke den **Prof. Martin Weinelt** das er stets mit seinen guten Idee und Anregungen zu Verfügung stand und für seine fundierte Kritik die mich weiter gebracht hat. Ich danke der gesamten **Arbeitsgruppe Kuch** für das sehr angenehme Arbeitsklima, vor allem möchte ich den **Mathias Bernien** und **Felix Hermmans** danken, Ihr habt es ermöglicht das die schwierigen Stunden in Bessy als auch das Arbeiten und Forschen zu einem wissenschaftlichen Abenteuer wurde. Ich danke dem **Fabian Nickel** der seine Arbeit unter meiner Betreuung nicht nur mit Interesse und Einsatz absolviert hat, sondern auch mit mir das Feld des Unbekannten DRS mit durchschritten hat. Vor allem danke ich Ihm für das Zurverfügungstellen von den Zeichnungen und Fotos der DRS Kammer. Ich danke dem **Oliver Sandig** und **Yasser Shokr** für die Sporteinalgen an der Tischtennisplatte und auch für die Diskussionen außerhalb. Danke auch an alle **ehemaligen Gruppenmitglieder** der AG Kuch die ich kennenlernen durfte. Jeder von euch hat ein wenig diese Arbeit beeinflusst mit Fragen und Diskussionen. Ich danke dem **Uwe Lipowski** für seine Unterstützung mit den technischen Zeichnungen und der Umsetzung der Ideen.

Ich danke **meiner Frau** Irina für den Verständnis und Unterstützung während der letzten Jahre. Ohne dich wäre es unmöglich!!!

Ich danke **meiner Familie** die an mich immer geglaubt hat und mir auf diesen Weg des Wissenschaftlers stets unterstützt hat. Vielen Lieben Dank **Dennis**, dass du wie im Sandkasten als auch in diesem Baukasten der Physik mit mir gespielt hast und mir im richtigen Augenblick unterstützt hast als auch eine Rüge verpasst hast.

Ich danke **meine Freunden** für die schöne Zeit außerhalb des Uni und für ihre Verständnis für meine Abwesenheit.

# Abbildungsverzeichnis

2.1. Potential und Energieschema der photochromen Isomerisierung zwischen Zuständen A und B. . . . .	5
2.2. a) Beispiel für Anregungen und Übergänge in einem Jablonsky-Diagramm. Aus [34]. b) Schamtische Darstellung des Franck-Condon-Prinzips. Aus [34]. . . . .	6
2.3. Berechnete Potential Kurven S <sub>0</sub> ,S <sub>1</sub> und S <sub>2</sub> und die Übergangswege und Weiten des Azobenzol Moleküls in Abhängigkeit von der Bewegungskoodinaten. Aus [35]. . . . .	7
2.4. Di-Meta-Cyano-Azobenzol in <i>trans</i> - und <i>cis</i> - Form. Die Kugel repräsentieren Atome: schwarz - Kohlenstoff, weiß - Wasserstoff und blau - Stickstoff. . . . .	8
2.5. nitro-BIPS isomere a - Spiropyran (SP), b - zwitterionsches Merocyanin zMC, c - quinone Merocyanin qMC und d - Merocyanine Grenzform. Aus [36]. . . . .	10
2.6. a) Schematische Darstellung der wichtigsten Prozesse bei der Absorption von Röntgenstrahlung. b) Wirkungsquerschnitt der einzelnen Prozesse in Abhängigkeit von der Photonennenergie. Aus [38]. . .	11
2.7. Schema der drei wichtigsten spektroskopischen Methoden, NEXAFS, XPS und FTIR. Aus [39]. . . . .	12
2.8. Schematische Darstellung der Austrittsarbeit in einem elektrisch verbundenen System aus Probe und Analysator. . . . .	14
2.9. Bindungsenergie des C 1s im <i>Methyl 3,3,3-trifluoropropionate</i> als Beispiel für chemische Verschiebung. Aus [34]. . . . .	15
2.10. Energieschema der drei Shake Effekte. . . . .	16

