

Rastertunnelmikroskopie und
-spektroskopie an
multiterminierten
Metallkomplexmolekülen auf
Au(111)- und
Ag(111)-Oberflächen

Kerrin Aneke Dössel

Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an multiterminierten Metallkomplexmolekülen auf Au(111)- und Ag(111)-Oberflächen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
der Fakultät für Physik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Kerrin Aneke Dössel
aus Henstedt-Ulzburg

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Februar 2011

Referent: Prof. Dr. Hilbert von Löhneysen

Korreferent: Prof. Dr. Thomas Schimmel

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit werden multiterminierte Moleküle auf Au(111)- und Ag(111)-Oberflächen mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht. Es wird die Lage vier verschiedener Moleküle auf der Oberfläche bestimmt und so der Einfluss unterschiedlicher chemischer Gruppen auf die Anordnung ermittelt.

Im Fall von Ga-Komplexen auf Au(111)-Oberflächen werden anhand von STM-Bildern mit submolekularer Auflösung Aussagen über die Wechselwirkung unterschiedlicher Teile des Moleküls mit der Oberfläche gemacht. Es wird die elektronische Struktur der Ga-Komplexe spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass unterschiedliche Tunnelwege durch das Molekül bestehen.

Der Vergleich mit Untersuchungen auf Ag(111)-Oberflächen zeigt in diesem Fall, dass die Oberfläche wahrscheinlich einen entscheidenden Einfluss sowohl auf die Anordnung der Moleküle wie auch auf deren Stabilität hat.

Untersuchungen an geladenen Fe- und Zn-Komplexen geben Auskunft über den Einfluss der Molekülstruktur auf die Positionierung auf der Oberfläche. Die vom Ga-Komplex abweichende Anordnung auf der Oberfläche kann auf die Ladung der Komplexe und auf die Gegenionen zurückgeführt werden.

Experimente an einem Ru-Komplex zeigen schließlich, dass schon kleine Veränderungen am Molekül zu starken Veränderungen in der Lage der Moleküle auf der Oberfläche führen können. In diesem Fall ordnen sich die Moleküle überwiegend in Reihen von Dimeren auf der Au(111)-Oberfläche.

Abstract

In this work multiterminal molecules are investigated on Au(111) and Ag(111) surfaces. All measurements are carried out with a scanning tunneling microscope. The configuration of four different molecules on the surface is determined. Furthermore the influence of different chemical groups on the arrangement of the molecules is investigated.

The STM pictures with submolecular resolution of Ga complexes allow us to classify the interaction of different parts of the molecule with the surface. Spectroscopic investigations on different parts of the molecule show that the electrons tunnel via two paths through the molecule.

On Ag(111) both the configuration and the stability of the Ga complexes seem to differ from those on Au(111) surfaces. This emphasizes the importance of the influence of the surface on the molecules.

Experiments on charged Fe and Zn complexes show that the configuration of the molecules on the surface is determined by their charge. Comparing these investigations with those on Ga complexes, we can identify the influence of distinct parts of the molecules on the positioning on the surface.

The results of investigations on Ru complexes lead to the conclusion that relatively small changes in the chemical structure of the molecules may lead to a totally different behaviour on the surface.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Grundlagen	9
2.1	Der Tunneleffekt	9
2.2	Das Rastertunnelmikroskop	13
2.3	Rastertunnelspektroskopie	17
2.4	Dichte-Funktionaltheorie-Rechnungen	19
3	Experiment und Messsystem	21
3.1	Messsystem	21
3.2	Spitzenpräparation	25
3.3	Probenpräparation	26
4	Metalloberflächen und Moleküle	29
4.1	Metalloberflächen	29
4.1.1	Gold(111)-Oberflächen	29
4.1.2	Silber(111)-Oberflächen	32
4.2	Moleküle	33
4.2.1	Ga(III)-trensal-Komplex: $C_{48}H_{45}GaN_4O_3S_3$	35
4.2.2	Fe(II)-trenpy-Komplex: $C_{45}H_{45}FeN_7S_3P_2F_{12}$	37
4.2.3	Zn(II)-trenpy-Komplex: $C_{45}H_{45}ZnN_7S_3P_2F_{12}$	39
4.2.4	Ru(II)-Komplex: $C_{60}H_{42}RuN_6O_3S_3P_2F_{12}$	40
5	Organische Lösungsmittel auf Oberflächen	43
5.1	Dichlormethan	44
5.2	Acetonitril	45
5.3	Aceton	45
6	Ga(III)-trensal-Komplex	47
6.1	Versuch der Sublimation des Ga-Komplexes auf Au(111)	48
6.2	Ga-Komplex auf Au(111) durch Abscheidung aus Lösung	51

6.2.1	Anordnung der Ga-Komplexe auf Au(111)	51
6.2.2	Elektronische Eigenschaften des Ga-Komplexes	64
6.2.3	Vergleich der experimentell bestimmten elektronischen Eigenschaften mit theoretischen Untersuchungen	73
6.2.4	Theoretische Untersuchungen und Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche	81
7	Der Ga-Komplex auf Ag(111)	83
8	Fe-Komplex und Zn-Komplex	87
8.1	Anordnung des Fe-Komplexes auf Au(111)	87
8.2	Anordnung des Zn-Komplexes auf Au(111)	91
9	Ru-Komplex	93
9.1	Anordnung des Ru-Komplexes auf Au(111)	93
9.2	Vergleich mit theoretischen Untersuchungen	100
10	Zusammenfassung	103

Kapitel 1

Einleitung

In den letzten Jahrzehnten ist die Miniaturisierung von elektronischen Bauteilen weit vorangeschritten. Neben dem Ansatz, die vorhandenen Strukturen immer kleiner zu machen, wird in zunehmendem Maße auch ein Weg verfolgt, der als "bottom-up" bezeichnet wird. Die Verkleinerung der Längenskalen auf den Nanometer-Bereich lenkt den Fokus auf das einzelne Molekül. Aus einigen wenigen dieser kleinen Einheiten könnten in Zukunft die Bauelemente gezielt zusammengesetzt werden oder das einzelne Molekül übernimmt selbst die Funktion eines Widerstandes, Schalters oder Transistors.

Um Moleküle gezielt als Bauelemente einsetzen zu können, müssen ihre elektrischen Eigenschaften detailliert bekannt sein. Des Weiteren ist ein Verständnis der einzelnen chemischen Gruppen, aus denen sich ein Molekül zusammensetzt, und ihres Zusammenspiels mit anderen chemischen Gruppen notwendig, um bei der Konstruktion neuer Bauelemente auf vorhandene Kenntnisse zurückgreifen zu können.

Die Geburtsstunde der Nanoelektronik war die Erfindung des Rastertunnelmikroskops (engl. scanning tunneling microscope - STM) durch Binnig und Rohrer [1, 2], das eine Abbildung von Oberflächen und von darauf angelagerten Molekülen auf atomarer Skala im Realraum möglich macht. Weitere Fortschritte wurden mit mechanischen Bruchkontakten gemacht [3, 4]. Mit dieser Methode lässt sich zwischen zwei Elektroden kontrolliert eine Lücke im Ångström-Bereich erzeugen. Anschließend können Moleküle - meist aus einer Lösung mit flüchtigem Lösungsmittel - aufgebracht werden, von denen im Idealfall genau eines die Lücke überbrückt.

Gerade die Bestimmung der Leitfähigkeit von verschiedenen ausgewählten Molekülen findet häufig durch Messungen in molekularen Bruchkontakten statt. Mit dieser Methode können in kurzer Zeit eine Vielzahl von Kennlinien aufgenommen werden, die dann für eine statistische Auswertung zur Verfügung stehen.

In den letzten Jahren wurde allerdings klar, dass insbesondere die Kontaktgeometrie, d.h. die Verbindung dieser Moleküle mit den Elektroden, eine wichtige Rolle spielt. So belegen theoretische und experimentelle Untersuchungen, dass die genaue Anbindung

der Moleküle an die Elektroden für den Leitwert der Moleküle entscheidend sein kann [5]. Auch die Art, wie sich Moleküle im Kontakt verformen, kann einen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften haben [6]. In molekularen Bruchkontakten ist ein Zugang zu Informationen über die Kontaktgeometrie noch nicht möglich.

Neben diesen zwei Faktoren kann die Umgebung des einzelnen Moleküls, die z.B. aus weiteren gleichartigen Molekülen und z.B. auch aus Lösungsmittelmolekülen bestehen kann, zu Veränderungen in der Anbindung und der elektronischen Struktur des Moleküls führen [7]. Auch dieser Parameter kann bei Messungen an molekularen Bruchkontakten noch nicht kontrolliert werden - oft ist unbekannt, wie viele Moleküle sich genau im Kontakt befinden.

Mit dem STM lassen sich die Moleküle abbilden und damit ihre Lage auf den Elektroden bestimmen [8, 9]. In wenigen Fällen kann sogar die genaue Anbindung an den Kontakt aus STM-Bildern ermittelt werden [10].

Die Kontrolle über die Dichte der Moleküle, die untersucht werden, und über den Einfluss des Lösungsmittels ist bei STM-Messungen deutlich größer. Gelöste Moleküle sind instabiler als in der festen Phase. Sie können auf Grund des Lösungsmittels oder Verunreinigungen in diesem leichter zerfallen. Mit dem STM ist es möglich, Molekülbruchstücke von intakten Molekülen zu unterscheiden.

Der Nachteil des STM ist die deutlich geringere Menge an Messdaten, die in kurzer Zeit aufgenommen werden können.

In dieser Arbeit sollen drahtartige Strukturen mit dem STM untersucht werden. Darunter sind solche zu verstehen, die als Draht im molekularen Maßstab zum Einsatz kommen könnten. Die Schwierigkeit bei der Messung an solchen Molekülen besteht darin, dass sie sich auf Oberflächen meist flach positionieren und eine Transportmessung mit dem STM entlang der Drahtachse nicht möglich ist. Es gibt verschiedene Ansätze, um die Moleküle in eine aufrechte Position zu bringen. So kann man sie mit dem STM nach oben ziehen [11, 12, 13, 14], man kann die Dichte der Moleküle so stark erhöhen, dass sie in eine aufrechte Position gezwungen werden [15] oder man erreicht dies durch das Einfügen der Moleküle in eine Polymermatrix [16, 17]. Die Schwierigkeiten, die sich bei diesen Herangehensweisen ergeben, sollen in dieser Arbeit durch die Verwendung von besonders strukturierten Molekülen überwunden werden. Zieht man die Moleküle mit dem STM nach oben, so ist sowohl der Kontakt zur Spitze als auch der Kontakt zur Oberfläche unbekannt. Untersucht man Moleküle, die durch die hohe Dichte oder Polymere in eine stabile Position gebracht werden, so kann weder der Kontakt zur Oberfläche, noch der Einfluss der Umgebung ermittelt werden und die Untersuchung mit dem STM hätte somit keinen Vorteil gegenüber Experimenten mit mechanischen Bruchkontakten.

Die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle zeichnen sich nun dadurch aus, dass sie selbstständig auf der Oberfläche stehen können. Dies wird durch die nicht koplanare Bindung von drei linearen Einheiten an ein zentrales Metallatom erreicht. Dadurch entsteht eine dreidimensionale rigide Struktur, bei der mindestens eine dieser Einhei-

ten von der Oberfläche weg zeigt. Nun ist es möglich, mit dem STM zuerst die Lage der Moleküle auf der Oberfläche und ihre Dichte zu bestimmen und anschließend die elektronischen Eigenschaften zu untersuchen.

Durch chemische Veränderungen an diesen Metallkomplexen lassen sich die Einflüsse verschiedener Substitutionsgruppen auf den Kontakt zur Oberfläche und auf den Stromtransport durch das Molekül bestimmen. Erwünscht ist hier einerseits eine stabile Bindung an die Oberfläche. Gleichzeitig soll die elektronische Struktur des Moleküls möglichst wenig beeinflusst werden. Verändert sich die elektronische Struktur deutlich, wird es sehr schwierig, einzelne Moleküle als bestimmte elektronische Bauteile zu konstruieren, da allein aus der Zusammensetzung und dem Aufbau der Moleküle keine Voraussagen über ihr Verhalten auf Oberflächen gemacht werden könnten.

Diese Arbeit soll also einen Beitrag zum Verständnis des Einflusses einzelner chemischer Gruppen in einem organischen Metallkomplex auf die Konfiguration auf Metalloberflächen leisten. Weiter soll die elektronische Struktur und der Transport durch diese speziellen dreidimensionalen, rigiden Metallkomplexe untersucht werden.

Kapitel 2

Grundlagen

In diesem Kapitel sollen zuerst die wichtigsten theoretischen Grundlagen zur Rastertunnelmikroskopie vorgestellt werden. Im Anschluss wird die Rastertunnelspektroskopie beschrieben; hier wird insbesondere auf das in der Arbeit verwendete Verfahren zur Bestimmung der Zustandsdichte aus den Messungen eingegangen. Am Ende des Kapitels werden die wichtigsten Aspekte zur vollständig theoretischen Ermittlung der Zustandsdichten skizziert.

2.1 Der Tunneleffekt

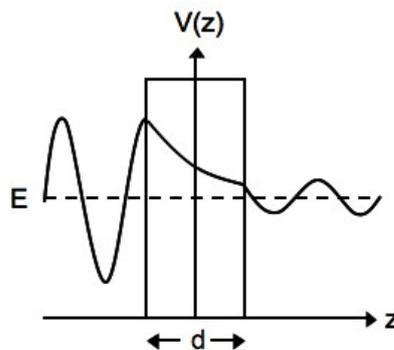


Abbildung 2.1: Eindimensionales Tunneln durch eine rechteckige Potentialbarriere. E ist die Energie des tunnelnden Elektrons, $V(z)$ das Potential und d die Dicke der Potentialbarriere

Abbildung 2.1 zeigt ein Bild, wie es in den gängigen Quantenmechanik-Lehrbüchern zu finden ist. Es stellt schematisch die Wellenfunktion eines Elektrons, das auf einen

Potentialwall trifft, dar. In der klassischen Betrachtungsweise kann das Teilchen den Potentialwall nicht durchdringen, sondern wird an diesem lediglich reflektiert. Quantenmechanisch gesehen hat das Elektron aber auch noch in und hinter dem Potentialwall eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit größer als null. Die Wellenfunktion des Elektrons fällt im Potentialwall exponentiell mit dem Abstand ab. Es besteht also die Möglichkeit, dass das Teilchen die Barriere durchtunnelt, d.h. auch auf der anderen Seite des Walls zu finden ist. Sind rechts und links der Barriere Elektronenreservoirs mit gleicher Fermienergie, so tunneln im Gleichgewicht genauso viele Elektronen von rechts nach links wie von links nach rechts. Legt man eine Spannung an, so verschiebt sich das Gleichgewicht und es kann ein Tunnelstrom zwischen der rechten und der linken Seite gemessen werden.

Bardeen präsentierte als einer der ersten eine bis heute anerkannte theoretische Beschreibung des Tunneleffektes [18, 19]. Bardeens Theorie erklärt die wesentlichen physikalischen Aspekte des Tunnelprozesses. Eine Weiterentwicklung hin zu noch höherer Genauigkeit wurde von Herring und Landau vorgenommen [20].

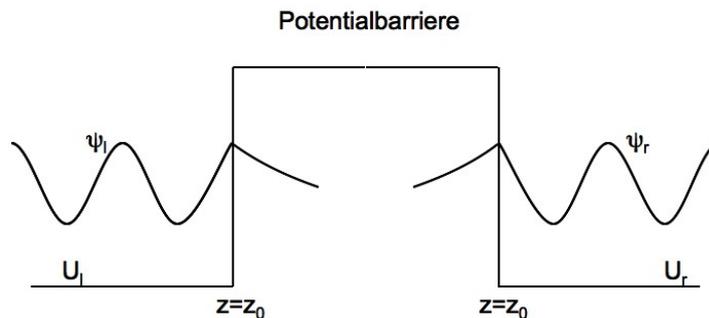


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Tunnelprozesses nach Bardeen: ψ_l ist links und ψ_r rechts der Potentialbarriere eine Lösung der Schrödingergleichung, beide Wellenfunktionen fallen in der Potentialbarriere exponentiell ab.

Im eindimensionalen Fall und mit einer rechteckigen Potentialbarriere kann man nach Bardeen wie folgt vorgehen: Es werden zwei Wellenfunktionen betrachtet, die eine ψ_l stellt links von der Barriere eine korrekte Lösung der Schrödingergleichung dar und fällt im Gebiet rechts davon exponentiell ab, die andere ψ_r löst für z -Werte rechts von der Barriere die Schrödingergleichung und fällt nach links exponentiell ab (vgl. Abbildung 2.2).

$$i\hbar \frac{\partial \psi_l}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U_l \right] \psi_l \quad (2.1)$$

$$\psi_l = \psi_{l,i} e^{-iE_i t/\hbar}$$

Zur Beschreibung des Gesamtsystems werden die Subsysteme kombiniert und die folgende Schrödingergleichung aufgestellt:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_g}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U_l + U_r \right] \psi_g \quad (2.2)$$

In diesem Ansatz sind die einzelnen Wellenfunktionen ψ_l und ψ_r keine Lösungen der Schrödingergleichung des Gesamtsystems. Befindet sich ein Elektron zum Zeitpunkt $t=0$ in einem Zustand links der Barriere, so kann es im Laufe der Zeit in einen Zustand rechts der Barriere übergehen. Für die Gesamtwellenfunktion wird daher der folgende Ansatz gewählt:

$$\psi_g = \psi_{l,i} e^{-iE_i t/\hbar} + \sum_{j=1}^{\infty} c_j(t) \psi_{r,j} e^{-iE_j t/\hbar} \quad (2.3)$$

Der Vorfaktor $c_j(t)$ ist die Amplitude des Zustandes j der rechten Elektrode zur Zeit t . $|c_j(t)|^2$ gibt also die Wahrscheinlichkeit für den Fall an, dass ein Elektron vom Zustand links der Barriere nach der Zeit t in den Zustand j rechts der Barriere getunnelt ist. Zur Bestimmung des Tunnelstroms müssen diese Vorfaktoren berechnet werden. Bardeens Näherung beinhaltet, dass die Wellenfunktionen links und rechts der Barriere ungefähr orthogonal zueinander sind.

Durch Einsetzen des Ansatzes für die Wellenfunktion in die Schrödingergleichung und Berücksichtigung der Näherung erhält man in erster Ordnung:

$$i\hbar \frac{dc_j(t)}{dt} = \int_{z>z_0} \psi_{l,i} U_r \psi_{r,j}^* dz e^{-i(E_i - E_j)t/\hbar} \quad (2.4)$$

Als Tunnelmatrix-Element bezeichnet man:

$$M_{lr} = \int_{z<z_0} \psi_{l,i} U_r \psi_{r,j}^* d^3r \quad (2.5)$$

Dieses Matrixelement lässt sich durch Einsetzen der Schrödingergleichungen für die linke und rechte Seite auch umschreiben zu:

$$M_{lr} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{z=z_0} \left[\psi_{l,i} \frac{\partial \psi_{r,j}^*}{\partial z} - \psi_{r,j}^* \frac{\partial \psi_{l,i}}{\partial z} \right] dx dy \quad (2.6)$$

So kann man die Koeffizienten $c_j(t)$ berechnen und damit die Wahrscheinlichkeit nach der Zeit t ein Elektron in einem Zustand j rechts der Barriere zu finden:

$$w_{lr}(t) = |c_j|^2 = |M_{lr}|^2 \frac{4 \sin^2[(E_i - E_j)t/2\hbar]}{(E_i - E_j)^2} \quad (2.7)$$

Für Werte $E_i \neq E_j$ geht diese Wahrscheinlichkeit schnell gegen null. $|M_{lr}|^2 = T$ ist der Transmissionskoeffizient. Das Tunnelmatrix-Element gibt also die Amplitude für den Elektronentransfer an.

Auch für den dreidimensionalen Fall führt Bardeens Ansatz zu einem ganz ähnlichen Matrixelement. Hier gilt:

$$M_{lr} = \frac{\hbar^2}{2m} \int (\psi_{l,i} \nabla \psi_{r,j}^* - \psi_{r,j}^* \nabla \psi_{l,i}) \cdot dS \quad (2.8)$$

wobei die Integration über eine Fläche erfolgt, die vollständig im Potentialwall liegt. Im eindimensionalen Fall können die Wellenfunktionen in der Barriere als exponentiell abfallende Funktionen angenommen werden. Einsetzen in M_{lr} liefert dann folgende Proportionalität:

$$M_{lr} \propto e^{-\sqrt{2mE}/\hbar \cdot d} \quad (2.9)$$

hier ist d die Breite der Potentialbarriere und E die Energie des Elektrons relativ zur Fermienergie.

Qualitativ erkennt man, dass die Elektronen in Zuständen nahe der Fermienergie eine höhere Tunnelwahrscheinlichkeit haben als solche aus tiefer liegenden Niveaus.

Mit Hilfe des Matrixelementes kann der Tunnelstrom berechnet werden. Es kann nur aus besetzten Zuständen in unbesetzte Zustände getunnelt werden. Für endliche Temperaturen ist die Fermifunktion $f(E)$ zu berücksichtigen.

Für den Strom gilt dann:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} [f(E_F - eV + \epsilon) - f(E_F + \epsilon)] \cdot \rho_l(E_F - eV + \epsilon) \rho_r(E_F + \epsilon) |M(\epsilon, d)|^2 d\epsilon \quad (2.10)$$

wobei ρ_l die Zustandsdichte links der Barriere und ρ_r die Zustandsdichte rechts der Barriere ist.

Nimmt man schließlich noch die Fermifunktion als eine Stufenfunktion an, so ergibt sich für den Strom:

$$I \cong \int_0^{eV} |M(\epsilon, d)|^2 \rho_l(E_F - eV + \epsilon) \rho_r(E_F + \epsilon) d\epsilon = \int_0^{eV} T(d, V, E) \rho_l(E) \rho_r(E - eV) dE \quad (2.11)$$

Formel (2.9) beschreibt das Tunnelmatrix-Element für den eindimensionalen Fall, Tersoff und Hamann entwickelten eine explizite theoretische Beschreibung für den dreidimensionalen Fall [21, 22].

2.2 Das Rastertunnelmikroskop

Die exponentielle Abhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit (vgl. Gleichung 2.9) und damit des Tunnelstroms von der Breite der Potentialbarriere spielt eine entscheidende Rolle. Kleine Änderungen in der Breite der Barriere führen zu großen Änderungen im Strom.

Dies wird beim Rastertunnelmikroskop (engl. Scanning Tunneling Microscope = STM) ausgenutzt: Es wird bei angelegter Spannung der Tunnelstrom zwischen einer Spitze und einer Oberfläche gemessen. Die Topographie der Oberfläche äußert sich in unterschiedlichen Abständen zwischen Probe und Spitze und diese führen zu Änderungen im Tunnelstrom, die aufgezeichnet werden können.

Rastert man mit einer Spitze die Probe ab, so kann im Prinzip die Topographie einer Oberfläche abgebildet werden. Mit Hilfe einer farbkodierten Darstellung des Tunnelstroms in Abhängigkeit vom Ort, lässt sich dann ein Abbild der Oberfläche erstellen. Binnig und Rohrer zeigten 1983 die ersten erfolgreichen Messungen an Au(110)- und Si(111) 7×7 - Oberflächen [1, 2].

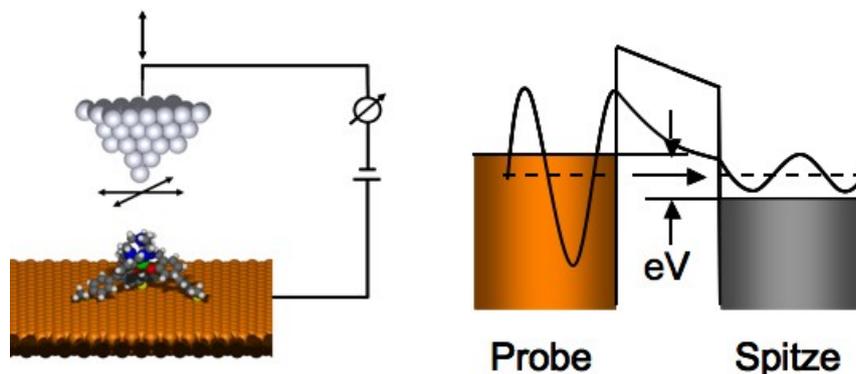


Abbildung 2.3: Das Prinzip des Rastertunnelmikroskops

STMs können in zwei Moden betrieben werden: Zum einen kann man mit der Spitze bei konstanter Höhe über die Probe rastern und die Änderungen im Strom aufzeichnen - dies ist der "constant-height"-Modus. Zum anderen kann man über einen Rückkopplungsmechanismus den Strom konstant halten und aufzeichnen, wie weit die Spitze vorgeschoben bzw. zurückgezogen muss, um immer den gleichen Strom zu erhalten (vgl. Abbildung 2.5). Dies ist dann der "constant-current"-Modus. Beide Modi haben ihre Vor- und Nachteile. Während man im constant-height Modus sehr schnell über die Probe rastern kann (es muß keine feedback-Schleife durchlaufen werden), läuft man im constant-current-Modus nicht Gefahr bei abrupten Höhenänderungen mit der Spitze in die Probenoberfläche zu stoßen. In dieser Arbeit wurde immer im

constant-current-Modus gemessen. Die präzisen Höhenänderungen der Spitze und das Abrastern der Oberfläche erfolgen mit Hilfe eines Piezokristalls.

Im Rastertunnelmikroskop wird der Tunnelstrom zwischen einer Probe und einer Spitze gemessen, die beide dreidimensionale Objekte darstellen. Die Schwierigkeit in der theoretischen Beschreibung besteht hier darin, nicht nur die Oberfläche, sondern auch die Spitze quantenmechanisch korrekt zu behandeln. Ausgangspunkt der Theorie von Tersoff und Haman [21, 22] ist wieder der Ansatz von Bardeen. Da nur die Faltung von Oberflächen- und Spitzeneigenschaften bekannt ist, wurden Vereinfachungen vorgenommen. Tersoff und Hamann modulierte die Spitze durch ein einzelnes Atom mit einem s-Orbital.

