

Kapitel 4

Abbildung von Phenylresten, Nitrobenzol- und Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111)

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die Adsorption von einzelnen Nitrobenzol ($C_6H_5NO_2$)-Molekülen, Chlornitrobenzol ($C_6H_4ClNO_2$)-Molekülen und Phenylresten (C_6H_4 , C_6H_5) auf Cu(111) Oberfläche bei tiefen Temperaturen untersucht. Der Schwerpunkt bei in diesem Kapitel gezeigten Messungen war die Bestimmung der Adsorptionsgeometrie auf Cu(111) und die Analyse des Einflusses der Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Nitrogruppe auf die elektronische Struktur des Moleküls.

In der molekularen Elektronik können die Transporteigenschaften des Moleküls durch Manipulation der Geometrie kontrolliert werden. So wird zum Beispiel ein CO-Molekül auf der Kupferoberfläche wie eine Vertiefung abgebildet, wohingegen die CO-Dimere wie helle Erhebungen erscheinen [92], [93]. Die Erklärung dafür ist die verschiedene Adsorptionsgeometrie: einzelne CO-Moleküle adsorbieren vertikal in der on-top-Position. Die abstoßende Wechselwirkung zwischen zwei CO-Molekülen in Dimeren kippt die Moleküle in entgegengesetzte Richtungen [94], [95]. In großen Molekülen wie zum Beispiel Lander [92] oder Cu-TBPP [56] bewirkt die Veränderung der Orientierung der Funktionalgruppen des Moleküls ebenfalls eine Kontraständerung im RTM-Bild. Man kann desweiteren die Geometrie von Benzol, dem Prototyp für kleine organische Moleküle durch Substitution manipulieren [16]. Die Beiträge vom Phenylring und dem Substituenten zum Tunnelstrom können klar getrennt werden. So ist es durch Vergleich von einem Benzolmolekül (Phenyl) mit einem Nitrobenzolmolekül möglich, die Effekte der Substitutionsgruppe auf die elektronische Struktur des Moleküls zu untersuchen.

Nitrobenzol ist ein interessantes Molekül, weil die Bindung des Moleküls zur Oberfläche einerseits über die π Orbitale des Phenyls und andererseits über die Nitrogruppe erfolgen kann. Auf den meisten Oberflächen liegt Benzol parallel zur Oberfläche, mit der Molekülebene parallel zur Oberfläche [79], [80], [81]. Die Bindung vom Benzol zum Substrat erfolgt durch die Abgabe von π Elektronen des aromatischen Ringes zu den unbesetzten Metallorbitalen und durch Zurückgabe von besetzten Metallorbitalen zu π^* Molekülorbitalen. Im Gegensatz dazu sind Moleküle wie NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 mit ihrer Molekülebene normal zur Oberfläche adsorbiert [82], [83] und formen dabei entweder eine (N_2O_3 , N_2O_4) oder zwei (NO_2) O-Oberflächen Bindungen. Die Nitrogruppe adsorbiert also mit den Sauerstoffen nach unten und mit dem Stickstoff nach oben orientiert. Die Bindung eines Nitrobenzolmoleküls zum Substrat unter-

liegt daher zwei miteinander konkurrierender Bindungsmechanismen zwischen den verschiedenen Teilen des Moleküls.

IRAS Spektren von Nitrobenzol auf Au(111) [84] zeigen bei einer Monolage Bedeckung zwei Schwingungen außerhalb der Ebene, die nur bei flacher Adsorptionsgeometrie sichtbar sind. Die Frage, wie die einzelnen Nitrobenzolmoleküle bei kleinen Bedeckungen auf der Oberfläche adsorbiert sind, ist noch nicht untersucht worden. Bei diesen Bedingungen beeinflusst die Wechselwirkung zwischen benachbarten Nitrobenzolmolekülen die Adsorptionsgeometrie nicht und die Moleküle könnten anders orientiert sein als in einem Film. Es ist interessant zu sehen ob und wie sich die Geometrie von einzelnen Nitrobenzolmolekülen bei der Adsorption ändert, wie die Adsorption die elektronische Struktur des Moleküls beeinflusst und welcher Teil des Moleküls den dominanten Beitrag zum Tunnelstrom gibt.

Die Substitution eines Wasserstoffatoms des Nitrobenzolmoleküls durch das Chloratom verursacht weitere Veränderung der elektronischen Struktur und könnte ein zusätzlicher Kanal für den Tunnelstrom öffnen. Die theoretischen Rechnungen für die Adsorption von Chlornitrobenzolmolekülen auf Cu(111) und die Analyse der Tunnelkanäle sind noch nicht beendet worden. Deswegen wird im Rahmen dieser Arbeit keine Analyse der elektronischen Struktur und Tunnelkanälen des Chlornitrobenzolmoleküls präsentiert.

Der erste Schritt in dieser Arbeit bei jedem neuen Molekül und jeder neuen Oberfläche war immer die Bestimmung der Adsorptionsgeometrie von Molekülen. Bei der Bestimmung der Adsorptionsgeometrie von Molekülen auf einer Oberfläche wird immer davon ausgegangen, dass die Moleküle in verschiedenen Adsorptionsplätzen liegen können. Das Erscheinungsbild von Molekülen kann dabei stark von dem Adsorptionsplatz abhängig sein. Es ist bekannt, dass Benzolmoleküle auf einer (111) Oberfläche in drei verschiedenen Positionen (Top-, Mulden-, Brückenposition) adsorbieren [13], wobei die Erscheinungsbilder für diese drei Positionen unterschiedlich sind.

Bei der Adsorption von Nitrobenzolmolekülen wurde die Probe auf 17 K gekühlt, um die Diffusion von Molekülen auf der Oberfläche einzufrieren. Bei der Adsorption spalten einige Nitrobenzolmoleküle auf Grund der katalytischen Wirkung der Kupferoberfläche, genauso wie bei einer Adsorption auf Cu(110) und Cu(100) [85], [86]. Auf diese Weise entstehen die Phenylreste. Die Präparation kann deswegen als eine Koadsorption von Nitrobenzolmolekülen und Phenylresten betrachtet werden.

In RTM-Bildern wurden zwei on-top-Adsorptionsgeometrien für beide Moleküle beobachtet, die mit simulierten RTM-Bildern von J. Nieminen und E. Niemi verglichen wurden. Der Kontrast der abgebildeten Moleküle ändert sich stark mit der Polarität der Tunnelspannung. Diese Kontrastveränderung könnte ähnlich wie die Kontrastinversion von O₂ Molekülen auf Ag(100) [14] in der Form von Interferenz zwischen verschiedenen Tunnelkanälen erklärt werden. In diesem Teil der Arbeit werden die Phenylreste und damit verbundene Strukturen auf Cu(111), Ag(111) und Au(111) zusammengefasst.

1,3-Chlornitrobenzolmoleküle wurden bei 17 K auf Cu(111) aufgedampft. In RTM-Bildern sieht man neben einzelnen 1,3-Chlornitrobenzolmolekülen, die ursprünglich aufgedampft wurden, zusätzlich 1,2-Chlornitrobenzolmoleküle. Bei der Adsorption spalten einige Moleküle aufgrund der katalytischen Wirkung der Kupferoberfläche und somit entstehen Phenylreste, Nitrogruppen und Chloratome.

1,3- und 1,2-Chlornitrobenzolmoleküle liegen in on-top-Adsorptionsgeometrien. Die Adsorptionsgeometrie von Chlornitrobenzolmolekülen wurde aufgrund des Vergleichs mit simulierten RTM-Bildern von Nitrobenzolmolekülen bestimmt.

1,4-Chlornitrobenzolmoleküle wurden bei 17 K auf Cu(111) aufgedampft. Die Messungen zeigen, dass diese Konfiguration auf Cu(111) energetisch instabil ist.

Die Phenylreste C_6H_4 auf Ag(111) wurden durch die Adsorption von 1,3- und 1,4-Dichlorbenzolmolekülen produziert. Auf Au(111) wurden die C_6H_4 Reste durch Adsorption von 1,4-Chlornitrobenzolmolekülen produziert.

Diese Studie ist ein Beitrag zum besseren Verständnis, wie man die elektronische Struktur und den damit verbundenen Tunnelprozess durch die Substitution innerhalb einer Basiseinheit beeinflussen kann. Auf diese Weise kann man bestimmte Tunnelkanäle öffnen oder schließen und so den Ladungstransport innerhalb des Moleküls gezielt kontrollieren.

4.1. Die Adsorptionsgeometrie von Phenylresten und Nitrobenzolmolekülen

Bis dato veröffentlichte RTM-Bilder von Benzolmolekülen haben keine Struktur innerhalb des Rings gezeigt. Die RTM-Bilder von Benzol und Phenyl zeigten diese Moleküle wie helle Erhebungen auf Cu(111) [79], [78], [97], Cu(110) [20], Cu(001) [21], und Ag(110) [98], [99]. Die substituierten Benzole wie zum Beispiel Iodbenzol auf Cu(111) [100], [101], [102], [22] und Chlorbenzol auf Si(111) [90], [89] erscheinen wie helle ellipsenförmige Erhebungen. Andererseits enthalten die hoch aufgelösten Bilder mit submolekularer Struktur die spezifischen Informationen über die elektronische Struktur des untersuchten Moleküls [105], [106], [107]. Der Vergleich von einem hoch aufgelösten RTM-Bild von einem Nitrobenzolmolekül mit der Strukturformel des Moleküls zeigt, dass die Positionen von Atomkernen in einem RTM-Bild nicht sichtbar sind. Es ist offensichtlich, dass die Überlagerung von elektronischen und geometrischen Effekten und die Interferenz zwischen verschiedenen Tunnelkanälen die Interpretation von RTM-Aufnahmen schwer macht und ohne theoretische Rechnungen oft die eindeutige Interpretation nicht möglich ist. Im Folgenden wird gezeigt wie die Adsorptionsgeometrie von Phenylresten und Nitrobenzolmolekülen durch die Kombination von hoch aufgelösten RTM-Bildern und theoretischen Simulationen bestimmt werden kann.

Eine typische Messung nach der Präparation bei 17 K ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

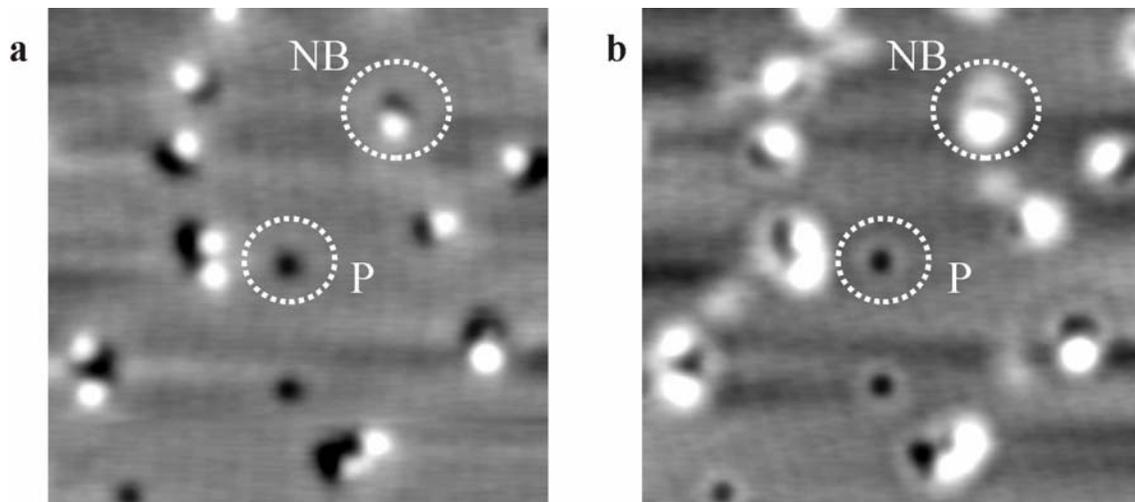


Abb. 4.1: RTM-Bild von Nitrobenzolmolekülen (NB) und Phenylresten (P) auf Cu(111), $T_{\text{Ads}}=17$ K, Bildgröße $13 \times 13 \text{ nm}^2$. a) ($U=-450$ mV, $I=0,55$ nA) Für negative Tunnelspannungen verschwindet der helle Ring innerhalb des Phenyls. b) ($U=450$ mV, $I=0,55$ nA) Alle Moleküle sind mit einem schwachen hellen Ring umgeben.

