

Kapitel 3

Die Meßapparatur und die untersuchte Moleküle

Das UHV-System wurde zusammen mit Michael Mehlhorn und Heiko Gawronski aufgebaut, wobei Michael Mehlhorn ein spezielles RTM gebaut hat [61], das die Einkopplung eines Femtosekunden-Lasersystem ermöglicht.

Die UHV-Kammer (gefertigt von der Firma *VAb*), siehe Abbildung 3.1, ist aus VA-Stahl gebaut. Sie besteht aus zwei Teilen. Ein Plattenventil in der Mitte trennt beide Teile. In der Abbildung links befindet sich die RTM-Kammer, rechts die Präparationskammer. Die gesamte Kammer befindet sich zur Dämpfung auf pneumatischen Füßen (Firma *Newport*).

Die Präparationskammer dient zur Probenpräparation und in diesem Teil befinden sich ein Gaseinlaßsystem, eine Ionenkanone (Firma *Specs*, Typ *IQE11A/35*), ein Quadrupolmassenspektrometer (Firma *Pfeiffer Vacuum* Typ *QMS 200*), eine LEED-Optik (Firma *Omicron*), eine Probengarage, ein Metallverdampfer (Firma *Omicron*, Typ *EFM3*), eine Titansublimationspumpe (Firma *VAb*) und eine Ionengetterpumpe (Firma *Varian*, Serie *Vaclon Plus 300*). Heißkathodenmessröhren (Firma *Varian*, Typ *580 Nude*) werden benutzt, um den Restgasdruck zu bestimmen. Über ein Ventil ist die Präparationskammer mit der Schleusekammer verbunden, die mit einer Turbopumpe (Firma *BOC Edwards*) abgepumpt wird. Der Restgasdruck in dieser Kammer wird mit einer Kaltkathode (Firma *Pfeiffer Vacuum*) gemessen. Ein magnetischer Transferstab (Firma *Thermo Electron Corporation*) in der Schleusekammer ermöglicht den Probenaustausch, ohne dabei das Vakuum zu unterbrechen. Über ein anderes Ventil ist die Präparationskammer mit dem Moleküleinlaß verbunden. An der Präparationskammer ist ein Manipulator (Firma *VAb*) angebracht, mit dem die Probe in alle drei Raumrichtungen bewegt und um die Längsachse des Manipulators gedreht werden kann. Mit dem Manipulator wird die Probe bei der Präparation in der Nähe der verschiedenen Geräte gebracht und anschließend nach der Präparation ins RTM transferiert. In dem Manipulator ist ein heliumkühlbarer Durchflussskryostat integriert, mit dem es möglich ist, den Kopf des Manipulators und somit die Probe auf 17 K einzukühlen. Die Temperatur wird dabei mit einer Diode direkt am Kopf des Manipulators gemessen.

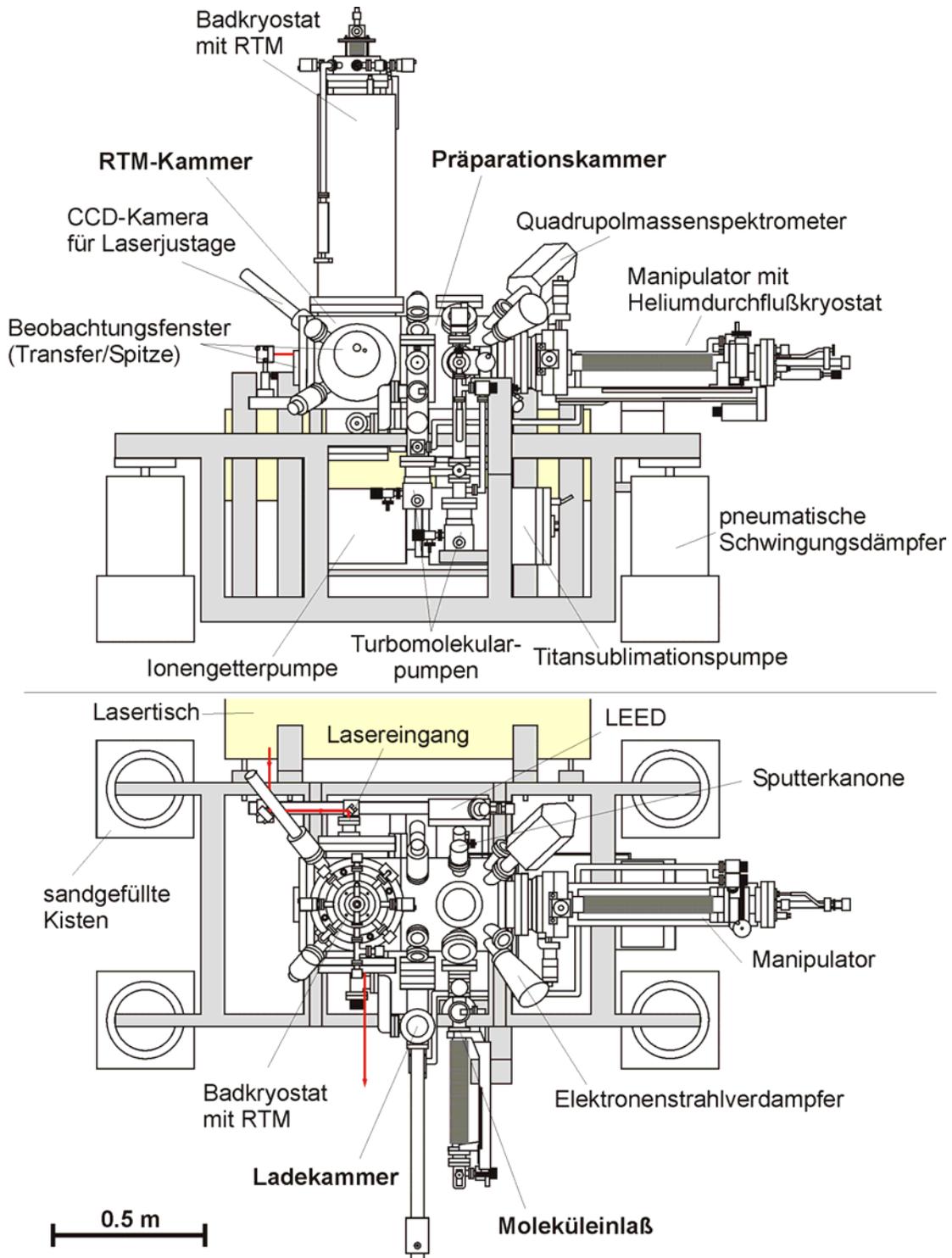


Abb. 3.1: Das UHV-System.

In der RTM-Kammer befindet sich das Mikroskop, das über einen Badkryostaten (Firma *Cryovac*) gekühlt wird. Der Badkryostat besteht aus zwei Teilen: der innere Teil kann mit 4 Litern flüssigem Helium, der äußere mit 11 Litern Stickstoff gefüllt werden. RTM und Probe

sind mit Schilden umgeben, mit deren Hilfe das RTM und die Probe auf 5 K eingekühlt werden können. Aufgrund der Wirkung dieser Kryopumpe bleibt die präparierte Probe wochenlang sauber im RTM. Am RTM sind Zener-Dioden angebracht, die Temperaturvariation der Probe von 5 K bis Raumtemperatur ermöglichen [61]. Die Probe ist mit einer Klemme auf einen Heizofen montiert, der das Heizen der Probe während der Präparation ermöglicht. Mit einem Ni / Cr-Ni-Thermoelement kann die Temperatur der Probe bei der Präparation gemessen werden. Bei tiefen Temperaturen erfolgt die Temperaturüberwachung über Temperaturdioden, die am RTM befestigt sind.