---

2.11.	Schema der NEXAFS Messmethode. Links - Schematische Darstellung des Potentials und der Energieniveaus eines Zweiatomigen Moleküls. Rechts - Schema eines dazugehörigen NEXAFS Spektrums. Abbildung verändert aus [45]. . . . .	18
2.12.	a) Bindungsarten und deren Beschreibung in NEXAFS-Berechnungen. b) Koordinatensystem mit in der xy-Ebene liegende Oberfläche, Molekülorbital $\vec{O}$ , beiden Komponenten der einfallenden Strahlung $E_{\perp}$ und $E_{\parallel}$ , sowie die Winkeln zwischen: Molekülorbital und Oberflächennormale $\alpha$ , Molekülorbital und einfallenden $E_{\parallel}$ Strahlungskomponente $\delta$ , einfallende Strahlungskomponente $E_{\parallel}$ und Oberflächennormale $\theta$ und Azimutwinkel $\phi$ des Molekülorbitals. Aus [46]. . . . .	19
2.13.	Reflexion und Brechung in einem 3 Medium-System. Aus [50]. . . . .	23
3.1.	Schema der BESSY II Großanlage. Elektronenkanone mit Mikrotron und Injektor, Synchrotron zur Beschleunigung der Elektronen und Dipol-Magneten (grün), Sextupol-Magneten (rot), Quadrupol-Magneten (blau) und Undulator. Aus [57]. . . . .	28
3.2.	Schema der Orientierung der s- und p- polarisierten Strahlung zur Probe. . . . .	28
3.3.	Schema eines Undulators. In grün und rot sind Magnetpole dargestellt. Aus [58]. . . . .	29
3.4.	Schema des technischen Aufbaus zur Messung des NEXAFS. Fotos aus [63, 64]. . . . .	33
3.5.	DRS Aufbau Schema a) und Foto des Entwickelten Probenhalters b). Zusehen ist der Probenhalter mit über die Kupfer Kühldrähte mit einem dahinter liegenden Kühlblock. Das Heizen wurde über ein Heizplättchen realisiert. Die Messtemperatur wurde mit den am Halter angebrachten Thermocouple Elementen durchgeführt. a) und b) aus[50]. . . . .	37
3.6.	Schema der Kammer „DRS“. Aus [50]. . . . .	38
3.7.	DRS Spektren von PTCDA während des Aufdampfens auf Au(111) a) und b) DRS eines dünnen PTCDA Films auf Au(111) - schwarz, auf Bi(111) - rot und PTCDA-Absorption nach [67] (gestrichelt). . . . .	39
3.8.	Natürliches Rauschen der DRS Apparatur ohne Mittlung und Filter. Aus [50]. . . . .	40