Auf Grund der hohen RTM-Auflösung ist es schon auf den ersten Blick möglich, eindeutig zwischen dem Phenylring und dem Substituenten zu unterscheiden. Ein Phenylring erscheint in einem RTM-Bild je nach Tunnelparameter entweder wie eine kreisförmige Vertiefung (siehe Abbildung 4.1 a)) oder wie eine kreisförmige Vertiefung umgeben von einem hellen Ring (siehe Abbildung 4.1 b)).

Die Nitrogruppe erscheint wie eine helle ellipsenförmige Erhebung auf dem Phenylring (siehe Abbildung 4.1 a) und b)). Bei einigen Molekülen erscheint die Vertiefung sehr schwach und der Kranz verbreitet sich über dem Ring. Bei anderen Molekülen in gleicher Abbildung erscheint der Kranz viel schwächer und der Ring ist klar sichtbar. Das gleiche Phänomen wurde bei Messungen von Chlornitrobenzolmolekülen auf gleicher Oberfläche beobachtet.

In Abbildung 4.2 rechts sind zwei Phenyle P_1 und P_2 mit erhöhtem Kontrast und mit dreifacher Vergrößerung dargestellt. Man sieht dabei sechs Maxima innerhalb der hellen Ringe P_1 und P_2 . Gemeinsam mit zwei Phenylen ist ein Ausschnitt aus einem RTM-Bild mit der atomaren Auflösung auf Cu(111) gezeigt. Aufgrund der Position der sechs Maxima innerhalb des Ringes ist es möglich, die Orientierung der Phenylreste auf der Oberfläche zu bestimmen.

Dabei wurden zwei verschiedene Orientierungen, die gegeneinander um 30° rotiert sind, festgestellt. Phenyl P_1 ist orientiert in der Richtung der dicht gepackten Atomreihen und die Orientierung des Phenyls P_2 ist um 30° in Bezug zu P_1 gedreht. Die gleichen Orientierungen der Phenyle wurden auch bei Nitrobenzolmolekülen festgestellt. Eine mögliche Erklärung für die sechszählige Symmetrie ist, dass die Moleküle in on-top Position liegen. Ein RTM-Bild von einem Benzolmolekül, indem sechs Maxima innerhalb der hellen Ringe auftauchen, wurde für die on-top-Position auf der Pt(111) Oberfläche von Sautet und Bocquet [13] berechnet, aber nur in dem Fall, in dem das Tunneln durch die Orbitale des Moleküls ohne Einfluss des Substrats erfolgt. Wenn der Substrateinfluss beim Tunneln berücksichtigt wurde, tauchte eine zusätzliche und weniger helle Erhebung in der Mitte des Ringes auf [13].

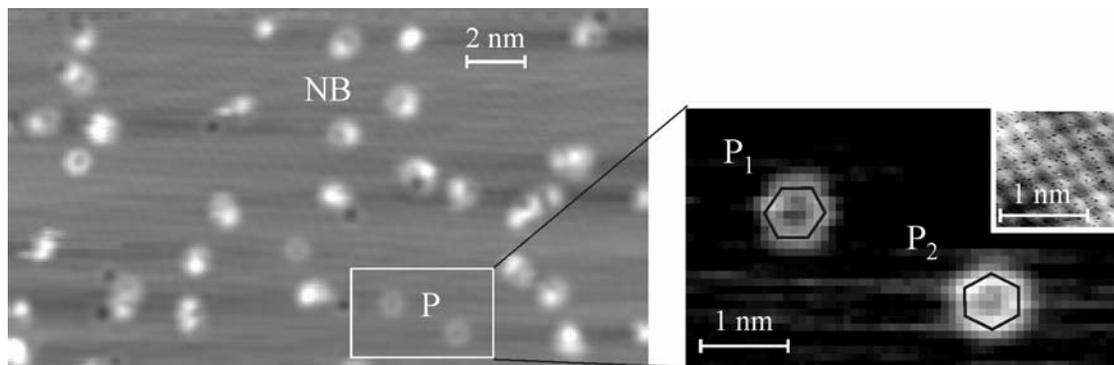


Abb. 4.2: RTM-Aufnahme bei 5 K. Der Phenylrest (P) erscheint wie eine Vertiefung umgeben von einem hellen Ring. Das Nitrobenzolmolekül (NB) erscheint wie eine Vertiefung mit einer zusätzlichen Erhebung (Tunnelparameter: $I=0,55$ nA, $U=0,8$ V).

Um die Erscheinung von Molekülen zu bestimmten Adsorptionsgeometrien eindeutig zuzuordnen, werden die gemessenen RTM-Bilder mit simulierten Bildern verglichen. Die theoretischen Rechnungen wurden von Jouko Nieminen und Eeva Niemi, von der Universität Tampere in Finnland durchgeführt [16], wie es in Kapitel 2 beschrieben wurde. In den theoretischen Simulationen haben sie die experimentellen RTM-Bilder von Benzol (Phenyl) und Nitroben-

zol auf der Cu(111) Oberfläche in Atomorbitalbasis reproduziert. Im Folgenden werden zuerst die Übereinstimmung zwischen simulierten und gemessenen RTM-Bildern und die dadurch bestimmte Adsorptionsgeometrie gezeigt. Danach wird der Einfluss der Substitution auf die elektronische Struktur des Moleküls qualitativ diskutiert.

4.1.1. Benzole

Molekular-dynamische (MD) Simulationen wurden im Rahmen der Rechnungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt, um Gleichgewichtskonfigurationen für C_6H_6 und $C_6H_5NO_2$ auf Cu(111) zu finden. Die theoretischen Rechnungen zeigen, dass einzelne Benzol- (Phenyl) und Nitrobenzolmoleküle in on-top-Position auf der Cu(111) Oberfläche liegen [16]. Die Ergebnisse der MD Simulation sind für Benzolmoleküle in Abbildung 4.3 a) und b) gezeigt.

Die Simulation zeigt, dass die Benzolmoleküle auf Cu(111) mit ihrem planaren π System parallel zur Oberfläche liegen (siehe Abbildung 4.3 a)). Dabei bleiben die Kohlenstoffatome in der Brückenposition während die Wasserstoffatome nach oben in Bezug zur Molekülebene kippen (siehe Abbildung 4.3 b)). Die Kippung von Wasserstoffatomen in Bezug zur Molekülebene ist der Grund, warum man Benzolmoleküle in RTM-Bildern sieht. Wenn die Wasserstoffatome in gleicher Ebene wie die Kohlenstoffatome bleiben würden, dann wäre Benzol in RTM-Bildern unsichtbar.

Die RTM-Bildern wurden mit der Todorov-Pendry Methode simuliert, wie es im Kapitel 2 beschrieben wurde. Bei der Simulation wird C_6H_6 wie eine Vertiefung mit einem Durchmesser von 1 nm abgebildet. Je nach Spitzenabstand wird ein Benzolring wie eine Vertiefung (siehe Abbildung 4.3 d)) oder wie eine Vertiefung umgeben von einem hellen Ring abgebildet (siehe Abbildung 4.3 c)). Die Simulation von RTM Bildern bei verschiedenen Spitzenhöhen entspricht bei realen Messungen den RTM-Bildern, die mit verschiedenen Tunnelwiderständen aufgenommen werden. In Abbildung 4.3 c) sieht man das berechnete Tunnelbild eines Benzolmoleküls, wie es bei einem Spitzenabstand von 0,6 nm abgebildet werden würde. In Abbildung 4.3 d) ist das berechnete Tunnelbild eines Benzolmoleküls, wie es bei einem Spitzenabstand von 0,65 nm abgebildet werden würde. Der Unterschied zwischen simulierten RTM-Bildern in c) und d) ist, dass das RTM-Bild in d) bei größerem Spitzenabstand im Vergleich mit dem RTM-Bild in c) simuliert wurde. Anders formuliert bedeutet das, dass das RTM-Bild d) bei größerem Widerstand als das Bild in c) gemessen wurde. Über dem Molekül in c) wird ein Modell des Moleküls aus ab initio Rechnungen gezeigt. Man sieht, dass das Molekül viel größer in einem RTM-Bild erscheint, als man das aus der Strukturformel erwartet. Man sieht auch, dass genau die Stellen, wo die Wasserstoffatome liegen, hell im RTM-Bild erscheinen. In diesem Fall sieht man nicht wirklich die Wasserstoffatome, sondern die konstruktive Interferenz zwischen Tunnelkanälen. Man sieht praktisch wie die Kupferatome auf Grund der Anwesenheit von Wasserstoffatomen „leuchten“. Dieses Phänomen taucht nicht nur bei den hier gezeigten Messungen auf, sondern wurde auch bei Benzolmolekülen in on-top-position auf Pt(111) beobachtet [13].

Innerhalb des Phenyls in Abbildung 4.3 e) ist ein Kranz mit einem Durchmesser von 0,5 nm (gemessen von Maximum zu Maximum) zu sehen. Diese Simulation wird mit dem gemessenen RTM-Bild in Abbildung 4.3 f) verglichen. Das gemessene RTM-Bild erscheint wie eine kleine kreisförmige Vertiefung umgeben von einem hellen Kranz. Die scheinbare Höhe des Moleküls aus dem gemessenen RTM-Bild ist in h) gezeigt. Die scheinbare Höhe des Phenyls wurde dabei mittig über dem Molekül gemessen. In dieser Richtung zeigt die scheinbare Höhe zwei Maxima, die untereinander um ca. 0,6 nm verschoben sind. Beide Maxima sind gleich hoch wobei ihre Höhe jeweils (18 ± 1) pm beträgt. Der Mittelpunkt des Ringes ist (11 ± 1) pm hoch. Der scheinbare Durchmesser des Moleküls beträgt $(1,1 \pm 0,1)$ nm. Der simulierte Kranz in e) erscheint schärfer als der Kranz in f). Die Erklärung dafür ist, dass bei

der Simulation der RTM-Bildern eine gut definierte, ideale atomare Spitze benutzt worden ist. Deswegen erscheinen alle simulierten Strukturen viel schärfer als in realen RTM-Bildern, wo in der Regel die Spitze weniger gut definiert ist. Je nach der Qualität der Spitze erscheinen die abgebildeten Strukturen mehr oder weniger breit. Auf Grund des Vergleichs von simulierten und gemessenen RTM-Bildern von Phenylen finden wir hier eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und simulierten RTM-Bildern.

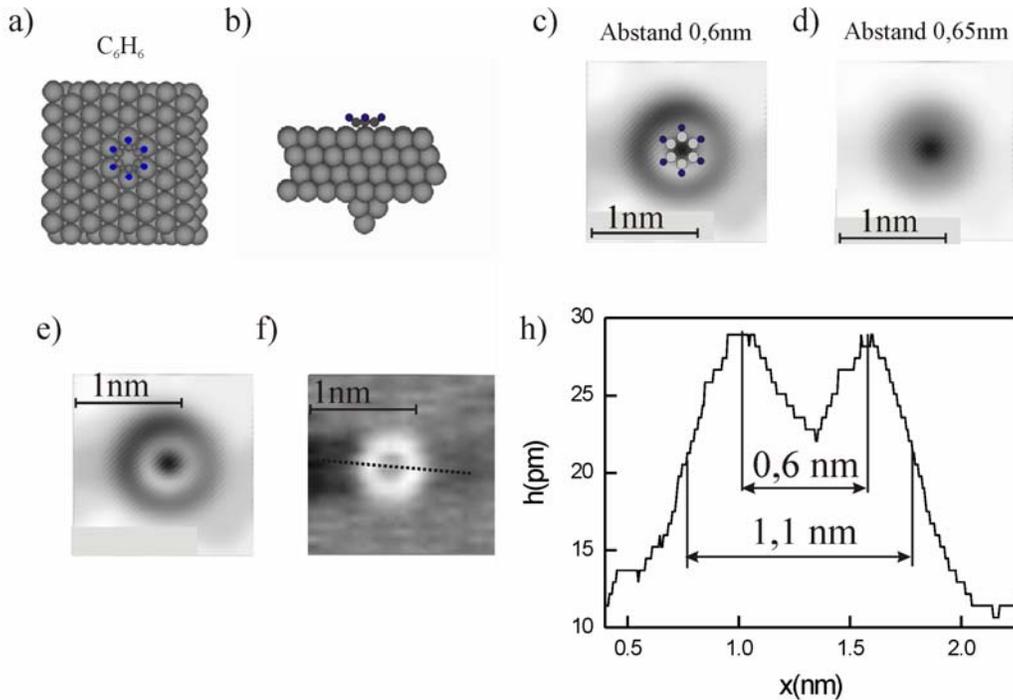


Abb. 4.3: a) Optimierte Adsorptionsgeometrie von einem Benzolmolekül auf Cu(111). Benzole liegen mit ihrem planaren π System parallel zur Oberfläche in on-top-Position. b) In dieser Adsorptionsgeometrie liegen die Kohlenstoffatome in der Brückenposition, während die Wasserstoffatome nach oben in Bezug zur Molekülebene kippen. In simulierten RTM-Bildern erscheint ein Benzolring je nach Spitzenabstand entweder wie c) eine Vertiefung umgeben von einem hellen Ring oder d) wie eine kreisförmige Vertiefung. Das simulierte RTM-Bild in e) wird mit dem gemessenen RTM-Bild in f) verglichen. Die Linie über dem gemessenen Molekül zeigt die Richtung, des Höhenprofils in h) (Tunnelparameter: $I=0,55$ nA, $U=0,8$ V).