Im RTM ist die Probe fest geklemmt, dabei ist eine gute thermische Ankopplung für die RTM-Messungen sehr wichtig.

Die Steuerung des RTMs erfolgt über einen digitalen Signal Prozessor (DSP), der über D/A- und A/D-Wandler mit der analogen Elektronik verbunden ist. Diese Elektronik besteht aus einem Tunnelstromverstärker, einem Hochspannungsverstärker, um die Piezos anzusteuern, einem Trennverstärker für die Probenspannung und einem Lock-in-Verstärker, den man für die Spektroskopie nutzt. In den DSP liest ein A/D-Wandler den verstärkten Tunnelstrom ein und ein weiterer A/D-Wandler liest das Lock-in-Signal. Die DSP-Karte leitet die Messdaten an ein PC Programm weiter. Mit diesem Programm werden die Parameter zur Messung vorgegeben. Vier D/A-Wandler geben dann die Spannungen für die Piezos und die Probenspannung aus. Das gleiche Programm wird auch zur Auswertung benutzt.

3.1. Der Moleküleinlass

Die Idee für die Konstruktion des Moleküleinlasssystems ist die Kontamination der gesamten Apparatur bei der Arbeit mit substituierten Benzolen zu minimieren. Auf der einen Seite ist nur eine kleine Menge von Molekülen zur Präparation nötig, auf der anderen muss eine hohe Konzentration am Ort der Probe erreicht werden. Dieses System ermöglicht kleine Mengen von Molekülen bei der Präparation in die Präparationskammer zu lassen ohne die ganze Kammer mit Molekülen zu befluten.

Das Moleküleinlasssystem (siehe Abbildung 3.2) ist durch einen Plattenventil von der gesamten Kammer getrennt. Dieses Plattenventil ist normalerweise geschlossen. Der Moleküleinlass wird über eine Turbopumpe (Firma *Pfeiffer Vacuum*) und eine Vorpumpe (Firma *Pfeiffer Vacuum*) abgepumpt, die zusätzlich zum Säubern der Molekülen verwendet werden. Der Ausgang der Vorpumpe ist mit einer Abgasleitung verbunden, um auf diese Weise zu verhindern, dass das Labor kontaminiert wird. Die zur Präparation nötigen Moleküle befinden sich in einem Reagenzglas, das als Teil einer Einheit abnehmbar ist (siehe Abbildung 3.2). Der Austausch von Molekülen ist ebenfalls möglich, ohne das Vakuum in der Präparationskammer zu unterbrechen. Für jedes neues Molekül wird eine neue Einheit gebaut. Diese Einheit hat zwei Ventile: ein Eckventil (Firma *Caburn*), das zum Säubern von Molekülen benutzt wird und ein Feindosierventil (Firma *Varian*), das zum Dosieren von Molekülen bei der Präparation verwendet wird. Das Eckventil ist mit einem kleinen Wellbalg verbunden und das Feindosierventil mit einem Dosierrohr. Das Säubern von Molekülen (damit ist das Abpumpen des Dampfdrucks oberhalb der Moleküle im Reagenzglas gemeint) erfolgt über einen kleinen Wellbalg, der an die Turbopumpe angeschlossen ist, wobei dieser Teil durch ein Butterfly-Ventil von den anderen Teilen des Systems getrennt ist. Beim Säubern wird der Rest des Systems über die Präparationskammer abgepumpt. Nach dem Säubern der Moleküle wird die Sauberkeit der Moleküle mit dem Massenspektrometer getestet. Dabei sollte man im idealen Fall einen Peak bei der Masse, die der Molekülmasse entspricht, sehen. Nun gibt es Probleme beim Nachweis von großen organischen Molekülen, da das Filament des Quadrupols oft die Moleküle spaltet. In diesem Fall sieht man neben dem Peak, der dem Molekül entspricht,

zusätzliche Peaks, die die Spaltprodukte nachweisen. Wenn das Restgasspektrum zeigt, dass der Peak, der dem Molekül entspricht viel größer als die anderen Peaks ist, darf man die Moleküle aufdampfen. Das Aufdampfen von Molekülen erfolgt über einen Feindosierventil durch ein Dosierrohr. Beim Aufdampfen von Molekülen wird bei geschlossenem Ventil zwischen dem Moleküleinlass und der Präparationskammer erstmal das Feindosierventil geöffnet und ein konstanter Druck von 9×10^{-8} mbar im Moleküleinlass eingestellt. Anschließend wird das Ventil zwischen dem Moleküleinlass und der Präparationskammer geöffnet und der Dosierrohr mit Hilfe des Manipulators (Firma *VAb*) bis auf wenige Zentimeter vor die Probe geführt. Auf diese Weise wird ein sehr großer Aufdampfdruck an der Stelle der Probe erreicht. Für die Präparation wurden die Moleküle etwa 30 s aufgedampft.

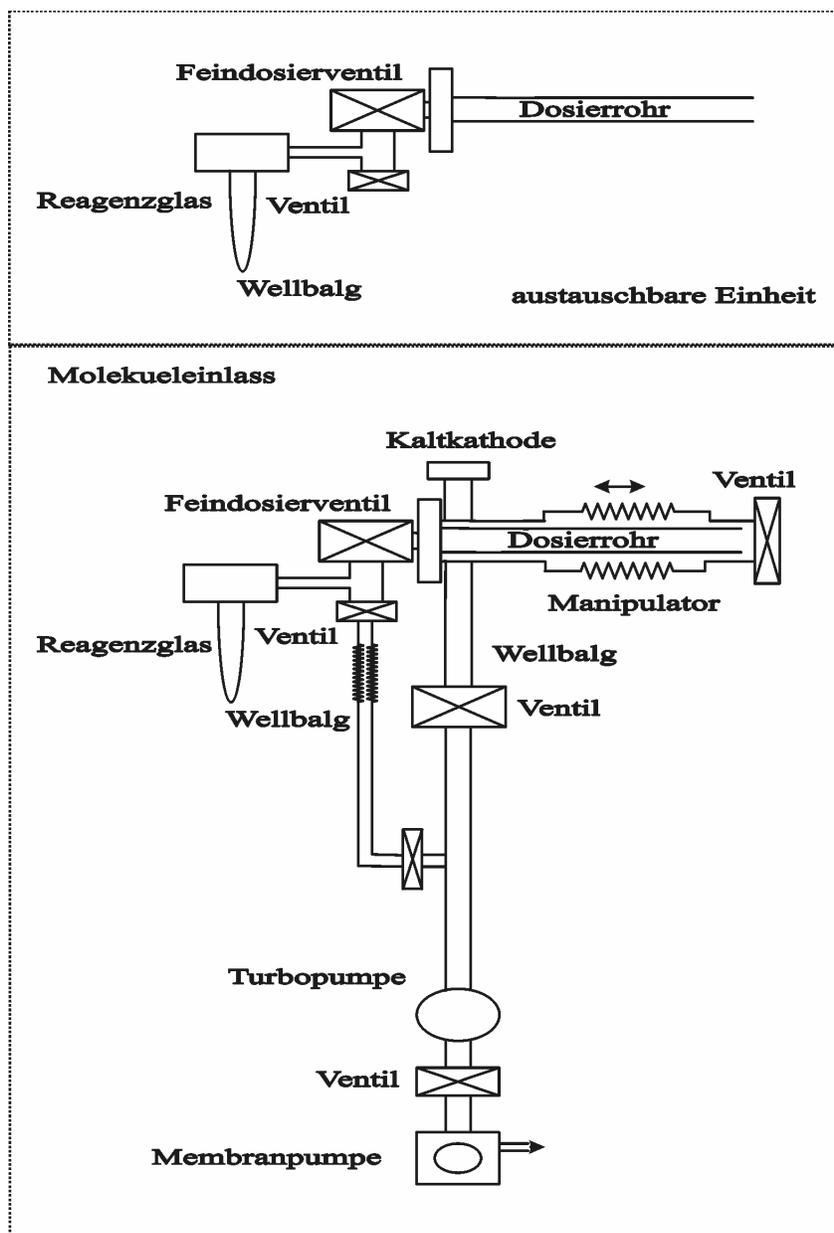


Abb. 3.2: Schema des Moleküleinlasses

3.2. Das Mikroskop

Das Herz der Maschine ist der Kopf des Mikroskops, weil er für die Qualität der Abbildung verantwortlich ist. Michael Mehlhorn hat den Kopf nach dem Besocke-Beetle Typ gebaut [62], [63]. Die Neuerung sind drei zusätzliche Piezos, die einen Optikring mit zwei parabolischen Spiegeln tragen (siehe Abbildung 3.3).