---

3.9. Emissionsspektrum der LOT Xe-Hochdruck-Lampe bei 400 W mit 0,1% Transmissionsfilter. Grau schraffierter Bereich ist der nicht verwendbare Intensitätsbereich. . . . .	42
3.10. Spektren der Beleuchtung bei Verwendung der Lot Lampe mit verschiedenen Spiegeln und Filtern a) und die Spektren der LED Beleuchtungsquellen b). Die Intensitäten sind nicht absolut vergleichbar.	43
3.11. Skizze eines 1-Admantanthiol Moleküls. Grau - Kohlenstoff, weiß - Wasserstoff und gelb - Schwefel. . . . .	45
3.12. Ar-NEXAFS Spektrum des AdT auf Au(111) bei RT. Schwarze Linie repräsentiert den Spektrum unter dem normalen Einfall, rot unter dem streifenden (20°) Einfall und grün unter dem magischen Winkel (54,7°). . . . .	46
3.13. XP-Spektrum des 2p-Elektronen des Schwefels einer AdT/Au Probe bei RT. Schwarze Quadrate - experimentelle Daten, rote Linie - Fit des 2p <sub>3/2</sub> , blaue - Fit des 2p <sub>1/2</sub> , schwarze Linie - Fiteinhülende. . . .	47
4.1. Simuliertes DMC NEXAFS-Spektren mit den Orbitalen der ersten drei LUMO's . . . . .	50
4.2. N-K Ar-NEXAFS-Spektrum von 1 ML DMC auf CoO bei RT (a) und bei 100 K (b). Die Rote Linie stellt das Spektrum unter streifenden Einfall, die schwarze das unter normalem Einfall dar. . . . .	51
4.3. N1s XP-Spektrum vom 1 ML DMC auf CoO. Moleküle nach dem Aufdampfen bei 100 K (schwarze Linie), Moleküle nach dem Hochheizen auf RT (blaue Linie) und Moleküle nach dem Beleuchten mit intensiver UV-Strahlung bei 100 K (rote Linie). . . . .	53
4.4. N-K a) und C-K b) AR-NEXAFS Spektren unter streifendem Einfall (schwarze Linie) und normalem Einfall (rote Linie) von 0,8 ML DMC auf Bi(111) bei 110 K. . . . .	56
4.5. XP-Spektren von 0,8 ML DMC auf Bi(111) bei 110 K a) nach der Deposition der Moleküle und b) nach dem Beleuchten mit intensiver Röntgenstrahlung (398,7 eV). Schwarze Quadrate - experimentelle Daten, rote Linie - einhüllende der Anpassung, blaue Linie - Anpassung des Cyano-N1s und grüne Linie - Anpassung des Azo-N1s.	57

- 
- 4.6. N-K-Ar-NEXAFS-Spektren unter streifenden Einfall mit horizontaler Polarisation (oberes Paneel) und mit vertikaler Polarisation (unteres Paneel) von 0,8 ML DMC auf Bi(111) bei 110 K. Ausgangszustand (nach der Präparation) - schwarze Linie, nach der Beleuchtung mit intensiver Röntgenstrahlung der Energie von 398,8 eV für 20 min. - rote Linie und nach einer Wartezeit von einer Stunde ohne Bestrahlung bei 120 K - blaue Linie. Die Abbildungen in den Insets stellen eine Vergrößerung des Bereiches der ersten drei  $\pi^*$ -Resonanzen da. . . . . 61
- 4.7. C-K Ar-NEXAFS-Spektren unter streifendem Einfall mit horizontaler Polarisation a) und mit vertikaler Polarisation b) von 0,8 ML DMC auf Bi(111) bei 110 K. Ausgangszustand (nach der Präparation) - schwarze Linien, nach der Beleuchtung mit intensiver Röntgenstrahlung der Energie von 398,7 eV für 20 min. - rote Linien und nach einer Wartezeit von 1 Stunde ohne Bestrahlung bei 120 K - blaue Linien. Die Abbildungen in den Insets stellen eine Vergrößerung des Bereiches der  $\pi^*$ -Resonanzen dar. . . . . 62
- 4.8. a) Verlauf der Orientierung der Cyano lokalisierten Orbitale vor dem Beleuchten (rote Linie) und nach dem Beleuchten (orange Linie) sowie der Verlauf des Winkels delokalisierten Cyano-Orbitals vor dem Beleuchten (schwarze Linie) und nach dem Beleuchten (graue Linie) in Abhängigkeit des Anteils an nicht flachen Phenylringen K. b) Illustration der Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche für den mathematischen Grenzfall  $K=25\%$ . Physikalisch sinnvoller Orientierungsbereich vor dem Beleuchten  $25\% < K < 50\%$  und nach dem Beleuchten  $38\% < K < 50\%$ . . . . . 64
- 4.9. N-K Ar-NEXAFS-Spektren unter streifendem Einfall mit horizontaler Polarisation a) und mit vertikaler Polarisaton b) von 14 ML DMC auf Bi(111) bei 110 K. Ausgangszustand (nach der Präparation) - schwarze Linie, nach der Beleuchtung mit intensiver Röntgenstrahlung der Energie von 398,7 eV für 20 min. - rote Linie und nach einer Wartezeit von 1 Stunde ohne Bestrahlung bei 120 K - blaue Linie. Die Abbildungen in den Insets stellen eine Vergrößerung des Bereiches der ersten drei  $\pi^*$ -Resonanzen dar. . . . . 66