4.1.2. Nitrobenzol

In Abbildung 4.4 a) und b) sind die Ergebnisse der MD Simulation für Nitrobenzolmoleküle gezeigt. Die durchgeführte MD Simulation zeigt, dass beim freien Nitrobenzolmolekül die substituierte Nitrogruppe in der gleichen Ebene wie der Phenylring bleibt. Nitrobenzolmoleküle adsorbieren auf Cu(111) mit ihrem planaren π -Orbitalsystem parallel zur Oberfläche. Genauso wie bei der Adsorption von Benzolmolekülen auf Cu(111) liegen beim Nitrobenzol die Kohlenstoffatome in der Brückenposition, während die Wasserstoffatome in Bezug zur Molekülebene nach oben kippen.

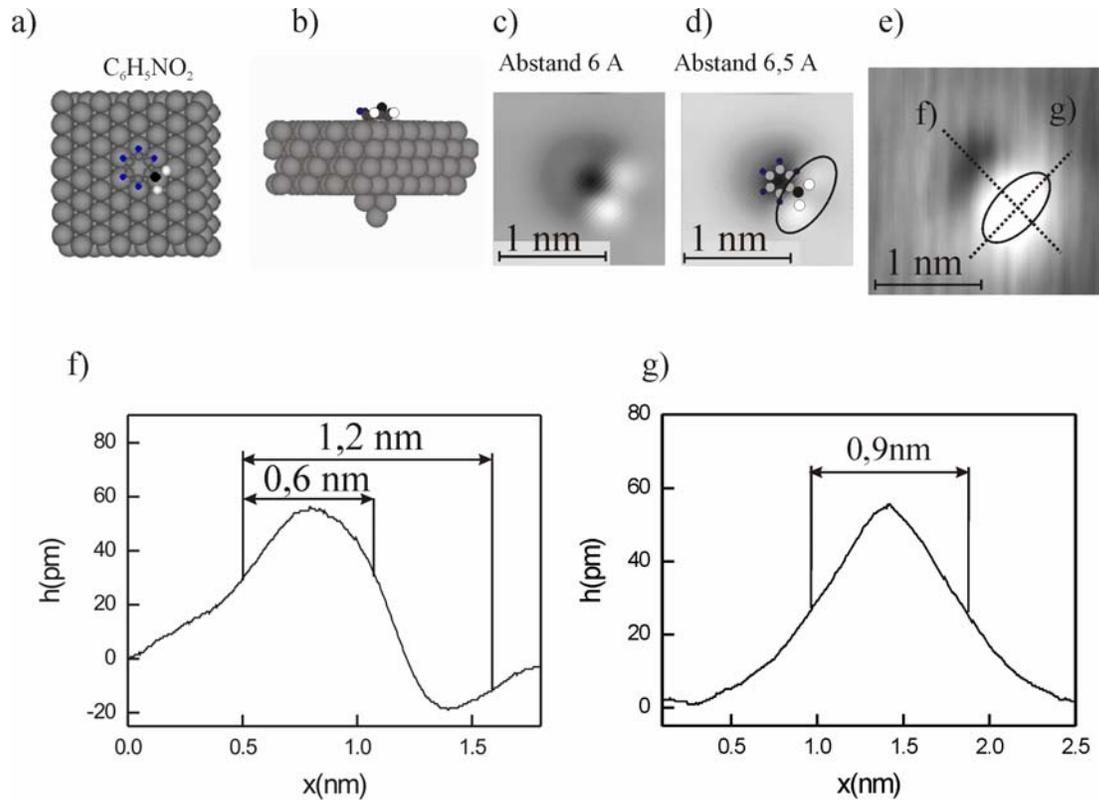


Abb. 4.4: a) Optimierte Adsorptionsgeometrie von einem Nitrobenzolmolekül in on-top-Position auf Cu(111). Das planare System des Moleküls liegt parallel zur Oberfläche b) In dieser Adsorptionsgeometrie bleibt die Nitrogruppe nicht in gleicher Ebene mit dem Ring. Der Stickstoff kippt nach oben von der Ringebene und die Sauerstoffatome kippen in entgegengesetzter Richtung. c), d) Die simulierte RTM-Bildern bei verschiedenen Spitzenhöhen zeigen einen Benzolring als Vertiefung und die Nitrogruppe als zwei kreisförmige Erhebungen. Diese kreisförmigen Erhebungen erscheinen in einem realen RTM-Bild e) wie eine ellipsenförmige Erhebung. Die Linie über dem gemessenen Molekül in e) zeigt die Richtung, entlang der die scheinbaren Höhen in f) und g) gemessen wurden (Tunnelparameter: $I=550$ pA, $U=800$ mV).

Für Nitrobenzolmoleküle sind zwei Konfigurationen bei der Adsorption getestet worden. Wenn ein Nitrobenzol bei der Adsorption der flachen Geometrie des freien Moleküls folgen würde, dann wäre die Nitrogruppe transparent. In dieser Adsorptionsgeometrie liegen beide Sauerstoffatome der Nitrogruppe in Brückenpositionen. Da die Nitrogruppe in einem RTM Bild sichtbar ist, ist diese Adsorptionsgeometrie, bei der die Nitrogruppe mit Sauerstoffatomen in Brückenpositionen in gleicher Ebene mit dem Ring liegt, unwahrscheinlich. Eigentlich macht die Rekonstruktion der Nitrogruppe bei der Adsorption die Gruppe sichtbar. Die ab-initio Rechnungen zeigen, dass bei der Adsorption Stickstoff 90 pm von der Ringebene nach oben gekippt ist. Gleichzeitig sind die zwei Sauerstoffatome in entgegengesetzter Richtung gekippt (siehe Abbildung 4.4 a) und b)). Dabei bleibt ein Sauerstoff der Nitrogruppe in der Brückenposition während das andere zwischen Brücken und Muldenposition liegt.

Die RTM-Bilder c) und d) wurden mit Todorov-Pendry Methode bei verschiedenen Spitzenhöhen simuliert (siehe Kapitel 2). Unterschiedliche Spitzenhöhen bei theoretischer Simulation entsprechen verschiedenen Tunnelwiderständen in RTM-Bildern. In simulierten RTM-Bildern wird ein Phenylring weiterhin wie eine Vertiefung abgebildet, wobei die Nitrogruppe wie zwei helle kreisförmige Erhebungen erscheint. Je nach Spitzenabstand erscheint die Nitrogruppe mehr oder weniger hell.

Die Länge eines Nitrobenzolmoleküls in einem simulierten RTM-Bild beträgt ca. 1 nm. In Abbildung 4.4 e) ist ein gemessenes RTM Bild von einem Nitrobenzolmolekül dargestellt. In diesem RTM-Bild erscheint die Nitrogruppe wie eine helle Erhebung. In Abbildung 4.4 f) und g) sieht man zwei Schnitte, die in verschiedenen Richtungen über dem Molekül gemessen wurden. Aus dem Schnitt in f) sieht man, dass die Nitrogruppe ($0,6 \pm 0,1$) nm breit ist. Die Länge des Nitrobenzolmoleküls beträgt dabei ca. 1,2 nm.

In Abbildung 4.4 g) ist die Länge der Nitrogruppe gezeigt. Man sieht, dass die Nitrogruppe ($0,9 \pm 0,1$) nm lang ist. Die Ellipse im Bild e) ist die gleiche Ellipse wie im Bild d), die über der Nitrogruppe des berechneten Moleküls gemessen wurde. Das gemessene Molekül scheint breiter zu sein im Vergleich zum berechneten Molekül, während die Maße ungefähr übereinstimmen. Der Grund für diesen Unterschied ist wieder die RTM-Spitze, die bei realen Messungen nie nur ein Atom auf dem Apex hat, wie es bei der Simulation angenommen wird. Trotzdem stimmen die simulierten RTM-Bilder gut mit den von uns gemessenen RTM-Bildern überein.

Um die Adsorptionsgeometrie von Nitrobenzolmolekülen auf Cu(111) sicher zu stellen, wurden die gemessenen RTM-Bilder mit simulierten Bildern verglichen. Dazu wurde ein Verfahren entwickelt, das den Vergleich zwischen den Erscheinungsbildern von Molekülen mit dem Modell des Moleküls aus ab-initio Rechnungen ermöglicht, wie es in Abbildung 4.4 d) gezeigt wurde. Das Modell des Moleküls wurde über dem simulierten RTM-Bild so positioniert, dass sich die Zentren des Phenyls aus dem Modell und aus dem Bild überlappen. Dabei erscheinen die Sauerstoffatome der Nitrogruppe aus dem Modell über kreisförmigen Erhebungen im simulierten RTM-Bild und zwar nicht genau in Mittelpunkten der kreisförmigen Erhebungen, sondern eher am Rand. Da in realen RTM-Bildern die Nitrogruppe wie eine ellipsenförmige Erhebung erscheint, werden zwei kreisförmige Erhebungen im simulierten RTM-Bild durch eine Ellipse approximiert. Die Ellipse wurde symmetrisch über den kreisförmigen Erhebungen positioniert, so dass die Nitrogruppe aus dem Modell genau mittig innerhalb der Ellipse liegt. Da die Sauerstoffatome in diesem Modell nicht beide in Brückenpositionen auf der Oberfläche liegen, sieht man in dem Modell leichte Abweichungen der Position eines Sauerstoffatoms von der Richtung der Längsachse der Ellipse. Wenn der Zusammenhang zwischen dem Erscheinungsbild des Moleküls (der Nitrogruppe) und dem geometrischen Modell bekannt ist, ist es möglich die Orientierung von Molekülen auf der Oberfläche zu bestimmen. Jetzt taucht ein neues Problem auf. Im realen RTM-Bild erscheint die Nitrogruppe viel breiter als im simulierten RTM-Bild. In Abbildung 4.4 e) ist eine Ellipse aus theoretischen Rechnungen über dem gemessenen Bild gezeichnet. Man sieht, dass die Länge der Nitrogruppe mit der Länge der Ellipse übereinstimmt, während die Breiten unterschiedlich sind. Um dieses Problem zu lösen, wird die Ellipse über die Nitrogruppen des gemessenen Moleküls gezeichnet und diese Ellipse zusammen mit der Ellipse des simulierten Moleküls so gruppiert, dass sich die Achsen beider Ellipsen überlappen. So gruppierte Ellipsen werden über dem Modell des Moleküls positioniert, so dass die Nitrogruppe wieder symmetrisch in beiden Ellipsen liegt. Bei dieser Prozedur bleibt die Orientierung der Ellipse, die über dem gemessenen Molekül gezeichnet wird, unverändert. Um diese Ellipse mit der Ellipse über dem berechneten Molekül zu überlappen, muss die andere Ellipse zusammen mit dem Modell des Moleküls rotiert werden. Weiter wurde angenommen, dass die Moleküle in on-top-Position liegen. Um die Orientierung des Moleküls auf der Oberfläche zu bestimmen, wird das Modell des Moleküls mit zwei Ellipsen in on-top-Position gelegt. Das beschriebene Verfahren wurde entwickelt, um nicht nur die Orientierung von Nitrobenzolmolekülen auf Cu(111) zu bestimmen, sondern auch die komplexen Messungen an Chlornitrobenzolemolekülen auf Cu(111) und Au(111) zu erklären (siehe Kapitel 5 und 6). Dabei wurde die Richtigkeit des Modells auf ähnlichen Molekülen überprüft und bestätigt.