Drei RTM Piezos befinden sich an der Basisplatte. Sie tragen über Rubinkugeln den Laufring, in dem sich der Zentralpiezo mit der Spitze befindet. An die RTM-Piezos können getrennte Spannungen angelegt werden. So ist es möglich die Enden der Piezoröhrchen in alle Raumrichtungen zu bewegen, wobei der Laufring dieser Bewegung folgt. Eine Rampe im Laufring sorgt dafür, dass sich bei einer Rotation der Abstand zwischen Spitze und Probe ändert. Diese Konstruktion dient der groben Annäherung der Spitze an die Probe. Für die Feinregelung des Abstandes zwischen Spitze und Probe wird der Zentralpiezo benutzt. Beim Messen werden die äußeren Piezos für das Rastern parallel zur Oberfläche benutzt. Mit Hilfe der Optik-Piezos ist es möglich den Optikring mit Spiegeln zu bewegen und somit den Laserstrahl unter die Spitze zu fokussieren.

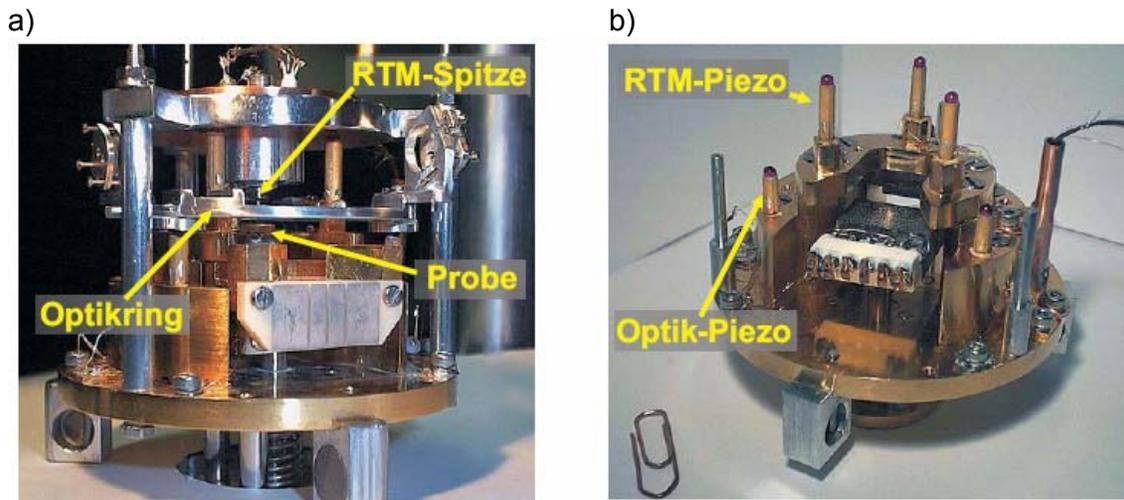


Abb. 3.3: a) zeigt RTM mit der Probe, b) zeigt modifizierten Scanner

Der Probenhalter wird durch den Stempel mit einer Feder von unten an die Grundplatte des Scanners gedrückt. Über einen Seilzug ist es möglich diese Verbindung zu lösen. Alle Teile des RTMs sind aus vergoldetem Kupfer gebaut, um eine gute Wärmeleitung zu erreichen.

Das gesamte RTM ist zur Vibrationsisolation mit Edelfedern am He-Badkryostat aufgehängt und wird von Magneten über Wirbelströme gedämpft. Diese Dämpfung in Kombination mit den pneumatischen Füßen ist sehr wirksam, so dass normale Bewegungen im Labor im Tunnelstrom nicht sichtbar sind.

Bei dieser Apparatur wird die Spannung an die Probe angelegt und der Tunnelstrom wird an der Spitze gemessen. Alle Spannungsangaben beziehen sich auf die Probenspannung relativ zur Spitze.

Die detaillierte Beschreibung des RTMs ist in Referenz [61] zu finden.

3.3. Die verwendeten Proben

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der elektroneninduzierten Manipulation von substituierten Benzolen. Die Isomerisierung von substituierten Benzolen wurde auf drei verschiedenen Oberflächen: Cu(111), Ag(111) und Au(111) angeregt und untersucht. Im Folgenden werden die Oberflächen und Moleküle, die in dieser Arbeit untersucht worden sind, im Detail beschrieben.

3.3.1. Cu(111)

Die Cu(111)-Oberfläche ist die dicht gepackte Oberfläche des Cu Einkristalls, der eine fcc Struktur besitzt. Die Gitterkonstante von Kupfer beträgt $a=0,361$ nm [64] und der Abstand zwischen zwei Nachbaratomen in der (111)-Fläche ist $0,255$ nm. Die dicht gepackten Richtungen werden mit Richtungen $[0\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ und $[\bar{1}01]$ bezeichnet. Die Stufenhöhe beträgt $\frac{a}{\sqrt{3}} = 0,208$ nm und die Austrittsarbeit der Cu(111)-Oberfläche ist $4,94$ eV [65]. Die Orientierung des Kristalls kann aus einem RTM-Bild mit atomarer Auflösung bestimmt werden (siehe Abbildung 3.4). Diese Oberfläche hat einen Shockley Oberflächenzustand [66] mit einer parabolischen Dispersion, dessen Energie in der Bandlücke des Festkörpers liegt [67]. Der Shockley Zustand ist für das quasi freie 2D Elektronengas auf der Oberfläche verantwortlich. Die Elektronen aus diesem Zustand werden beim Tunneln an Defekten wie zum Beispiel Adsorbaten oder Stufenkanten gestreut. Diese Streuung verursacht ein charakteristisches Interferenzmuster (stehende Wellen), wie es in Abbildung 3.4 zu sehen ist. Die Dispersionsrelation von diesem Zustand wurde mit dem RTM bestimmt und es wurde gezeigt, dass sie einen parabolischen Verlauf charakteristisch für quasi freie Elektronen hat. Die Energie des Zustandes am Scheitelpunkt beträgt $E=-420$ meV und die effektive Masse $m^*=0,4m_e$ [68].

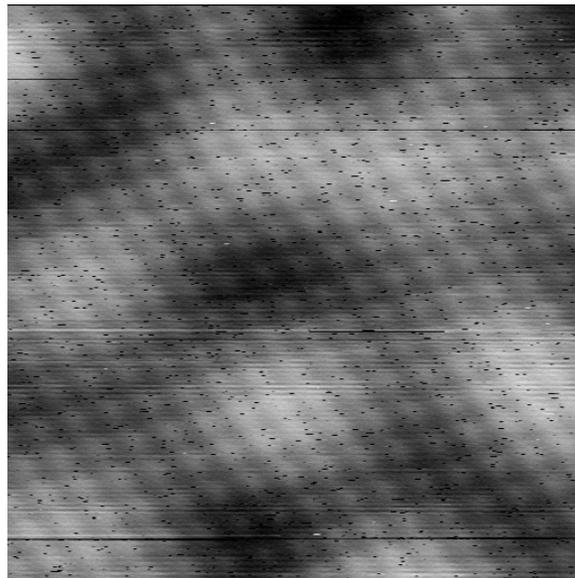


Abb. 3.4: Atomare Auflösung der Cu(111)-Oberfläche, (Bildgröße: $4 \times 4 \text{ nm}^2$, Tunnelparameter: $I=1,8$ nA, $U=26$ mV). Die Helligkeitsvariationen entsprechen stehenden Wellen der Oberflächenzustandselektronen.