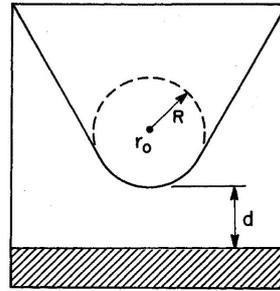


Abbildung 2.4: Die Spitze nach Tersoff und Hamann [22]: Am vordersten Ende der Spitze (r_0) befindet sich ein einziges Atom, das durch eine s-Wellenfunktion mit Radius R beschrieben wird; der Abstand zwischen der Probe und der Spitze ist d .

Für tiefe Temperaturen und kleine Spannungen finden sie den folgenden Ausdruck für den Tunnelstrom:

$$I \propto U \cdot \rho_s(E_F) \cdot \exp(2\kappa R) \cdot \int_0^{eV} \rho_p(E_F + \epsilon, r_0) d\epsilon \quad (2.12)$$

wobei R der Radius der s-Wellenfunktion der Spitze um den Punkt r_0 ist (vgl. Abb. 2.4). $\rho_s(E_F)$ ist die Zustandsdichte der Spitze bei der Fermienergie, $\rho_p(E_F + \epsilon, r_0)$ ist die Zustandsdichte der Probe bei der Energie $E_F + \epsilon$ am Punkt r_0 und $\kappa = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}$ ist die Abklingrate (Φ ist die Austrittsarbeit).

Nimmt man die Zustandsdichte der Spitze als konstant an, so wird aus Gleichung 2.12 klar, dass man in den farbkodierten Abbildungen weniger die Topografie als viel mehr die Zustandsdichte der Probe "sieht". (Mit der Verwendung von Spitzen, die aus reinem Wolfram oder einer Ir-Pt-Legierung bestehen, kommt man diesem Idealfall

sehr nahe, weil diese Materialien eine große Austrittsarbeit und eine relativ konstante Zustandsdichte an der Fermikante besitzen.)

Legt man eine positive Spannung an die Probe gegenüber der Spitze an, so vermisst man die unbesetzten Zustände, bei einer negativen Spannung dagegen die besetzten Zustände der Oberfläche. Die vermessene Zustandsdichte deckt sich im Allgemeinen nicht mit der Topographie der Oberfläche. Dies ist bei der Interpretation der gemessenen Bilder zu beachten. Sind z.B. keine besetzten Zustände vorhanden, so erscheint dieser Teil der Probe tiefer-liegend als der Rest der Probe. Ein prominentes Beispiel ist hier die Si(111)-Oberfläche [23].

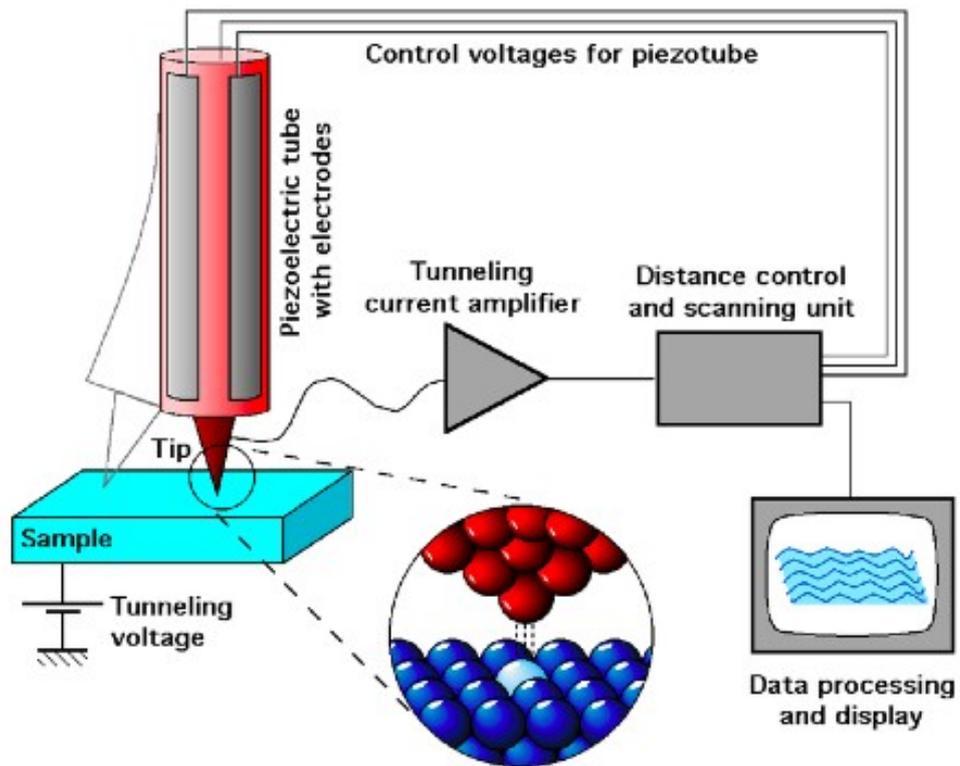


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Feedback-Schleife im STM: Der Tunnelstrom wird auf einen konstanten Wert geregelt, indem die Spitze mit Hilfe des Piezo-Scanners vor oder zurück bewegt wird (Bild: Michael Schmid, TU Wien)

2.3 Rastertunnelspektroskopie

Nimmt man die Zustandsdichte der Spitze als konstant an, so genügt es zur Untersuchung der Zustandsdichte an einem bestimmten Punkt der Oberfläche nach Gleichung 2.12 die Ableitung des Stromes nach der Spannung zu messen. Unter STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) versteht man die Aufnahme von $I(V)$ - oder dI/dV -Kennlinien an definierten Punkten der Oberfläche. Dabei wird die Spitze an den zu untersuchenden Ort bewegt und die feedback-Schleife unterbrochen. Die Spitze bleibt also in einem bestimmten Abstand von der Oberfläche. Dann wird die Spannung variiert und der Strom gemessen. Der Differentialquotient kann direkt mit Hilfe eines Lock-in Verstärkers gemessen werden oder es kann die $I(V)$ -Kennlinie mathematisch ausgewertet werden.

Der Strom wird berechnet zu:

$$I(d, V) \cong \int_0^{eV} T(d, V, E) \rho_p(E) \rho_s(E - eV) dE \quad (2.13)$$

wobei T der Transmissionskoeffizient, d der Abstand zwischen Probe und Spitze und ρ_s bzw. ρ_p die Zustandsdichte der Spitze bzw. der Probe ist (vgl. Gleichung 2.11). In WKB-Näherung und bei Mittelung des Potentials im Tunnelbereich ist der Transmissionskoeffizient:

$$T = \exp \left[-2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar} \left(\bar{\phi} + \frac{eV}{2} - E \right)} \right] \quad (2.14)$$

d ist der Abstand zwischen Probe und Spitze, E ist die Energie des Elektrons relativ zur Fermienergie und $\bar{\phi} = (\phi_p + \phi_s)/2$.

Die Ableitung von $I(d, V)$ nach der Spannung ist:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dV} \cong & \left[T(d, V, E) \rho_p(E) \rho_s(E - eV) \Big|_{E=eV} \right. \\ & + \int_0^{eV} T(d, V, E) \rho_p(E) \frac{d\rho_s(E - eV)}{dV} dE \\ & \left. + \int_0^{eV} \frac{T(d, V, E)}{dV} \rho_p(E) \rho_s(E - eV) dE \right] \end{aligned} \quad (2.15)$$

Für kleine Spannungen kann der Transmissionskoeffizient als spannungsunabhängig angenommen werden. Setzt man weiter voraus, dass die Zustandsdichte der Spitze konstant ist, so fallen die letzten beiden Summanden in der Ableitung weg und es ergibt sich die Proportionalität von dI/dV zur Zustandsdichte der Probe. In vielen Untersuchungen wurde daher der Wert von dI/dV als Maß für die Zustandsdichte verwendet. Insbesondere bei der Untersuchung von Molekülen wird die Annahme,

die Spannungen seien nur klein, aber häufig verletzt. Es ist daher sinnvoll, auch den letzten Summanden zu berücksichtigen.

Es gibt verschiedene Ansätze, um aus gemessenen $I(V)$ -Kennlinien bzw. dI/dV -Kurven die Zustandsdichte zu ermitteln [24, 25, 26, 27]. In dieser Arbeit wurde eine Methode verwendet, die von Wagner et al. publiziert wurde [28]. Hier wird die volle trapezoide $V(z)$ Abhängigkeit in einem eindimensionalen WKB-Modell berücksichtigt, was bezüglich der Mittelung wie in Gleichung 2.14 eine Verbesserung darstellt. Der Transmissionskoeffizient wird dann durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$T(d, \Phi_{s,p}, V, E) \cong \exp \left[-2d \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \times \frac{(\Phi_s - E + eV)^{3/2} - (\Phi_t - E)^{3/2}}{(\Phi_s - \Phi_t + eV)} \right] \quad (2.16)$$

wobei d der Abstand zwischen Spitze und Probe und $\Phi_{s,p}$ die Austrittsarbeit der Spitze bzw. Probe ist.

Dieser Ausdruck für den Transmissionskoeffizienten wird nun in Gleichung 2.13 eingesetzt. Auf diese Weise erhält man eine Integralgleichung, die numerisch gelöst werden kann. Dazu wird iterativ vorgegangen: In der Messung der $I(V)$ -Kennlinien wurde zu jedem Wert $V_i = i \cdot \Delta V$ ein Wert I_i gespeichert. Nach Wagner et al. gilt Folgendes:

$$\rho_p(V_j) = \frac{I_{j+1} - \sum_{i=0}^{j-1} T_{j+1,i} \rho_p(V_i)}{T_{j+1,j}} \quad (2.17)$$

$$\rho_p(0) = I_1/T_{1,0}$$

$$T_{ji} = T(d, \Phi_s, V_j, eV_i)$$

$\rho_p(V_j)$ ist die Zustandsdichte der Probe bei der Energie eV_j . Mit diesem Vorgehen lässt sich für jede Messung der Abstand zwischen Probe und Spitze gemäß der verwendeten feedback-Werte berücksichtigen und eine Mittelung über mehrere Spektren ist möglich.

Bei einer gegebenen Spannung liefern die Elektronen an der Fermikante den größten Beitrag zum Tunnelstrom. Die Zustandsdichte bei Energien, die einen größeren Abstand zur Fermienergie haben, ist deshalb nicht leicht aus den exponentiell ansteigenden Kennlinien herauszulesen. Mit der beschriebenen Methode können jedoch auch diese Details in den $I(V)$ -Kennlinien bei höheren Spannungen erkannt werden. Alle in dieser Arbeit aufgenommenen $I(V)$ -Kennlinien wurden auf die beschriebene Art ausgewertet. Der Wert für ΔV wurde entsprechend der in der Messung eingestellten Spannungs-Schrittweite gewählt.

2.4 Dichte-Funktionaltheorie-Rechnungen

Von Karin Fink wurden die Orbitalenergien von zwei Molekülen im Rahmen von Dichte-Funktionaltheorie-Rechnungen bestimmt.

Die Dichte-Funktional-Theorie beruht auf dem Hohenberg-Kohn-Theorem, in dem gezeigt wird, dass alle Eigenschaften des Grundzustandes eines stationären, nicht-relativistischen, quantenmechanischen Mehrteilchensystems allein in Abhängigkeit der Grundzustandsteildichte dargestellt werden können. Es wird weiter bewiesen, dass die Grundzustandsteildichte mit einem Variationsprinzip berechnet werden kann und nicht auf die Schrödingergleichung zurückgegriffen werden muss.

In dieser Arbeit wurden lediglich die Ergebnisse einer DFT-Rechnung ausgewertet und interpretiert. Die Rechnung selbst (Auswahl der Funktionale, Konvergenztests, usw.) wurden von Karin Fink (am KIT, Institut für Nanotechnologie) durchgeführt. Zur Erlangung eines tieferen Verständnisses der DFT sei daher an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [29].

Die Rechnungen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE [30] ausgeführt. Es wurde die "resolution of identity" DFT (RI-DFT) [31, 32, 33, 34, 35] verwendet und das BP86-Funktional [36, 37] benutzt. Die Valenzelektronen werden durch einen split valence def2-SVP-Basissatz beschrieben [38]. Lediglich die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden durch Relaxation optimiert, alle anderen Atome wurden auf den Plätzen, die in der Röntgenstrukturanalyse ermittelt wurden, belassen. Es wurden nur Rechnungen zu Molekülen in der Gasphase angefertigt, die Oberfläche blieb unberücksichtigt.

Im Anschluss an die Bestimmung der Orbitalenergien wurde eine Populationsanalyse nach Mulliken durchgeführt [39].

Kapitel 3

Experiment und Messsystem

In diesem Kapitel wird das für alle Untersuchungen verwendete Messsystem vorgestellt. In dieser Arbeit wurden einzelne Moleküle auf Oberflächen untersucht. Bei solchen Experimenten ist es sinnvoll im Ultrahochvakuum zu arbeiten, denn an Luft können Gasmoleküle auf den Oberflächen adsorbieren, diese so verunreinigen und eine Messung an Molekülen erschweren. Da den Molekülen bei Raumtemperatur in der Regel genügend Energie zur Verfügung steht, um sich auf der Oberfläche zu bewegen, wurden die Proben auf ca. 40K gekühlt. Bei diesen Temperaturen konnte keine thermisch induzierte Bewegung der Moleküle mehr festgestellt werden.

Im Anschluss an den Überblick über die Messapparatur wird allgemein auf die Spitzen- und Probenpräparation eingegangen.

3.1 Messsystem

Alle Messungen wurden mit einem kommerziellen Omicron-VT-Rastertunnelmikroskop (vgl. Abbildung 3.1) durchgeführt. Das System wurde entsprechend den Anforderungen an die Messungen modifiziert. Die Veränderungen an dem Messaufbau waren insbesondere nötig, um das Rauschen deutlich zu reduzieren. Dazu wurde der ursprüngliche Verstärker für den Tunnelstrom durch einen hochwertigeren Verstärker (Femto DLPC) ersetzt. Er befindet sich jetzt außerhalb des Vakuums. Des Weiteren wird jetzt die Probe auf Potential und die Spitze auf Masse gelegt und die Kabel wurden gegen Koaxialkabel ausgetauscht.

Für die erste Hälfte der Messungen wurde die Omicron-Elektronik (und das Messprogramm SCALA 1.5) verwendet. Weitere Messungen wurden mit einer Nanonis-Elektronik und dem Nanonis-Messprogramm durchgeführt.

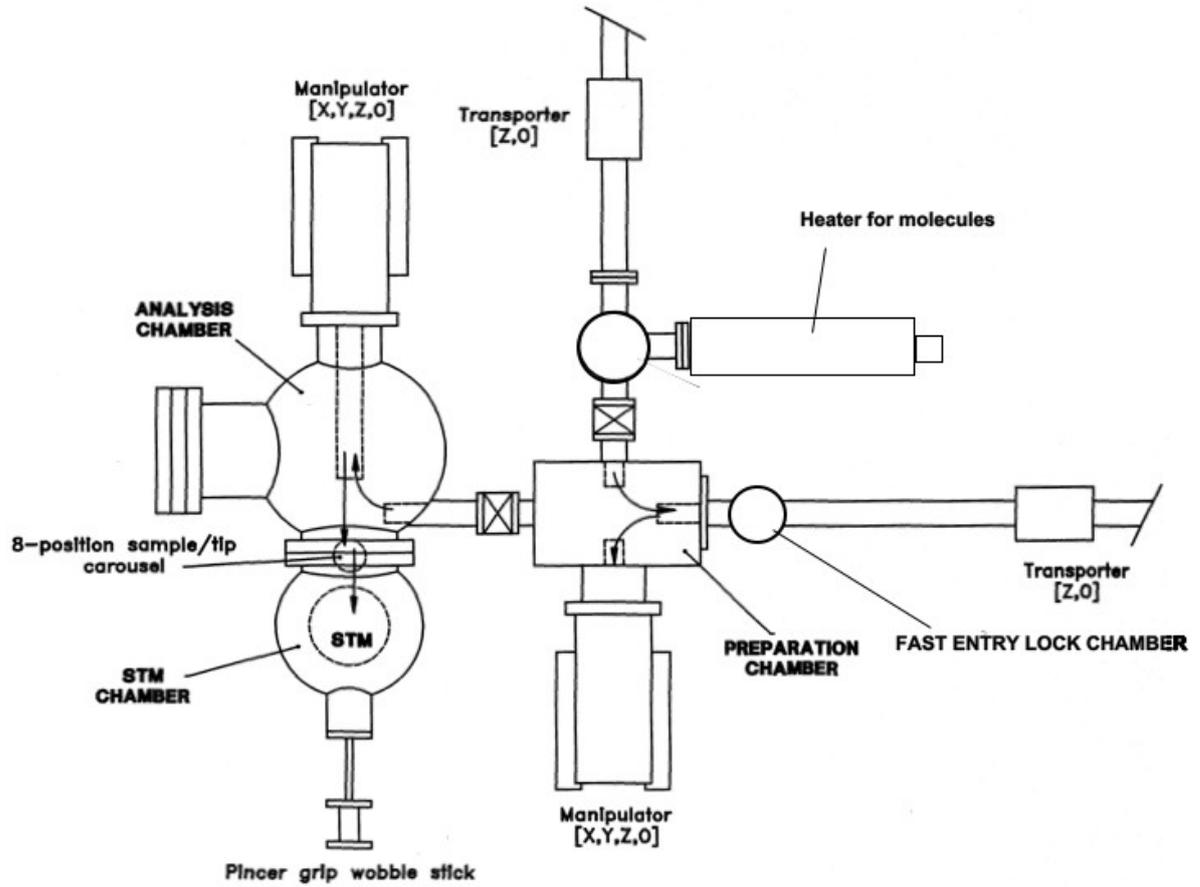


Abbildung 3.1: Schematischer Messaufbau. Die Einbringung der Proben ins Ultra-hochvakuum erfolgt über die Schleuse (Fast Entry Lock Chamber).

Das STM befindet sich in einem Ultrahochvakuum-System. Ionengetter-Pumpen, Titan-Sublimationspumpen und Turbomolekularpumpen (mit Vorpumpen) sorgen für einen Basisdruck im Bereich von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Während der Messungen wird dieser Druck nur von den Ionengetterpumpen aufrecht erhalten, um durch die anderen Pumpen verursachte Vibrationen zu verhindern.

Ein Durchflusskryostat sorgt für die Kühlung der Proben, indem flüssiges Helium durch Kapillaren durch einen Wärmetauscher geleitet und damit über Kupferlitzen ein Metallblock gekühlt wird. Nach dem Vorkühlen wird dieser bewegliche Block über den Probenhalter geschoben und auf ihn gepresst. So wird die Probe auf ca. 40K gekühlt (Abbildung 3.2). An der Probe wird die Temperatur nicht ermittelt. Am Block

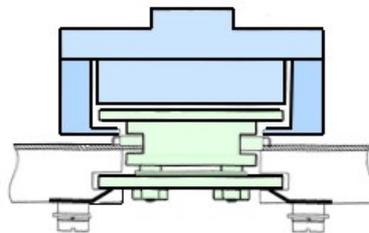


Abbildung 3.2: Kühlung des Probenhalters (grün) durch Kontakt mit einem kalten Metallblock (blau), der von hinten über den Probenhalter geschoben wird.

wurden während der STM-Messungen etwa 25K gemessen. Auf Grund der fehlenden thermischen Abschirmung wird die Temperatur an der Probe auf 40K geschätzt.

Die Spitze kann in diesem Messsystem nicht gekühlt werden. Da die thermische Kopplung im UHV sehr schlecht ist, kommt es zu einer Drift in der Anordnung von Probe und Spitze. Erst eine elektronische Korrektur durch Nachführung der Spitze ermöglichte verwertbare Messungen. Die Drift in der Oberflächenebene betrug bis zu 0.08nm/Sekunde in eine Richtung. Um bei diesen hohen Driftgeschwindigkeiten trotzdem $I(V)$ -Kennlinien aufnehmen zu können, wurden die Spektren immer gleich nach dem Passieren der gewünschten Stelle aufgezeichnet, der Scan-Vorgang wurde dabei nur kurz unterbrochen. Nach der Unterbrechung konnte anhand des STM-Bildes sofort kontrolliert werden, ob die Spitze signifikant verschoben wurde.

Die Spitze wird geerdet, während die Probe auf das gewünschte Potential gelegt wird. Das heißt bei negativer angelegter Spannung tunneln die Elektronen von der Probe in die Spitze, es werden also die besetzten Zustände der Probe gezeigt (vgl. Abb. 3.3).

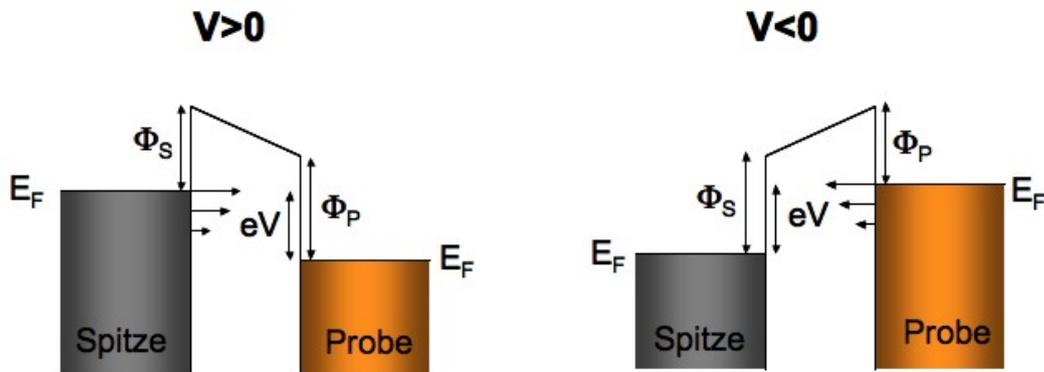


Abbildung 3.3: Bei negativen Spannungen zwischen Probe und Spitze werden die besetzten Zustände der Probe abgebildet, bei positiven Spannungen sind es die unbesetzten Zustände der Probe

Bei allen Messungen kontaktiert die Spitze die Moleküle nicht. Dies macht zwar den Vergleich mit theoretischen Berechnungen schwieriger, denn es wird sequentiell durch eine Vakuumlücke und durch das Molekül in die Oberfläche getunnelt (bzw. erst durch das Molekül und dann durch die Vakuumlücke in die Spitze), hat aber den Vorteil, dass man das Molekül auf Grund der vorhandenen thermische Drift – die Probe bewegt sich leicht unter der Spitze – nicht über die Oberfläche zieht. Wird das Molekül über die Oberfläche gezogen, sind Widerstandsmessungen nicht sinnvoll, da sowohl der Kontakt zur Oberfläche wie auch zur Spitze nicht stabil wäre. Mit dem vorgestellten Aufbau ist es daher nur schwer möglich die Moleküle zu kontaktieren und ihren Widerstand zu bestimmen.

Sämtliche Bilder werden im „constant current“-Modus aufgenommen. Die Aufnahmezeiten pro Bild sind hier länger als wenn im Modus konstanter Höhe gemessen würde. Auf Grund der geringen Ausdehnung der Moleküle und der damit verbundenen abrupten Höhenänderung kann allerdings nicht bei konstanter Höhe gemessen werden, da die Gefahr, dass Spitze und Molekül zusammenstoßen, zu groß ist.

3.2 Spitzenpräparation

Die STM-Spitzen bestehen aus einem Wolframdraht, der in einer 2-molaren KOH-Lösung elektrochemisch geätzt und anschließend im UHV weiter durch Sputter-Heizzyklen gereinigt wurde [40]. Abbildung 3.4 zeigt schematisch den Aufbau zum Ätzen der Spitzen. Ein Wolframdraht wird durch zwei Teflonzylinder geführt, zwischen diesen zwei Zylindern wird eine Lücke von wenigen Millimetern gelassen. Zwischen dem Wolframdraht und der Gegenelektrode (metallischer Ring) wird eine Spannung von 3.5V angelegt. In der Lücke zwischen den Teflonzylindern wird der Wolframdraht mit Hilfe von Elektrolyse langsam geätzt, bis er schließlich auf Grund der Schwerkraft des unteren Zylinders reißt. Vorsichtiges Bewegen des Metallrings führt zu einer besseren Durchmischung und damit zu einem beschleunigten Ätzvorgang. Dieses Ätzverfahren führt dazu, dass der Draht an der Bruchstelle sehr spitz wird. Er kann anschließend in einen Spitzenhalter eingefügt werden.

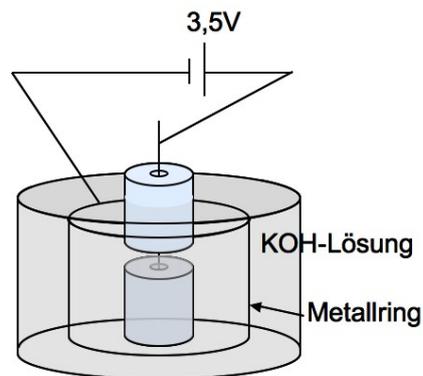
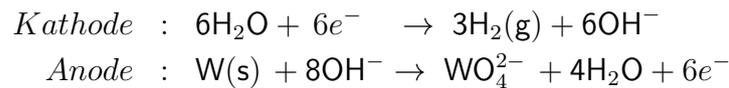


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau zum Ätzen von Spitzen. Der Metallring ist durchsichtig dargestellt.

Mit diesem Verfahren konnten Spitzen hergestellt werden, die für STM-Messungen geeignet waren.

Nach dem Einschleusen ins Ultrahochvakuum wurden die Spitzen zunächst in einem Wehneltzylinder geheizt, um Rückstände vom Ätzprozess und Oxide zu entfernen. Die Glühwendel (aus Wolfram) des Zylinders wird von einem Strom von 2A durchflossen.

Die Potentialdifferenz von 1000V zwischen Wendel und Spitze führt zu einem Elektronenbombardement der Spitze. Hierdurch heizt sich die Spitze auf. Der Strom, der über die Spitze abfließt, wurde gemessen. Dieser Heizstrom wurde für 10sec bei 1mA aufrechterhalten.