Die beschriebene Prozedur wurde zuerst an Nitrobenzolmolekülen verwendet. Die einzelnen Nitrobenzolmoleküle wurden entweder in on-top 0° oder on-top 30° Position gefunden (siehe Abbildung 4.5). Bei der on-top 30° Position liegen die Kohlenstoffatome in dreifachkoordinierten Mulden- und die Wasserstoffatome in Brückenpositionen. Bei der on-top 0° Position liegen die Kohlenstoffatome in Brücken- und die Wasserstoffatome in on-top-Position. Die Begriffe on-top 0° und on-top 30° beziehen sich auf die Orientierung des Phenyls relativ zur Oberfläche. Für on-top 0° Geometrie hat die C-N Bindung die gleiche Richtung wie eine von drei Atomreihenrichtungen. Für diese Geometrie erscheint der Mittelpunkt der Ellipse normal auf dieser Atomreihenrichtung. Für on-top 30° Geometrie ist die C-N Bindung um 30° in Bezug zu den Atomreihenrichtungen gedreht und die Ellipse erscheint parallel zur einer der Atomreihenrichtungen. In Abbildung 4.5 sind beide Adsorptionsgeometrien gezeigt. Für die on-top 30° Geometrie wissen wir nicht genau wie die Sauerstoffe der Nitrogruppe liegen, da noch keine ab-initio Rechnungen existieren. Das gezeigte Modell wurde durch die Rotation des Modells für on-top 0° Geometrie produziert.

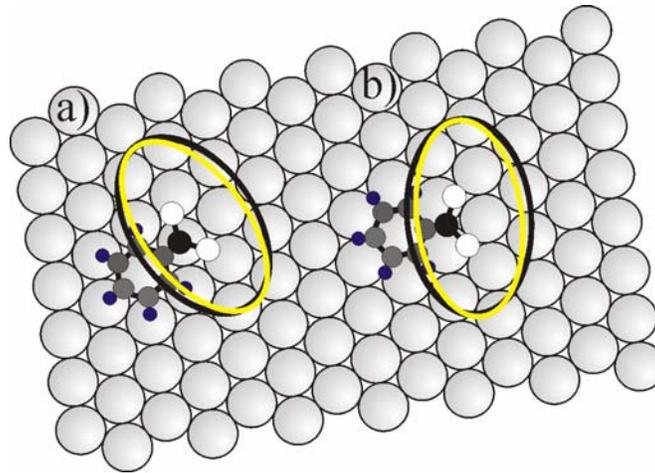


Abb. 4.5: a) on-top 0° und b) on-top 30° Adsorptionsgeometrie von Nitrobenzolmolekülen.

4.2. Einfluss der Substitution auf die elektronische Struktur

Im Folgenden wird der Einfluss der Substitution auf die elektronische Struktur des Moleküls studiert. Die durchgeführte Simulation von RTM-Bildern ermöglicht zusätzlich die qualitative Analyse der elektronischen Eigenschaften von beiden Molekülen und zeigt wie die Substitution den Ladungstransport durch das Molekül beeinflusst. Der Vergleich von RTM-Bildern von Benzol- und Nitrobenzolmolekülen demonstriert, wie sich neue Tunnelkanäle innerhalb des Moleküls auf Grund der Substitution von einem Wasserstoffatom durch eine größere Gruppe öffnen. Die Grundidee der in Kapitel 2 beschriebenen Methode zur Simulation der RTM-Bildern ist, dass der Tunnelstrom durch verschiedene Wege zwischen Spitze und Probe fließen kann. Die Tunnelelektronen können dabei direkt durch den Vakuumbereich und über verschiedene Wege durch das Molekül fließen. Diese verschiedenen Tunnelwege werden als Tunnelkanäle bezeichnet. Der Gesamtstrom ist dabei immer eine Interferenz zwischen allen Tunnelkanälen, wobei jeder Kanal zum Gesamtstrom beiträgt. Durch die Substitution eines Wasserstoffatoms durch die Nitrogruppe werden neue Tunnelkanäle innerhalb des Moleküls geöffnet, die den Gesamtstrom wesentlich beeinflussen können. Es folgt eine qualitative Analyse der Tunnelkanäle.

Benzol ist für eine solche Studie geeignet, weil die Eigenschaften des Moleküls durch die äußeren π Orbitale bestimmt sind. Diese HOMO- und LUMO-Orbitale sind bei der Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine größere Gruppe nicht wesentlich beeinflusst. Deswegen können die Beiträge vom Phenylring und dem Substituenten zum Tunnelstrom klar getrennt werden.

Die Analyse von Tunnelkanälen wird deutlicher, wenn man zuerst den Einfluss der Symmetrie auf die elektronische Struktur des freien Moleküls untersucht. Die schematische Darstellung in Abbildung 4.6 zeigt, dass die Symmetriegruppe des freien Benzolmoleküls D_{6h} ist. HOMO und LUMO Zustände des freien Benzolmoleküls sind doppelt entartet. Die Anwesenheit der Nitrogruppe im planparallelen Nitrobenzol reduziert die Symmetrie auf C_{2v} wobei gleichzeitig die Entartung der HOMO und LUMO Zuständen aufgehoben wird. Die Rekonstruktion der Nitrogruppe bei der Adsorption auf Cu(111) reduziert die Symmetrie weiter auf C_s .

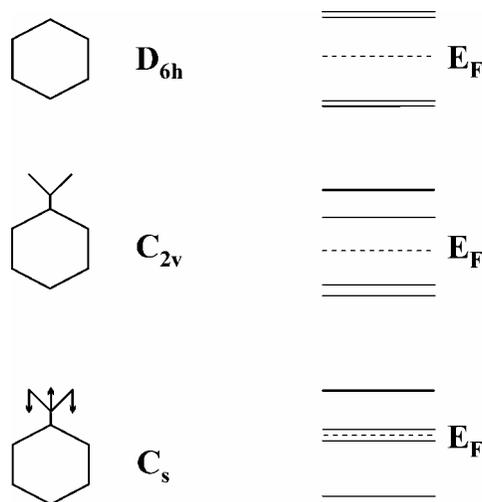


Abb. 4.6: Das Bild zeigt wie die Reduzierung der Symmetrie die elektronische Struktur von einem substituierten Benzol beeinflusst.

Die Symmetrie beeinflusst die elektronische Struktur des Moleküls. Durch die Substitution ist es möglich, die Symmetrie und die elektronische Struktur gezielt zu verändern und somit neue Wege für den Tunnelstrom durch das Molekül zu öffnen. Wegen der großen HOMO-LUMO Lücke ist im freien Benzolmolekül kein resonantes Tunneln durch das Molekül möglich. Am nichtresonanten Tunneln nehmen vorwiegend HOMO und LUMO Orbitale des Benzols teil. In Abbildung 4.7 sind die entarteten HOMO und LUMO Zustände von einem freien Benzolmolekül dargestellt. Die Energielücke zwischen HOMO und LUMO beträgt 5 eV. HOMO und LUMO Orbitale des Benzols bestehen in Atomorbitalbasis aus p_z Orbitalen. Die elektronische Struktur des Adsorbats bei der Berechnung des Tunnelstromes im Todorov-Pendry Formalismus wird in der Form von Greensche Funktionen beschrieben. Die Todorov-Pendry Simulation für den Tunnelstrom durch ein Benzolmolekül, das auf der Oberfläche in on-top-Position flach liegt (D_{6h} Symmetrie), zeigt, dass sich die Elemente der Übergangsmatrix gegenseitig auslöschen [16]. Das bedeutet, dass, wenn sich bei der Adsorption die geometrische und damit die elektronische Struktur vom Benzol nicht verändert und Benzol flach auf der Oberfläche adsorbiert, Benzol transparent (unsichtbar) sein sollte. Ein Benzolring ist jedoch in einem RTM-Bild auf Cu(111) Oberfläche sichtbar. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass sich die Symmetrie des Moleküls bei der Adsorption ändert.

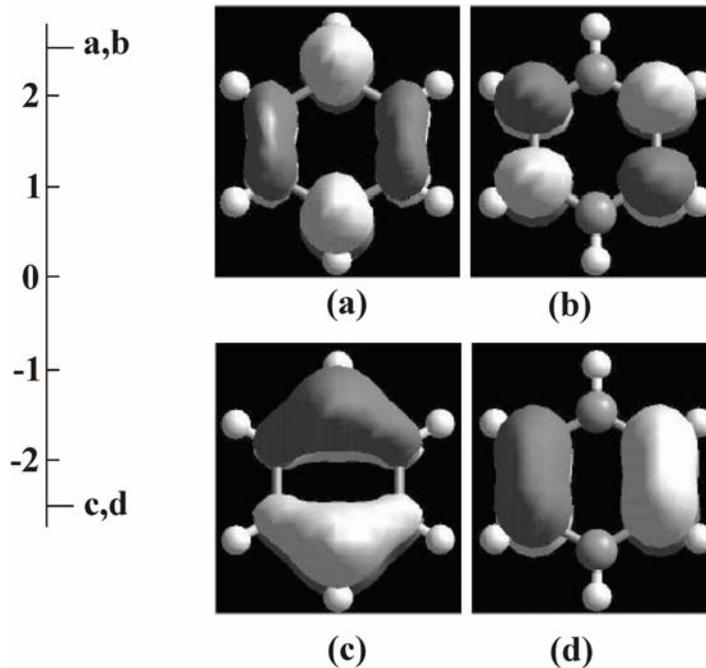


Abb. 4.7: Die entarteten LUMO (a,b) und HOMO (c,d) Zustände von einem freien Benzolmolekül, berechnet mit dem Dmol³ Code. Die Lücke zwischen HOMO und LUMO beträgt 5 eV.

Die MD Simulation zeigt, dass bei der Adsorption die Wasserstoffatome in Bezug zur Ringebene nach oben kippen und auf diese Weise die Symmetrie von D_{6h} auf D_{6v} reduzieren. Diese Symmetrieveränderung beeinflusst weder die Natur der HOMO und LUMO Orbitale noch die relevanten Tunnelkanäle. Wichtig ist, dass durch die Symmetrieveränderung die Wechselwirkung zwischen den p_z Orbitalen und Oberflächenorbitalen geändert wird. Die Todorov-Pendry Simulation zeigt, dass die lokale Zustandsdichte des s-Orbitals des Substratsatoms unterhalb des Moleküls wesentlich kleiner als die Zustandsdichte auf der freien Oberfläche ist. Die Abnahme des Tunnelstromes ist klar in den RTM-Bildern zu sehen. Deswegen erscheint das Zentrum des Benzolringes als kreisförmige Vertiefung.

Die Substitution von einem Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe reduziert die Symmetrie des Moleküls von D_{6h} auf C_{2v} (siehe Abbildung 4.8). Die Entartung von HOMO und LUMO Orbitalen ist durch die Substitution aufgehoben. Zusätzlich ist die Lücke zwischen HOMO und LUMO auf 3,3 eV reduziert. Das HOMO ist jetzt ein komplett in der Nitrogruppe lokalisiertes Orbital (siehe Abbildung 4.8). Dieses Orbital kann die Nitrogruppe sichtbar machen. Das LUMO ist beim Nitrobenzol eine Kombination der ursprünglichen symmetrischen LUMO Orbitale mit Orbitalen der Nitrogruppe. Bei Adsorption mit ihrer Molekülebene parallel zur Oberfläche ändert sich die Natur von im Phenylring lokalisierten Orbitalen des Nitrobenzolmoleküls kaum. Die Überlappung der in der Nitrogruppe lokalisierten HOMO Orbitale mit den Orbitalen der Spitze und des Substrats ist in diesem Fall vernachlässigbar. Die Todorov-Pendry Simulation zeigt, dass für diese Adsorptionsgeometrie die Nitrogruppe in RTM-Bildern unsichtbar ist. Eine mögliche Erklärung dafür, dass die Nitrogruppe in RTM-Bildern sichtbar ist, ist die Rekonstruktion der Nitrogruppe auf der Oberfläche.