3.3.2. Ag(111)

Der Abstand zum nächsten Nachbarn auf einer Ag(111) Oberfläche beträgt $a=0,289$ nm. Der Oberflächen-Shockley-Zustand hat ebenfalls eine parabolische Dispersion, wobei die Unterkante des Zustandes bei $E=-65$ meV liegt [69]. Die Streuung von Elektronen aus diesem Zustand auf Oberflächendefekten ist genauso wie beim Kupfer für die Entstehung von stehenden Wellen verantwortlich. Die Orientierung des Kristalls lässt sich aus einem RTM Bild mit atomarer Auflösung bestimmen (siehe Abbildung 3.5).

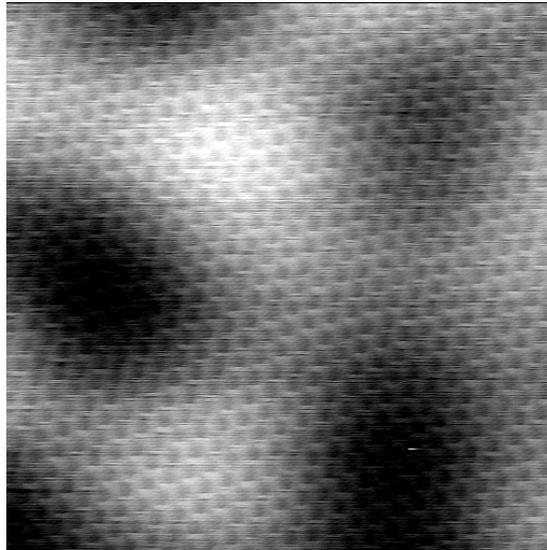


Abb. 3.5: Atomare Auflösung der Ag(111)-Oberfläche (Bildgröße: $6,6 \times 6,6 \text{ nm}^2$, Tunnelparameter: $I=20$ pA, $U=5$ mV). Die Helligkeitsvariationen sind stehende Wellenmuster der Elektronen im Oberflächenzustand.

3.3.3. Au(111)

Die Gitterkonstante und der Abstand zum nächsten Nachbarn stimmen mit denen von der Ag(111) Oberfläche überein. Die Au(111) Oberfläche weist zusätzlich eine Rekonstruktion auf, die so genannte Fischgräten-Struktur [70] (siehe Abbildung 3.6).

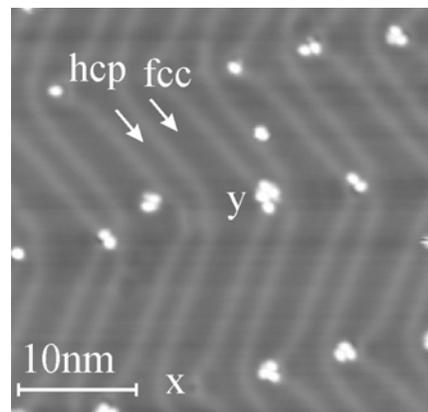


Abb. 3.6: RTM-Bild der rekonstruierten Au(111) Oberfläche.

Die Verspannung auf der Oberfläche wird gleichmäßig abgebaut und als Folge entsteht eine Fischgräten-Struktur. Die Rekonstruktion besteht aus einer $22 \times \sqrt{3}$ Überstruktur benachbarter Doppelreihen, die zusätzlich in einer Sägezahnform alle 12,5 nm die Richtung um 60° ändern. Die Rekonstruktionslinien trennen jeweils zwei Domänen, die sich auf Grund der unterschiedlichen Stapelfolgen der obersten Atomlage bezüglich des darunter liegenden Substrats unterscheiden. Die etwas breiteren Domänen haben die fcc Stapelung des Kristallgitters und andere, etwas schmalere Domänen haben hcp Stapelung [71]. Die Rekonstruktionslinien entstehen im Übergangsbereich zwischen verschiedenen Domänen durch Ausweichen der Atome entlang der Oberflächennormalen. Die Domänengrenzen erscheinen in RTM-Bildern 10-20 pm höher (heller) als die Domäne (siehe Abbildung 3.7). Die Ellenbogen entstehen aufgrund der Richtungswechsel der Rekonstruktionslinien. Dabei werden zwei unterschiedlich Typen von Ellenbogen beobachtet. Sie entsprechen größeren (y-Ellenbogen) und kleineren (x-Ellenbogen) Breiten der fcc Domäne. Die Unterkante des Shockley Zustandes liegt für diese Oberfläche bei $E = -505$ meV [69].

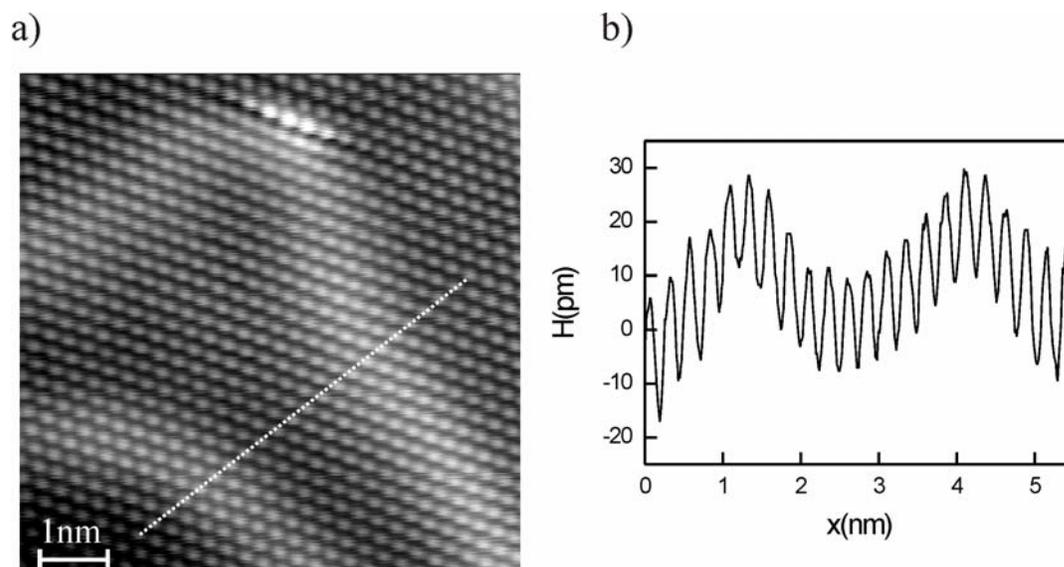


Abb. 3.7: a) Atomare Auflösung der Au(111)-Oberfläche an einem y-Ellenbogen (Bildgröße: $6,6 \times 6,6 \text{ nm}^2$, Tunnelparameter: $I = 0,13 \text{ nA}$ $U = 10 \text{ mV}$), b) Höhenprofil in der gezeigten Richtung.

3.4. Die Moleküle

In dieser Arbeit wurden substituierte Benzole untersucht. Alle verwendeten Moleküle wurden mit einer Sauberkeit von 99,99% bei der Firma Aldrich gekauft. Die Sauberkeit der Moleküle wurde mit einem Flammenionisationsdetektor in der Chemieabteilung der FU Berlin geprüft. Dabei gemessene Chromatogramme zeigen jeweils nur einen Peak. Das bedeutet, dass die Dämpfe der Moleküle nur ganze Moleküle ohne Spaltprodukte enthalten. Im Folgenden wird erst das Grundgerüst von substituierten Benzolen – das Benzolmolekül – beschrieben und dann die verwendeten substituierten Benzole.