Anschließend wurde die Spitze in einem Druck von $6 \cdot 10^{-6}$ mbar für 3 Minuten mit Ar^+ -Ionen gesputtert. Beim Sputtern wird eine Elektronenkanone verwendet. Hier wird eine Glühwendel von einem Strom (10mA) durchflossen und heizt sich dabei auf. Die Elektronen in der Wendel können das Material verlassen und das Ar-Gas ionisieren. Die Ar^+ -Ionen werden durch eine angelegte Spannung von 3000V beschleunigt und auf die Spitze fokussiert. Weil die Ar^+ -Ionen mit hoher Geschwindigkeit auf die geerdete Spitze treffen, werden einige Atomlagen Material von der Spitze abgetragen und die Spitze wird schärfer.

Die Spitzen wurden zwischen den Messungen gereinigt, weil nicht auszuschließen ist, dass Lösungsmittelmoleküle oder die zu untersuchenden Komplexe von der Spitze aufgesammelt werden.

3.3 Probenpräparation

Die Metalloberflächen wurden durch mehrere Zyklen von Sputtern und Ausheizen gesäubert. Beim Sputtern wird die Probe 15 Minuten mit Ar^+ -Ionen beschossen (Ar-Druck: $6 \cdot 10^{-6}$ mbar). Anschließend wird die Probe langsam auf Temperaturen von ca. 550°C geheizt und für 15 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Die Proben werden durch ein PBN(= Pyrolytic-Bor-Nitrid)-Element geheizt, das unter der Probe angebracht ist. Dies wird von einem Strom (bis zu 1.4A) durchflossen und erwärmt sich dadurch. Bei den vorgegebenen Temperaturen können sich die Oberflächenatome neu ordnen und die nach dem Sputtern aufgeraute Oberfläche wird glatt, Oberflächendefekte nehmen ab.

Dieses Verfahren wurde für Gold- und Silberoberflächen angewendet. Die Präparation der "highly-oriented-pyrolytic-graphite" (HOPG)-Oberflächen erfolgt außerhalb des UHVs durch vorsichtiges Abziehen der obersten Schicht mit einem Klebestreifen.

In ersten Messungen wurde versucht, die Moleküle auf die Oberfläche zu sublimieren. Hierfür wurde ein Verdampfer verwendet, der an die UHV-Kammer angeschlossen werden kann. Ein Shutter trennt den Glastiegel mit dem Probenpulver von der Vakuumkammer. Die Heizung besteht aus Wolframspulen. Die Form des Glastiegels gibt den Winkel vor unter dem die Moleküle diesen verlassen. Die Probe kann mit Transferstäben in die Kammer vor dem Verdampfer gebracht werden und so gedreht werden, dass sie in Richtung des Glastiegels zeigt. Eine Verschiebevorrichtung am Verdampfer sorgt dafür, dass der Abstand zwischen Probe und Tiegel verändert werden kann.

Mit dem Heizer kann der Glastiegel auf Temperaturen bis zu 600°C erhitzt werden.

Die meisten Messungen fanden an Proben statt, die mit Lösungen präpariert wurden. Dazu wurden unterschiedliche Mengen der zu untersuchenden Substanz in einem Lösungsmittel gelöst. Die Metalloberflächen wurden aus dem Ultrahochvakuum in die Schleuse der Anlage gebracht (vgl. Abbildung 3.1). Diese wurde dann mit Stickstoff belüftet und geöffnet. Unter einem stetigen Stickstoffstrom wurden einige Mikroliter (um $8.5\mu\text{l}$) Proben-Lösung auf die Oberfläche getropft. Anschließend wurde die Schleuse 1h lang evakuiert und die Probe schließlich in die Analysekommer gebracht. Die Proben wurden für 10-15 Minuten leicht geheizt ($T = \approx 40^\circ\text{C}$) und dann ins STM transferiert.

Kapitel 4

Metalloberflächen und Moleküle

In diesem Kapitel soll die Herstellung der Proben vorgestellt werden. Für die Untersuchung von einzelnen Molekülen ist eine genaue Kenntnis der Oberflächen, auf die die Moleküle aufgebracht werden, nötig.

4.1 Metalloberflächen

Die Metalloberfläche, auf die die Proben-Moleküle aufgebracht werden, bildet eine der Elektroden zwischen denen der Stromtransport durch das Molekül untersucht werden soll. Es wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Moleküle auf drei verschiedenen Oberflächen - hochorientierter Graphit, Ag(111) und Au(111) - untersucht, wobei im Falle von Gold und Silber Ergebnisse erzielt werden konnten. Auf hochorientierten Graphitoberflächen konnten die Moleküle nicht abgebildet werden, dieses könnte an der schwachen Wechselwirkung zwischen den Molekülen und der Oberfläche liegen. Verschwommene STM-Bilder legen nahe, dass die Moleküle auf der Oberfläche auch bei 40K noch so beweglich sind, dass sie während des STM-Scans im Feld der Spitze verschoben werden können.

4.1.1 Gold(111)-Oberflächen

Für die meisten Untersuchungen wurde ein Goldeinkristall verwendet, der senkrecht zu der (111)-Richtung geschnitten wurde. Die Oberfläche des Goldeinkristalls ist 0.3cm x 1cm groß. Die Au(111)-Oberfläche stellt aus zwei Gründen eine besonders geeignete Unterlage zur Untersuchung der Moleküle dar. Zum einen ist sie relativ inert, kann also kurz an die Luft gebracht werden, ohne dass die Oberfläche gleich mit Molekülen aus der Umgebung reagiert, zum anderen hat sie eine charakteristische Oberflächenrekonstruktion [41], d.h. die Atome der ersten Oberflächenebene ordnen sich anders an, als im Volumen des Kristalls. Diese Rekonstruktion ermöglicht es zu

erkennen, ob die Bedeckung der Oberfläche wirklich im Submonolagen-Bereich liegt: Solange die Oberfläche noch zwischen den Proben-Molekülen zu erkennen ist, kann in der Regel ausgeschlossen werden, dass sich mehr als eine vollständige Lage von Molekülen auf ihr befindet.

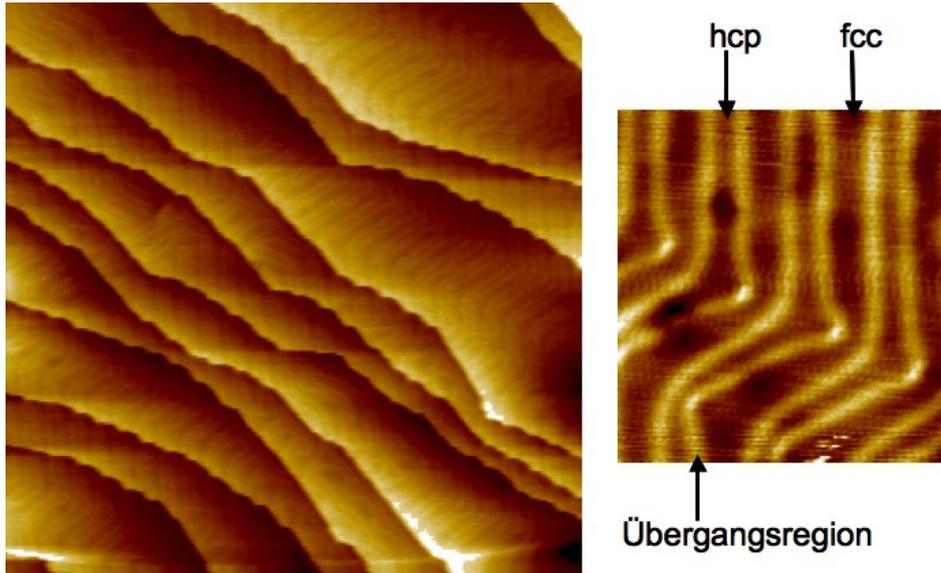


Abbildung 4.1: Die Gold (111)-Oberfläche: links ein 100nm x 100nm großer Ausschnitt ($V_{gap}=1.85V$, $I_{set}=30pA$); rechts vergrößerter Ausschnitt, in dem die unterschiedlichen Regionen der Rekonstruktion dargestellt sind.

Wang et al. nennen als treibende Kraft für die Rekonstruktion, dass die Oberflächenatome einen kürzeren Abstand zueinander anstreben, als er im Goldvolumen zu finden ist [42]. Man unterscheidet fcc-, hcp- und Übergangsbereiche. Die Übergangsregionen sind leicht erhöht und als helle Streifen im STM-Bild erkennbar. Die Einheitszelle besteht aus 23 Atomen. Die Rekonstruktion kann dann als eine $(22 \times \sqrt{3})$ beschrieben werden.

Mit 3.8nm sind die fcc-Bereiche etwas breiter als die 2.5nm breiten hcp-Bereiche [43]. Diese Asymmetrie in der Breite der Bereiche kann laut Wang et al. durch die Verspannungen in der Oberfläche erklärt werden. Die Reduzierung der Nächstnachbarabstände gegenüber ihrem Volumenwert ist in den fcc-Bereichen am kleinsten, in den hcp-Bereichen größer und in den Übergangsregionen am größten. Mit der Verkürzung des Abstandes zum nächsten Atom in der Oberflächenebene nimmt die Auslenkung senkrecht zur Oberflächenebene (buckling) zu: Im fcc-Bereich ist sie am kleinsten, im hcp-Bereich größer und in der Übergangsregion wiederum am größten. Dies zeigt,

dass die Dichte der Atome insbesondere in den Übergangsregionen offenbar eigentlich schon zu groß ist. Im hcp-Bereich ist der Abstand zum nächsten Nachbarn geringer, weil sich ein Atom der dritten Lage näher an der ersten Lage befindet als in der fcc-Region.

Gut zu erkennen sind die 120° -Knicke der Rekonstruktion, die den Übergang zwischen zwei Domänen markieren und dieser sogenannten Herringbone-Rekonstruktion ihren Namen geben. An diesen "Ellenbogen" lagern sich Fremdatome bevorzugt an [44].

Die fcc- und hcp-Bereiche erstrecken sich auch über Stufenkanten hinweg; die Rekonstruktion läuft hier unverändert weiter (vgl. Abbildung 4.1 links).

Bürgi et al. haben mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie die Bindung der Elektronen in der Oberfläche untersucht [45]. Sie konnten nachweisen, dass die Elektronen in den fcc-Bereichen am schwächsten gebunden sind, die Stärke der Bindung nimmt in den hcp-Bereichen zu und ist in den Übergangsregionen am stärksten. An den Ellenbogen ist sie, wie erwartet, am schwächsten.

Auch theoretisch ist bei der Adsorption sowohl von einzelnen Goldatomen wie auch von Schwefelatomen die fcc-Region die energetisch günstigste, gefolgt von den hcp- und schließlich den Übergangsbereichen [42].

Die Verspannungen (engl. tensile stress) sind in den fcc-Regionen der Au(111)-Oberfläche am größten. Durch die Adsorption von Molekülen können diese Verspannungen möglicherweise verringert werden, was die fcc-Regionen zu bevorzugten Adsorptionsgebieten machen würde [46].

Abbildung 4.1 zeigt die sogenannte Herringbone-Rekonstruktion einer nahezu sauberen Goldoberfläche. Es war mit der angewendeten Präparation möglich, große Terrassen zu erzeugen. Dies ist bei der Untersuchung von einzelnen Molekülen erwünscht, weil Abbildungen an den Stufen mit dem STM schwierig sind. An diesen Stufen ist die Zustandsdichte auf Grund fehlender Bindungen erhöht, was meist zu überhöhten Darstellungen der Topografie führt.

Um Einflüsse der Stickstoffatmosphäre zu ermitteln, wurde in einem Test die Goldoberfläche in die Schleuse transferiert und unter den gleichen Bedingungen wie bei der Probenpräparation mit den untersuchten Molekülen in Stickstoff gebracht. Anschließend wurde die Probe wieder ins UHV transferiert, für 10 Minuten auf ca. 40°C geheizt und mit dem STM untersucht. In den Bildern konnte keine signifikante Bedeckung der Oberfläche mit Verunreinigungen festgestellt werden.

4.1.2 Silber(111)-Oberflächen

Für die Untersuchung der Moleküle auf Silberoberflächen wurde ein Silber-Einkristall verwendet. Die Oberfläche dieses Kristalls ist ebenfalls 0.3cm x 1cm groß und auch dieser Kristall wurde senkrecht zur (111)-Richtung geschnitten. Die Präparation mittels Sputter- und Ausheizzyklen erfolgte analog zur Goldpräparation.

Auf der Ag(111)-Oberfläche bildet sich keine Rekonstruktion.

Die Oberfläche ist nicht so inert wie die Goldoberfläche. Untersuchungen an Proben, die über die Schleuse der UHV-Kammer kurz an Stickstoff gebracht wurden, ergaben allerdings auch hier nur sehr wenige Verunreinigungen auf der Oberfläche.

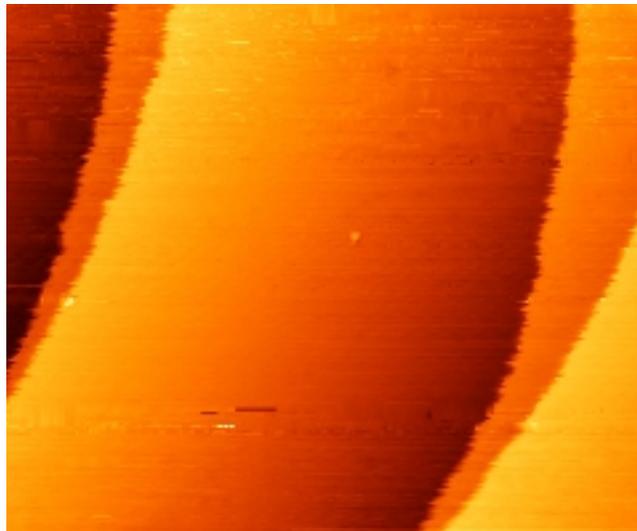


Abbildung 4.2: Die saubere Silber (111)-Oberfläche (60nm x 50nm; $V_{gap}=200\text{mV}$, $I_{set}=500\text{pA}$)

4.2 Moleküle

Die untersuchten Moleküle wurden von Alexandrina Stuparu und Christophe Stroh in der Gruppe von Marcel Mayor am INT des KIT dargestellt. Abbildung 4.3 zeigt ein schematisches Bild der Moleküle. Ziel war es Moleküle zu synthetisieren, deren dreidimensionale Struktur es erlaubt, dass sie auf Oberflächen alleine stehen können. Insbesondere sollten drahtähnliche Strukturen erzeugt werden, in denen der Stromtransport mit Hilfe des STMs in Richtung des Drahtes untersucht werden kann. Bei flach auf der Oberfläche liegenden Molekülen ist dies nicht möglich, denn hier kann mit Hilfe des STMs nur der Stromtransport senkrecht zur Drahrichtung untersucht werden. Die Drähte stellen hier die drei identischen "Beine" dar.

Die verschiedenen untersuchten Verbindungen unterscheiden sich zunächst durch ihre Kopfgruppe. Sie haben drei jeweils identische Beine, die es den Molekülen grundsätzlich ermöglichen sollten, auf der Oberfläche zu stehen. So wird eine "dreidimensionale" Struktur erreicht, die sich von den in den letzten Jahren verstärkt untersuchten linearen oder flachen ("zweidimensionalen") Molekülen unterscheidet. Liegen diese Moleküle auf der Oberfläche, lassen sie sich ebenfalls als Draht messen, da in diesem Fall eines der Beine fast senkrecht zur Oberfläche steht.

Es wurde zunächst ein Ga-Komplex untersucht, dann wurde die Kopfgruppe variiert und schließlich wurden auch die Beine modifiziert, um eine Bindung der Füße an die Oberfläche wahrscheinlicher zu machen.

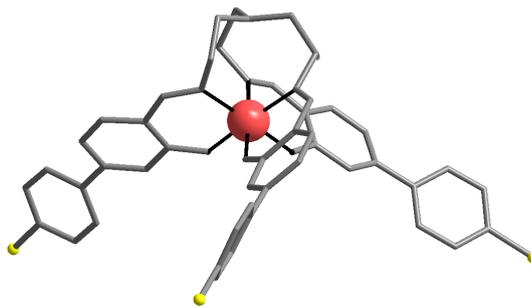


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Moleküle: Drei drahtähnliche Strukturen werden durch einen Metallkomplex in eine aufrechte Position gebracht, Fußgruppen sorgen für eine gute Anbindung an die Oberfläche.

Es handelt sich um Metallkomplexe, die durch Kondensation von Tris-(2-aminoethyl)-amin (tren) mit drei äquivalenten von Thiomethyl-funktionalisierten Salicylaldehydgruppen (trensäl) oder 2-Pyridin-carboxaldehyd (trenpy) hergestellt wurden. Bei trensäl = [(Tris-(2,2,2-salicylidiminio)-triethylamin)] und trenpy = [Tris(2-((2-pyridyl)-methyl-imino)-ethyl)-amin] handelt es sich um Verbindungen vom Typ Schiff'scher Basen. Die ausführliche Synthese ist in der Dissertation von Alexandrina Stuparu beschrieben [47]. Die Summenformeln lauten:

- Ga(III)-trensäl Komplex: $C_{48}H_{45}GaN_4O_3S_3$
- Fe(II)-trenpy Komplex mit zwei PF_6^- - Gegenionen: $C_{45}H_{45}FeN_7S_3P_2F_{12}$
- Zn(II)-trenpy Komplex mit zwei PF_6^- - Gegenionen: $C_{45}H_{45}ZnN_7S_3P_2F_{12}$
- Ru(II)-trensäl Komplex mit zwei PF_6^- - Gegenionen: $C_{60}H_{42}RuN_6O_3S_3P_2F_{12}$

4.2.1 Ga(III)-trensal-Komplex: $C_{48}H_{45}GaN_4O_3S_3$

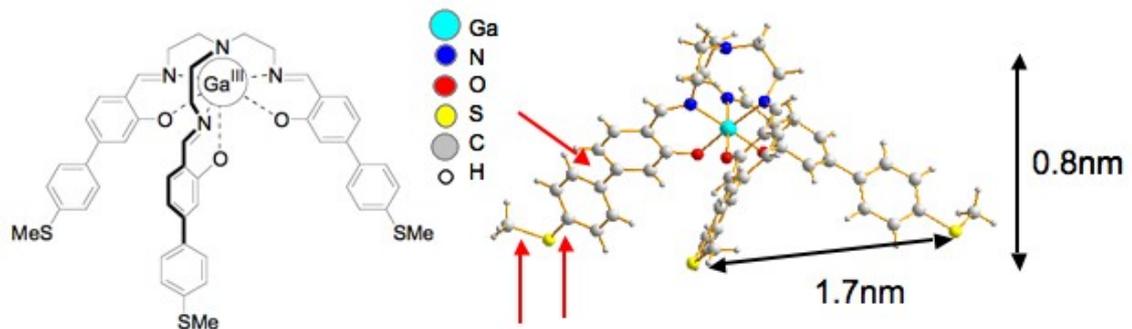


Abbildung 4.4: Der Ga-Komplex: $C_{48}H_{45}GaN_4O_3S_3$, links Strukturformel, rechts mit einer Röntgenstrukturanalyse bestimmte Gestalt der Moleküle, rot markiert sind die Bindungen, um die eine Rotation möglich ist.

Im Ga(III)-trensal-Komplex, im Folgenden einfach nur Ga-Komplex genannt, werden die drahtähnlichen Strukturen durch drei Diphenyl-Einheiten (zwei verbundene Benzolringe) gebildet. Ausgedehnte π -Elektronensysteme sollen zu einer guten Leitfähigkeit führen [48, 49]. Diese ist hier allerdings reduziert, da die zwei Benzolringe nicht exakt in einer Ebene liegen [50, 51].

An den oberen der zwei Benzolringe ist jeweils ein Sauerstoffatom und eine CHN-Gruppe gebunden. Drei solcher Drähte werden durch die Koordination des Sauerstoffs und Stickstoffs an ein zentrales Ga-Atom zusammengehalten und in eine nicht koplanare Position gebracht. Alle diese Beine werden durch Bindung über zwei CH_2 -Gruppen an ein weiteres Stickstoffatom zu einem einzigen Liganden zusammengefasst. Die Steifheit des Moleküls, die hierdurch bewirkt wird, ist wichtig für das Erreichen der gewünschten dreidimensionalen Struktur. Die großen Winkel zwischen den Beinen sind vorteilhaft für die Identifikation der Moleküle mittels des STMs, da so die einzelnen Beine gut erkennbar sein sollten.

Dies Molekül soll zunächst auf Goldoberflächen untersucht werden. In vielen Untersuchungen [52, 53, 54] wurde beobachtet, dass Schwefel eine stabile Bindung mit Gold eingeht. Damit die Moleküle stabil auf der Goldoberfläche liegen, wurden daher für die Enden der Beine Schwefelatome gewählt. Aus reaktionstechnischen Gründen war es notwendig, die Schwefelatome mit Methylgruppen zu schützen. Diese Thiomethylgruppen an den Enden der Beine verhindern eine Reaktion des Schwefels mit dem Metallatom der Kopfgruppe. Die Methylschutzgruppe wird auf Gold nicht spontan abgespalten, daher kommt die bekannte starke kovalente Schwefel-Gold-Bindung nicht zu Stande. Ein Austausch der Methyl- durch z.B. Acetylgruppen, die auf einer Goldoberfläche spontan abspalten würden, ist wieder aus reaktionstechnischen Grün-

den bei dem Ga-Komplex nicht möglich.

Abbildung 4.4 wurde aus den Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erstellt und zeigt somit ein - was die Bindungslängen und -winkel betrifft - maßstabgetreues Bild des Moleküls. Das Molekül ist ungefähr 0.8nm hoch und besitzt eine C₃-Symmetrie. Die Fußgruppen haben einen Abstand von ca. 1.7nm und die Beinlänge beträgt 1.1nm. Abgesehen von den in Abbildung 4.4 (rechts) rot gekennzeichneten und den dazu äquivalenten Stellen auf den anderen Beinen sind keine Rotationen im Molekül möglich. Wie sich zeigt, führen häufig stark gerichtete Bindungen und sterische Hinderungen dazu, dass auch diese erlaubten Rotationen im Molekül nicht beliebig möglich sind, sondern teilweise unterdrückt werden, so dass das Molekül weitgehend starr ist. (Sterische Hinderungen werden in diesem Fall durch die Wasserstoffatome verursacht, die durch Rotationen mit anderen Teilen des Moleküls überlappen würden oder diesen zu nahe kämen.)

Das Molekül ist chiral. Keines der beiden Stereoisomere tritt bei der Synthese bevorzugt auf. Im Kristall ordnen sich die Moleküle lagenweise an. Das Bein eines Komplexes befindet sich unter dem Kopf des danebenliegenden Moleküls. Ein drittes Molekül füllt die Lücke zwischen den beiden Molekülen, indem es mit dem Kopf zwischen den Beinen der anderen Moleküle liegt.

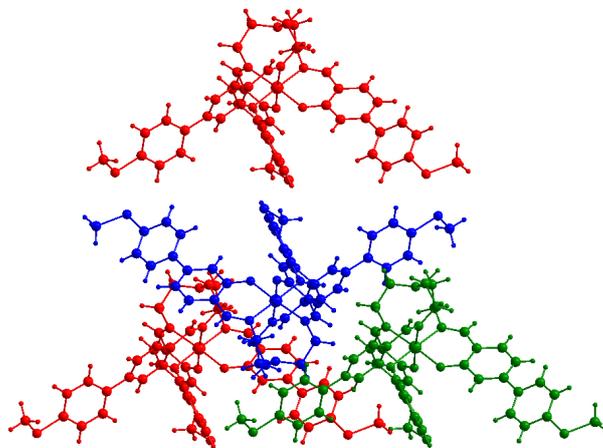


Abbildung 4.5: Die Anordnung des Ga-Komplexes im Kristall: In einer Lage sind zwei Moleküle so nebeneinander angeordnet, dass das Bein des einen (grün) jeweils unter dem Kopf des anderen (rot) liegt, ein drittes Molekül (blau) liegt umgedreht zwischen den beiden Molekülen. Die nächste Lage ist der Übersichtlichkeit halber nur durch ein einzelnes Molekül dargestellt. Die Anordnung erfolgt wie in der unteren Lage.

4.2.2 Fe(II)-trenpy-Komplex: $C_{45}H_{45}FeN_7S_3P_2F_{12}$

Um den Einfluss des Metallatoms auf die Anordnung und elektronische Struktur der Moleküle auf Oberflächen zu untersuchen, wurde dieses ausgetauscht. Es war in den weiteren Synthesen nur möglich, geladene Moleküle darzustellen, was zu Schwierigkeiten bei STM-Messungen führen kann.

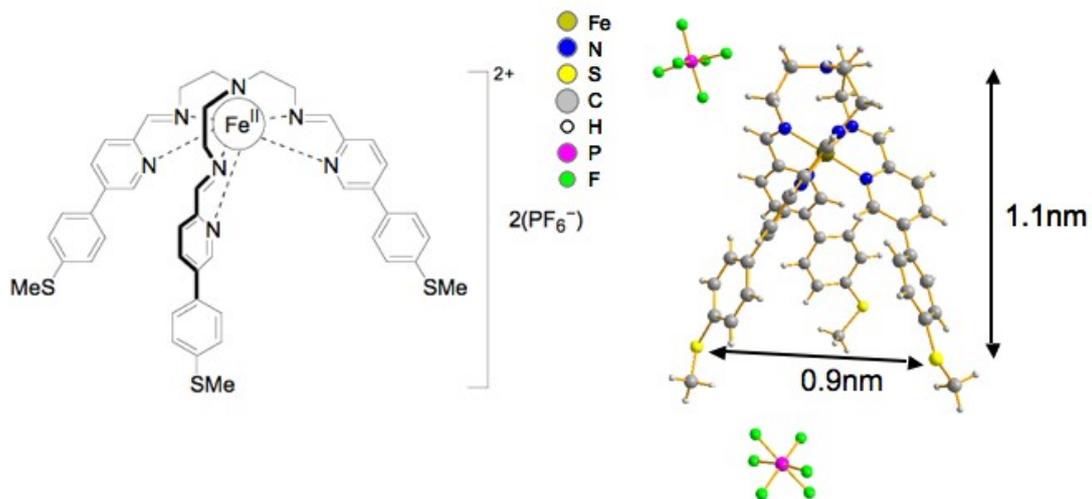


Abbildung 4.6: Der Fe-Komplex: $C_{45}H_{45}FeN_7S_3P_2F_{12}$, links Strukturformel, rechts mit einer Röntgenstrukturanalyse bestimmte Konformation der Moleküle

Der Fe(II)-trenpy-Komplex (=Fe-Komplex) ist zweifach positiv geladen, als Gegenionen dienen zwei einfach negativ geladene PF_6^- -Ionen. Im Gegensatz zum Ga(III)-Komplex ist das Metallatom nur an Stickstoffatome koordiniert, der Kopf enthält hier keinen Sauerstoff. Die Winkel zwischen den Beinen sind bei diesem Molekül kleiner als beim Ga-Komplex, es ist damit höher als der Ga-Komplex. Die Abstände von den Fußgruppen betragen etwa 0,9 nm und die Beinlängen 1,1 nm. Im Gegensatz zum Ga-Komplex weist der Fe-Komplex keine C_3 -Symmetrie auf. Bei dieser Verbindung unterscheiden sich die jeweiligen Beinlängen und Abstände der Füße voneinander im sub-Ångström-Bereich.