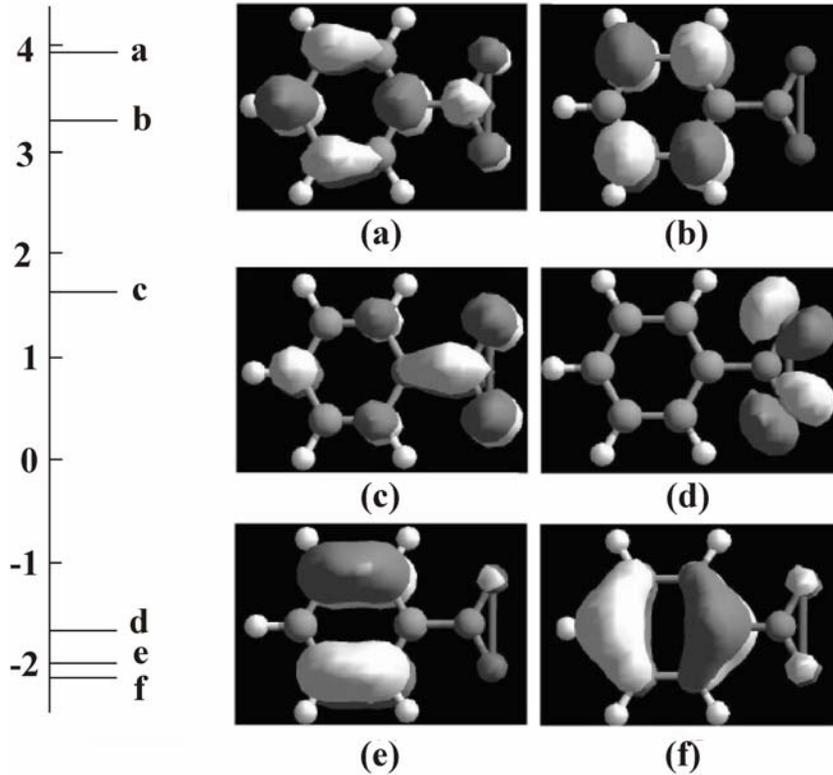


Abb. 4.8: Substitution von einem Wasserstoff durch die Nitrogruppe in freiem Benzolmolekül generiert neue LUMO und HOMO Zustände (c,d). Beide Zustände sind hauptsächlich in der Nitrogruppe lokalisiert. Das LUMO ist nur teilweise über dem Ring delokalisiert. Die Lücke zwischen HOMO und LUMO beträgt in diesem Fall 3,3 eV.

Oben beschriebene Rekonstruktion (siehe Abbildung 4.4 a) und b)) reduziert die Symmetrie von C_{2v} auf C_s was eine deutliche Änderung der elektronischen Struktur bewirkt (siehe Abbildung 4.9). Es kommt zur Mischung von im Phenylring lokalisierten Orbitalen mit Orbitalen der Nitrogruppe. Dies reduziert die Lücke zwischen HOMO und LUMO auf 0,01 eV. Das LUMO Orbital besteht nur aus p_z -Orbitalen vom Stickstoff und zwei Sauerstoffatomen.

Die Adsorptionsgeometrie mit dem Stickstoff nach oben macht den Überlapp zwischen dem Molekül und der Spitze größer und die Sauerstoffatome unten haben einen größeren Überlapp mit dem Substrat. Das Übergangsmatrixmatrixelement für diesen Kanal ist sehr groß und der entsprechende Tunnelkanal ist fast resonant. Das bedeutet, dass für diese Adsorptionsgeometrie die Leitfähigkeit und der damit verbundene Tunnelstrom über der Nitrogruppe zunehmen. Die Sauerstoffatome haben einen größeren Beitrag zu diesem Tunnelkanal, so dass der Stickstoff im RTM-Bild weniger sichtbar ist. Die Rekonstruktion des Moleküls erklärt also, warum die Nitrogruppe wie eine breite, ellipsenförmige Erhebung erscheint.

Zusammenfassend zeigen die theoretischen Rechnungen eindeutig, dass das Zentrum des Phenylrings in der on-top-Position sitzt. Die Interferenz von verschiedenen Tunnelkanälen ist im Bereich des Molekülzentrums destruktiv, die Leitfähigkeit nimmt ab und deswegen wird das Zentrum des Phenylrings wie eine Vertiefung abgebildet. Wenn man ein Wasserstoff durch die Nitrogruppe ersetzt, nimmt die differenzielle Leitfähigkeit über der Nitrogruppe zu und die Nitrogruppe wird als eine helle Erhebung abgebildet. Diese Studie zeigt, dass durch die Substitution innerhalb der Basiseinheit die elektronische Struktur von kleinen organischen Molekülen erfolgreich manipuliert werden kann.

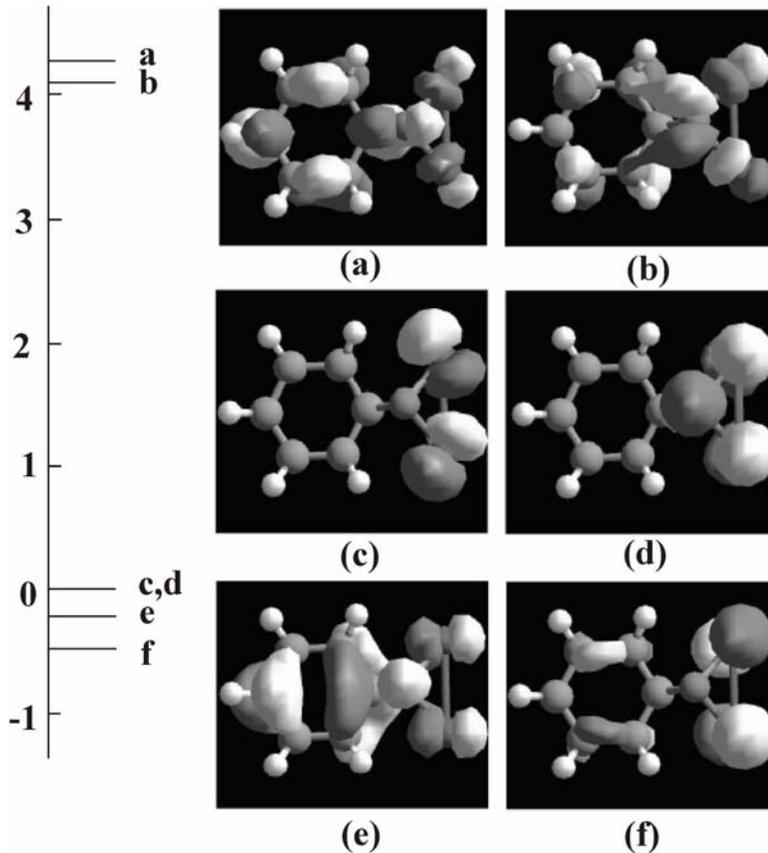


Abb. 4.9: Aufgrund der Rekonstruktion eines freien Nitrobenzols bei der Adsorption verschieben sich die Energieniveaus. Die HOMO-LUMO (c, d) Lücke wird von 3,3eV auf 0,01 eV reduziert.

4.3. Phenylreste auf Cu(111), Ag(111) und Au(111)

4.3.1. Unterscheidung zwischen CO-Molekülen und Phenylresten

Im Folgenden wird eine einfache Methode dargestellt, die zeigt wie es möglich ist, in einem RTM-Bild zwischen einem Phenylring und einem CO-Molekül zu unterscheiden. Bei der Probenpräparation bei tiefen Temperaturen kann man nicht verhindern, dass CO-Moleküle auf der Probenoberfläche adsorbieren. Die einzelnen CO-Moleküle erscheinen in einem RTM-Bild typischerweise als kreisförmige Vertiefungen [109]. Das Problem bei der Interpretation von RTM-Bildern taucht auf, wenn die untersuchten Moleküle ähnlich wie CO-Moleküle erscheinen. In Abbildung 4.10 sind zwei RTM-Bilder gezeigt, die nach der Adsorption von 1,3-Dichlorbenzol auf Cu(111) bei tiefen Temperaturen aufgenommen wurden. Die Phenylreste entstehen dabei beim Abspalten der beiden Chloratome vom Molekül.

In Abbildung 4.10 a) sieht man viele schwarze Ringe wobei alle sehr ähnlich aussehen. Alle haben einen schwachen hellen Kranz außerhalb des Ringes. In diesem RTM-Bild kann man nicht eindeutig zwischen den Phenylresten und den CO-Molekülen unterscheiden. Um diese zu unterscheiden, wurde eine Spannungsserie gemacht. Bei der Veränderung der Tunnelparameter wurde festgestellt, dass bei einigen Molekülen ein heller Kranz auftaucht (siehe Abbildung 4.10 b)). Diese Moleküle sind in beiden RTM-Bildern mit Kreisen markiert. Eine

solche Veränderung der Erscheinungsbilder mit der Veränderung der Tunnelparameter ist für CO-Moleküle nicht bekannt [109]. Die Erscheinung des Kontrasts einiger Moleküle mit der Änderung der Tunnelparameter zeigt, dass diese Moleküle nicht CO-Moleküle sondern Phenyle sind. Wie im Kapitel 4.1 beschrieben wurde, können Phenyle in einem RTM-Bild je nach Spitzenabstand entweder wie eine dunkle Vertiefung oder wie eine dunkle Vertiefung umgeben von einem hellen Ring erscheinen. Die Erscheinung des hellen Kranzes kann durch das Tunneln über LUMO des Phenyls erklärt werden.

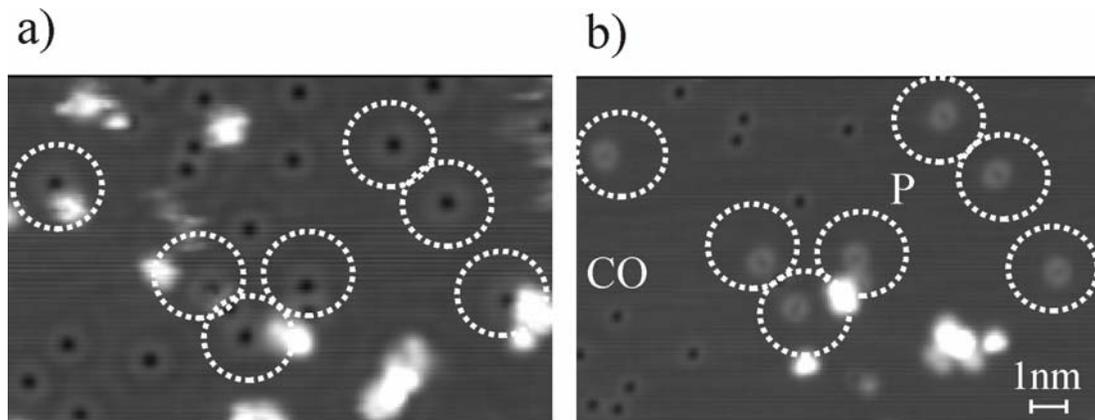


Abb. 4.10: a) RTM-Aufnahme auf Cu(111), in dem man zwischen CO-Molekülen und Phenylreste nicht unterscheiden kann (Tunnelparameter: $I=23$ pA, $U=300$ mV). b) Aufgrund der Veränderung der Tunnelparameter erscheint bei den Phenylresten ein heller Kranz. Durch die Veränderung der Tunnelparametern ist es also möglich zwischen Phenylresten und CO-Molekülen zu unterscheiden (Tunnelparameter: $I=23$ pA, $U=1,7$ V).

In Abbildung 4.11 ist ein RTM-Bild aus der Spannungsserie gezeigt, dass mit gleicher Tunnelspannung wie das RTM-Bild in Abbildung 4.2 aufgenommen wurde. Auch in diesem RTM-Bild kann man klar zwischen verschiedenen Molekülen unterscheiden. Somit ist es möglich, die dunklen Ringe in Abbildung 4.2 als CO-Moleküle zu identifizieren.