3.4.1. Benzol: Bindungstheorie

Die Bindung im Benzol kann in Rahmen der Valenzbindungs (VB) Methode beschrieben werden [72]. Die VB-Methode untersucht das Verhalten der Bindungselektronen zwischen je zwei Molekül-Atomen. Dazu geht sie von getrennten Atomen aus. In dieser Theorie halten sich die Elektronen immer nur an den bei der Bindung beteiligten Atomen oder zwischen ihnen auf. Deshalb spricht man von lokalisierten Elektronen. Das Benzolmolekül kann im Rahmen dieser Theorie mit Hilfe von verschiedenen Resonanzstrukturen, zwei Kekule'- und drei Dewarstrukturen beschrieben werden [72], [73] (siehe Abbildung 3.8). Die Resonanzstrukturen sind auch Grundlage der quantenmechanischen Beschreibung des Verhaltens der π -Elektronen.

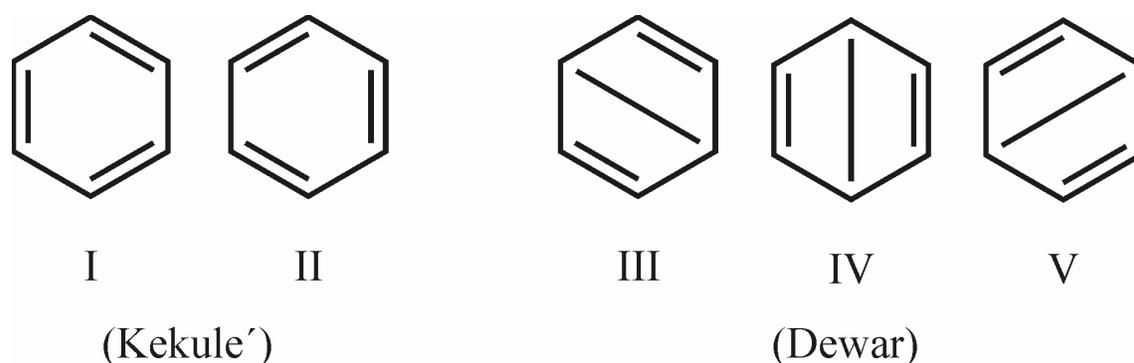
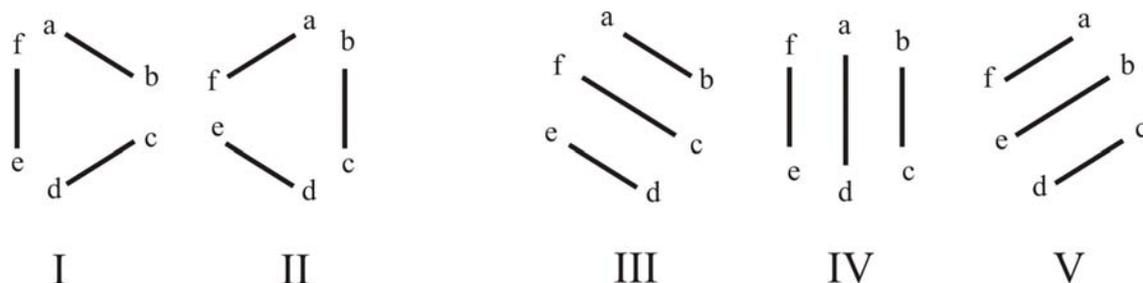


Abb. 3.8: Kekule' und Dewar Resonanzstrukturen

Das Grundgerüst des Benzolringes bilden sechs σ -Bindungen, bestehend aus sp^2 -Hybriden, welche für die planare Struktur verantwortlich sind. Senkrecht zum planaren Kerngerüst stehen sechs $2p_z$ -Orbitale für π -Bindungen zur Verfügung. Bezeichnet man die sechs $2p_z$ -Orbitale mit a, b, c, d, e, f so ergeben sich aufgrund der fünf Resonanzstrukturen folgende fünf voneinander unabhängige Überlappungsmöglichkeiten der $2p_z$ -Orbitale und damit fünf bindende π -Valenzorbitale [72] (siehe Abbildung 3.9):

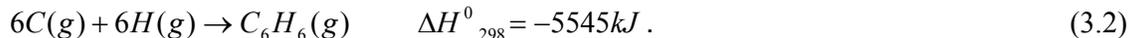

 Abb. 3.9: Überlappungsmöglichkeiten der $2p_z$ -Orbitale und fünf bindende π -Valenzorbitale

Dabei ist $\varphi_I \approx [(ab) + (cd) + (ef)]$ usw. Sie tragen mit unterschiedlichen „Gewichten“ A und B zur Gesamtbahnfunktion

$$\phi \cong A\varphi_I + A\varphi_{II} + B\varphi_{III} + B\varphi_{IV} + B\varphi_V \quad \text{bei.} \quad (3.1)$$

Da die Kekule' und Dewarstrukturen gleich wahrscheinlich sind, besitzen φ_I und φ_{II} sowie φ_{III} , φ_{IV} und φ_V dieselben Gewichte, wobei A größer als B ist. Die Gesamtbahnfunktion ϕ nennt man Resonanzhybrid. Resonanz bedeutet in diesem Fall, dass alle Strukturen mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit zur Gesamtfunktion beitragen. Die damit verbundene Energiesenkung heißt Resonanzenergie und ist die Differenz der tatsächlichen Energie des Moleküls und der Energie, die es aufgrund einer Resonanzstruktur allein hätte.

Aufgrund der experimentellen Daten lässt sich die Resonanzenergie des Benzols abschätzen. Aus den Standardbindungsenthalpien folgt für die Benzolbildungsreaktion [72]:



Und für die gesamte Bindungsenergie bzw. Bindungsenthalpie (D) einer Kekule'struktur:

$$\begin{aligned} 6D_{C-H} &= 6 \cdot 415 = 2490kJ \\ 3D_{C-C} &= 3 \cdot 344 = 1032kJ \\ 3D_{C=C} &= 3 \cdot 615 = 1845kJ \\ D_{C_6H_6} &= 5367kJ. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Die Resonanzenergie beträgt etwa 180 kJ/mol. Um diese Energie ist das Benzolmolekül stabiler als ein aus drei isolierten C=C Bindungen aufgebautes Molekül.

Um die konjugierten Doppelbindungen (delokalisierte π -Elektronen) im Benzol zu beschreiben, wählt man die Molekülorbitale (MO) Methode. Hier wird das π -Molekülorbital des Benzols als Linearkombination der sechs p_z -C Atomorbitale dargestellt:

$$\phi = c_1\varphi_1 + \dots + c_i\varphi_i \dots + c_6\varphi_6. \quad (3.4)$$

Für ein beliebiges molekulares System mit dem Hamiltonoperator H, das im Grundzustand den tatsächlichen, aber unbekanntem Energieeigenwert ε_0 und die Eigenfunktionen ψ_0 besitzt, gilt das Variationstheorem:

$$\varepsilon_0 \leq \frac{\int_V \phi^* H \phi dV}{\int_V \phi^* \phi dV} = \varepsilon. \quad (3.5)$$

Das Gleichheitszeichen gilt für $\phi = \psi_0$. Je besser ψ_0 durch ϕ angenähert wird, umso niedriger und näher liegt ε dem tatsächlichen Eigenwert ε_0 . Man setzt Näherungsfunktionen ϕ für ψ_0 und berechnet ε . Die Funktion, für die ε den kleinsten Wert besitzt ist die beste Näherungslösung im Rahmen der untersuchten Funktionen ϕ .

