

2 Kurzfassung

Diese Dissertation behandelt die Konformationseigenschaften adsorbierter Moleküle. Das Verhalten von Molekülen mit C=C Doppelbindung auf Halbleiter- und Metalloberflächen wird untersucht und über die "Händigkeit" intrinsisch chiraler und achiraler Moleküle nach Adsorption wird berichtet.

Stilben mit seinen beiden Phenylgruppen, die durch eine C=C Brücke verknüpft sind, ist ein sehr gutes Beispiel für einen photochromen "molekularen Schalter". Nahkanten-Röntgenabsorption (NEXAFS) wurde benutzt, um Stilbene in der Gasphase und adsorbiert auf Si(100) und Cu(110) zu untersuchen. Die π^* -Resonanz zeigt eine charakteristische Linienform, mit der die beiden Isomere, cis- und trans-Stilben eindeutig unterschieden werden können. Bindungen zum Substrat finden ausschließlich durch das π -System an den Brückenatomen statt. In Abhängigkeit vom Substrat wird dadurch das Vermögen zur Isomerisation mehr oder weniger stark beeinflusst. Auf der Si(100)-Oberfläche mit ihren gerichteten Bindungen adsorbieren die Stilben-Moleküle entlang der Si Dimerreihen. Die Si- π -Wechselwirkungen sind vergleichsweise stark. Mithilfe von winkelaufgelösten NEXAFS Spektren lässt sich zeigen, dass das cis- und trans-Isomer nur über die C=C Brücke binden und deshalb einer intramolekularen Verbiegung unterliegen. Beim zuvor flachen trans-Stilben fällt diese Verbiegung geringer aus als beim cis-Isomer. Aufgrund dieser starken Wechselwirkung mit dem Substrat wird die Isomerisation komplett verhindert. Die Wechselwirkungen mit der Cu(110) Oberfläche sind schwächer, da die Metall-Bindungen im Vergleich zum Silizium verschmiert sind. Daher lässt sich auf dieser Oberfläche cis-Stilben zu 25% photoinduziert in trans-Stilben umwandeln. Diese Umwandlung findet bedeckungsunabhängig statt. Die Gegenreaktion lässt sich nicht beobachten. Um die Fähigkeit zur Isomerisation zu verbessern, muss die Wechselwirkung zwischen Substratatom und dem π -System der Moleküle verändert werden. Dies kann durch den Einbau von Substituenten mit definierter Bindungsfunktionalität geschehen.

Wird Stilben um zwei Carbonsäure-Substituenten erweitert, so findet die Bindung zum Kupfer ausschließlich durch die deprotonierten Säuregruppen statt. Dieses Molekül, 4,4'-Stilbene-Dicarbonsäure (DCSB), adsorbiert dergestalt auf Cu(110), dass die C=C Bindung links- oder rechtsgerichtet orientiert ist. Dabei können zwei unterschiedliche Adsorptionsplätze eingenommen werden, entweder entlang oder quer zu den Kupferrei-

hen. Supramolekulare Netzwerke sind aus Kombinationen dieser vier “Bausteine” zusammengesetzt. Mit dem STM konnten zwei unterschiedliche chirale Adsorptionsphasen nachgewiesen werden: die Fischgrätphase *H* (aus dem Englischen: herringbone) und die Parkett-Phase *P* (im Englischen ebenfalls: parquet). Erstere ist eine racemische Mischung aus gleichen Anteilen links- und rechtshändiger DCSB-Moleküle, während letztere enantiomerenrein ist, d.h. nur aus rechts- bzw. linkshändigen Adsorbaten besteht. Beide Phasen haben die gleiche Einheitszelle auf der Oberfläche, und es gibt Anzeichen, dass sie auch die gleiche Energie besitzen. Bei geringen Substrattemperaturen können alle Phasen gleichzeitig nachgewiesen werden. Nach thermischer Aktivierung ist nur noch die Fischgrätphase vorhanden.

In dieser Arbeit wird abschließend eine spektroskopische Methode gezeigt, mit der es möglich ist, die Händigkeit chiraler Zentren in Molekülen direkt zu bestimmen. Die Emission vom Kohlenstoffrumpfniveau zeigt an der Stelle des chiralen Zentrums einen Intensitätsunterschied für links- und rechtszirkular polarisiertes Synchrotronlicht. Dieser zirkulare Dichroismus ist winkelabhängig, woraus die Händigkeit des betreffenden C-Atoms bestimmt werden kann. Rechtshändige Moleküle zeigen bei negativen Emissionswinkeln eine negative Asymmetrie im Spektrum und umgekehrt.