---

4.10. C-K AR-NEXAFS-Spektren unter streifendem Einfall mit horizontaler Polarisation a) und mit vertikaler Polarisation b) von 14 ML DMC auf Bi(111) bei 110 K. Ausgangszustand (nach der Präparation) - schwarze Linie, nach der Beleuchtung mit intensiver Röntgenstrahlung der Energie von 398,7 eV für 20 min. - rote Linie und nach einer Wartezeit von 1 Stunde ohne Bestrahlung bei 120 K - blaue Linie. Die Abbildungen in den Insets stellen eine Vergrößerung des Bereiches der $\pi^*$ -Resonanzen dar. . . . .	67
4.11. N-K Ar-NEXAFS-Spektren unter streifenden Einfall mit horizontaler Polarisation a) und mit vertikaler Polarisation b) von 14 ML DMC auf Bi(111) bei 110 K. Ausgangszustand (nach der resonanten Anregung und anschließender einstündiger Wartezeit) - schwarze Linie, nach der zweiten Beleuchtung mit intensiver Röntgenstrahlung der Energie von 398,7 eV für 20 min. - rote Linie und nach einer Wartezeit von 45 Minuten ohne Bestrahlung bei 120 K - blaue Linie. Die Abbildungen in den Insets stellen eine Vergrößerung des Bereichs der ersten drei $\pi^*$ -Resonanzen dar. . . . .	69
4.12. Modell des möglichen <i>trans-cis</i> Schaltmechanismus beim röntgeninduzierten Schalten (links) und beim bekannten <i>trans-cis</i> Schaltmechanismus beim UV-Anregung (rechts). . . . .	70
4.13. N-K Ar-NEXAFS-Spektren einer nicht-gesättigten Monolage DMC auf AdT/Au(111) bei 120 K. Die schwarze Linie repräsentiert das Spektrum mit s- polarisiertem Licht (normaler Einfall) und rote Linie das Spektrum mit p-polarisiertem Licht (streifender Einfall). . . . .	71
4.14. DRS Spektren von 0,5-10 ML DMC auf Au(111) bei 220 K. . . . .	72
4.15. DRS-Spektrum von 1-2 ML DMC auf Bi(111) bei 220 K. . . . .	74
4.16. DRS-Spektren von 1-2 ML DMC auf Bi(111) bei 220 K. Die schwarze Linie repräsentiert das DRS-Spektrum nach dem Aufdampfen, die rote Linie nach 1 Stunde Beleuchten mit 365 nm UV-Licht, die blaue Linie nach 1 Stunde DRS-Messung (Beleuchten mit weißem Licht) und die grüne Linie nach wiederholtem Beleuchten mit UV-Licht für 1 Stunde. . . . .	75