Nach der Variationsrechnung ergeben sich folgende sechs Eigenwerte:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \alpha + 2\beta, \quad \varepsilon_2 = \alpha + \beta, \quad \varepsilon_3 = \alpha + \beta, \\ \varepsilon_4 &= \alpha - \beta, \quad \varepsilon_5 = \alpha - \beta, \quad \varepsilon_6 = \alpha - 2\beta, \quad (\beta \text{ negativ}). \end{aligned} \quad (3.6)$$

Mit diesen Werten lassen sich sechs π -Orbitale des Benzols bestimmen:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6) \\ \phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6) \\ \phi_3 &= \frac{1}{2}(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6) \\ \phi_4 &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + 2\varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6) \\ \phi_5 &= \frac{1}{2}(\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6) \\ \phi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6) \end{aligned} \quad (3.7)$$

In Abbildung 3.10 sind sechs Energieniveaus (links) und Molekularorbitale (rechts) schematisch dargestellt. Das zweite und dritte bzw. vierte und fünfte Niveau haben die gleiche Energie. Alle sechs π -Elektronen können in bindenden Molekülorbitalen untergebracht werden. Dadurch wird die große Stabilität des Benzolrings im Rahmen der MO-Theorie erklärt.

Das bindende Orbital mit der niedrigsten Energie (ϕ_1) ist zyklisch und erstreckt sich über alle sechs Kohlenstoffatome. Es hat eine Knotenebene in der Ebene des Rings, so dass zwei kreisförmige Bezirke entstehen, von denen der eine oberhalb und der andere unterhalb der Ringebene liegt [74]. In Abb. 3.10 ist nur der obere zu sehen. In den beiden Ringwülsten des ϕ_1 -Orbitals halten sich zwei Elektronen auf. Die beiden nächsten, ebenfalls noch bindenden Orbitale (ϕ_1 und ϕ_2) sind entartet, d. h. sie haben gleiche Energie. Auch sie umfassen alle sechs C-Atome, aber jedes dieser MOs hat eine weitere Knotenebene zusätzlich zur Knotenebene im Ring und senkrecht sowohl auf dieser als auch untereinander. Jedes dieser beiden MOs besteht somit aus vier Lappen, von denen in der Aufsicht nur das obere Paar zu erkennen ist (siehe Abbildung 3.10), und nimmt zwei weitere Elektronen auf. Damit sind alle sechs Elektronen untergebracht, und insgesamt ergibt sich eine ringförmige Wolke von negativer Ladung oberhalb und unterhalb der Ringebene.

Die schematische Darstellung (Abb. 3.10) zeigt, dass die Symmetriegruppe des freien Benzolmoleküls D_{6h} ist. Das freie Benzol folgt also der D_{6h} Symmetrie, für welche die delokalisierten HOMO und LUMO Orbitale doppelt entartet sind. Die Energielücke zwischen HOMO und LUMO beträgt 5eV. Die Substitution von Wasserstoffatomen durch ein Atom oder eine Gruppe beeinflusst die Symmetrie des Moleküls.

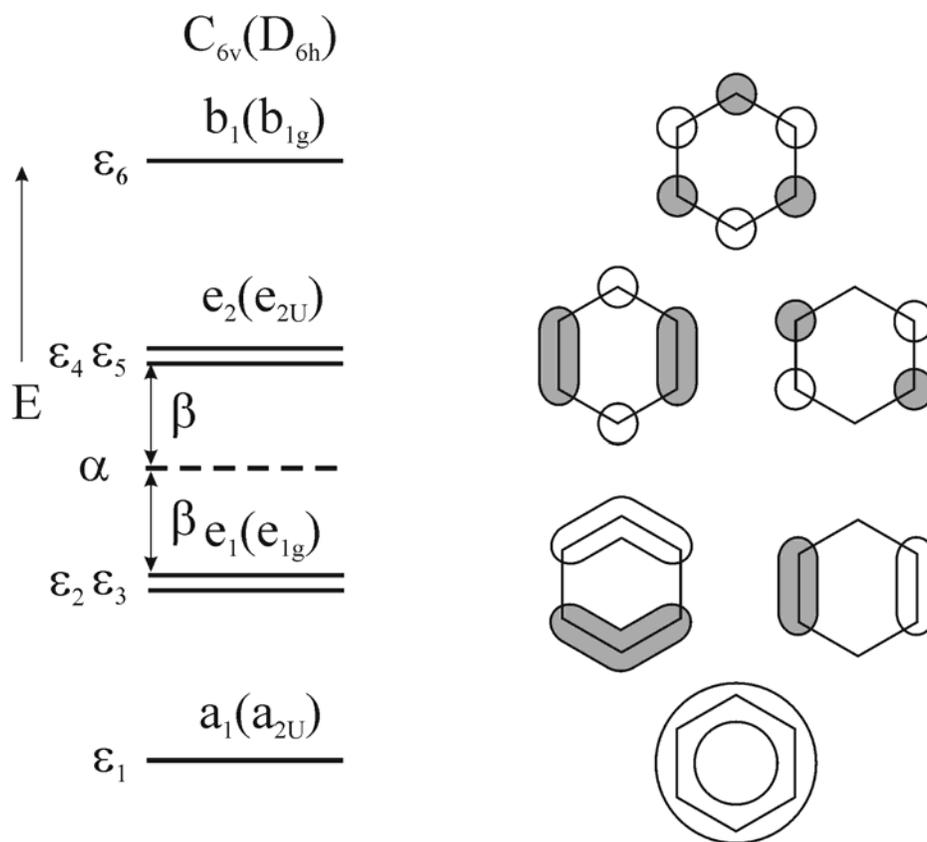


Abb. 3.10: Schematische Darstellung von sechs Energieniveaus (links) und Molekularorbitalen (rechts), **a** und **b** bezeichnen nicht entartete und **e** doppelt entartete Energieniveaus [72].

3.4.2. Substituierte Benzole: Gasphasenstrukturen

Die Substitution von einem Wasserstoffatom durch eine Nitrogruppe in einem freien Benzolmolekül reduziert die Symmetrie des Moleküls von D_{6h} auf C_{2v} und generiert neue HOMO- und LUMO- Zustände, die in der Nitrogruppe positioniert sind [16]. Die Entartung von HOMO und LUMO Orbitalen ist durch die Substitution aufgehoben. Zusätzlich ist die Energielücke zwischen HOMO und LUMO auf 3,3 eV reduziert.

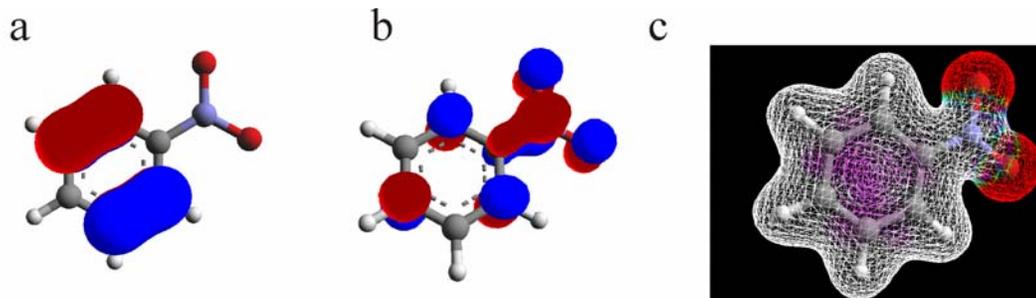


Abb. 3.11: a) HOMO, b) LUMO und c) Elektronendichte eines Nitrobenzolmoleküls berechnet mit ArgusLab [87]. Die Elektronendichte ist im Bereich der Nitrogruppe erhöht.