Auch hier gibt es nur wenige Möglichkeiten, die Gestalt des Moleküls durch Rotation einzelner Teile zu verändern. Gerichtete Bindungen oder Wasserstoffatome verhindern etliche Drehungen.

Die positive Ladung des Moleküls ist größtenteils am Eisenatom des Kopfes lokalisiert. Auch dieses Molekül ist chiral und beide Stereoisomere sind in der Proben-Lösung vorhanden.

Im Kristall ordnen sich die Moleküle wie in Abbildung 4.7 an. Die Dichte der Fe-Komplexe im Kristall ist höher und die Aufteilung in Lagen, die im Fall des Ga-Komplexes sehr voneinander getrennt waren, ist weniger ausgeprägt.

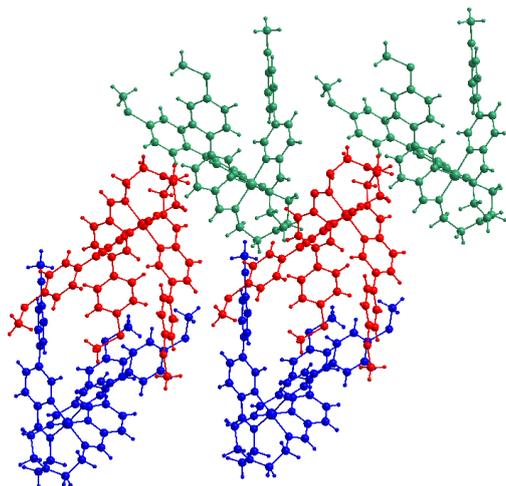


Abbildung 4.7: Anordnung der Fe-Komplexe im Einkristall. Die Gegenionen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

4.2.3 Zn(II)-trenpy-Komplex: $C_{45}H_{45}ZnN_7S_3P_2F_{12}$

Ein weiterer in dieser Arbeit untersuchter Komplex ist der Zn(II)-trenpy-Komplex (=Zn-Komplex). Hier soll der Einfluss des Metallatoms im Kopfkomplex genauer ermittelt werden.



Abbildung 4.8: Der Zn-Komplex: $C_{45}H_{45}ZnN_7S_3P_2F_{12}$, links Strukturformel, rechts mit einer Röntgenstrukturanalyse bestimmte Konformation der Moleküle

Verglichen mit dem Ga-Komplex sind sich der Zn-Komplex und der Fe-Komplex ähnlicher. Im Prinzip ist nur das Fe-Atom durch ein Zn-Atom ausgetauscht worden. Auch der Zn-Komplex ist zweifach positiv geladen und auch hier dienen PF₆⁻-Ionen als Gegenionen. Der Abstand der Fußgruppen beträgt ungefähr 0.9 nm und der Komplex ist 1.1 nm hoch. Auch hier ist die positive Ladung des Moleküls wahrscheinlich am Kopf lokalisiert. Wieder liegen zwei Stereoisomere vor.

4.2.4 Ru(II)-Komplex: $C_{60}H_{42}RuN_6O_3S_3P_2F_{12}$

Zur Untersuchung des Einflusses der Beine und Füße auf die Eigenschaften des Moleküls auf der Oberfläche, wurde ein weiterer Komplex synthetisiert, da Veränderungen an diesen Molekülteilen bei den bisher beschriebenen Komplexen chemisch nicht möglich waren. Ru ist jetzt das zentrale Metallatom.

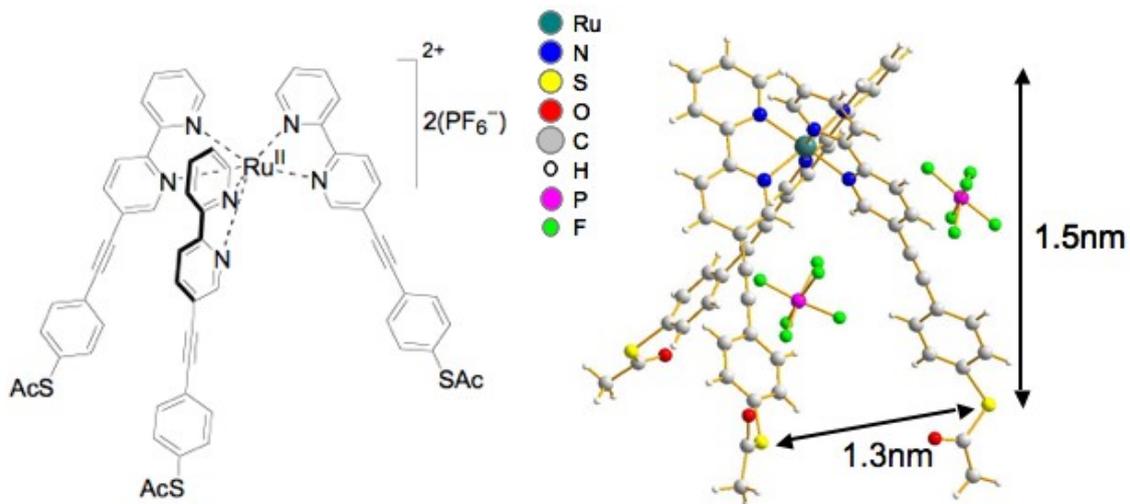


Abbildung 4.9: Der Ru(II)-Komplex: $C_{60}H_{42}RuN_6O_3S_3P_2F_{12}$, links Strukturformel, rechts mit einer Röntgenstrukturanalyse bestimmte Konformation der Moleküle.

Bei der Synthese der Ru-Komplexe war es möglich, die Beine mit anderen Endgruppen zu terminieren. Hier wurden nun Acetyl-Gruppen gewählt, da in diesem Fall schon spontane Abspaltungen der Gruppen auf Gold beobachtet wurden [55, 56, 57]. Dann wäre eine kovalente Bindung zwischen Schwefel und Gold möglich und die Wahrscheinlichkeit, das Molekül stehend auf der Oberfläche zu finden, sollte größer sein. Die Gestalt des Moleküls wurde beibehalten. Auch hier sind drei Beine an ein zentrales Metallatom koordiniert. Allerdings sind in diesem Fall drei unverknüpfte Liganden vorhanden und nicht wie im Falle des Ga-, Fe- und Zn-Komplexes nur ein Ligand. (Hier sind die drei Beine nicht noch durch Bindung an ein Stickstoffatom miteinander verbunden.) Das Molekül ist schmäler und höher als der Ga-Komplex. Es sind auch mehr Rotationen innerhalb des Moleküls möglich.

Die Beine bestehen bei diesem Komplex nicht aus Benzolringen, sondern setzen sich stattdessen aus zwei Bipyridyl-Einheiten zusammen, die über eine $(-C \equiv C-)$ -Gruppe mit einem Benzolring verknüpft sind. Die positive Ladung befindet sich wieder größtenteils am Kopf. Das Molekül ist 1.5nm hoch, die Beine sind etwa

1.1nm lang und die Fußgruppen haben einen Abstand von 1.3nm voneinander. Die zwei möglichen Stereoisomere kommen auch hier gleich häufig vor.

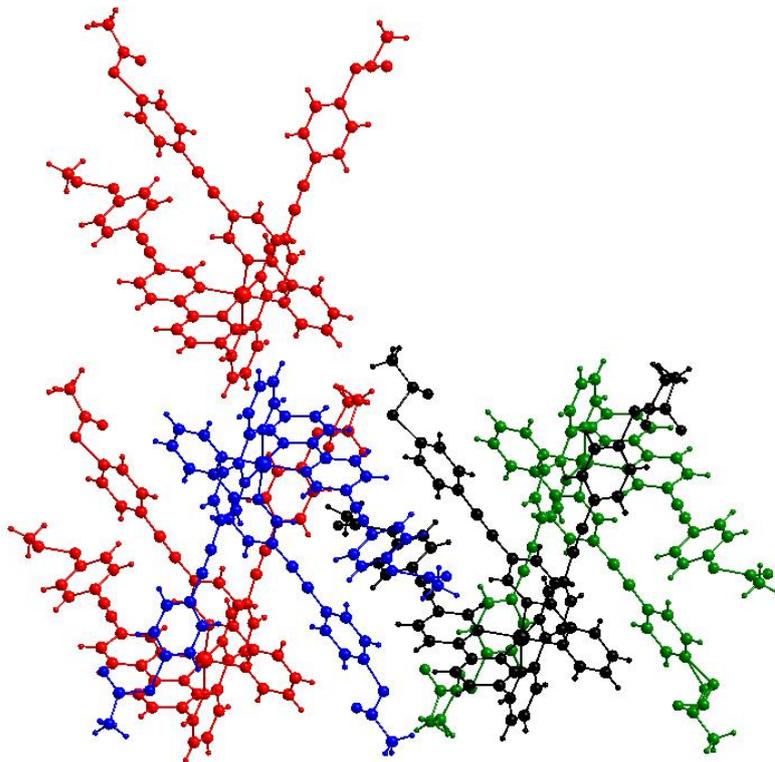


Abbildung 4.10: Die Anordnung des Ru-Komplexes im Kristall. Die nächste Lage ist der Übersichtlichkeit halber nur durch ein einzelnes Molekül dargestellt. Die Anordnung erfolgt wie in der unteren Lage. Die Gegenionen wurden in dieser Darstellung weggelassen.

Im Kristall ordnen sich die Moleküle wie in Abbildung 4.10 gezeigt an. Auch hier kann eine Anordnung in Lagen beobachtet werden. In einer Lage ordnen sich die Moleküle abwechselnd mit dem Kopf nach oben (blau und grün) und unten (rot und schwarz) an, wobei immer jeweils ein Bein eines Moleküls (schwarz) nahezu parallel zu einem Bein des rechten (grün) und des linken (rot) Moleküls liegt. Zwei Moleküle, die nebeneinander liegen, (z.B. rot und blau) sind immer zwei Stereoisomere.

Kapitel 5

Organische Lösungsmittel auf Oberflächen

Die Moleküle wurden bei den meisten Messungen in Lösungsmitteln gelöst auf die Oberflächen aufgebracht. Anschließend wurden die Proben im UHV auf 40°C geheizt, um das Lösungsmittel von der Metalloberfläche zu entfernen. Um unterscheiden zu können, welche Strukturen lediglich auf das Lösungsmittel zurückzuführen sind, wurden zunächst nur diese Lösungsmittel in reiner Form auf den jeweiligen Oberflächen untersucht. Zur Bestimmung der Einflüsse des Lösungsmittels auf die Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche wurden die Moleküle in unterschiedlichen Lösungsmitteln auf die Oberflächen aufgebracht.

Die Moleküle lösen sich in vielen organischen Lösungsmitteln. Als Lösungsmittel wurden Dichlormethan, Acetonitril oder Aceton gewählt. Dies hat im Wesentlichen drei Gründe: erstens sind diese Lösungsmittel in sehr reiner Form erhältlich. Dies ist wichtig, denn alle Verunreinigungen finden sich später auf der Oberfläche wieder und erschweren eindeutige Messungen. Außerdem beeinträchtigen Verunreinigungen die Stabilität der Moleküle in Lösung. Da mit sehr großen Verdünnungen gearbeitet wird, wirken sich Verunreinigungen besonders stark aus, denn ihre Anzahl ist ungefähr konstant und so kommen bei kleinen Molekülkonzentrationen mehr unerwünschte Moleküle auf erwünschte. Das zweite Auswahlkriterium für die Lösungsmittel ist die Struktur der Lösungsmittelmoleküle. Diese sollten in ihrer Gestalt nicht den Molekülen ähneln, damit Verwechslungen bei den STM-Untersuchungen auszuschließen sind. Das dritte Kriterium ist der Siedepunkt. Alle verwendeten Lösungsmittel weisen einen niedrigen Siedepunkt auf. So kann erreicht werden, dass nach kurzem Heizen das Lösungsmittel von der Probe verdampft ist, die Moleküle aber noch auf der Oberfläche haften.

Der Ga-Komplex wurde in Dichlormethan (CH_2Cl_2) gelöst. Bei den anderen Komplexen wurden die Lösungsmittel variiert, hier kamen neben Dichlormethan auch Aceton

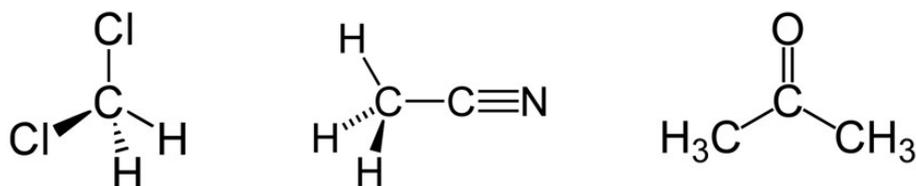


Abbildung 5.1: Strukturen der Lösungsmittel: Dichlormethan, Acetonitril und Aceton (von links)

(CH₃COCH₃) und Acetonitril (CH₃CN) zum Einsatz. Der Ga-Komplex löst sich gut in Dichlormethan, die anderen Moleküle sind bei den verwendeten extrem niedrigen Konzentrationen in Acetonitril stabiler. Insbesondere chlorhaltige Lösungsmittel können die Moleküle auch angreifen und zersetzen.

Um sicher zu stellen, dass keine Zersetzung der Komplexe stattfindet, werden möglichst frische Lösungen verwendet. Für den Ga-Komplex bedeutet das, dass die Lösung nie älter als drei Wochen war. Bei den anderen Komplexen wurde die Lösung sogar nicht länger als eine Woche benutzt.

5.1 Dichlormethan

Voruntersuchungen zur Charakterisierung von Dichlormethan auf der Goldoberfläche zeigten, dass sich die Lösungsmittelmoleküle in bestimmten Formen anordnen. So bilden sich oft Ketten von jeweils zwei nebeneinander liegenden Dichlormethan-Molekülen (ein heller Punkt in Abbildung 5.2 entspricht einem Molekül), die entweder sehr gerade über die Oberfläche laufen oder Kreise bzw. Spiralen bilden. Der Abstand zweier Moleküle zueinander beträgt etwa 0.5nm. Diese Bildung von Streifen und Kreisen führen wir auf die starke Polarität des Lösungsmittels zurück.

Dichlormethan siedet unter Normaldruck bei 40°C [58]. Der Großteil des Lösungsmittels ist daher schon kurz nach dem Aufbringen auf die Oberfläche verdampft, lediglich eine Monolage, die stärker mit der Oberfläche wechselwirkt und damit schwerer zu entfernen ist, bleibt zurück. Im Ultrahochvakuum reichen etwa 40°C Heiztemperatur aus, um auch große Teile dieser letzten Monolage zu verdampfen. Die Proben wurden für 10-15 Minuten auf Temperaturen zwischen 40°C und 60°C geheizt. Nach diesen Heizzeiten sind zwischen den Proben-Molekülen nur noch selten Lösungsmittelmoleküle zu erkennen.

Auf der Ag(111)-Oberfläche konnten keine Strukturen in der Anordnung des Lösungsmittels gefunden werden. Die Dichlormethan-Moleküle scheinen also stärker mit der Oberfläche als untereinander wechselzuwirken.

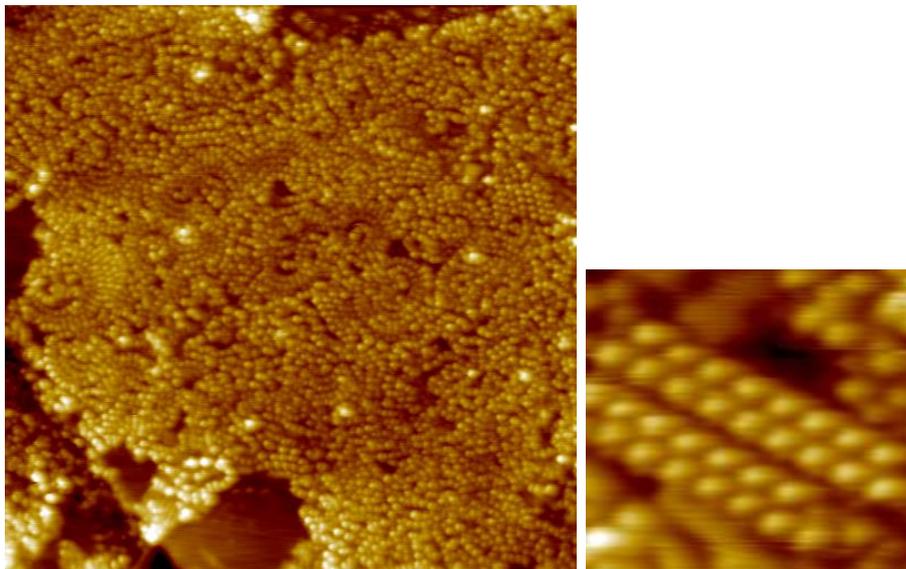


Abbildung 5.2: Dichlormethan auf Au(111) ($V_{gap} = -1.81\text{V}$, $I_{set} = 33\text{pA}$): Der linke $50\text{nm} \times 50\text{nm}$ große Ausschnitt, zeigt die charakteristische Anordnung von Dichlormethan auf Au(111) in doppelten Spiralen oder Reihen. Ein Dichlormethan-Molekül kann mit einem hellen Punkt im STM-Bild identifiziert werden. Das rechte Bild ist $6\text{nm} \times 6\text{nm}$ groß.

5.2 Acetonitril

Für die Fe-, Zn- und Ru-Komplexe erwies sich Acetonitril als das bessere Lösungsmittel. Sie sind in diesem Lösungsmittel länger stabil als in Dichlormethan.

Acetonitril ordnet auf der Au(111)-Oberfläche nicht. Acetonitril hat bei Normaldruck einen Siedepunkt von 82°C [58]. Auch hier verdampft der Großteil des Lösungsmittels kurz nach dem Aufbringen auf die Oberfläche. Das Heizen unter UHV-Bedingungen ($40^\circ\text{C} < T < 60^\circ\text{C}$) führt auch hier dazu, dass fast keine Lösungsmittelmoleküle mehr auf der Oberfläche verbleiben.

5.3 Aceton

Als drittes Lösungsmittel wurde für den Ru(II)-Komplex Aceton verwendet. Wie schon bei Acetonitril konnte auch bei Aceton keine charakteristische Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche beobachtet werden. Aceton siedet unter Normaldruck bei 56°C [58]. Auch hier reicht ein kurzes Heizen der Probe ($40^\circ\text{C} < T < 60^\circ\text{C}$) und der Großteil des Lösungsmittels ist von der Oberfläche verdampft.

Kapitel 6

Ga(III)-trensal-Komplex

In den folgenden Kapiteln sollen die Eigenschaften der untersuchten Komplexe vorgestellt werden. Begonnen wird mit dem Ga-Komplex, bei dem es gelang neben der Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche auch die elektronischen Eigenschaften mittels Rastertunnel-Spektroskopie zu untersuchen. Im Anschluss werden in den folgenden Kapiteln die Ergebnisse zum Fe- und Zn-Komplex vorgestellt und als drittes die Messungen an einem Ru-Komplex besprochen.

Wie in Kapitel 4.2.1 besprochen ist der elektrisch neutrale Ga-Komplex so strukturiert, dass drei drahtähnliche Strukturen über einen Metallkomplex zusammengehalten werden. Durch diese dreidimensionale Konstruktion der Moleküle und die Wahl der chemischen Gruppen, aus denen sich die Moleküle zusammensetzen, soll erreicht werden, dass sie auf der Oberfläche stehen können. Somit kann der Stromtransport entlang dreier Drähte untersucht werden, die eigenständig auf der Oberfläche stehen. Bevor die elektronischen Eigenschaften des Moleküls bestimmt werden, muß die Anbindung und Position des Moleküls auf der Oberfläche bekannt sein. Wechselwirken die Moleküle stark mit der Oberfläche, so ist das System Oberfläche/Adsorbat als eine Gesamtheit zu betrachten und die Eigenschaften insbesondere der Komplexe unterscheiden sich stark von den Eigenschaften von den Molekülen in der Gasphase. Ist die Wechselwirkung klein, sollten dagegen die elektronischen Charakteristika der Moleküle weitgehend erhalten bleiben.

Alle STM-Messungen wurden an gekühlten Proben vorgenommen. Die Proben temperatur beträgt etwa 40K.

Bei der Untersuchung von organischen Molekülen mit dem STM ist auf Grund möglicherweise großer Lücken in der Zustandsdichte darauf zu achten, dass die angelegten Spannungen und die feedback-Werte für den Strom entsprechend eingestellt werden. Sind in einem Energiebereich keine Zustände vorhanden, so wird die Spitze näher an die Oberfläche bewegt (vgl. Kapitel 2.3) und berührt dann möglicherweise die Probe. Um dies zu vermeiden, sollte sich die STM-Spitze in einem relativ großen Abstand

zur Oberfläche befinden. Bis auf wenige Ausnahmen wurden daher in den Messungen für die Spannung Werte von $|V| \geq 1.5\text{V}$ und Strom-Regelwerte von 30pA gewählt. Bei diesen Werten konnten stabile STM-Bilder aufgenommen werden. Es werden zunächst die Ergebnisse aus Experimenten mit sublimierten Ga-Komplexen besprochen, bevor auf die Experimente mit Lösungsdeposition eingegangen wird.

6.1 Versuch der Sublimation des Ga-Komplexes auf Au(111)

Eine besonders für das Ultrahochvakuum geeignete Methode der Moleküldeposition ist die Sublimation. Die Kristalloberfläche, auf die die Moleküle aufgebracht werden sollen, verbleibt während der gesamten Probenherstellung im Vakuum und wird daher nur sehr wenig mit Restgasatomen und -molekülen kontaminiert.

In einer gesonderten Kammer der Anlage werden die als Pulver vorliegenden Moleküle erhitzt, sublimierte Moleküle können dann auf die Kristalloberfläche gelangen (vgl. Kapitel 3). Das Pulver wurde auf unterschiedliche Temperaturen aufgeheizt. Als zweiter Parameter wurde die Zeit variiert, bei der die Moleküle auf der höchsten Temperatur belassen werden. Im Anschluss an den Sublimationsprozess wurden die Proben ins STM transferiert und für die Messung auf 30K abgekühlt. Da von dem Ga-Komplex nur einige Milligramm vorliegen und die erneute Synthese ein langer Prozess ist, mussten die Temperaturschritte zur Bestimmung des Sublimationspunktes mittels Untersuchung unterschiedlicher Proben klein gewählt werden. Auf diese Weise kann ein vollständiger Materialverlust durch Sublimation oder Zersetzung der Proben bei zu hohen Heiztemperaturen vermieden werden.

Bei Heiztemperaturen zwischen 120°C und 250°C und Sublimationszeiten zwischen 10 Minuten und 40 Minuten trat keine nennenswerte Steigerung der Oberflächenbedeckung ein, was dafür spricht, dass auch beim Heizen auf 250°C noch keine stärkere Sublimation auftritt. Gegen diese Interpretation steht die Tatsache, dass die im Folgenden dargestellten Strukturen häufig auf den Oberflächen beobachtet wurden und auf Goldoberflächen, die keiner Bedampfung ausgesetzt waren, nicht nachgewiesen werden konnten.

Wurde bei Spannungen von $V \geq |3.0|V$ gemessen, so wurden durch den Scan-Vorgang vermutlich Moleküle angezogen, wie die folgende Abbildung 6.1 verdeutlicht. Es wurde zunächst ein $12\text{nm} \times 12\text{nm}$ großer Bereich dreimal gescannt. Vergrößert man anschließend den Scan-Bereich so kann man den vorherigen Ausschnitt deutlich daran erkennen, dass hier jetzt eine höhere Oberflächenbedeckung vorliegt. In Abbildung 6.1b ist eine solche Ansammlung in höherer Auflösung gezeigt. Ähnliche Strukturen wurden auch einzeln auf der Oberfläche beobachtet (Abbildung 6.1c). Der Abstand

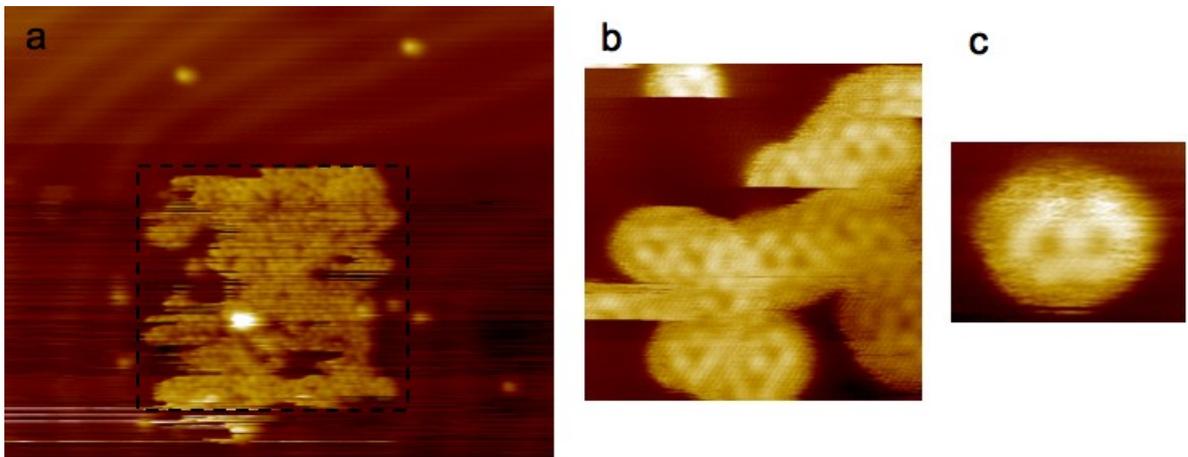


Abbildung 6.1: Molekülbruchstücke, die von der Spitze angezogen wurden.