---

4.17. DRS-Spektren von 1-2 ML DMC auf AdT/Au(111) bei 220 K. Die schwarze Linie repräsentiert den Zustand der Probe nach der Präparation, die rote Linie nach der Beleuchtung der Probe mit 365 nm UV-Licht für eine Stunde und die blaue Linie nach einer Stunde Messung mit DRS (weißes Licht). . . . .	76
5.1. Berechnete Ar-NEXAFS-Spektren des freien a) Spiropyran und b) Merocyanin. Unter Verwendung des StoBe-Codes und Datensatzes aus [24]. . . . .	80
5.2. NEXAS-Spektrum der Spiropyran-Pulverprobe auf Indiumfolie. . . . .	81
5.3. Ar-NEXAFS Spektren des Spiropyran auf Bi(111) bei Raumtemperatur, a) N-K-Region, b) C-K-Region. . . . .	82
5.4. a) XP-Spektrum der N 1s-Region von 1 ML Spiropyran auf Bi(111) bei Raumtemperatur. b) XP-Spektren in der Bi 4f-Region bei RT. Die schwarze Linie stellt den Zustand vor der Deposition der Spiropyran-Moleküle und die rote Linie nach der Deposition und zweifachem Hochheizen auf 360 K dar. Beide Spektren sind unter einen Take-Off-Winkel von 45° aufgenommen. . . . .	83
5.5. N-K NEXAFS Spektrum einer nicht-gesättigten Monolage von Spiropyran auf Bi(111) bei RT unter streifendem Einfall. Die schwarze Linie stellt das Spektrum nach der Probenpräparation dar, die rote Linie nach dem zweiten Hochheizen. . . . .	84
5.6. Ar-NEXAFS von 1 ML Spiropyran auf AdT/Au(111) bei RT und streifendem Einfall. Die schwarze Linie stellt das NEXAFS-Spektrum aufgenommen mit p-polarisiertem Licht, die rote Linie des Spektrums aufgenommen mit s-polarisiertem Licht dar. . . . .	85
5.7. DRS-Spektren während einer kontinuierlichen Deposition von Spiropyran auf Au(111) bei 220 K. . . . .	86
5.8. DRS Spektren während der kontinuierlichen Deposition von Spiropyran auf Bi(111). (Die Spektren wurden mittels FFT-Filter bearbeitet.) . . . . .	88
5.9. DRS-Spektren einer Multilage Spiropyran auf Au(111) bei 220 K. Die schwarze Linie stellt das DRS-Spektrum nach der Deposition im Dunkeln dar, rot bis grün zeigt die Entwicklung der Probe während der DRS-Messung, und die lila Linie stellt das DRS-Spektrum nach Beleuchten der Probe mit 365 nm UV-Strahlung für eine Stunde dar. . . . .	89

---

5.10. DRS-Spektren von 1 ML Spiropyran auf AdT/Au(111) bei 220 K. Schwarze Linie: DRS-Spektrum nach der Deposition. Rote Linie: nach Beleuchtung der Probe mit 365 nm UV für 1 Stunde. . . . .	91
A.1. Ar-NEXAFS-Spektren von DMC Multilage auf Bi(111) bei 110 K. Schwarze Linie: Ausgangszustand nach der ersten Beleuchtung mit resonanter Röntgenstrahlung der Energie von 398 eV und anschlie- ßender Rekombination innerhalb von einer Stunde. Rote Linie: Zu- stand nach der Beleuchtung mit der resonanten Röntgenstrahlung der Energie von 398 eV. Blaue Linie: Zustand nach einer Wartezeit von 45 Minuten im Dunkeln bei 120 K. a) NEXAFS-Spektren un- ter streifenden Einfall und b) NEXAFS-Spektren unter senkrechten (normal) Einfall. . . . .	101
A.2. Absorptionsspektren von DMC in Benzol. Vor dem Beleuchten (schwar- ze Linie), nach dem Beleuchten mit UV (280-400 nm) für 30 Sekunden (blaue Linie) und nach dem Beleuchten mit sichtbaren Licht (430-800 nm) für 5 Minuten (grüne Linie). . . . .	102
A.3. Absorptionsspektrum des Nitro-BIPS in Ethanol B und des nach dem Beleuchten mit UV-Licht. Aus [97]. . . . .	102
B.1. Technische Zeichnung der UHV Kammer „Bessy“. Aus [99]. . . . .	103
B.2. Divergenz des Strahls an der UE56/2-PGM1 in Abhängigkeit des Ab- standes zum Fokus bei minimalen Austrittsspalt. . . . .	104
B.3. Zeichnung der „Deres“ Kammer mit Grundkörper, optische Halter mit Durchführungen A, den Aufsatz zur Lichtbündelung und Ein- kopplung in die optische Faser B und den kompletten Probenhalter mit Flansch und Durchführungen zur Versorgung und Kühlung C. . .	105
B.4. Foto und Schema des optischen Ganges des DRS. . . . .	106