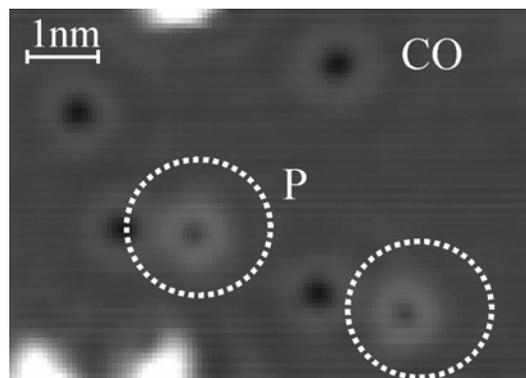


Abb. 4.11: CO-Moleküle und Phenyle auf Cu(111) (Tunnelparameter: $I=550$ pA, $U=800$ mV).

4.3.2. Die Bilder von mehreren Phenylen

Beim Auswerten von Messungen auf Cu(111), Ag(111) und Au(111)-Oberflächen wurden einige Ringe gefunden bei denen der Abstand zwischen zwei Maxima in der Richtung der Diagonale zwischen 0,8 nm bis 1,1 nm beträgt (siehe Abbildung 4.12)). Die gleiche Struktur tauchte immer wieder bei jeder Präparation auf. Der Abstand von 0,4..0,5 nm ist zu groß für den Abstand zwischen einem Kohlenstoffatom und dem Zentrum des Phenyls, aber dieser Abstand entspricht etwa dem Abstand zwischen zwei Phenylen in einem Biphenylmolekül. In Folgendem wird eine mögliche Erklärung für die Entstehung solcher Bilder gegeben.

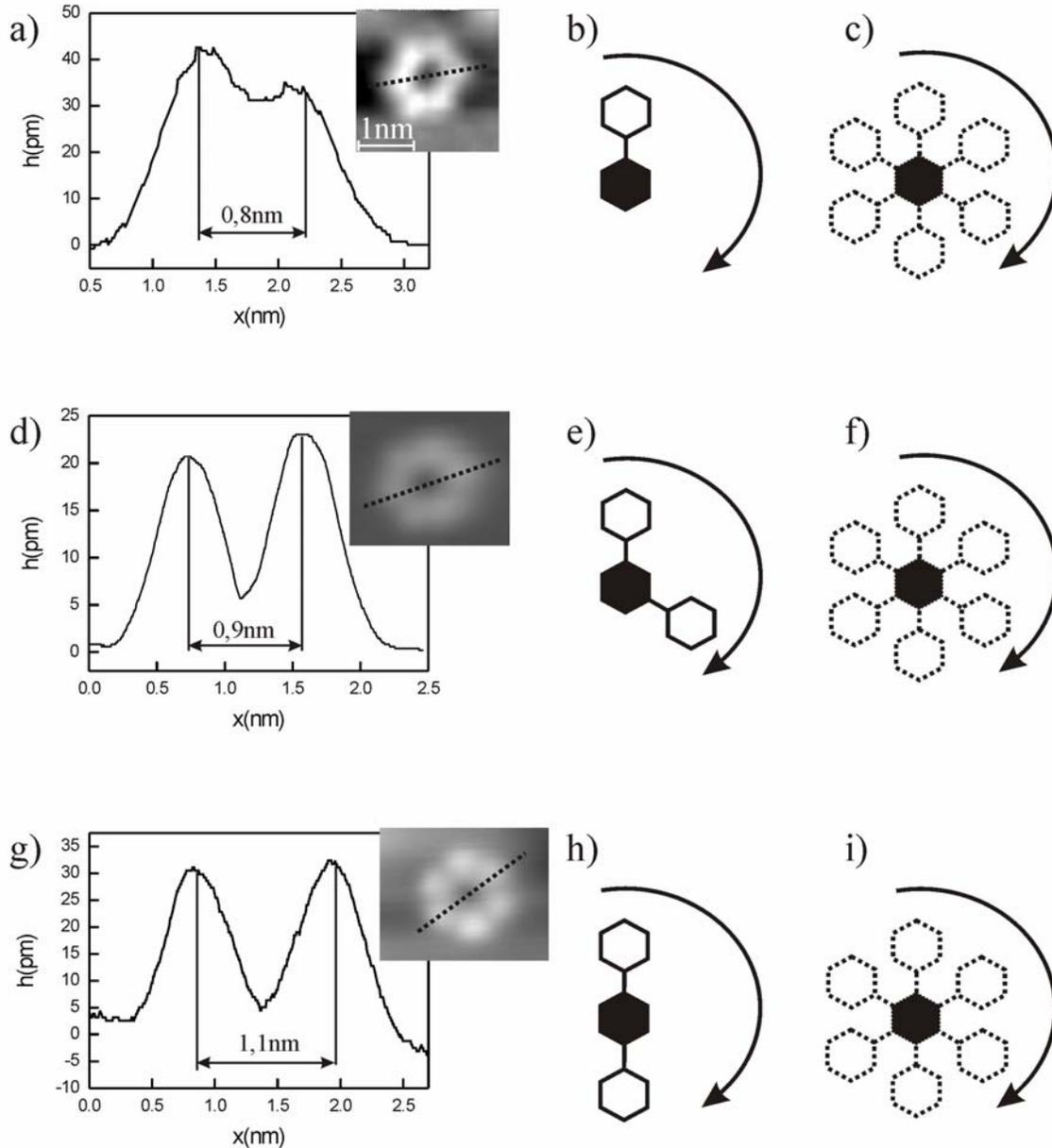


Abb. 4.12: Ein Ring auf a) Cu(111) (Tunnelparameter: $I=550\text{ pA}$, $U=800\text{ mV}$), b) auf Ag(111) (Tunnelparameter: $I=100\text{ pA}$, $U=76\text{ mV}$) und c) auf Au(111) (Tunnelparameter: $I=10\text{ pA}$, $U=100\text{ mV}$) mit scheinbaren Höhen und die möglichen Erklärungen für die Abbildung solcher Strukturen. Das gemeinsame für alle gezeigten Strukturen ist ein ähnliches Erscheinungsbild.

Bei der Adsorption vom Nitrobenzol entstehen Phenylreste, die eine freie Bindung haben und deswegen sehr reaktiv sind. So ist es möglich, dass sich Biphenyle bilden (siehe Abbildung 4.12 b)). Aufgrund der Gitterfehlpassung ist es möglich, dass ein Phenyl das auf der Oberfläche wie eine Vertiefung erscheint, stärker als das andere zur Oberfläche gebunden ist. Dieses Phenyl ist in Abbildung 4.12 c) als ein schwarzer Ring dargestellt. Das schwächer an der Oberfläche gebundene Phenyl erscheint wie eine Erhebung. Dieses Phenyl ist in Abbildung als ein zusätzlicher weißer Ring gezeichnet. Das Biphenyl kann beim Abbilden so rotieren, dass das stärker gebundene Phenyl im gleichen Adsorptionsplatz bleibt, während das andere seinen Adsorptionsplatz ständig wechselt (siehe Abbildung 4.12 b) und c)). Als Folge dieser Rotation entsteht ein RTM-Bild wie in Abbildung 4.12 a) gezeigt wird.

Bei der Adsorption von 1,3-Dichlorbenzolmolekülen auf der Ag(111)-Oberfläche können C_6H_4 Reste entstehen. Diese Reste haben zwei freie Bindungen, so dass in diesem Fall noch zwei C_6H_4 -Reste an einem Rest gebunden werden können, wie in Abbildung 4.12 d) gezeigt ist. Der schwarze Ring entspricht dabei dem stärker gebundenem Phenyl, das wie eine Vertiefung im RTM-Bild erscheint. Zwei hellen Ringen entsprechen den schwächer gebundenen Phenylen, die wie Erhebungen im RTM-Bild erscheinen. Bei der Abbildung kann diese Struktur so rotieren, dass der Adsorptionsplatz des mittleren Phenyls unverändert bleibt, wie in Abbildung 4.12 f) gezeigt wird. Aufgrund dieser Rotation entsteht ein RTM-Bild das in Abbildung 4.12 d) dargestellt ist.

Bei der Adsorption von 1,4-Chlornitrobenzolmolekülen auf der Au(111)-Oberfläche entstehen manchmal C_6H_4 -Reste. Diese Reste mit jeweils zwei freien Bindungen können die Struktur bilden, die in Abbildung 4.12 h) gezeigt ist. Dabei kann wieder der mittlere Ring fest gebunden sein in Bezug zur zwei äußeren. Diese Struktur kann bei der Abbildung so rotieren, wie in Abbildung 4.12 i) gezeigt ist. Als Folge entsteht ein RTM-Bild, das ähnlich wie auf anderen beiden Oberflächen aussieht.

Die Tatsache, dass die Abstände zwischen hellen Erhebungen in der Richtung der Diagonale auf verschiedener Oberfläche unterschiedlich sind, kann durch den Einfluss des Substrats erklärt werden. Cu(111), Ag(111) und Au(111) haben unterschiedliche Gitterkonstante und zusätzlich sind die Moleküle unterschiedlich stark auf diesen Oberflächen gebunden.

4.4. Die Adsorptionsgeometrie von Chlornitrobenzolmolekülen

4.4.1. 1,2-Chlornitrobenzol- und 1,3-Chlornitrobenzolmoleküle

Einzelne 1,3-Chlornitrobenzolmoleküle (1,3-CINB) wurden bei 17 K auf Cu(111) Oberfläche aufgedampft, während die RTM-Messungen bei 5 K durchgeführt wurden. In Abbildung 4.13 ist ein typisches Topographiebild dargestellt. In dieser Abbildung sieht man, neben mehreren 1,3-Chlornitrobenzolmolekülen, ein 1,2-Chlornitrobenzol (1,2-CINB), Phenylreste (P), Nitrobenzolmoleküle (NB) und Chloratome (Cl). In diesem RTM-Bild sind neben einzelnen Chlornitrobenzolmolekülen verschiedene Reste sichtbar, da es bei der Adsorption aufgrund der katalytischen Wirkung der Kupferoberfläche zum Spalten von 1,3-CINB Molekülen kommt.

In allen aufgenommenen RTM-Bildern aus der in diesem Kapitel dargestellten Serie sieht man neben einzelnen 1,3-CINB Molekülen, die ursprünglich aufgedampft wurden, zusätzlich 1,2-CINB Moleküle. In diesem Molekül sind die beiden Substituenten an benachbarten Kohlenstoffatomen des Phenyls gebunden. Die Chlornitrobenzolmoleküle wurden vorwiegend auf flachen Terrassen und selten an Stufenkanten gefunden. In diesem Kapitel wird, wenn die Trennung der beiden Moleküle nicht wichtig ist, anstatt 1,3-CINB und 1,2-CINB nur CINB geschrieben.

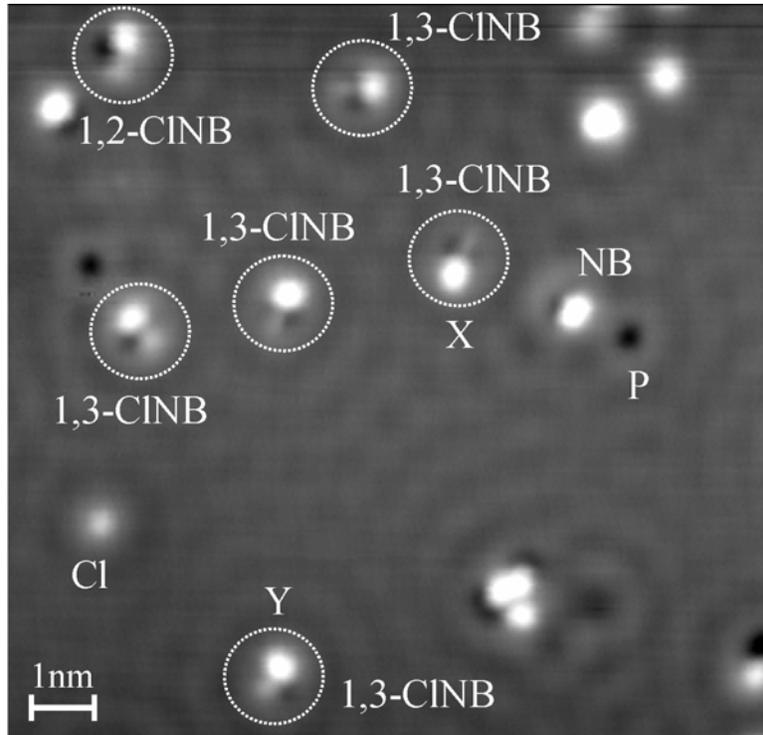


Abb. 4.13: Ein Übersichtsbild auf einer Cu(111) Terrasse (Bildgröße: 33x33 nm², Tunnelparameter: I=50 pA U=100 mV). In dem Bild sind ein Chloratom (Cl), Phenylreste (P), ein Nitrobenzolmolekül (NB), ein 1,2-Chlornitrobenzol (1,2-CINB) und mehrere 1,3-Chlornitrobenzolmoleküle (1,3-CINB) zu sehen.