- a) 30nm x 30nm, $V_{gap}=2.3V$, $I_{set}= 23pA$ b) 7nm x 7nm, $V_{gap}=2.8V$, $I_{set}= 23pA$
 c) 2nm x 3nm, $V_{gap}=2.3V$, $I_{set}= 23pA$

zwischen den dunklen Vertiefungen beträgt etwa 0.5nm. Die Längen und Winkel lassen sich auch hier nicht eindeutig mit denen der Ga-Komplexe in Zusammenhang bringen. Manche dieser Strukturen tauchen auch sehr plötzlich in den STM-Bildern auf. In Abbildung 6.1b sind das z.B. die Kreise, die wie abgeschnitten erscheinen. Dies deutet darauf hin, dass entweder etwas von der Spitze aufgesammelt wurde oder gerade abgefallen ist.

Die Elementaranalysen zeigen, dass die Komplexe in hoher Reinheit vorliegen, was dafür spricht, dass es sich bei den von der Spitze angezogenen Teilchen um Molekülbruchstücke und nicht um Verunreinigungen handelt. Andererseits wäre dann eine höhere Oberflächenbedeckung mit längeren Sublimationszeiten zu erwarten, was nicht der Fall ist.

Um ausschließen zu können, dass sich die Moleküle schon bei Temperaturen zwischen 120°C und 250°C zersetzen, wurden Elementaranalysen von dem erwärmten Pulver angefertigt. Sie zeigen, dass die Komplexe nach wie vor unverändert vorliegen.

Drei mögliche Ursachen für das Fehlen klar erkennbarer Moleküle auf der Oberfläche können hier genannt werden. Zum einen ist der Sublimationspunkt der Moleküle unbekannt und könnte noch weit höher als 250°C liegen (dann können die bisher beobachteten Strukturen nur Verunreinigungen des Pulvers sein), zum anderen könnten die Moleküle während des Sublimationsprozesses oder beim Auftreffen auf die Oberfläche zerfallen, sodass nur Bruchstücke des Moleküls auf der Oberfläche zu sehen sind. Als dritter Grund kann die Wechselwirkung zwischen Molekül und Oberfläche angeführt werden. Ist diese Wechselwirkung zu klein, so bleiben die Moleküle nicht

auf der Oberfläche haften und es werden nur die in sehr geringer Menge vorhandenen Verunreinigungen (Lösungsmittel, Molekülbruchstücke, etc.) beobachtet.

Um zu bestimmen, welches der ausschlaggebende Grund ist, müsste zunächst der Sublimationspunkt der Moleküle unter ähnlichen Bedingungen (Drücke unter 10^{-8} mbar) bestimmt werden. Dies ist mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich. Daher wurden Proben, die durch Aufbringen gelöster Moleküle hergestellt wurden, untersucht. Diese Untersuchungen werden im Folgenden beschrieben.

6.2 Ga-Komplex auf Au(111) durch Abscheidung aus Lösung

Werden gelöste Stoffe auf Oberflächen gebracht, so haben sie im Unterschied zur Sublimation mehr Zeit, mit der Oberfläche zu wechselwirken [59]. Das Lösungsmittel verbleibt zunächst auf der Oberfläche und so werden auch die zu untersuchenden Moleküle durch den Einfluss des Lösungsmittels auf der Oberfläche gehalten. Das Lösungsmittel wurde so gewählt, dass es leicht verdampft. Dennoch ist die Zeitspanne, die den Molekülen für eine Interaktion mit der Oberfläche bleibt deutlich länger als nach einem Sublimationsprozess, bei dem sie mit relativ hoher kinetischer Energie auf die Oberfläche prallen. Es wurden unterschiedliche Konzentrationen des Ga-Komplexes in Dichlormethan untersucht (vgl. Kapitel 5.1).

Mit 10^{18} Ga-Komplexen pro Liter liegen sehr große Verdünnungen vor. Dies führt dazu, dass die Wahrscheinlichkeit für den Zerfall der Moleküle steigt. Denn während der Anteil von Verunreinigungen im Lösungsmittel nahezu konstant bleibt, sinkt der Anteil der Ga-Komplexe, d.h. die Menge an Verunreinigungen pro Molekül nimmt zu. Auch die Lösungsmittel selbst können sich negativ auf die Stabilität der Ga-Komplexe auswirken.

Die Konzentrationsangaben sind mit einem großen Fehler behaftet. Als größte Fehlerquelle ist hier das Gewicht der zu lösenden Substanz zu nennen. Bei der Vorhersage der Konzentration auf der Oberfläche, d.h. der Oberflächenbedeckung, sind die Durchmischung der Lösung und die mit der Pipette aufgebraachte Lösungsmenge die bedeutendsten Fehlerquellen. Die untersuchten Proben wiesen so Oberflächenbedeckungen im Bereich von 80% bis 10% auf, bei nominell gleicher Konzentration. (Für die Details zur Probenpräparation sei auf Kapitel 3 verwiesen. In allen Messungen betrug die Proben temperatur 40K.)

6.2.1 Anordnung der Ga-Komplexe auf Au(111)

Durch die detaillierte Betrachtung der Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche lassen sich Aussagen treffen über die Wechselwirkung der Moleküle mit der Unterlage und derjenigen zwischen einzelnen Molekülen.

Wie im Fall der Untersuchung der durch Sublimation präparierten Proben wurden auch hier Spannungen $|V| \geq 1.5V$ und Strom-Regelungspunkte um 30pA gewählt, da dann der Abstand zwischen Probe und Spitze genügend groß zur Vermeidung von Kollisionen ist.

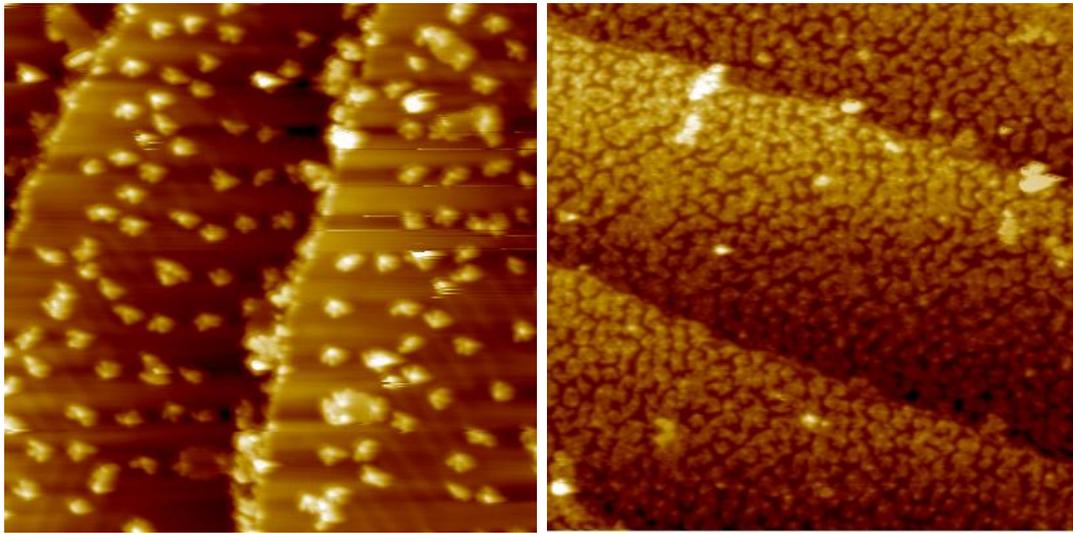


Abbildung 6.2: Ga-Komplex auf Au(111) ($V_{gap} = 2V$, $I_{set} = 30pA$): 100nm x 100nm große Ausschnitte von Proben, die mit Lösungen unterschiedlicher Konzentration (links: $c = 1.3 \cdot 10^{18}$ Ga-Komplexe/l, rechts: $c = 1.9 \cdot 10^{19}$ Ga-Komplexe/l) präpariert wurden. Die Ga-Komplexe liegen bei niedriger Bedeckung vereinzelt auf der Oberfläche. Auch bei höheren Konzentrationen können sie noch gut unterschieden werden, es sind keine Molekülcluster zu erkennen.

Abbildung 6.2 zeigt zwei 100nm x 100nm große Ausschnitte von Proben, die mit Lösungen unterschiedlicher Konzentration ($c = 1.3 \cdot 10^{18}$ Moleküle/l und $c = 1.9 \cdot 10^{19}$ Moleküle/l) präpariert wurden. Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Proben, die mittels Sublimation hergestellt wurden (vgl. Abbildung 6.1), ist in diesen Bildern die Identifikation der Komplexe leicht möglich. Schon die Formen entsprechen der Gestalt der Moleküle.

Bei großen Verdünnungen von 10^{18} Molekülen pro Liter, sind die einzelnen Moleküle auf der Oberfläche gut zu unterscheiden. Es zeigt sich, dass das Lösungsmittel fast vollständig von der Oberfläche desorbiert ist. Es wurden nur wenige Flächen auf der Oberfläche gefunden, die Anordnungen entsprechend der von Dichlormethan auf Au(111) aufwiesen (vgl. Kapitel 5.1). Das leichte Heizen auf Temperaturen um $40^{\circ}C$ genügt offensichtlich, um Dichlormethan von der Goldoberfläche zu entfernen, wohingegen die Energie noch nicht ausreicht, um auch alle Ga-Komplexe von der Oberfläche zu lösen. Proben bei denen nicht geheizt wurde, zeigen noch so viel Lösungsmittelmoleküle auf der Oberfläche, dass die Ga-Komplexe nur schwer auszumachen sind.

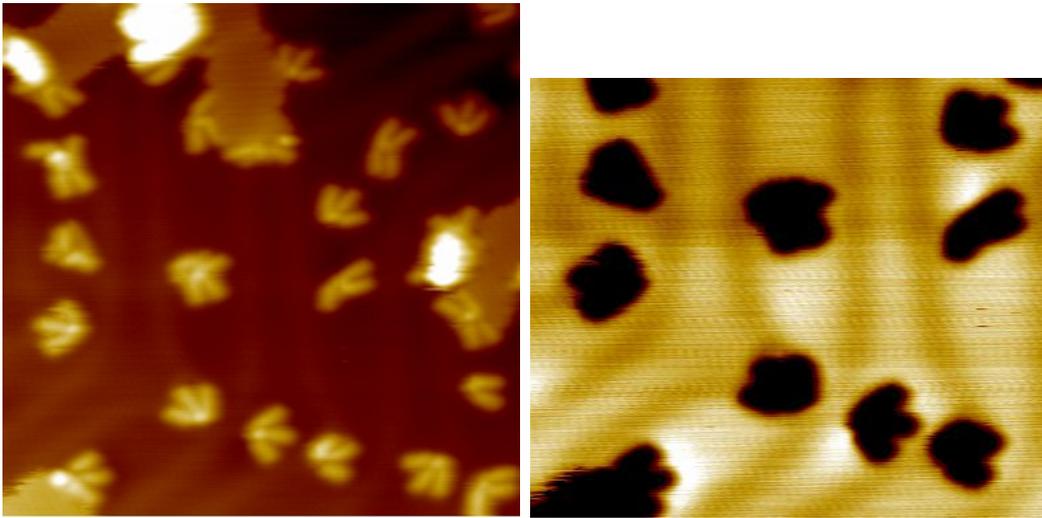


Abbildung 6.3: Ga-Komplex auf Au(111) (links: 30nm x 30nm, rechts: 19nm x 20nm; $V_{gap} = 1.85V$, $I_{set} = 26pA$): Die Moleküle liegen besonders häufig in den fcc-Regionen und an den Ellenbogen der Herringbone-Rekonstruktion. Sie sind, wie die rechte invertierte Abbildung zeigt, nicht in den Übergangsregionen (dunkle Streifen) zu finden.

Wie in Abbildung 6.3 zu erkennen ist, ordnen sich die Moleküle so auf der Goldoberfläche an, dass sie nicht in den Übergangsbereichen der Herringbone-Rekonstruktion liegen. Dies ist besonders gut in invertierten Bildern (d.h. Erhöhungen auf der Oberfläche werden dunkel und Vertiefungen werden hell dargestellt) zu erkennen, in denen die Übergangsregionen jetzt als dunklere Streifen erscheinen.

Der Ga-Komplex lagert sich am häufigsten in den breiteren fcc-, seltener auch in den hcp-Bereichen der Rekonstruktion an. Innerhalb der fcc- bzw. hcp-Bereiche liegen die Moleküle meist so, dass sie sich vollständig in diesem Bereich befinden. Es ragen keine Teile des Moleküls in Bereiche der Übergangsregionen. Es scheint also sehr ungünstig zu sein, die Moleküle in der Übergangsregion zu platzieren.

Eine Erklärung für diese Ergebnisse liefern Experimente von Bürgi et al. [45] (vgl. Kapitel 4.1.1), die nachweisen dass die Elektronen auf reinen Goldoberflächen in den hcp-Bereichen schwächer gebunden sind, als in den Übergangsregionen. In den fcc-Bereichen sind sie am schwächsten gebunden. Damit ist eine Wechselwirkung des Moleküls mit den Elektronen der fcc-Regionen besser möglich und eine Anlagerung der Moleküle in diesen Bereichen wahrscheinlicher. Auch die in Kapitel 4.1.1 beschriebenen theoretischen Untersuchungen der Au(111)-Oberfläche von Wang et al. zeigen, dass die fcc-Bereiche energetisch günstiger für Adsorptionen sind.

Die fcc-Regionen sind zudem mit 3.8nm die breitesten Regionen. Es könnte sein, dass es energetisch vorteilhaft ist, das Molekül vollständig in einem Gebiet gleicher elektronischer und atomarer Struktur zu adsorbieren.

An den sogenannten Ellenbogen der Herringbone-Rekonstruktion, d.h. an den 120° -Knicken, sind die Moleküle besonders häufig zu finden. Dort sind die Elektronen der Goldoberfläche noch schwächer gebunden, als in den geraden fcc-Bereichen. Des Weiteren stellen die Ellenbogen, als Grenzen zwischen zwei Domänen, Defekte dar, an denen sich die Moleküle energetisch günstig anlagern können. So sind z.B. in Abbildung 6.2 links 120° -Knicke ca. 14nm rechts der Stufenkanten, was zu einer deutlich erhöhten Konzentration von Molekülen in diesem Bereich führt. Besonders an den Ellenbogen sind die Moleküle auch in den hcp-Bereichen zu finden. An diesem Knick sind die hcp-Regionen breiter als in den geraden Bereichen. Das spricht dafür, dass es tatsächlich energetisch günstiger ist, den Ga-Komplex in einem einzigen Bereich der Oberflächenrekonstruktion zu positionieren.

Die Verspannungen (engl. tensile stress) sind, wie in Kapitel 4.1.1 erwähnt, in den fcc-Regionen der Au(111)-Oberfläche am größten. Durch die Adsorption der Ga-Komplexe können diese Verspannungen möglicherweise abgebaut werden, was die fcc-Regionen zu bevorzugten Adsorptionsgebieten machen würde [46].

Die Wechselwirkung mit der Goldoberfläche führt nicht zu einer Aufhebung der Rekonstruktion. Zwischen den Molekülen ist sie gut sichtbar, und selbst bei hoher Bedeckung der Oberfläche kann der Verlauf der Rekonstruktion anhand der Dichte und Anordnung der Moleküle nachvollzogen werden. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist, dass das Molekül keine kovalente Bindung mit Gold eingeht, sondern nur schwächer z.B. über van der Waals-Kräfte wechselwirkt. Bei hohen Konzentrationen ist andernfalls mit einer Aufhebung der Rekonstruktion zu rechnen. Die Bindungsenergien bei chemischen Bindungen liegen im Bereich von einigen eV, die Wechselwirkung über z.B. van der Waals-Kräfte kann deutlich kleiner sein und eine Umordnung der Oberfläche ist unwahrscheinlicher.

Durch Deposition gelöster Komplexe wird die Wahrscheinlichkeit zur Chemisorption eigentlich erhöht, denn die Moleküle werden zunächst durch die Wechselwirkung des Lösungsmittels mit der Oberfläche auf dieser gehalten. So ist ein gleitender Übergang von Physisorption zu Chemisorption möglich [59]. In unserem Fall gehen die Moleküle aber auch unter diesen günstigen Bedingungen keine so starke Bindung mit der Oberfläche ein, als dass die Rekonstruktion der Goldoberfläche aufgehoben würde. Die Wirkung der Oberfläche auf die Anlagerung der Ga-Komplexe scheint groß zu sein, wohingegen ein Effekt der Moleküle auf die Oberfläche nicht nachweisbar ist.

Leichtes Heizen der Proben auf bis zu 40°C führt noch nicht zu einer Abnahme der Oberflächenbedeckung. Trotz dieser Haftung der Moleküle auf der Oberfläche ist die Abbildung der Moleküle mit dem STM bei Raumtemperatur unmöglich. Die relativ flache Potentiallandschaft der Oberfläche führt offensichtlich dazu, dass die Moleküle bei Raumtemperatur genügend Energie haben, um sich (insbesondere unter dem Einfluss der STM-Spitze) zu bewegen.

Wurden die Proben auf Raumtemperatur erwärmt und nach einiger Zeit im UHV (bis zu zwei Tage) wieder abgekühlt, so sind keine Veränderungen bezüglich der Be-

deckung der Oberfläche mit Molekülen festzustellen. Auch nach dem zweiten oder dritten Abkühlen sind die gleichen Einflüsse der Oberfläche auf die Anordnung der Moleküle zu erkennen. Erst ab Heizzeiten länger als 15 Minuten und Temperaturen von 70°C nimmt die Konzentration der Komplexe auf der Oberfläche merklich ab.

Die Moleküle scheinen nicht untereinander zu wechselwirken. Sie bilden keine charakteristischen Muster, ihre Anordnung wird nur von der Oberfläche bestimmt. Bei niedrigen Bedeckungen sind sie vereinzelt auf der Oberfläche zu finden, es gibt keine Molekülcluster. Mit steigender Konzentration nehmen die Ga-Komplexe auch Positionen auf der Oberfläche ein, die energetisch nicht optimal sind, sie liegen nun sehr dicht. Der Vergleich zwischen Proben mit hoher und solchen mit niedriger Oberflächenbedeckung unterstützt die These, dass zwischen den Molekülen keine nennenswerten Kräfte wirken (vgl. Abbildung 6.2). Bei hoher Bedeckung ist keine favorisierte Ausrichtung gegenüber den Nachbarn zu erkennen und bei niedrigen Bedeckungen finden sich die Moleküle zwar häufiger in den fcc-Bereichen der Rekonstruktion, die Ausrichtung innerhalb dieser Regionen scheint allerdings zufällig zu sein. Insbesondere unterstreicht auch das Fehlen von Inselwachstum bei höheren Konzentrationen unterstreicht die nur schwache attraktive Wechselwirkung zwischen einzelnen Ga-Komplexen.

Es liegen Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen des Ga-Komplexes vor. In diesen Kristallen ordnen sich die Moleküle so, dass jeweils ein Bein des einen Komplexes unter dem Kopf des nächsten Moleküls zu finden ist. Der Kopf eines dritten Moleküls liegt nun umgedreht mit dem Kopf zwischen den zwei anderen Molekülen (Abbildung 4.5). In der vorliegenden Arbeit konnten auf den Au(111)-Oberflächen keine vergleichbaren zweidimensionalen Strukturen gefunden werden. Auch eine entsprechende Nahordnung der Moleküle auf der Oberfläche ließ sich nicht nachweisen. Eine zweite Lage von Molekülen wurde nicht beobachtet. Die Moleküle einer zweiten Lage sind wahrscheinlich so schlecht gebunden, dass schon die niedrigen Heiztemperaturen ausreichen, um sie von der Oberfläche zu entfernen.

Die Anordnung der Moleküle im Kristall spricht dafür, dass die Ga-Komplexe polar sind. Die chemischen Gruppen, aus denen sich das Molekül zusammensetzt, legen nahe, dass der Kopf leicht positiv und die Beine negativ geladen sind. Die Polarität der Moleküle wirkt sich allerdings nicht auf ihre Lage zueinander aus.

Die Ordnung von Molekülen auf Oberflächen kann durch Kräfte zwischen den Molekülen hervorgerufen werden, durch die Wechselwirkung zwischen einem Molekül und dem Substrat oder bei höheren Oberflächenbedeckungen auch durch die Wechselwirkung der Gesamtheit der Moleküle mit der Oberfläche. Für die Anordnung des Ga-Komplexes zeigen die Messungen, dass nur einer dieser Faktoren eine Bedeutung hat. Es gibt kein Inselwachstum oder andere Strukturen, die auf einen Einfluss der Gesamtheit aller Moleküle schließen lassen, und die Wechselwirkung zwischen einzelnen Molekülen führt nicht nachweisbar zu einer Molekülaggregation. Lediglich der

einzelne Komplex wechselwirkt schwach mit der Oberfläche.

Mehr Informationen über die Wechselwirkung der Moleküle mit der Oberfläche können gewonnen werden, wenn Proben mit sehr geringer Oberflächenbedeckung hergestellt und die einzelnen Ga-Komplexe dann in großer Auflösung abgebildet werden. In den STM-Aufnahmen kann dann die Struktur der Moleküle auf der Oberfläche noch genauer untersucht werden. Sind die Moleküle stark deformiert, so kann der Einfluss der Oberfläche als groß klassifiziert werden.

Mit hochauflösenden STM-Messungen konnten im Wesentlichen fünf verschiedene Konfigurationen identifiziert werden, in denen die Ga-Komplexe auf der Oberfläche liegen. Diese im Folgenden diskutierten Anordnungen sind alle sehr stabil. Es konnte keine durch den Scan-Vorgang induzierte Umordnung der Moleküle festgestellt werden. Auch bei der Aufnahme von Spektren änderte sich das "Aussehen" der Moleküle nicht.

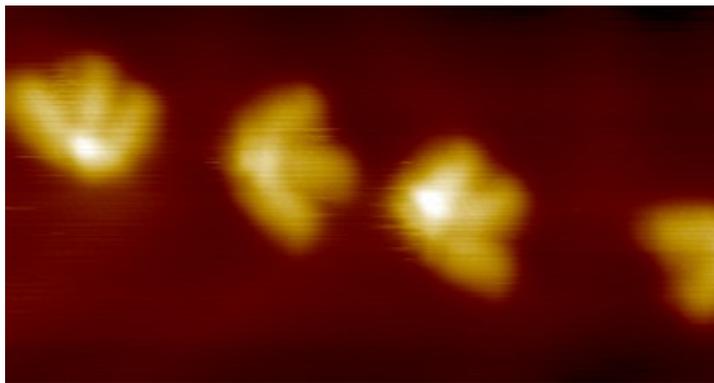


Abbildung 6.4: Ga-Komplex auf Au(111) ($15\text{nm} \times 15\text{nm}$; $V_{gap}=1.85\text{V}$, $I_{set}=26\text{pA}$): Die submolekulare Auflösung zeigt, dass etwa 40% der Moleküle in dieser Konfiguration auf der Oberfläche liegen.

Abbildung 6.4 zeigt einen $15\text{nm} \times 15\text{nm}$ großen Ausschnitt, in dem Ga-Komplexe mit submolekularer Auflösung abgebildet werden konnten. Eine noch größere Auflösung molekularer Strukturen war nicht möglich. Etwa 40% aller Moleküle liegen in dieser Konfiguration auf der Oberfläche. Die Abmessungen der Längen und Winkel zeigen, dass das Molekül leicht gekippt auf der Oberfläche liegt.

Unter verschiedenen Molekülen, die in dieser Form auf der Oberfläche abgebildet werden, war die Variation der Längen und Winkel der Beine sehr gering.

In Abbildung 6.5 ist die Lage der Moleküle schematisch veranschaulicht. So beträgt die aus den STM-Bildern extrahierte Beinlänge ca. 1.4nm und der Winkel zwischen den beiden äußeren Beinen ca. 99° . Die Winkel von dem mittleren zu den beiden äußeren Beinen beträgt ca. 50° . Mit Hilfe der Koordinaten der einzelnen Atome aus der Röntgenstrukturanalyse kann ein Bild des Moleküls erstellt werden. Dieses kann dann so auf der Oberfläche platziert werden, dass die Projektion auf die Oberfläche in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Längen und Winkeln aus dem STM-Bild ist. (Dabei wird vorausgesetzt, dass das Molekül seine Form weder in Lösung noch bei der Adsorption geändert hat.)

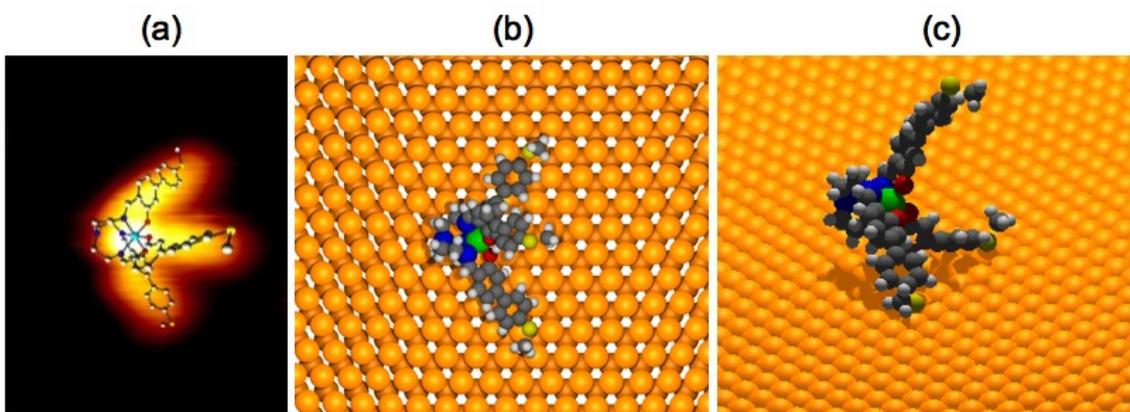


Abbildung 6.5: Ga-Komplex auf Au(111) und schematische Darstellung der Lage des Moleküls auf der Oberfläche: a) und b) zeigen eine Draufsicht; c) ist eine seitliche Ansicht

Liegt das Molekül wie in Abbildung 6.5 auf der Oberfläche, so ergeben sich nahezu dieselben Winkel. Die aus den STM-Bildern extrahierten Längen sind wegen der Drift, der starken Höhenunterschiede und Spitzeneffekten mit einem Fehler von einigen Ångström behaftet. Insbesondere spielt die Konfiguration der Spitze bei der lateralen Auflösung eine große Rolle. Die Winkel eignen sich in diesem Fall etwas besser zum Vergleich. Hier ist allerdings zu beachten, dass die Beine nicht gerade sind (vgl. Abbildung 4.4). Es wurde daher der Winkel zwischen dem Kopf und dem Endpunkt der Beine verglichen.