In Abbildung 3.11 sind HOMO, LUMO und Elektronendichte eines freien Nitrobenzolmoleküls dargestellt. Die Elektronendichte ist im Bereich der Nitrogruppe erhöht. Deswegen ist zu erwarten, dass die Nitrogruppe in einem RTM-Bild sichtbar ist.

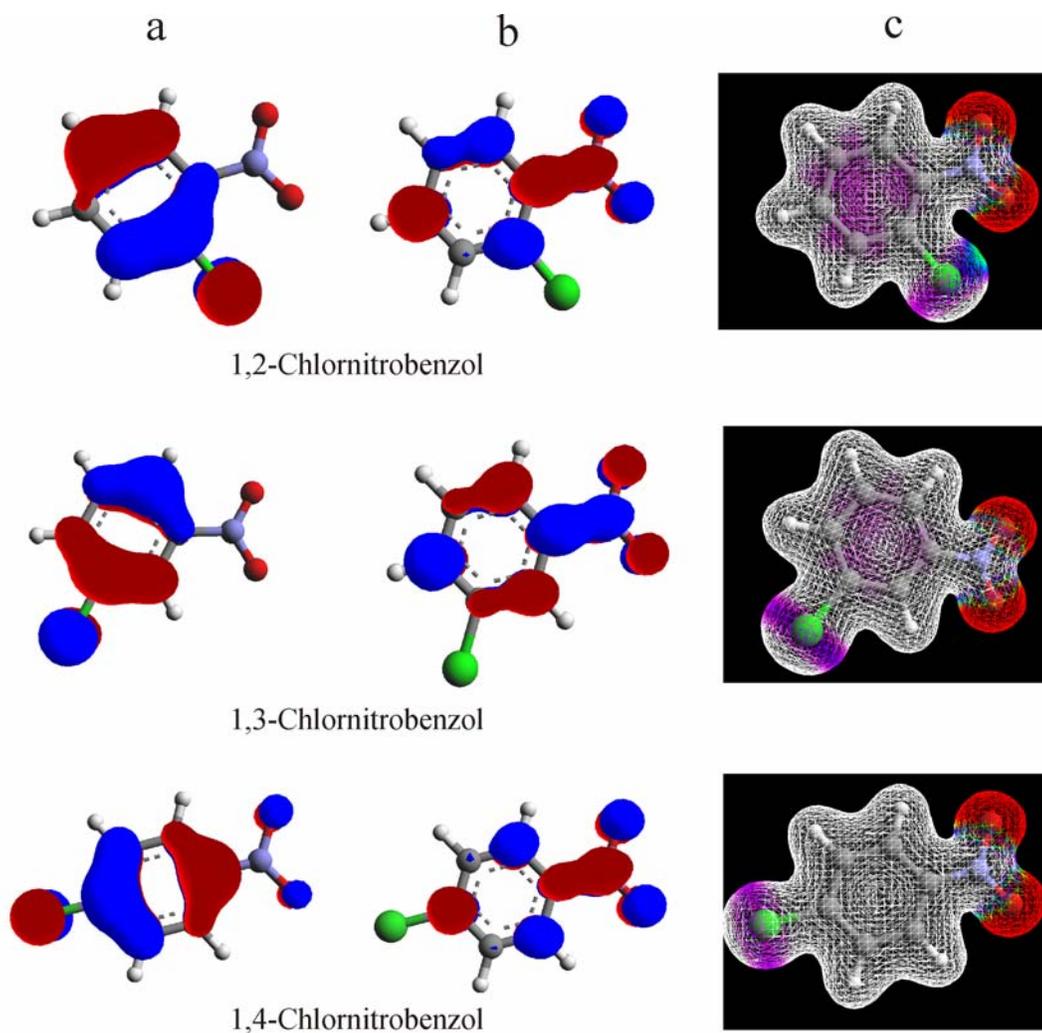


Abb. 3.12: a) HOMO, b) LUMO und c) Elektronendichte von Chlornitrobenzolmolekülen berechnet mit ArgusLab [87].

Die meisten substituierten Benzole besitzen ein permanentes Dipolmoment, dessen Stärke von der Elektronenaffinität der Substituenten und deren relativer Position zu den anderen Substituenten abhängt. Die Nitrogruppe wirkt als π -Elektronenakzeptor, sie zieht die Elektronen aus dem Ring an und als Folge bildet sich ein Dipolmoment, das von Nitrogruppe zum Ring zeigt. Die Stärke des Dipolmoments für Nitrobenzol beträgt 4,22 D.

Die Substitution von einem Wasserstoffatom durch ein Chloratom in einem freien Nitrobenzolmolekül reduziert die Symmetrie des Moleküls von C_{2v} auf C_s . Als Folge ändert sich auch das Dipolmoment. Bei dieser Substitution ist es möglich drei verschiedene Konfigurationen zu erreichen, die sich in der relativen Position des Chloratoms zur Nitrogruppe unterscheiden. In Abbildung 3.12 sind Chlornitrobenzole dargestellt.

Im 1,2-Chlornitrobenzol sind beide Substituenten an benachbarten Kohlenstoffatomen des Phenyls gebunden. Auf Grund der abstoßenden Wechselwirkung zwischen dem Chloratom und der Nitrogruppe beträgt der Winkel zwischen der C-N und der C-Cl Bindung nicht genau 60° , sondern 67° . Das Dipolmoment beträgt 4,64 D.

Im 1,3-Chlornitrobenzol beträgt der Winkel zwischen der C-N und der C-Cl Bindung 120° . Das Dipolmoment ist kleiner als bei 1,2-Chlornitrobenzol und beträgt 3,73 D.

Beim 1,4-Chlornitrobenzol beträgt der Winkel zwischen der C-N und der C-Cl Bindung 180° und das Dipolmoment beträgt 2,83 D.

In Rahmen dieser Arbeit sind zusätzlich die chlosubstituierten Benzole 1,3-Dichlorbenzol und 1,4-Dichlorbenzol untersucht worden (siehe Abbildung 3.13).

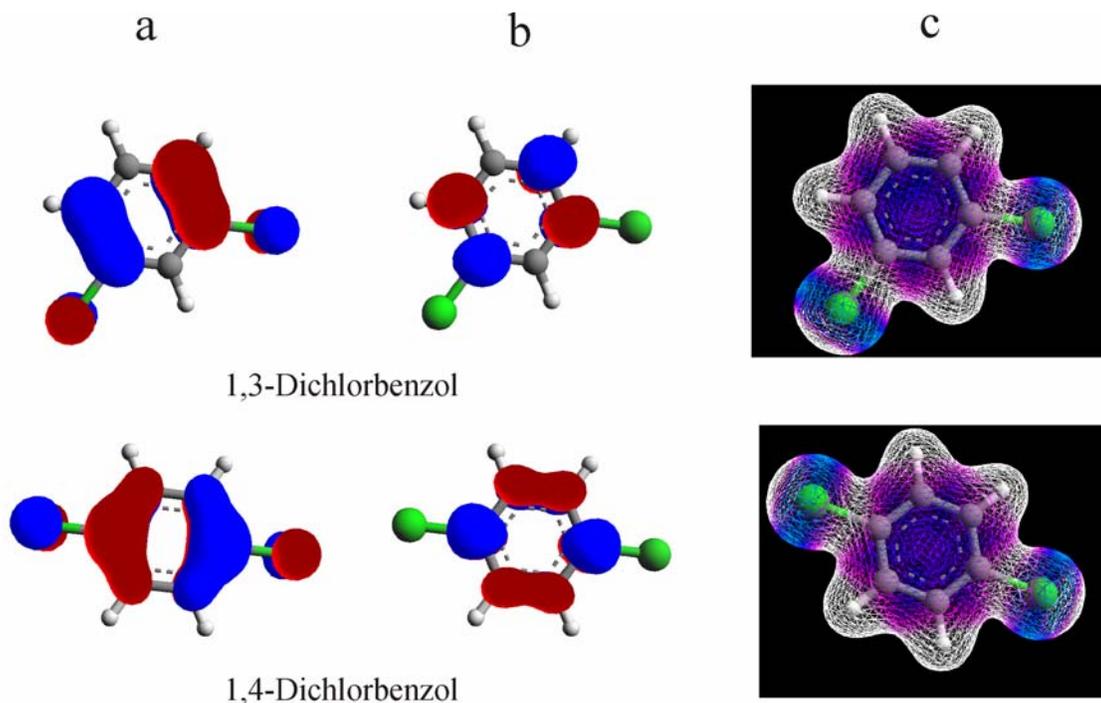


Abb. 3.13: a) HOMO, b) LUMO und c) Elektronendichte von Chlorbenzolmolekülen berechnet mit ArgusLab [87].