Um die Erscheinungsbilder von 1,2-CINB und 1,3-CINB Molekülen korrekt zu interpretieren und die Adsorptionsgeometrie zu bestimmen, werden zuerst diese Erscheinungsbilder direkt mit dem Erscheinungsbild von einem NB Molekül auf der Cu(111)-Oberfläche verglichen. Dazu werden in Abbildung 4.14 ein Nitrobenzol- und ein 1,3-Chlornitrobenzolmolekül mit entsprechenden scheinbaren Höhen dargestellt. Der Unterschied zwischen den Abbildungen dieser beiden Molekülen ist, dass das CINB eine zusätzliche Erhebung auf dem Phenylring hat. Ähnlich wie beim NB erscheint der Phenylring in einem 1,3-CINB (1,2-CINB) wie eine 1 nm breite Vertiefung und die Nitrogruppe erscheint wie eine ellipsenförmige 70 pm hohe Erhebung auf dem Phenylring. Diese Maße stimmen mit den entsprechenden über dem NB Molekül gemessenen Maßen überein. Die Substitution von einem Wasserstoffatom im NB durch ein Chloratom beeinflusst die elektronische Struktur. Die Veränderung der elektronischen Struktur aufgrund der Substitution ist in einem RTM-Bild sichtbar. So ist das Chloratom im 1,3-CINB (1,2-CINB) wie eine zusätzliche 20 pm hohe Erhebung abgebildet. Die scheinbare Länge eines CINB Moleküls in einem RTM-Bild kann als Halbwertsbreite aus dem Schnitt über dem Molekül bestimmt werden. Dabei wurde festgestellt, dass diese Länge mit der Länge eines NB Moleküls von 0,12 nm übereinstimmt. Die gefundene Übereinstimmung zwischen Erscheinungsbildern und den Längen von CINB und NB Molekülen kann weiter benutzt werden, um die Adsorptionsgeometrie von CINB Molekülen aufgrund der bekannten Adsorptionsgeometrie von NB Molekülen zu bestimmen.

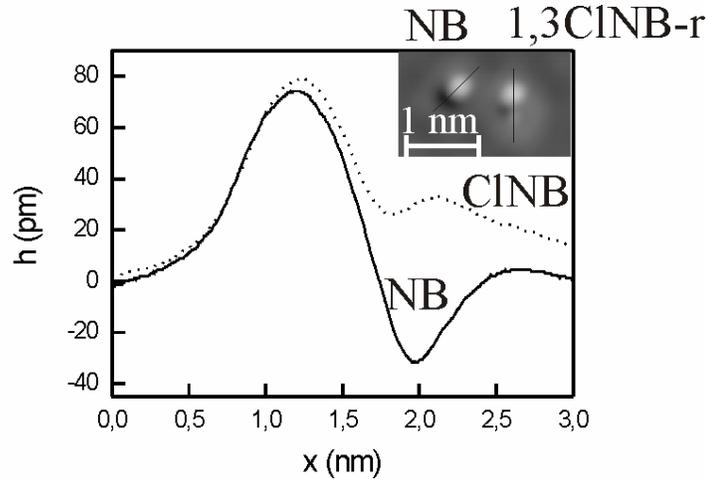


Abb. 4.14: Ein Nitrobenzol- und ein Chlornitrobenzolmolekül mit entsprechenden scheinbaren Höhen, (Tunnelparameter: $I=50$ pA, $U=100$ mV).

Die Substitution von zwei Wasserstoffatomen durch eine Nitrogruppe und einem Chloratom könnte die Adsorptionsgeometrie eines Benzols verändern, da die Substituenten ihrerseits bestimmte Positionen auf der Oberfläche bevorzugen können.

Die Adsorptionsgeometrie von 1,2-CINB und 1,3-CINB Molekülen wurde mit Hilfe von theoretischen Rechnungen für NB Moleküle auf Cu(111) [16] und durch Vergleich von Erscheinungsbildern mit der Strukturformel gemacht. Das Modell des NB Moleküls wurde aus ab initio Rechnungen übernommen [16] und auf einen Kugelmodell der Cu(111) Oberfläche platziert. Um das Modell eines Chlornitrobenzols zu bekommen wurde das Modell des Nitrobenzolmoleküls leicht modifiziert. Je nach der Konfiguration des CINB Moleküls wurde ein bestimmtes Wasserstoffatom durch das Chloratom ersetzt. Bei dieser Prozedur wurde auf den Radius vom Chlor und auf die C-Cl Bindungslänge geachtet. Diese wurden mit Theorie implementiert in ArgusLab bestimmt [87] (Gasphasenwerte). Um die Erscheinungsbilder von Molekülen mit dem Modell des Moleküls zu vergleichen, wurden genauso wie bei NB Molekülen Ellipsen über Nitrogruppen und Kreise über Chloratome gezeichnet. So gezeichnete Ellipsen mit Kreisen wurden gruppiert. Als nächstes wurde die Ellipse, die aus simulierten RTM-Bildern bestimmt wurde, mit der Ellipse aus dem gemessenen RTM-Bild überlagert. Dabei wurde darauf geachtet, dass sich die Längsachsen der beiden Ellipsen überlappen. Die Nitrogruppe aus dem Modell des CINB-Moleküls wurde mittig innerhalb der beiden Ellipsen positioniert, genau wie es bei NB-Molekülen gemacht wurde. Als nächstes wurde die Orientierung der Ellipsen in CINB-Molekülen mit der Orientierung der Ellipsen von NB-Molekülen verglichen. Die beschriebene Prozedur wurde an allen auf der Oberfläche verschieden orientierten Molekülen durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass alle Ellipsen der CINB-Molekülen die gleiche Orientierung wie die Ellipsen der NB-Molekülen haben. Dies deutet darauf hin, dass die CINB-Moleküle genauso wie die NB-Moleküle in on-top-Position liegen. Genau wie beim NB können 1,2-CINB und 1,3-CINB Moleküle entweder in on-top 0° oder on-top 30° Geometrie adsorbiert sein. Die Abbildung 4.15 zeigt ein 1,3-CINB und ein 1,2-CINB Molekül in der on-top 0° Geometrie. Die gelben Ellipsen in Abbildung 4.15 sind das theoretisch berechnete Erscheinungsbild von der Nitrogruppe und die schwarzen Ellipsen kommen aus den gemessenen RTM-Bildern.

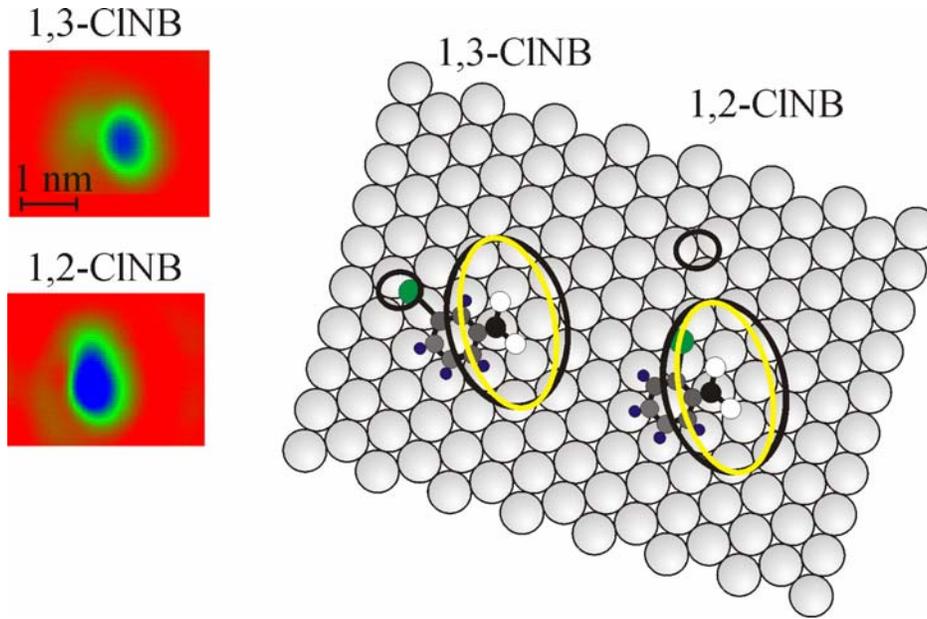


Abb. 4.15: Erscheinungsbilder und die Adsorptionsgeometrie von 1,3-Chlornitrobenzol- und 1,2-Chlornitrobenzolmolekülen (Tunnelparameter: $I = 55 \text{ pA}$, $U = 100 \text{ mV}$).

Aus der oben beschriebenen Analyse wurde festgestellt, dass die Position der kreisförmigen Erhebung innerhalb des 1,3-CINB-Moleküls in Bezug zur Nitrogruppe gut mit der Position des Chloratoms aus den Strukturformeln übereinstimmt. In Abbildung 4.15 sieht man jedoch, dass die Interpretation der RTM-Aufnahmen von 1,2-CINB-Molekülen nicht trivial ist. Erstens erscheinen die Nitrogruppe und das ganze Molekül viel größer als man es erwartet. Das gleiche Phänomen wurde bei O_2 -Molekülen auf $\text{Ag}(001)$ [127] und bei Benzol auf $\text{Pt}(111)$ [13] beobachtet. Zweitens stimmt die Position des Chloratoms auf der Oberfläche nicht immer mit geometrischer Position des Chloratoms überein. In dem Fall eines 1,3-CINB erscheint das Chloratom in einem RTM-Bild ungefähr an der Stelle, wo man es genau aus dem Modell an der Oberfläche erwartet. Allerdings erscheint die Bindungslänge etwas größer als im Modell. In einigen 1,3-CINB Molekülen weicht die Position des Chloratoms leicht von der 1,3-Geometrie in der Gasphase ab. Eine mögliche Erklärung für diese leichte Abweichung der Position des Chloratoms von der Position, die aus der Strukturformel folgt, kann die Adsorption in einen benachbarten energetisch günstigeren Adsorptionsplatz auf der Oberfläche sein. Zusätzlich erscheint Chlor innerhalb von verschiedenen 1,3-CINB Molekülen in gleichem RTM-Bild als eine mehr oder weniger breite Erhebung (siehe Abbildung 4.13, Moleküle X und Y). Dies könnte an verschiedenen Adsorptionsgeometrien liegen. In dem Fall eines 1,2-CINB Moleküls erscheint das Chloratom weit weg von der Position, die man aus der geometrischen Formel auf der Oberfläche erwarten würde. Nur die Richtung der C-Cl Bindung bleibt dabei erhalten. Die Erklärung dafür kann die Überlagerung von elektronischen und geometrischen Effekten sein. Dieses Phänomen könnte mit Hilfe der beschriebenen Theorie für die Simulation von RTM Bildern im Kapitel 2 erklärt werden [14]. Der gesamte Tunnelstrom ist nach dieser Theorie immer die Interferenz zwischen Tunnelkanälen durch Vakuum und durch Molekül. Diese Interferenz kann entweder konstruktiv oder destruktiv sein. Die konstruktive Interferenz zwischen Tunnelkanälen kann außerhalb des Moleküls stattfinden. Die Zustandsdichte des Kupferatoms ist an der Stelle der konstruktiven Interferenz erhöht und in diesem Fall sieht man praktisch wie ein Substratatom auf Grund der erhöhten Zustandsdichte „leuchtet“ [13], [127]. Der Unterschied zwischen den 1,3-CINB und 1,2-CINB ist nicht nur in der Geometrie, sondern auch in der elektronischen Struktur.