	STM-Bild	Röntgenstrukturanalyse (auf die Oberfläche projizierte Längen)
Länge seitliches Bein [nm]	1.4	1.2
Länge mittleres Bein [nm]	1.5	1.3
Winkel zwischen mittlerem und seitlichem Bein	49°	50°
Winkel zwischen mittlerem und seitlichem Bein	51°	53°

Der Kopf des Moleküls liegt auf der Oberfläche, und zwei der drei Thiomethylgruppen haben Kontakt mit der Oberfläche. Das dritte Bein zeigt von der Oberfläche weg. Höhenprofile wie in Abbildung 6.6 können als Indizien für die Richtigkeit des Strukturvorschlages für den Ga-Komplex auf der Oberfläche gewertet werden. Hier ist eindeutig zu erkennen, dass das mittlere Bein etwas höher ist als der Rest. Die scheinbare Höhe des Kopfes über der Oberfläche wird zu etwa 0.2nm bestimmt. In der Röntgenstrukturanalyse wurden allerdings ca. 0.4nm allein für die Ausdehnung des Kopfes ermittelt. Dies zeigt, dass die STM-Bilder, wie schon in Kapitel 2 besprochen, nicht alleine die Topografie, sondern die Faltung der Zustandsdichte von Probe und Spitze wiedergeben. Auf dem Molekül sind im Vergleich zum Gold deutlich weniger Zustände vorhanden, aus denen in die Spitze getunnelt werden kann, daher wird die Höhe der Moleküle sehr unterschätzt. Auf Grund der äquivalenten chemischen Struktur der Beine ist der Vergleich der Höhe der unterschiedlichen Beine im Höhenprofil aber nach wie vor sinnvoll.

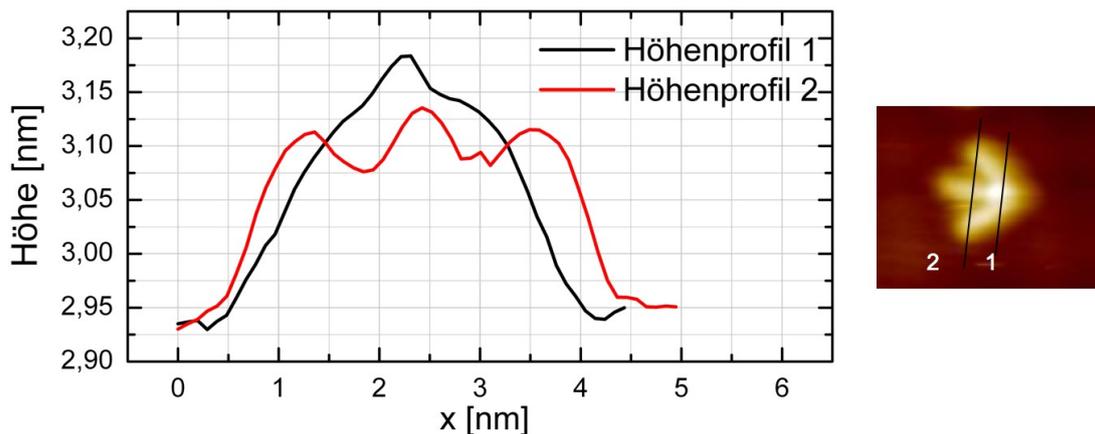


Abbildung 6.6: Höhenprofil eines auf der Oberfläche liegenden Moleküls. Die zwei Schnitte sind im rechten Bild zu sehen.

Die Beine des Ga-Komplexes bestehen, abgesehen von der Verdrehung der Benzolringe zueinander, aus einem vollständig konjugierten System. Offensichtlich ist die Wechselwirkung der π -Orbitale mit der Oberfläche stärker als diejenige zwischen Schwefel und Gold. Hierfür werden im Folgenden einige Argumente genannt.

Die Methylgruppe am Schwefel hat die Möglichkeit zur Rotation und kann sich optimal gegenüber der Oberfläche positionieren. Dennoch werden nur zwei der drei Schwefelatome so in die Nähe von Gold gebracht, dass eine Wechselwirkung wahrscheinlich ist. Statt auch das dritte Schwefelatom in einem so geringen Abstand zur Oberfläche zu positionieren, wird die Distanz der π -Elektronensysteme zur Oberfläche verkürzt, d.h. das Molekül gekippt. Neben der möglicherweise entscheidenden Wechselwirkung zwischen π -Orbitalen mit der Goldoberfläche, können noch zwei weitere Gründe angeführt werden, die eine Verkippung der Moleküle bewirken. Zum einen ist dies die Methylschutzgruppe. Die Bindung zwischen dem Schwefel und dieser Gruppe wird von den Chemikern als stark eingeschätzt und ein Abspalten für unwahrscheinlich gehalten. Dies reduziert die Tendenz des Schwefels, mit der Oberfläche zu reagieren beträchtlich, und könnte erklären, warum die Schwefelatome in der Platzierung der Moleküle auf der Oberfläche keine entscheidende Rolle spielen. Zum anderen könnte eine starke Wechselwirkung des Molekülkopfes mit dem Gold ausschlaggebend für die Lage der Moleküle sein.

Der Winkel zwischen den seitlichen Beinen und der Oberfläche scheint mit über 45° sehr groß zu sein. (Intuitiv liegen eher die Vermutungen, dass das Molekül mit allen drei Beinen auf der Oberfläche steht oder dass es mit zwei Beinen flach auf der Oberfläche liegt, nahe.) Dass die Moleküle ganz flach auf der Oberfläche liegen, wird aber zum einen durch die Ausdehnung des Kopfes (0.4nm) und zum anderen durch die Wasserstoffatome an den Benzolringen verhindert. Diese zwei Faktoren führen zu einer Aufrichtung des Moleküls und erklären den Winkel von über 45° . Außerdem sind die Benzolringe in einem Winkel von 30° zueinander verdreht. Eine Rotation der Ringe in eine Position, in der sie in einer Ebene lägen, ist auf Grund sterischer Hinderungen durch Wasserstoffatome nur schlecht möglich.

Alle diese STM-Bilder können durch gekippte Moleküle auf der Oberfläche erklärt werden. Es konnten keine starken Veränderungen der Bindungslängen und Winkel innerhalb des Moleküls nachgewiesen werden. Diese fehlende Deformation des Moleküls deutet, wie erwähnt, auf eine schwache Wechselwirkung mit der Oberfläche hin.

Es konnte festgestellt werden, dass der Schwefel in Kombination mit einer Methylschutzgruppe keine entscheidende Rolle in der Konfiguration auf der Oberfläche spielt. Ob der Einfluss der Elektronensysteme des Kopfes oder der Beine für die Lage verantwortlich ist, muß durch die Untersuchung chemisch veränderter Moleküle geklärt werden.

Neben der besprochenen Konfiguration existiert eine weitere, die ebenso mit ca. 40% vertreten ist. Die Länge der Beine wird hier zu ca. 1.4nm bestimmt, der Winkel zwischen den Beinen beträgt jetzt allerdings 108° bzw. 40° .

Ein intakter Komplex kann durch Drehen und Kippen nicht mit dem gezeigten Bild in Übereinstimmung gebracht werden. Die gemessenen Längen der Beine passen andererseits zu denen mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmten. Die Winkel zwischen den Beinen können in dieser Kombination in einem unversehrten Molekül allerdings nicht vorkommen. In Abbildung 6.7 ist die Bindung gekennzeichnet, die wahrscheinlich am schwächsten ist. Wir nehmen an, dass diese Bindung gebrochen ist und dass eines der Beine dann auf Grund der fehlenden Bindung mehr Möglichkeiten zur Rotation hat. Die Längen der Beine sprechen dafür, dass die Moleküle auch in dieser Konfiguration auf der Oberfläche liegen und nicht stehen. Das äußere Bein, das mit dem mittleren Bein den größeren Winkel bildet, scheint aus seiner ursprünglichen Lage nach hinten rotiert zu sein, so dass es einen größeren Winkel mit den anderen Beinen bildet. Möglicherweise können so die Elektronensysteme der Benzolringe in eine energetisch günstigere Position bezüglich der Oberfläche gebracht werden.

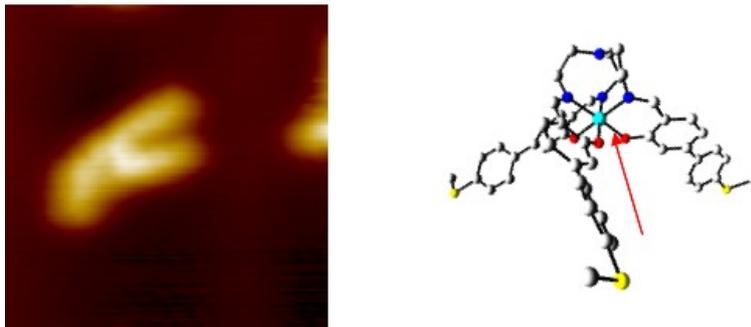


Abbildung 6.7: Ga-Komplex auf Au(111) ($V_{gap} = 1.85\text{V}$, $I_{set} = 26\text{pA}$): Moleküle in dieser Konfiguration sind mit ebenfalls 40% auf der Oberfläche vertreten. Wahrscheinlich ist die markierte Bindung gebrochen.

Im intakten Molekül kann sich nur eines der Beine so positionieren, dass die Benzolringe mit ihren π -Orbitalen in Richtung der Oberfläche zeigen. Für das zweite Bein ist dies nicht möglich, denn die Verbrückung aller Beine zu einem einzigen Liganden verhindert die Rotation. Wird die gekennzeichnete Bindung gelöst, so kann auch das zweite Bein die Benzolringe relativ flach auf die Oberfläche bringen. Gleichzeitig wird die starre Ordnung des Kopfes gelockert und das mittlere Bein kann sowohl die Benzolringe, wie auch die Thiomethylgruppe näher an die Oberfläche bringen.

Es kann allerdings nicht abschließend geklärt werden, ob sich die Bindung wirklich erst durch den Einfluss der Oberfläche löst oder ob sich die Moleküle schon in der Lösung verändern. Für letzteres kann eine leichte Zunahme dieser Anordnung mit der Standzeit der Lösungen vor der Probenpräparation als Indiz gewertet werden.

Die im Folgenden gezeigten Anordnungen treten seltener auf und können nur Komplexen zugeordnet werden, die entweder zerfallen sind oder als Nebenprodukte bei der Synthese der Komplexe auftreten.

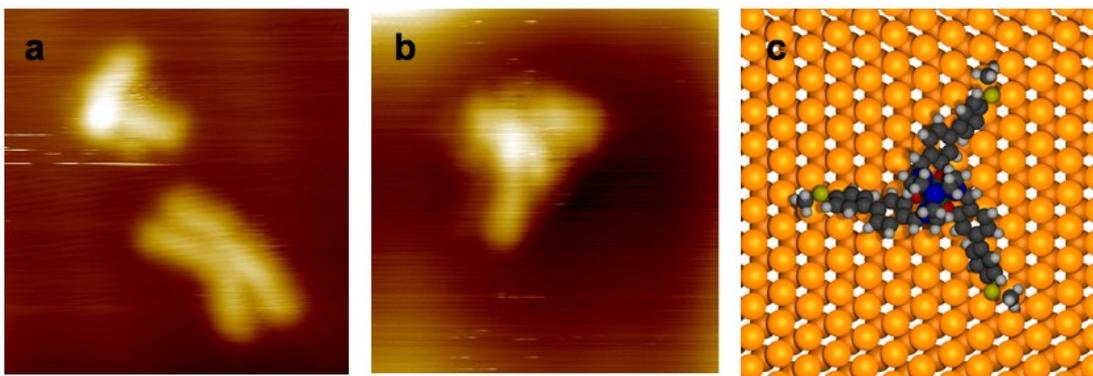


Abbildung 6.8: Ga-Komplex auf Au(111) ($V_{gap} = 2V$, $I_{set} = 26pA$): a) eine zweibeinige und eine vierbeinige Form, die nicht durch Ga-Komplex-Moleküle erklärt werden können. b) stehendes Molekül c) schematische Darstellung eines stehenden Moleküls

In Abbildung 6.8 a sind ein Molekül mit nur zwei Beinen und eines mit vieren zu sehen. Trotz der Winkel von ca. 90° zwischen den Beinen ist eine Anordnung des Moleküls, in der eines der Beine senkrecht nach oben steht und die anderen auf der Oberfläche liegen (dies würde in der Projektion zu einem zweibeinigen Aussehen führen) nicht möglich, da die Ausdehnung des Kopfes dies verhindert. Die Verkippung des Moleküls führt dann zu einem STM-Bild wie in Abbildung 6.4. Diese Konfiguration kann also nur durch Moleküle erklärt werden, bei denen ein Bein fehlt. Die vierbeinigen Formen sind ebenfalls nicht durch intakte Komplexe zu beschreiben. Eine Vermutung, nach der es sich hierbei um eine Anordnung wie in Abbildung 6.7 handelt und sich eines der Beine unter der STM-Spitze so bewegt, dass man zwei Zustände des Moleküls sieht, kann durch die Scangeschwindigkeiten und die unterschiedlichen Lagen dieser Formen bezüglich der Scan-Richtung widerlegt werden. Würden die Moleküle unter dem Einfluss der Spitze in eine andere Richtung kippen, so sollte diese Form nur in bestimmten Winkeln zur Scanrichtung messbar sein. Durch Kontrollmessungen konnte jedoch gezeigt werden, dass vierbeinige Formen in jedem Winkel zur Scanrichtung vorhanden sind.

Stehende Moleküle (vgl. Abbildung 6.8b), die ursprünglich das Ziel waren, treten nur mit weniger als einem Prozent auf. Abbildung 6.8c zeigt schematisch wie das Molekül auf der Oberfläche steht. Dass diese Anordnung so selten gefunden wurde, zeigt, dass sie energetisch sehr ungünstig ist.

Gerade im Fall der Formen mit vier Beinen war eine Zuordnung des Molekülkopfes zu bestimmten Teilen der beobachteten Konfiguration nicht immer möglich. Es könnte daher vermutet werden, dass es sich bei diesen Anordnungen nur um einzelne Beine handelt, die sich auf Grund einer $\pi-\pi$ -Wechselwirkung der Benzolringe nebeneinander befinden [60]. Um diese Hypothese zu prüfen wurde eine Lösung untersucht, die nur die Beine des Ga-Komplexes enthält (vgl. Abbildung 6.9).

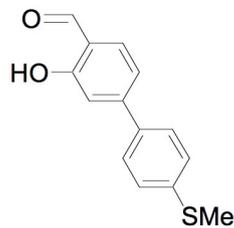


Abbildung 6.9: Strukturformel der Beine, die gelöst und auf Au(111) untersucht wurden.

Auf Oberflächen, die mit solchen Lösungen präpariert wurden, konnten allerdings keine Anordnungen beobachtet werden, die auch in den STM-Bildern der Ga-Komplexe vorhanden sind. Die Proben werden leicht geheizt und damit wird den Molekülen die Möglichkeit gegeben, sich zu bewegen und sich in energetisch möglichst günstige Positionen zu bringen. Es ist daher zu erwarten, dass sich die STM-Bilder einer Lösung von Ga-Komplexen, bei denen die Beine abgespalten sind, und die einer reinen "Beinlösung" ähneln. Auf Grund der Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass sich nur ein unwesentlicher Teil der Moleküle so zersetzt, dass alle Beine vom Kopf abgespalten werden. Weitere Strukturen, die den Ga-Komplexen zugeordnet werden können, wurden auf der Oberfläche nicht beobachtet.

Die Untersuchungen zeigen deutlich, dass unterschiedliche Wechselwirkungen zur Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche beitragen. Da das Molekül keine chemische Bindung mit der Oberfläche eingeht, spielen Kräfte geringerer Stärke eine Rolle. So wirkt sich die Oberflächenrekonstruktion auf die Anordnung der Moleküle aus. Die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Molekül ist allerdings nicht so groß, als dass bei hohen Konzentrationen eine Umordnung der Oberfläche stattfindet. Die Wechselwirkung der Moleküle mit der Oberfläche bewirkt, dass die Moleküle zu 80% in zwei Anordnungen auf der Oberfläche vorkommen (vgl. Abb. 6.4 und 6.7), wobei nur eine von diesen intakten Ga-Komplexen zugeordnet werden kann. Bis auf den Bruch einer Bindung, der nicht eindeutig auf den Einfluss der Oberfläche zurückgeführt werden kann, sind die Moleküle nur wenig deformiert, was auf schwache Kräfte zwischen Molekül und Oberfläche schließen lässt. Die einzelnen Teile des Moleküls spielen bei der Positionierung der Moleküle eine unterschiedliche Rolle. Die Kräfte zwischen einerseits dem Kopfkompex und andererseits den Benzolringen der Beine und der Oberfläche sind wahrscheinlich für die Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche ausschlaggebend. Die nicht nachweisbare Wechselwirkung der Moleküle untereinander war aus der Kristallstruktur nicht abzuleiten.

Diese Ergebnisse zeigen, wie wichtig es ist, die Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche zu kennen, bevor die elektronischen Eigenschaften untersucht werden können. Mit heutigen theoretischen Methoden ist man noch nicht in der Lage, die genaue Position der Moleküle auf einer Oberfläche vorauszusagen. Und Rückschlüsse aus Experimenten mit anderen Molekülen, z.B. Thiolaten [53], auf Goldoberflächen versagen hier, da die π -Wechselwirkung der Beine und die eines Metallkomplexes mit der Oberfläche eine größere Rolle spielen. Auch die Auswirkungen der Konzentration der Moleküle im Lösungsmittel werden deutlich. Sollen einzelne Moleküle untersucht werden muss mit kleinen Konzentrationen gearbeitet werden. Hier zeigt sich, dass die Anzahl der Moleküle, die wahrscheinlich im Lösungsmittel schon in kurzer Zeit zersetzt werden, nicht zu unterschätzen ist.

Der Vergleich mit den Ergebnissen aus den Experimenten mit sublimierten Molekülen zeigt, dass es sich bei den dort gezeigten Strukturen nicht um intakte Moleküle handeln kann. In allen Messungen an gelösten Ga-Komplexen konnte die Form der Moleküle leicht nachvollzogen werden. Es sind des Weiteren keine ähnlichen Strukturen bei der Untersuchung von den Beinen aus Lösung festgestellt worden. Die Komplexe zersetzen sich also während des Sublimationsprozesses oder sind noch gar nicht sublimiert. Eine völlig andere Anordnung der Moleküle, die zu entsprechenden Formen (Abb. 6.1) auf der Oberfläche führen würde, erscheint sehr unwahrscheinlich. Zur Klärung der STM-Bilder von sublimierten Molekülen ist daher eine exakte Bestimmung des Sublimationspunktes unbedingt notwendig. Nur so kann nachgewiesen werden, ob auch wirklich Ga-Komplexe auf der Oberfläche landen. Die Untersuchung des Einflusses der Probenpräparation auf die Anordnung von durch Physisorption gebundenen Molekülen ist eine spannende Frage, die so vielleicht beantwortet werden könnte.

6.2.2 Elektronische Eigenschaften des Ga-Komplexes

Mit dem STM wird nicht ausschließlich nur die Topografie der Probe abgebildet, sondern auch die lokale Zustandsdichte (vgl. Kapitel 2). Es können also auch die elektronischen Eigenschaften eines einzelnen Moleküls untersucht werden. In vielen Experimenten zu organischen Molekülen auf Oberflächen konnten so schon anhand der STM-Bilder Aussagen über besetzte und unbesetzte Zustände der Moleküle getroffen werden [61].

Die Moleküle konnten in submolekularer Auflösung abgebildet und ihre Lage auf der Oberfläche bestimmt werden. Dadurch können nun die elektronischen Eigenschaften von bekannten Molekülkonfigurationen untersucht werden. Hier ist insbesondere die Frage nach Unterschieden in der elektronischen Struktur von unterschiedlichen Teilen des Ga-Komplexes von Interesse. Die hierzu gewonnenen Erkenntnisse werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

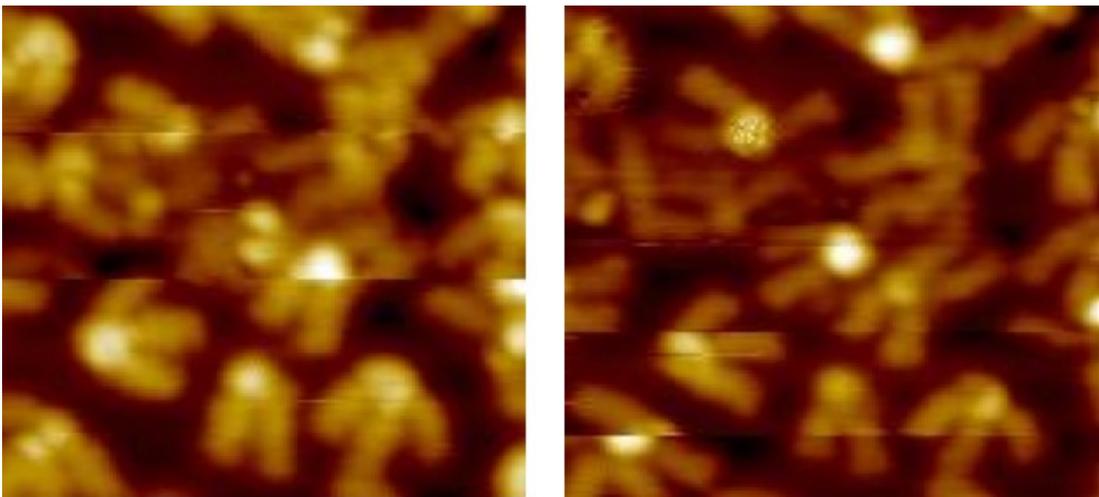


Abbildung 6.10: Ga-Komplex auf Au(111) untersucht bei unterschiedlichen Spannungen: links +2V, rechts -2V, Größe: 10nm x 10nm

Zunächst wurden STM-Bilder, die bei unterschiedlichen Spannungen aufgenommen wurden, verglichen. Hier sind jedoch keine Unterschiede zu erkennen, insbesondere sind Bilder bei Spannungen unterschiedlichen Vorzeichens gleich. In Abbildung 6.10 sind zwei STM-Aufnahmen derselben Stelle bei Spannungen von +2V und -2V dargestellt. Auch in den Höhenprofilen sind innerhalb der Fehlertoleranzen keine Unterschiede in den relativen Höhen des Kopfes und der Beine gegenüber der Goldoberfläche zu erkennen.

Die Elektronen nahe der Fermikante der negativen Elektrode leisten den größten Beitrag zum Tunnelstrom. Geht man davon aus, dass in den STM-Messungen nicht nur eine durch das Molekül modifizierte Austrittsarbeit von Gold abgebildet wird [62], sondern resonant über Molekülzustände getunnelt wird, so legen die Messungen nahe, dass sich das höchste besetzte Molekülorbital (engl. highest occupied molecular orbital = HOMO) über das gesamte Molekül erstreckt.

Auch bei unterschiedlichen Strom-Regelwerten, d.h. unterschiedlichen Abständen zwischen Spitze und Probe, konnten keine Unterschiede in den Bildern festgestellt werden. Auffällig ist, dass der Kopf bei allen Spannungen deutlich heller erscheint als der Rest des Moleküls. (Heller bedeutet bei der benutzten Farbkodierung topografisch höher oder eine höhere Zustandsdichte.) Liegt das Molekül in einer der beschriebenen Anordnungen (vgl. 6.4) auf der Oberfläche, ist der Kopf aber nicht der höchste Punkt des Moleküls, sondern Teile des mittleren Beines sind der Spitze näher als der Kopf. Für die überhöhte Darstellung des Kopfes kann zum einen die Dichte der besetzten Zustände nahe des chemischen Potentials und zum anderen eine besonders gute Ankopplung des Kopfes an die Oberfläche ursächlich sein.

Um Aussagen über die Zustandsdichte bei Energien unterhalb des HOMO und oberhalb des LUMO machen zu können, sind spektroskopische Untersuchungen geeignet. Hier ist von Interesse, ob die Moleküle so mit der Oberfläche wechselwirken, dass die ursprünglichen Eigenschaften der Moleküle (die einzelnen Niveaus im Energiespektrum des Moleküls in der Gasphase) verloren gehen, oder ob diese weitgehend erhalten bleiben. Weiter kann untersucht werden, ob die STM-Bilder nur eine Veränderung in der Austrittsarbeit des Metalls (durch die Anwesenheit von Molekülen) oder resonantes Tunneln über Zustände des Moleküls wiedergeben [62].

Zur Klärung dieser Frage wurden nur Moleküle, die sich in der liegenden Konfiguration (vgl. Abbildung 6.4) auf der Oberfläche befinden, spektroskopisch untersucht, denn diese können als intakt angenommen werden und liegen in relevanten Mengen vor. Ein weiteres Auswahlkriterium war die Dichte der Moleküle: es wurden nur an solchen Molekülen spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, die vereinzelt auf der Oberfläche lagen. Stehende Moleküle wurden zu selten mit dem STM abgebildet, als dass aus STS-Messungen verlässliche Aussagen ableitbar wären.

Auf Grund der submolekularen Auflösung können $I(V)$ -Spektren über verschiedenen Teilen des Moleküls aufgenommen werden. Bei allen Messungen hat die Spitze keinen Kontakt zum Molekül. Eine Untersuchung des Stromtransportes im Kontakt mit dem Molekül war aus Gründen der Drift nicht möglich (vgl. Kapitel 3). Es wurden Spektren auf den äußeren Beinen, die fast auf der Oberfläche liegen, auf dem mittleren Bein, das von der Oberfläche weg zeigt und auf dem Kopf gemessen (vgl. Abbildung 6.11). In diesen Messungen wurde der Scanvorgang während der Bildaufnahme unterbrochen und die Spitze über die zu untersuchende Stelle gefahren, die Feedback-Schleife ausgesetzt (d.h. der Abstand zwischen Spitze und Probe arretiert) und eine $I(V)$ -Kennlinie aufgezeichnet.