3.4.3. Benzole: Bisherige Messungen

Das Benzolmolekül ist ein Prototyp für ein nicht substituiertes aromatisches Molekül und ist bis jetzt das am meisten untersuchte organische Molekül. Das erste RTM-Bild von Benzolmolekülen wurde von Ohtani et al. [75] gemessen. Dabei handelte es sich um eine (3x3)-Überstruktur, die sich auf der Rh(111)-Oberfläche nach einer Koadsorption von CO Molekülen bildete. Dabei adsorbieren die Benzolmoleküle mit der molekularen Ebene parallel zur Oberfläche und die Wechselwirkung erfolgt durch Ladungsdonation vom höchstbesetzten (HOMO) Zuständen zu unbesetzten Rh d-Zuständen. Das CO Molekül zieht negative Ladungsdichte aus der Nachbarschaft an. Die resultierende substratvermittelte anziehende Wechselwirkung stabilisiert die Benzolmoleküle [76] und so war es möglich die ersten RTM-Bilder von einem organischen Molekül bei Raumtemperatur zu bekommen.

Einzelne Benzolmoleküle wurden zuerst von Weiss und Eigler auf der Pt(111)-Oberfläche bei 4 K abgebildet [77]. Danach wurden einzelne Moleküle auf Stufenkanten auf der Cu(111)-Oberfläche von Stranick et al. abgebildet [78], [79].

Die Untersuchungen zeigen, dass einzelne Benzolmoleküle auf vielen Oberflächen mit ihren Molekularebenen parallel zur Oberfläche liegen [16], [80], [81], [81]. Die Bindung vom Benzol zum Substrat erfolgt durch die Donation von π -Elektronen des aromatischen Ringes zu den unbesetzten Metallorbitalen und durch Rückdonation von besetzten Metallorbitalen zu π^* -Molekülorbitalen.

Die Nitrogruppe adsorbiert mit der Molekularebene normal zur Oberfläche [83], [84] und formt dabei zwei Sauerstoff-Metall Bindungen. IRAS Spektren von Nitrobenzol auf Au(111) bei einer Monolage zeigen, dass die Nitrobenzolmoleküle flach auf der Au(111)-Oberfläche liegen [85]. Die Nitrobenzolmoleküle dissoziieren bei der Adsorption bei Raumtemperatur auf Cu(110) und Cu(100) [86], [88].

NEXAFS Studien von Chlorbenzol auf der Cu(111)-Oberfläche [81] zeigen, dass die Orientierung des Moleküls auf der Oberfläche von der Bedeckung abhängig ist. So bilden bei einer Monolage Bedeckung die Molekülebenen einen Winkel von $45(5)^\circ$ zur Oberfläche. Die Desorption von Chlorbenzol von der Si(111)-(7x7)-Oberfläche wurde untersucht [89]. Auf der gleichen Oberfläche wurde mit dem RTM die elektroneninduzierte Dissoziation untersucht [90]. Elektroneninduzierte Dissoziation wurde auch mit electron impact spectroscopy untersucht [91].

3.5. Die Präparation

Bei allen in dieser Arbeit verwendeten Proben handelt es sich um fcc (111)-Einkristalle, deren Oberflächen elektrochemisch poliert sind. Um das Poliermittel von den Oberflächen zu entfernen, wurden alle Proben vor der ersten Präparation jeweils 30 Stunden gesputtert. Um die Sputterschäden zu entfernen wurden die Proben anschließend einige Stunden bei 500° erhitzt. Diese Prozedur ist bei neuen Proben nötig, um poliermittelfreie Oberflächen zu bekommen.

Zur Reinigung der Oberfläche bei der Präparation wird die Probe 45min lang mit Neon⁺-Ionen beschossen und anschließend zum Ausheilen der Defekte erhitzt. Dieser Zyklus wird einige Male wiederholt. Während des Ionenbeschusses beträgt der Partialdruck des Neons 5×10^{-5} mbar und die Ionen haben eine kinetische Energie von 1,3 keV bei einem Ionenstrom von 2,4 μ A. Das Erhitzen der Probe erfolgt über einen Heizofen mittels Joulescher Wärme. Dabei wird die Probe von Zimmertemperatur auf 650° - 680° C über einen Zeitraum von zehn Minuten erhitzt. Anschließend wird die Temperatur auf 700° C erhöht und die Probe weitere drei Minuten bei dieser Temperatur erhitzt. Der Restgasdruck in der Kammer bleibt bei dieser Prozedur im 10^{-9} mbar Bereich.

Beim Aufdampfen wird die Probe am Manipulator über den Durchflußkryostat mit flüssigen Helium auf 17 K gekühlt. Bei so kleinen Probentemperaturen ist die Bewegung von Molekülen auf der Oberfläche eingefroren und die Moleküle bleiben dort, wo sie an der Probe angekommen sind. Das Ergebnis ist eine unregelmäßige Verteilung von Molekülen auf der Oberfläche, die für die Experimente an einzelnen Molekülen geeignet ist. Die Präparation bei tiefen Temperaturen hat den Nachteil der zusätzlichen Adsorption von CO Molekülen bei der Präparation. Um die Adsorption von CO Molekülen bei der Präparation zu minimieren wird beim Einkühlen des Manipulators die Probe gegengeheizt und die Probentemperatur über 0° C gehalten. Wenn die tiefste Temperatur beim Einkühlen des Manipulators erreicht ist, wird das Heizen der Probe abgeschaltet und die Probe anschließend in wenigen Minuten auf 17 K gekühlt.

Vor dem Aufdampfen von Molekülen werden das Massenspektrometer und die Heißkathode in der Präparationskammer abgeschaltet, da beide die Moleküle spalten.

Die Moleküle werden über einem Dosierrohr mit dem Durchmesser von 4 mm aus dem Moleküleinlass aufgedampft. Beim Aufdampfen von Molekülen wird bei geschlossenem Ventil zwischen dem Moleküleinlass und der Präparationskammer erst einmal das Feindosierventil geöffnet und ein konstanter Druck von 9×10^{-8} mbar im Moleküleinlass eingestellt. Anschließend wird das Ventil zwischen dem Moleküleinlass und der Präparationskammer geöffnet und der Dosierrohr mit Hilfe des Manipulators bis auf ein paar Zentimeter vor die Probe geführt. An der Stelle der Probe wird auf diese Weise ein großer Aufdampfdruck erreicht. Für die Präparation von einzelnen Molekülen werden die Moleküle etwa 30 s aufgedampft.

Um die Kontamination der Probe nach dem Aufdampfen zu verhindern, wird die eingekühlte Probe schnellstmöglich ins RTM transferiert. Im RTM bleibt die Probe Dank der Kälteschilde über Wochen sauber.