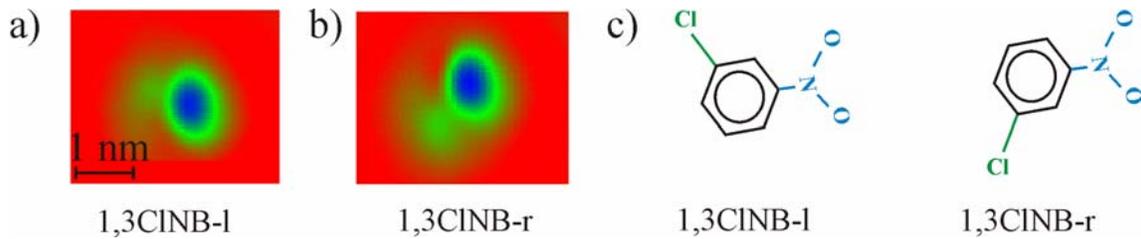


Abb. 4.16: a) ein 1,3-Chlornitrobenzolmolekül (CINB-l), b) ein 1,3-Chlornitrobenzolmolekül (CINB-r) c) die Strukturformeln von einem CINB-l und CINB-r Molekül (Tunnelparameter: $I=55$ pA, $U=100$ mV).

Die planare Adsorptionsgeometrie hat eine Händigkeit des in der Gasphase achiralen Moleküls zur Folge (siehe Abbildung 4.16). Nach der Adsorption von Chlornitrobenzolmolekülen ist es möglich in RTM-Bildern zwischen links- und rechtshändigen Molekülen zu unterscheiden. Dabei wird ein 1,3-CINB oder 1,2-CINB Molekül als rechtshändig bezeichnet in dem Fall, wenn das Chloratom auf der rechten Seite des Phenyls gebunden ist. Ein 1,3-CINB-l und ein 1,3-CINB-r können nicht durch Translation und Rotation auf der Oberfläche miteinander zur Deckung gebracht werden, sie verhalten sich wie ein Objekt und sein Spiegelbild. Auf der Oberfläche liegt eine gleiche Anzahl rechts (r) wie linkshändigen (l) Moleküle vor. 2D Chiralität wurde bei Messungen von Nitronaphtalenmolekülen, die aus zwei Phenyle und einer Nitrogruppe bestehen, auf Au(111) Oberfläche beobachtet [104], [105], [106], [125], [126].

4.4.2. 1,4-Chlornitrobenzolmoleküle

Einzelne 1,4-Chlornitrobenzolmoleküle wurden bei 17 K aufgedampft. Eine typische Aufnahme auf einer Terrasse bei 5 K ist in Abbildung 4.17 gezeigt. In Abbildung 4.17 sieht man nur die Phenylreste und keine einzelnen 1,4-Chlornitrobenzolmoleküle. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die 1,4-Konfiguration auf Cu(111) thermodynamisch instabil ist und es deswegen zum Abspalten des Chloratoms und der Nitrogruppe vom Molekül bei der Adsorption kommt.

In Abbildung 4.17 c) sind zwei Phenylreste mit erhöhtem Kontrast dargestellt. In diesem vergrößerten RTM-Bild sieht man drei Maxima innerhalb der hellen Ringe. Ein RTM-Bild von einem Benzolmolekül, indem drei Maxima innerhalb der hellen Ringe erscheinen, wurde für die Adsorption in der Muldenposition auf der Pt(111) Oberfläche von Sautet und Bocquet [13] berechnet. Eine mögliche Erklärung für die dreizählige Symmetrie des Erscheinungsbildes ist dementsprechend, dass die Moleküle in dreifachkoordinierten Muldenpositionen liegen. In der Ecke der Abbildung 4.17 c) ist ein Ausschnitt aus einem RTM-Bild mit der atomaren Auflösung auf Cu(111) gezeigt.

Aus dem Schnitt über dem Phenylrest, der in Abbildung 4.17 b) gezeigt ist, sieht man, dass die scheinbare Höhe der Phenylreste nur (5 ± 1) pm beträgt, was dafür spricht, dass die Moleküle flach auf der Oberfläche liegen.

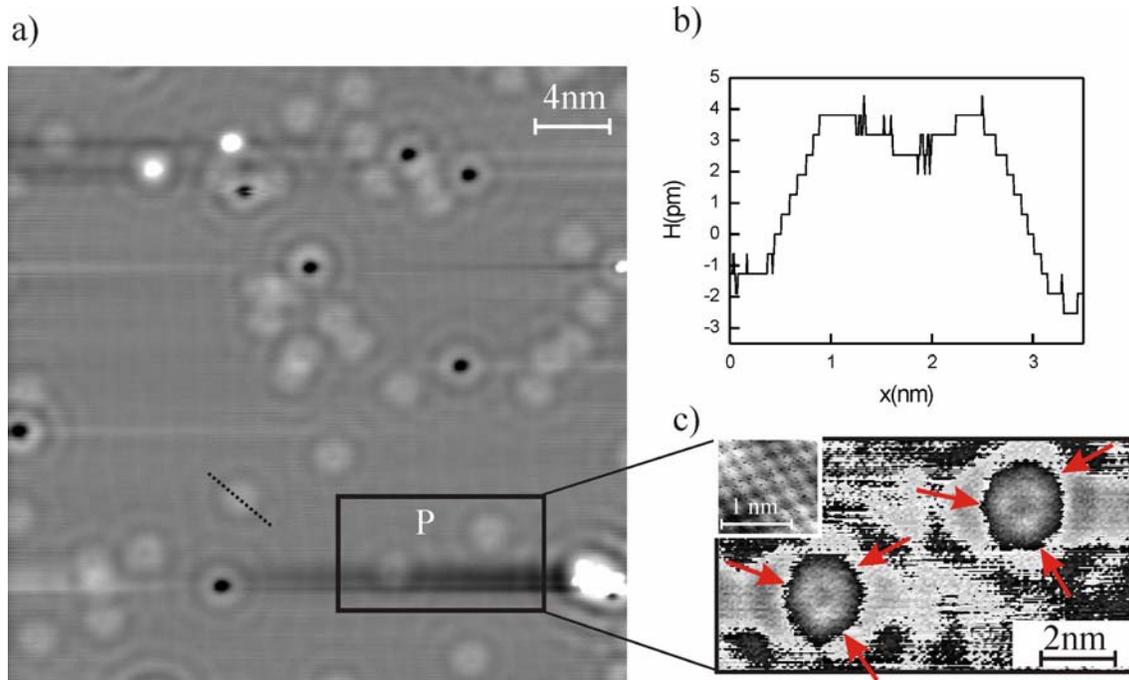


Abb. 4.17: a) RTM-Aufnahme bei 5 K. Der Phenylrest (P) erscheint wie eine Erhebung mit drei Maxima, die mit roten Pfeilen markiert sind. b) Schnitt über einem Phenylrest c) Zwei Phenylreste und Ausschnitt aus einem RTM-Bild mit atomarer Auflösung auf Cu(111) (Tunnelparametern: $I=50$ pA, $U=100$ mV).

Die einzelnen Chloratome wurden meistens auf flachen Terrassen gefunden (siehe Abbildung 4.18 a)). Im Gegensatz zu Phenylresten und Chloratomen, adsorbieren die Nitrogruppen vorwiegend an Stufenkanten (siehe Abbildung 4.18 a)). In Abbildung 4.18 b) sind die Schnitte über einem Chloratom und über einer Nitrogruppe gezeigt.

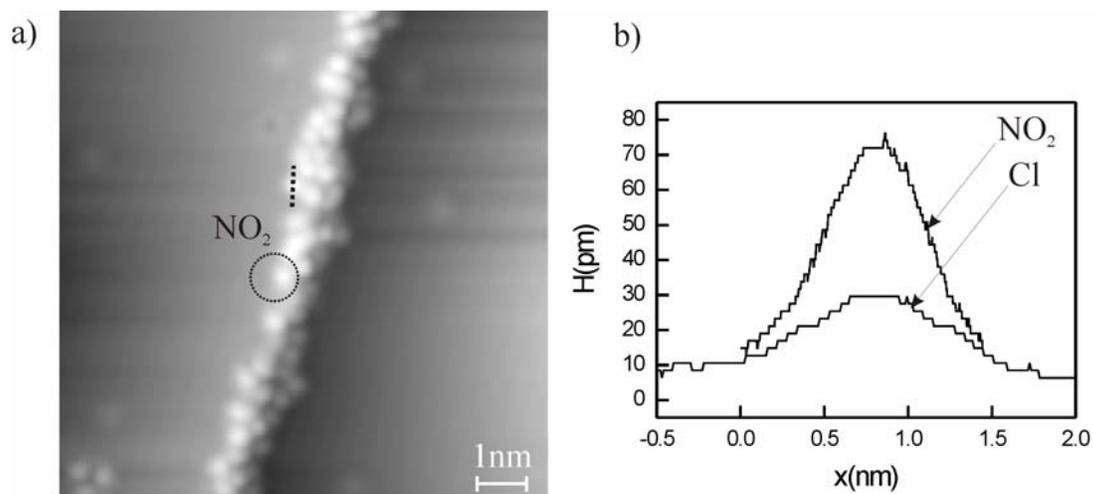


Abb. 4.18: a) Die Chloratome (Cl) und die Nitrogruppen (NO₂). b) Schnitt über einem Chloratom und über einer Nitrogruppe (Tunnelparametern: $I=50$ pA, $U=100$ mV).

4.5. Zusammenfassung

Die Adsorption von einzelnen Nitrobenzol-, Chlornitrobenzolmolekülen und Phenylresten auf Cu(111) wurde bei tiefen Temperaturen untersucht. Es wurde gezeigt, dass es aufgrund der hohen Auflösung in RTM-Bildern möglich ist, eindeutig zwischen dem Phenylring und den Substituenten zu unterscheiden. Die optimale Adsorptionsgeometrie von Phenylen und Nitrobenzolmolekülen wurde mit molekulardynamischen Rechnungen gefunden. Dabei wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den simulierten RTM-Bildern und den gemessenen RTM-Bildern gefunden. Die optimale Adsorptionsgeometrie von Chlornitrobenzolmolekülen wurde durch Vergleich mit der Adsorptionsgeometrie von Nitrobenzolmolekülen gefunden. Es wurde festgestellt, dass einzelne 1,4-Chlornitrobenzolmoleküle bei der Adsorption auf Cu(111) dissoziieren, so dass nur die Reste in den RTM-Bildern sichtbar sind.

Die theoretischen Rechnungen haben gezeigt, dass Phenyle und Nitrobenzolmoleküle in on-top 0° Position adsorbieren. Die RTM Messungen zeigen, dass auch die on-top 30° Adsorptionsgeometrie möglich ist. Auch die Chlornitrobenzolmoleküle wurden entweder in on-top 0° oder on-top 30° Position gefunden.

Es wurde gezeigt, dass RTM-Messungen mit Hilfe von theoretischen Simulationen die Bestimmung der absoluten Adsorptionsgeometrie von substituierten Benzolen ermöglichen. Zusätzlich demonstriert der qualitative Vergleich von RTM-Bildern von Phenylen und Nitrobenzolmolekülen, wie sich neue Tunnelkanäle innerhalb des Moleküls auf Grund der Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Nitrogruppe öffnen. Damit wurde gezeigt, wie die Substitution das Molekül von einem Isolator zu einem Leiter verändert.

In diesem Kapitel wurden auch die Messungen an Phenylen auf verschiedenen Oberflächen zusammengefasst. Dabei wurde gezeigt, wie es mit der Änderung der Tunnelparameter möglich ist, zwischen den CO-Molekülen und Phenylresten zu unterscheiden. Zusätzlich wurde eine mögliche Erklärung für die Erscheinungsbilder von Phenylen, bei denen der Abstand zwischen zwei Maxima in der Richtung der Diagonale viel größer ist im Vergleich zum Abstand zwischen einem Kohlenstoffatom und dem Zentrum des Phenyls, gegeben.