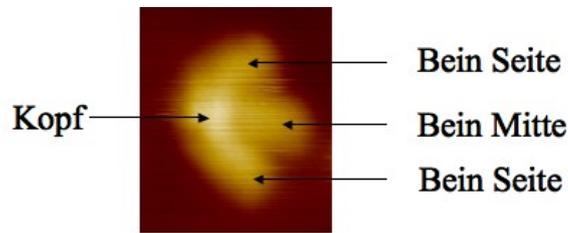


Abbildung 6.11: Benennung der einzelnen Teile des Ga-Komplexes

Stabile $I(V)$ -Kennlinien konnten bei positiver Scan-Spannung von 0V bis 4V und bei negativer Scan-Spannung von 0V bis -4V gemessen werden. Es wurden für die Auswertung ausschließlich Kennlinien verwendet, die keine Unstetigkeiten im Strom, die auf eine Umordnung der Spitze deuten, zeigten. Des Weiteren wurde nach der Aufnahme der Kennlinien überprüft, ob das Molekül noch intakt ist und unverändert auf der Oberfläche liegt. Vor jeder STS-Messung auf dem Ga-Komplex wurde zudem erst auf den Goldflächen zwischen den Molekülen gemessen, um anhand des bekannten Spektrums der Au(111)-Oberfläche zu verifizieren, dass die Spitze des STMs sauber und stabil ist.

Die Stabilität der Spektren war ein wichtiges Kriterium für ihre Berücksichtigung bei der Auswertung. Da bei hohen Spannungen allerdings auch die Zustandsdichte der Spitze zunehmend eine Rolle spielt, geht lediglich ein Bereich zwischen -3.5V und 3.5V in die Diskussion der Ergebnisse ein.

Die gezielte Wahl der Moleküle, bei denen Spektren aufgenommen werden, die Kontrolle über Veränderungen sowohl am Molekül wie auch an der Spitze und die Beschränkung auf Datensätze, die keine Änderungen in der atomaren Anordnung der Spitze suggerieren, verkleinert einerseits die Anzahl verwertbarer Spektren, erhöht aber andererseits die Sicherheit, bei unterschiedlichen Messungen wirklich dieselben Bedingungen vorliegen zu haben. Dies erhöht die Aussagekraft der Messung und die Verlässlichkeit der Interpretation der Spektren.

In Anbetracht der unterschiedlichen Konfigurationen, die die Moleküle auf der Oberfläche einnehmen, erscheint eine kontrollierte Datenaufnahme und -auswertung im Gegensatz zu einem statistischen Ansatz, wie er in Experimenten an molekularen Bruchkontakten verfolgt wird [63, 64, 65], unumgänglich.

Abbildung 6.12 zeigt beispielhafte $I(V)$ -Kennlinien auf Gold und über dem Molekülkopf. Sie verlaufen wie erwartet exponentiell (vgl. Kapitel 2, Gleichungen 2.13 und 2.16). Bei höheren Spannungen ist ein stärkerer Anstieg der Kurven, die am Molekülkopf aufgenommen wurden, zu verzeichnen.

Die Tunnelströme, die bei der Aufnahme von Spektren registriert wurden, bewegten sich betragsmäßig meist in einem Bereich von einigen zehn bis zu einigen hundert Pikoampère. In seltenen Fällen wurden Ströme bis maximal 2.5nA gemessen. Solche Ströme beeinträchtigen die Stabilität der Moleküle also nicht.

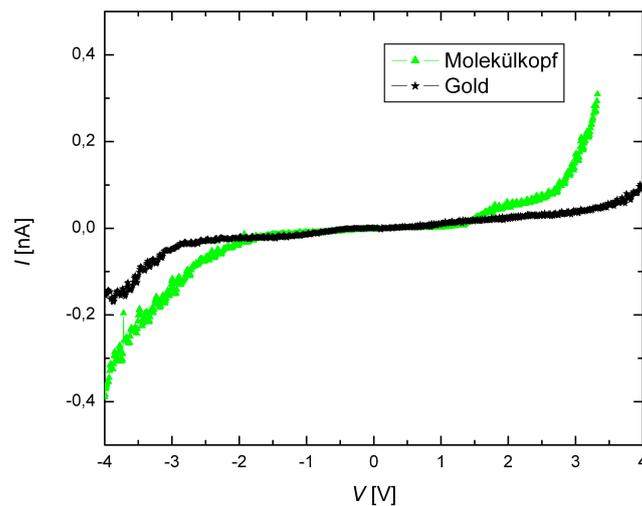


Abbildung 6.12: $I(V)$ -Kennlinien aufgenommen auf Au(111) und dem Kopf des Ga-Komplexes

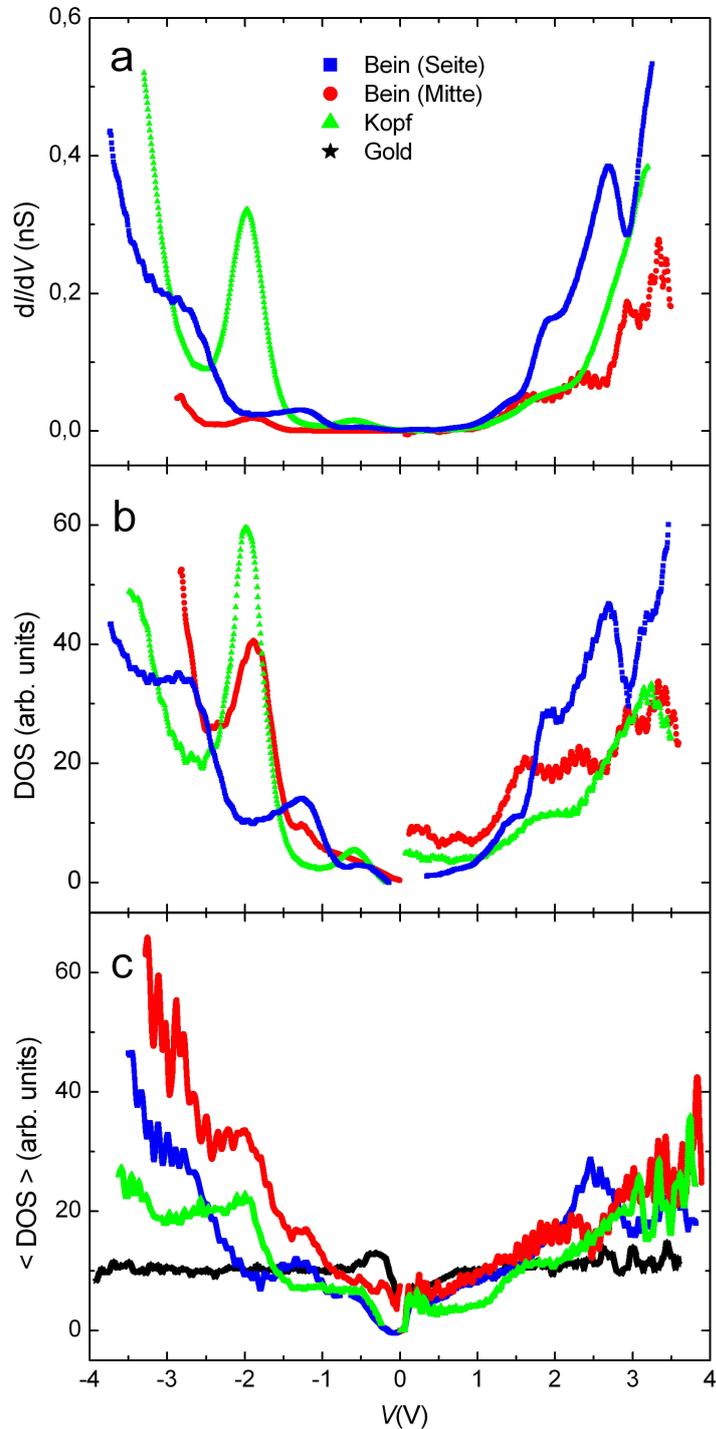


Abbildung 6.13: Spektren aufgenommen auf verschiedenen Teilen des Moleküls. Die Auswertung der $I(V)$ -Kennlinien erfolgte in a) durch Differentiation, b) mit der Methode nach Wagner et al.. In c) ist der Durchschnitt aller Messungen dargestellt. Die Auswertung der Einzelmessung wurde hier mit der Methode nach Wagner et al. durchgeführt.

Die Daten wurden, wie in Kapitel 2.3 dargestellt, ausgewertet.

Abbildung 6.13 zeigt in a) die numerische Ableitung dreier gemessener Kurven, darunter sind in b) dieselben Messungen ausgewertet mit der Methode nach Wagner et al. dargestellt [28]. In b) sind die Peaks und Schultern sehr viel deutlicher zu sehen. Mit Hilfe dieser Aufbereitung der Daten lässt sich nun auch über mehrere Kurven mitteln. Abbildung 6.13c) zeigt den Durchschnitt sämtlicher Messungen jeweils an den beschriebenen Positionen. Zu beachten ist, dass mit dieser Methode eine Mittelung der Spektren möglich ist, die bei verschiedenen Abständen zwischen Probe und Spitze gemessen wurden. Die Zustandsdichte (engl. density of states = DOS) ist in willkürlichen Einheiten angegeben. Die Position der Peaks gibt die Position der Maxima der DOS richtig wieder. Aus den (relativen) Höhen der Peaks in den Spektren können jedoch keine Schlüsse gezogen werden, weil dazu eine genaue Kenntnis des Abstandes zwischen Probe und Spitze nötig wäre. Dieser Abstand ist nicht exakt bekannt, sondern es können nur, auf Grund der eingestellten Spannung und des Regelwertes für den Strom, Annahmen über relative Abstandsänderungen zwischen unterschiedlichen Messungen gemacht werden (vgl. Kapitel 2.3). Für die Auswertung der Spektren wurden für die Abstände Werte zwischen 0.3nm und 0.5nm verwendet. Die Austrittsarbeit von Probe und Spitze wurde auf 5eV festgelegt.

Die $I(V)$ -Kennlinien mussten vor der Berechnung der DOS geglättet werden, da die Rechnung sehr sensitiv für Störungen ist. Es wurde darauf geachtet, dass durch die Glättung keine signifikanten Strukturen herausgeglättet oder Spikes zu glatten Maxima gemacht wurden. Viele Spektren bleiben leicht verrauscht, weshalb die gemittelten Spektren zum Teil unruhiger sind als ausgewählte Einzelspektren.

In den gemittelten Spektren ist deutlich der Unterschied zwischen Spektren zu erkennen, die auf einer sauberen Goldoberfläche aufgenommen wurden und solchen, die auf dem Molekül gemessen wurden. Die Goldkurve verläuft wie erwartet flach bis auf den Oberflächenzustand bei -0.5V [66]. Die Spektren auf allen Teilen des Moleküls zeigen deutliche Strukturen. Dies ist ein Indiz dafür, dass der Kontrast in den STM-Bildern nicht nur auf eine durch das Molekül induzierte Veränderung der Austrittsarbeit von Gold zurückzuführen, sondern durch resonantes Tunneln über Molekülzustände zu erklären ist. Die Spektren auf dem Molekül zeigen Charakteristika, die auf elektronische Zustände des Moleküls deuten. Die Peaks sind nicht so sehr verbreitert, als dass nicht noch einzelne Extrema zu erkennen wären. Wären die Zustände über das ganze Molekül verteilt, wären keine qualitativen Unterschiede zwischen unterschiedlichen Messpunkten auf dem Molekül zu erwarten. Auch eine starke Wechselwirkung des Moleküls mit der Oberfläche hätte zu einer größeren Verbreiterung der Energieniveaus und zur Verschiebung einzelner Niveaus geführt. Im Einklang mit der Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche kann dieser starke Einfluss der Oberfläche ausgeschlossen werden. Allgemein ist zu bemerken, dass die Kurven im Bereich der besetzten Zustände weniger verrauscht sind.

Bei der folgenden Beschreibung wird auf drei ausgewählte (wenig verrauschte) Einzelspektren zurückgegriffen, die jeweils im Wesentlichen (auf eine Ausnahme wird eingegangen) repräsentativ für sämtliche Spektren sind (vgl. Durchschnitt aller Kurven Abbildung 6.12).

Die Energielücke zwischen den besetzten und den unbesetzten Zuständen beträgt etwa 1.8eV und scheint nicht symmetrisch um 0V zu liegen, sondern ist um etwa 0.5eV zu positiven Energien verschoben. (Die ersten besetzten Zustände sind bei ca. -0.5eV und die ersten unbesetzten Zustände bei 1.3eV.) Der Ga-Komplex ist ein neutrales Molekül, die Tendenz Elektronen aufzunehmen oder abzugeben wird als gering eingeschätzt. Zu einer Verschiebung können die Pauli-Abstoßung der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome, van der Waals-Kräfte und/oder veränderte Austrittsarbeiten von der Goldoberfläche führen. Schon auf den ersten Blick lassen sich die Kennlinien in zwei Sätze unterteilen: Auf der einen Seite sind dies die Spektren, die auf dem Kopf oder dem mittleren Bein aufgenommen wurden, auf der anderen sind es die auf dem seitlichen Bein. So ist der Verlauf der Kennlinie, die auf dem mittleren Bein aufgenommen wurde (rot), der auf dem Kopf aufgenommenen (grün), was die Peakpositionen betrifft, ähnlich. Die Beine sind in ihrer chemischen Zusammensetzung alle äquivalent. Das unterschiedliche Verhalten muß seine Gründe also in der unterschiedlichen Wechselwirkung mit der Oberfläche haben. Die seitlichen Beine stehen über nahezu ihre gesamte Länge in Kontakt mit der Oberfläche, das mittlere Bein zeigt dagegen von der Oberfläche weg und der Kontakt wird nur über den Kopf hergestellt. Es lassen sich also zwei Szenarien vorstellen:

- 1.) Es könnte die größere Nähe der seitlichen Beine zur Oberfläche zu einer Veränderung der elektronischen Struktur der Beine führen.
- 2.) Bei schwacher Wechselwirkung der Beine mit der Oberfläche könnten die unterschiedlichen Tunnelwege der Elektronen für die Differenzen in den $I(V)$ -Kennlinien verantwortlich sein.

Im Bereich der besetzten Zustände zeigen sowohl Spektren, die auf dem Kopf aufgenommen wurden, als auch Spektren, die auf dem mittleren Bein gemessen wurden, einen Peak bei -2V. Auf dem seitlichen Bein ist ein Maximum bei -1.3V zu erkennen, welches auch schwach auf dem mittleren Bein nachgewiesen werden kann. Bei -2.7V ist auf dem seitlichen Bein der Ansatz eines Peaks zu erkennen, auch auf dem mittleren Bein ist hier ein starker Anstieg vorhanden.

Das Maximum in der Zustandsdichte bei -2V ist sowohl bei den Spektren auf dem Kopf als auch bei denen auf dem mittleren Bein stets sehr ausgeprägt. Auf dem seitlichen Bein ist hier im Gegenteil ein Minimum vorhanden. Zur Bestimmung der Ursachen für diese Unterschiede muß zunächst geklärt werden, ob die Zustände bei -2V bestimmten Bereichen des Moleküls zugeordnet werden können oder ob sie sich über das ganze Molekül erstrecken. Es kann ausgeschlossen werden, dass die Zustände

im Bereich der Beine lokalisiert sind, denn dann dürfte in den Kennlinien, die über dem Kopf aufgenommen wurden, kein Peak vorhanden sein. Erstrecken sich die Zustände bei -2V über das ganze Molekül, so könnte die These aufgestellt werden, dass die größere Wechselwirkung der seitlichen Beine mit der Oberfläche für das Fehlen des Peaks verantwortlich ist. Diese Aussage ist allerdings so nicht haltbar, da der Kopf der Oberfläche mindestens genauso nahe ist wie die Beine und der beobachtete Peak in den Kopfspektren somit nicht vorhanden sein sollte. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die Zustände bei -2V Orbitalen am Kopf des Moleküls zugeordnet werden können. Damit liegt die Ursache für das Fehlen einer entsprechenden erhöhten Zustandsdichte auf den seitlichen Beinen in unterschiedlichen Tunnelwegen durch das Molekül: Positioniert man die Spitze über dem Kopf des Moleküls, so wird der gemessene Tunnelstrom verursacht durch Elektronen, die von der Oberfläche resonant über Zustände im Molekülkopf in die Spitze tunneln. Dass die Spektren auf dem mittleren Bein ebenfalls Charakteristika des Kopfes aufweisen, kann dann wie folgt erklärt werden: Das mittlere Bein ist über den Kopf mit der Oberfläche verbunden, die Elektronen müssen auf ihrem Weg von der Oberfläche in die Spitze also die Ausdehnung des Kopfes des Moleküls überwinden. Dazu tunneln sie über Zustände in diesem Bereich. Auf dem seitlichen Bein wird dagegen "direkt" von der Oberfläche über Zustände des seitlichen Beines in die Spitze getunnelt. Interessanterweise scheint es keinen Leitungstransport entlang des seitlichen Beines über den Kopf in das Substrat zu geben, denn dann wäre zu erwarten, dass auch in diesen Spektren Eigenschaften des Kopfes wiedergegeben würden.

Die leichte Erhöhung der Zustandsdichte bei -0.6V ist in allen Spektren vorhanden. Sie kann sowohl auf Zustände auf dem Molekül wie auch auf den Gold-Oberflächenzustand zurückzuführen sein [66].

Bei -1.3V ist auf den Beinen eine erhöhte Zustandsdichte gemessen worden. Hier ist anzumerken, dass in einigen Spektren auf dem Kopf bei dieser Spannung kein Tiefpunkt, manchmal sogar eine leicht erhöhte Zustandsdichte vorhanden war. Aussagen über die Lokalisierung der Zustandsdichte sind hier also nicht eindeutig zu treffen.

Ab -2.5V ist auf den Beinen ein starker Anstieg der Zustandsdichte zu verzeichnen, der auf den Kopfspektren erst später einsetzt. Dass dieser Anstieg sowohl auf dem mittleren Bein wie auch auf dem seitlichen Bein vorhanden ist, deutet darauf hin, dass es sich hierbei um Zustände handelt, die auf die Beine begrenzt sind.

Bei positiven Spannungen werden die unbesetzten Zustände spektroskopiert. Hier fällt eine Identifizierung charakteristischer Signaturen schwerer, da die Spektren etwas veräuselter sind. In allen Kennlinien ist um +1.5V eine Schulter zu erkennen. Auf dem Kopf hat die Kurve einen Hochpunkt bei +3.4V. Die Spektren des mittleren Beines zeigen einen deutlichen Anstieg erst ab +2.7V. Bei +3.4V ist ebenfalls ein Hochpunkt vorhanden. Auf den seitlichen Beinen misst man nach einem starken Anstieg ab +1.5V eine kontinuierliche Zunahme der Zustandsdichte und bei +2.7V einen Peak. Nach

einem kurzen Abfall der Zustandsdichte steigt diese dann zu höheren Energien steil an.

Die Kurven lassen vermuten, dass sich die Zustände des LUMO bei +1.5V befinden und über das ganze Molekül ausgedehnt sind. Dies suggeriert der Anstieg aller drei Kurven bei fast gleicher Spannung. Bei höheren Energien ähneln sich auch im Fall der unbesetzten Zustände die Spektren von Kopf und mittlerem Bein. So zeigen beide zwischen +1.7V und +2.5V einen eher flachen Verlauf der Zustandsdichte. Lediglich bei +2.7V ist auf dem mittleren Bein ein Peak vorhanden, der dieses Spektrum vom Kopfspektrum unterscheidet. Bei dieser Energie findet sich allerdings auf den seitlichen Beinen ein starker Anstieg zu einem Maximum. Zustände bei +2.7V scheinen also auf den Beinen lokalisiert zu sein.

Zusammenfassend lässt sich aus den Messungen ableiten, dass das Molekül vermutlich nur schwach mit der Oberfläche wechselwirkt und so charakteristische Moleküleigenschaften erhalten bleiben. Des Weiteren kann festgestellt werden, dass Elektronen auf unterschiedlichen Wegen durch das Molekül tunneln: Kopf und seitliches Bein stehen in direktem Kontakt mit der Oberfläche. Hier können die Elektronen direkt von der Spitze (bzw. Oberfläche) über den Teil des Moleküls in die Oberfläche (bzw. Spitze) tunneln. Beim mittleren Bein wird nicht direkt in die Oberfläche getunnelt, sondern die Elektronen gelangen über Zustände des Kopfes ins Gold.

6.2.3 Vergleich der experimentell bestimmten elektronischen Eigenschaften mit theoretischen Untersuchungen

Um mehr über den Ursprung der erhöhten Zustandsdichten zu lernen, wurden von Karin Fink (KIT, Institut für Nanotechnologie) quantenchemische Rechnungen durchgeführt (vgl. Kapitel 2.4). Mit heutigen theoretischen Methoden ist es noch nicht möglich, für (im Sinne der Geometrie und der Anzahl der Atome) komplexe Moleküle die Lage auf rekonstruierten Oberflächen zu bestimmen. Auch erhöht die wahrscheinlich schwache Wechselwirkung des Moleküls mit der Oberfläche die Bedeutung von van der Waals-Kräften, die in DFT-Rechnungen nur schwer einbezogen werden können. Es wurden daher nur die Energieniveaus der Molekülorbitale (und deren Population) eines einzelnen Moleküls in der Gasphase berechnet.

Die STM-Bilder zeigten, dass das Molekül nicht stark mit der Oberfläche wechselwirkt. In den Spektren waren einzelne Energieniveaus zu erkennen. Aus diesen Gründen ist ein Vergleich mit Rechnungen zu isolierten Molekülen erfolgversprechend. Es stellt sich die Frage, wie viele der ursprünglichen Moleküleigenschaften bei der Physisorption des Ga-Komplexes auf der Oberfläche noch erhalten bleiben und ob tatsächlich unterschiedliche Tunnelwege für die Differenzen in den Spektren des mittleren und des seitlichen Beines verantwortlich sind.

Die TURBOMOLE-Rechnung liefert totale Orbitalenergien für isolierte Moleküle, nur die Werte relativ zueinander sind physikalisch sinnvoll. Daher wurde die Energieskala so verschoben, dass das chemische Potential zunächst in der Mitte zwischen HOMO und LUMO des Moleküls liegt. Eine möglichst gute Übereinstimmung mit den Spektren ergab sich durch Verschieben der errechneten Orbitalenergien um $+0.3\text{eV}$. In der Rechnung wurde die Oberfläche nicht berücksichtigt. Die chemische Zusammensetzung und die Neutralität des Komplexes sprechen gegen einen Ladungsaustausch mit der Oberfläche. Der Wert der Verschiebung von $+0.3\text{eV}$ kann durch ein Zusammenspiel verschiedener Faktoren erklärt werden. Diese sind z.B. die Pauli-Repulsion zwischen Molekül und Oberfläche, die veränderte Austrittsarbeit und die van der Waals-Wechselwirkung. Dass die Oberfläche nicht zu einer starken Verbreiterung oder Verschiebung einzelner Orbitale führt, bestätigt die Vermutung einer schwachen Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Molekül. In Abbildung 6.14 wurden die berechneten Orbitalenergien als graue Balken (mit willkürlicher Höhe) zusammen mit den gemessenen Spektren dargestellt.

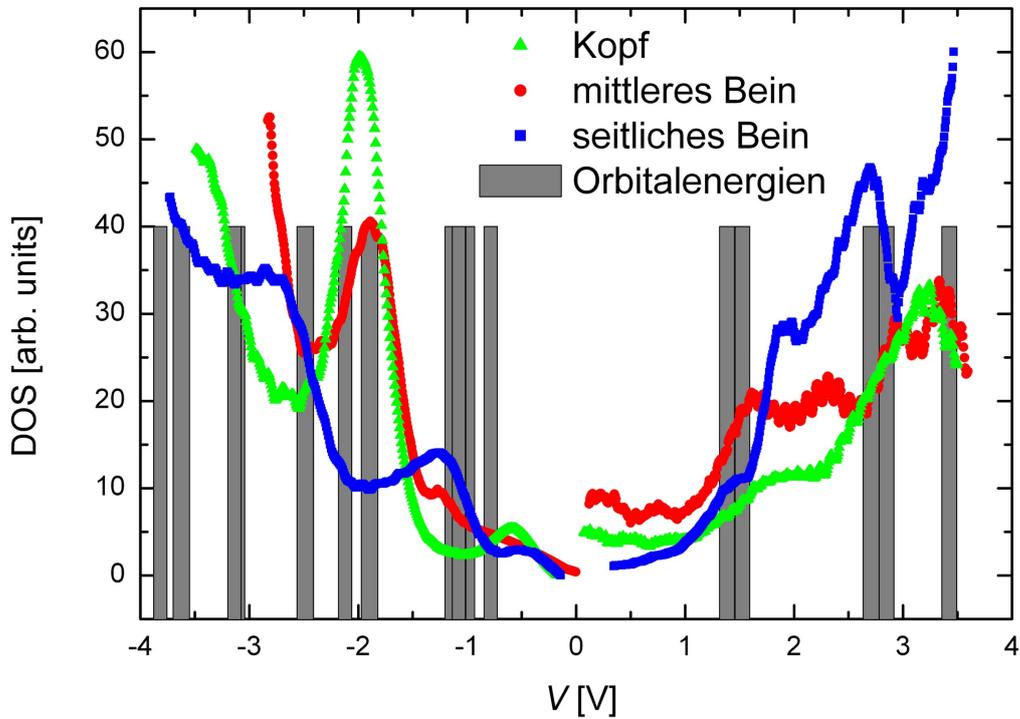


Abbildung 6.14: Spektren, die auf verschiedenen Teilen des Moleküls aufgenommen wurden, und die mit TURBOMOLE berechneten Orbitalenergien

In einigen theoretischen und experimentellen Untersuchungen konnte schon bestätigt werden, dass auch bei self-assembled monolayers (SAMs) die Wechselwirkung zwischen organischen Molekülen und der Metalloberfläche schwach war und insbesondere die Lage der Orbitalenergien zueinander weitgehend erhalten blieb [67, 68]. Es gibt allerdings auch Untersuchungen, die einen starken Einfluss der Oberfläche auf die Zustandsdichte der Moleküle zeigen, dies ist besonders häufig bei starken Wechselwirkungen von π -Elektronen mit der Oberfläche der Fall [69, 68]. Wir führen den geringen Einfluss der π -Elektronen der Beine des Ga-Komplexes auf die verkippte Lage der Moleküle zurück. Die dreidimensionale Struktur der Moleküle, die dazu führt, dass das Molekül nicht flach auf der Oberfläche liegen kann, verhindert die starke Wechselwirkung, die bei flachen Molekülen vorhanden ist. Der Überlapp der Orbitale der seitlichen Beine mit der Oberfläche ist dadurch reduziert. Lediglich eine deutliche Verschiebung des HOMO zu höheren Energien kann festgestellt werden.

Die berechnete Energielücke zwischen den ersten besetzten und unbesetzten Niveaus ($\Delta E_{gap}=2.2\text{eV}$) stimmt gut mit dem experimentell bestimmten Wert ($\Delta E_{gap}=1.8\text{eV}$) überein. Die DFT-Rechnungen zeigen, dass zwischen den Molekülorbitalen immer wieder relativ große Energiebereiche sind, in denen es keine Zustände gibt. Dies führt dazu, dass auch bei Molekülen, die durch Physisorption an der Oberfläche haften, noch einzelne Energieniveaus unterscheidbar sein können, weil die durch die Oberfläche verursachte Verbreiterung der einzelnen Zustände nicht ausreicht, um die Bereiche, in denen es keine Zustände gibt, zu überdecken.

Abbildung 6.15 zeigt einige ausgewählte Orbitale. Es wurden häufig ein zweifach entartetes e-Orbital und ein a-Orbital bei der gleichen Energie gefunden. (Die Bezeichnungen a und e stehen für die irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe C3 [70].) Dies ist auf die C3-Symmetrie des Moleküls zurückzuführen. Diese bedingt, dass verschiedene Linearkombinationen von Zuständen auf den Beinen möglich sind. In Abbildung 6.15 ist der Übersichtlichkeit halber immer nur eines der Orbitale dargestellt. Sind Orbitale auf den Beinen vorhanden, so gibt die Rechnung aber tatsächlich immer die Symmetrie des Moleküls wieder und es finden sich entsprechende Orbitale auf allen Beinen.

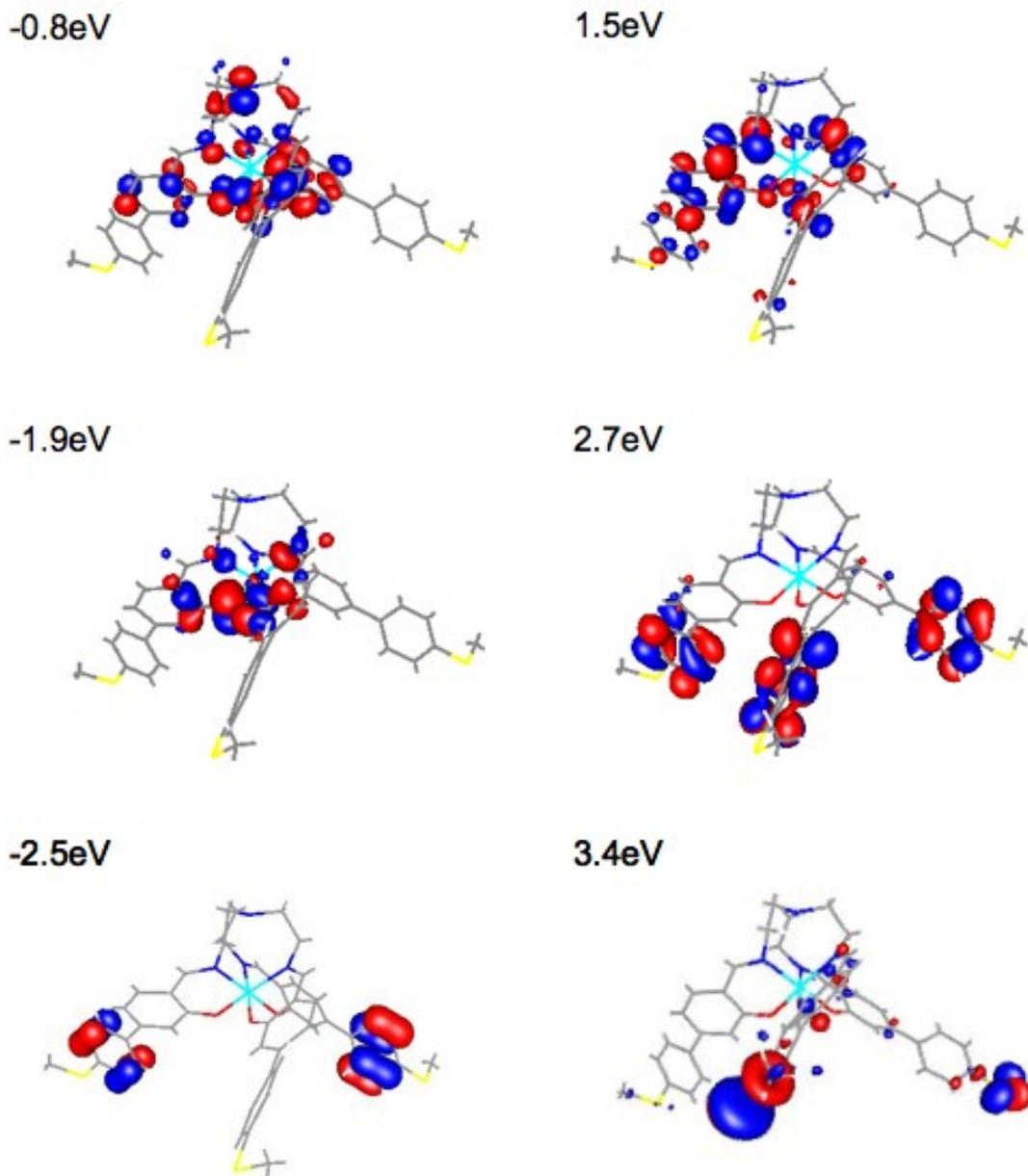


Abbildung 6.15: Ausgewählte berechnete Molekülorbitale. Es ist nur eines von einigen entarteten Molekülorbitalen gezeigt.

Im Folgenden sollen die einzelnen Spektren auf unterschiedlichen Teilen des Ga-Komplexes getrennt besprochen werden. In den ausgewählten repräsentativen Einzelspektren sind diejenigen Orbitalenergien farblich markiert, deren Orbitale auf einem spezifischen Teil des Moleküls vertreten sind.

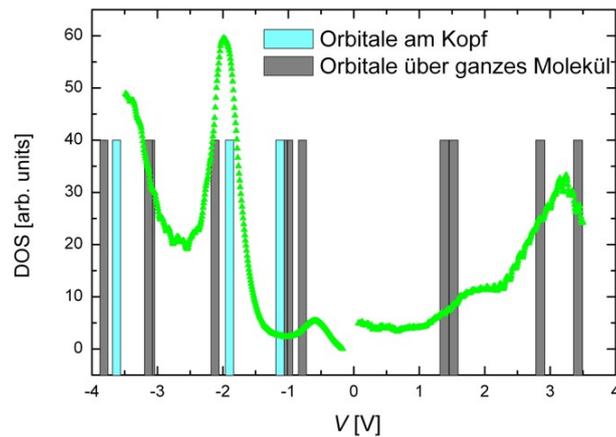


Abbildung 6.16: Vergleich der Spektren, die auf dem Kopf des Moleküls aufgenommen wurden, mit den berechneten Orbitalenergien.

Das Kopfspektrum (Abbildung 6.16) zeigt im Bereich der besetzten Zustände einen Peak bei -2V, der im vorherigen Abschnitt Orbitalen auf dem Kopf zugeordnet wurde. Die Rechnungen bestätigen dies. Deutlich zu erkennen ist die starke räumliche Begrenzung der Orbitale bei -1.9V auf den Bereich des Molekülkopfes (vgl. Abbildung 6.15). Die starke Ausprägung dieses Peaks in den Spektren, zeigt, dass die Elektronen von der Metalloberfläche über Orbitale, die am Kopf lokalisiert sind, in die Spitze tunneln. Den größten Beitrag zu diesen Molekülorbitalen leisten laut Mulliken-Populationsanalyse die p-Elektronen des Sauerstoffs.

Bei -0.7V sollte, laut DFT-Rechnungen, ebenfalls ein Peak auftreten, denn auch hier sind die Orbitale primär am Kopf lokalisiert. Die leichte Verschiebung dieses Peaks zu -0.5V, könnte dadurch zu erklären sein, dass auf reinen Au(111)-Oberflächen ein Oberflächenzustand bei ungefähr -0.5V zu finden ist [66] und dieser dann mit den ersten Molekülzuständen wechselwirkt.

Bei -1.1V ist nur in einigen Spektren eine erhöhte Zustandsdichte zu erkennen. Dies ist nicht zu verstehen, weil sich die Orbitale bei dieser Energie über das gesamte Molekül erstrecken. Vielleicht begünstigt die Ausdehnung dieser Orbitale, die besonders auf den Beinen zu finden sind, eine Wechselwirkung mit der Oberfläche, die zu einer Unterdrückung des Tunnelns in diese Zustände führt.

Bei positiver Spannung tunneln die Elektronen von der Spitze in die Probe, es werden also die unbesetzten Zustände spektroskopiert. Die LUMO-Zustände erstrecken sich über das gesamte Molekül (vgl. Abbildung 6.15). Der Onset der Spektren bei einer Energie von 1.5V stimmt sehr gut mit den theoretischen Vorhersagen überein. Mit steigender Energie sind zunächst keine weiteren Peaks zu erkennen, erst bei 3.2V tritt wieder ein Maximum in der Zustandsdichte auf. Bei dieser Energie sind auch in den Berechnungen wieder Orbitale in der Kopfregion zu finden.

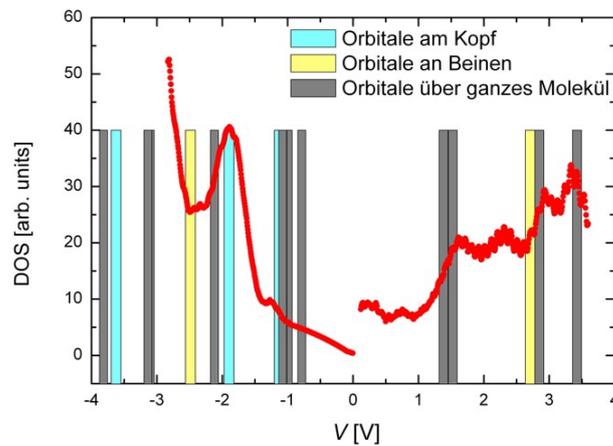


Abbildung 6.17: Vergleich der Spektren, die auf dem mittleren Bein des Moleküls aufgenommen wurden, mit den berechneten Orbitalenergien.

Abbildung 6.17 zeigt die Spektren, die auf dem mittleren Bein aufgenommen wurden. Die Orbitale am Kopf bei -1.9V erstrecken sich auch leicht in den obersten Teil des Beines. Wir gehen davon aus, dass bei Messungen über dem mittleren Bein in diese Zustände getunnelt wird. Die Abstände zwischen dem hinteren Teil des Beines, wo keine besetzten Zustände bei -1.9V sind und den Orbitalen, die in das Bein hineinreichen sind nur klein und können überwunden werden. Der Zustand bei -1.1V ist auch hier nicht in allen Spektren sichtbar. Dieses Ergebnis kann wie im Fall des Kopfes nur auf den Einfluss der Oberfläche zurückgeführt werden. Bei den unbesetzten Zuständen ist auch auf dem mittleren Bein ein starker Anstieg bei 1.5V zu sehen. Bei ca. 2.9V ist ein schwach ausgeprägter Peak zu erkennen, der auch auf den seitlichen Beinen vorhanden ist. Bei 3.2V ist das Maximum dann wie in den Spektren, die über dem Kopf aufgezeichnet wurden, deutlicher. Dies stimmt mit den berechneten Orbitalenergien überein. Der Peak bei 2.4V kann nicht erklärt werden. Da das mittlere Bein von der Oberfläche weg zeigt, befindet sich der Kopf zwischen der Oberfläche und dem Bein. Dies zeigt sich dann darin, dass in den Spektren Kopfeigenschaften zu sehen sind.

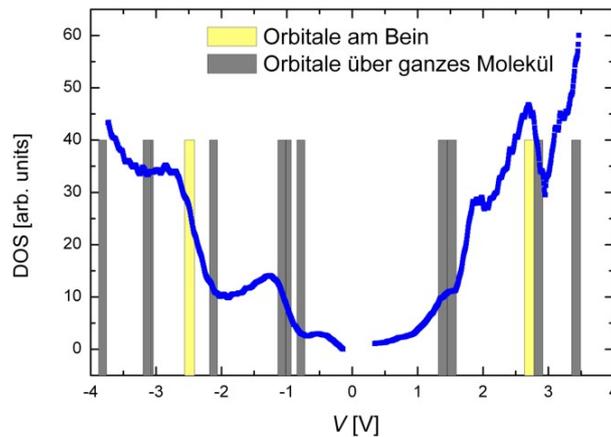


Abbildung 6.18: Vergleich der Spektren, die auf dem seitlichen Bein des Moleküls aufgenommen wurden, mit den berechneten Orbitalenergien.

Die Spektren des seitlichen Beines unterscheiden sich in einem Punkt deutlich von den anderen beiden: Es fehlt der Peak bei -1.9V . Auch beim seitlichen Bein erstrecken sich die Kopforbitale in den oberen Bereich des Beines. Bei den seitlichen Beinen wird nicht in diese Zustände getunnelt. Dies kann zum einen an der stärkeren Wechselwirkung der Beine mit der Oberfläche liegen. Diese beeinflusst möglicherweise diese Zustände. Ein weiterer Grund könnte sein, dass der Abstand zwischen der Spitze und der Oberfläche kleiner ist, wenn sich die Spitze über den seitlichen Beinen befindet, als wenn sie sich über dem mittleren Bein befindet. Dies könnte dazu führen, dass die Elektronen vom Gold durch das seitliche Bein direkt in die Spitze tunneln. Gäbe es einen Leitungsprozess für die Elektronen entlang des Beines, so müssten, wenn auch vielleicht nicht so intensiv, Eigenschaften des Kopfes - also eine Erhöhung der Zustandsdichte bei -1.9V - auftreten. Stattdessen ist bei dieser Energie aber ein Minimum.

Der Peak bei -1.2V ist auch hier nicht in allen Spektren vorhanden. Es scheint also insgesamt eine Wechselwirkung der HOMO-Zustände mit der Oberfläche vorzuliegen, die ein Tunneln aus diesen Zuständen unterdrückt. Im Bereich der unbesetzten Zustände ist das LUMO bei 1.5V auch beim seitlichen Bein in Form einer starken Zunahme der Zustandsdichte zu erkennen. Des Weiteren findet man hier eine gute Übereinstimmung des berechneten Peaks bei $+2.7\text{V}$, bei dem die Orbitale ausschließlich auf den Beinen lokalisiert sind, mit dem gemessenen Peak. Das Fehlen des Peaks in den Spektren auf dem Kopf spricht wieder dafür, dass die Elektronen nicht entlang des seitlichen Beines tunneln.

Auf dem mittleren Bein ist dagegen eine Erhöhung zu erkennen. Hier tunneln, die Elektronen durch das Bein in den Kopf und dann in die Goldoberfläche.

Der Vergleich der unterschiedlichen Teile des Moleküls, zeigt, dass tatsächlich unterschiedliche Tunnelwege durch das Molekül bestehen. Der eine ist der direkte Weg von der Spitze durch das seitliche Bein in die Oberfläche. Der andere führt über Zustände des Kopfes in die Oberfläche. Ein Leitungsprozess entlang des Beines konnte nicht nachgewiesen werden. Offensichtlich verhindert der "Kurzschluss" der Metalloberfläche mit den π -Orbitalen der Beine, dass nachweisbar viele Elektronen diesen Weg nehmen. Die chemische Zusammensetzung der Beine führt zu ausgedehnten π -Orbitalen, die eigentlich einen guten Stromtransport ermöglichen sollten. Der Weg direkt in die Oberfläche wird aber offensichtlich stark bevorzugt.

Des Weiteren ist die Verdrehung der Benzolringe zueinander zu beachten. Es wurde schon in anderen Experimenten nachgewiesen, dass dies einen negativen Einfluss auf die Leitfähigkeit hat [50, 51], da der Überlapp der Orbitale der einzelnen Benzolringe schwächer ist.

Es wird klar, dass Untersuchungen zu einzelnen molekularen Drähten, die durch lineare Moleküle dargestellt werden, nur an - auf der Oberfläche stehenden - Molekülen unternommen werden können. Andernfalls wird der Transport sehr wahrscheinlich senkrecht zur Drahtachse verlaufen. Unsere Moleküle liegen nicht vollständig flach auf der Oberfläche und dennoch ist der bevorzugte Transportweg durch die Beine und nicht entlang der Beine. Bei linearen Molekülen, die flach liegen, ist zu erwarten, dass ein Tunneln der Elektronen in Richtung des Drahtes im Vergleich zum Tunneln durch den Draht noch unwahrscheinlicher ist.

6.2.4 Theoretische Untersuchungen und Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche

Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen können ebenfalls Indizien für die Gründe der Lage des Ga-Komplexes auf der Goldoberfläche liefern. In den STM-Bildern erscheint der Kopf des Moleküls stets heller als der Rest des Moleküls. Dies kann jetzt verstanden werden, denn die ersten besetzten Zustände sind insbesondere auf die p-Orbitale des Sauerstoffs zurückzuführen. Auch das Stickstoffatom am Kopf des Moleküls liefert hier mit den p-Elektronen einen entscheidenden Beitrag.

Die energetisch tiefer bzw. höher liegenden Molekülzustände sind über das ganze Molekül verteilt. Dies erklärt, warum bei Messungen bei unterschiedlichen negativen Spannungen keine Differenzen in den Bildern festgestellt werden konnten. Den größten Beitrag zum Tunnelstrom liefern die besetzten Zustände nahe der Fermikante bzw. hier des chemischen Potentials. Da sich diese über das ganze Molekül erstrecken (vgl. Abbildung 6.19), sehen die Bilder nahezu gleich aus. Im Bereich der unbesetzten Zustände liegt das gleiche Verhalten vor. Auch hier tragen fast alle Teile des Moleküls zur Zustandsdichte nahe des chemischen Potentials bei. Damit ist nicht nur eine Unterscheidung von Messungen bei unterschiedlichen positiven Spannungen schwierig, sondern auch die Messungen bei Spannungen unterschiedlichen Vorzeichens ähneln sich sehr.

Weiter kann man auch mit der Zuordnung der Zustände zu Bereichen des Moleküls versuchen die Positionierung der Moleküle bezüglich der Oberfläche zu erklären.

Die größten Beiträge im Bereich der ersten besetzten Zustände liefern die Atome im Kopfbereich und den ersten Kohlenstoffringen. Die Beiträge der Schwefelatome sind hier anscheinend noch sehr gering. Damit sollte eine Wechselwirkung mit der Oberfläche in erster Linie über den Kopf und die Beine erfolgen. Dies könnte erklären, warum die Moleküle auf der Oberfläche liegen und nicht vermittelt durch eine Schwefel-Gold-Bindung stehen.

Bei den unbesetzten Zuständen wird ein ähnliches Bild gezeichnet. In diesem Energiebereich sind die ersten freien Zustände auf den obersten Kopfbereich konzentriert. Auch hier spielen die Schwefelatome eine untergeordnete Rolle. Eine Wechselwirkung mit den Elektronen der Oberfläche ist also auch hier zunächst im Bereich des Kopfes möglich.

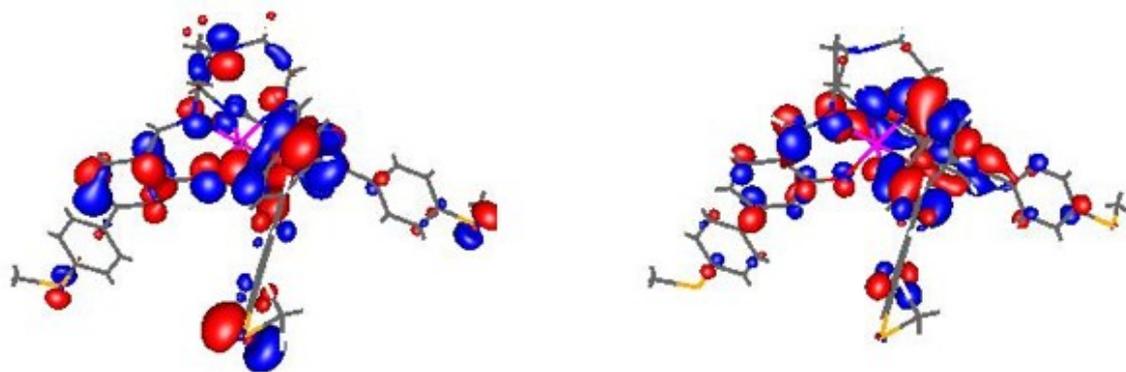


Abbildung 6.19: Orbitale im Bereich von $|V|=1.5\text{eV}$ um das chemische Potential. Links: besetzte Zustände, rechts: unbesetzte Zustände

Kapitel 7

Der Ga-Komplex auf Ag(111)

Die bisherigen Untersuchungen wurden alle an Molekülen auf einer Au(111)-Oberfläche durchgeführt. In einem nächsten Schritt soll nun der Einfluss der Oberfläche genauer untersucht werden, indem der Ga-Komplex auf eine Ag(111)-Oberfläche aufgebracht wird.

Es sollte möglichst nur dieser Parameter variiert werden, deshalb wurde der Ga-Komplex wieder in Dichlormethan gelöst. Die Größe des verwendeten Silber-Einkristalls entspricht genau der Größe des Goldeinkristalls. Auch die Silberoberfläche ist 0.3cm x 1cm groß. Es wurden auch die gleichen Konzentrationen verwendet, was zu einer ähnlichen Oberflächenbedeckung führen sollte.

Das Vorgehen bei der Präparation der Proben ist identisch zu der im Fall von Gold (vgl. 3.3 und 6.2).

Trotz dieser identischen Bedingungen sehen die STM-Bilder sehr verschieden aus. In Abbildung 7.2 ist eine typische Aufnahme gezeigt. Die Ga-Komplexe liegen sehr dicht, einzelne Moleküle können nur schwer identifiziert werden. Zwischen den stark bedeckten Gebieten sind immer wieder kleine leere Regionen zu erkennen. Diese leeren Gebiete haben keine charakteristische Form und Größe. Sie sind vereinzelt auf der Oberfläche zu finden und fast nie zusammenhängend. Je niedriger die Konzentration gewählt wird, desto größer werden diese Bereiche, bis sich bei sehr kleinen Bedeckungen das Bild umkehrt und dann große Teile der Oberfläche leer sind und vereinzelt stark bedeckte Flächen auftreten (vgl. Abbildung 7.2).

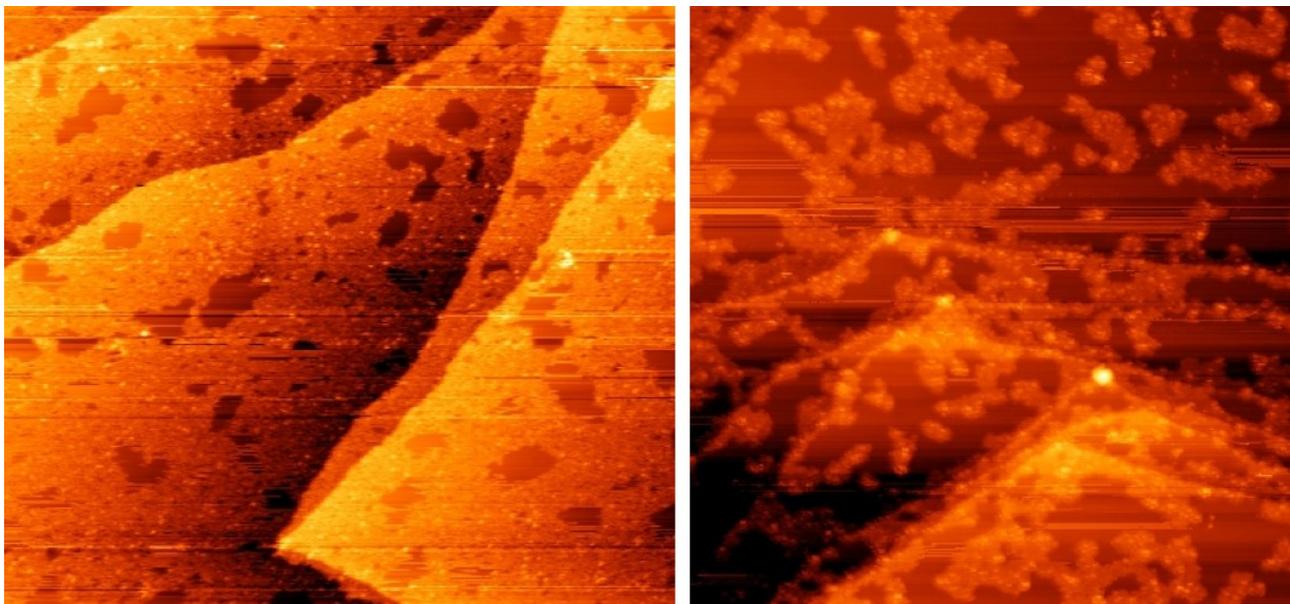


Abbildung 7.1: Ga-Komplex auf Ag(111); links: 200nm x 180nm, rechts: 200nm x 200nm $V_{gap} = 2V, I_{set} = 30pA$

Innerhalb der Bereiche hoher Oberflächenbedeckung können hauptsächlich die Formen der Beine wiedererkannt werden. Die STM-Bilder lassen vermuten, dass der Großteil der Ga-Komplexe zerfallen ist. Der Einfluss der Ag(111)-Oberfläche auf diesen Komplex scheint also erheblich größer zu sein als der von Gold.

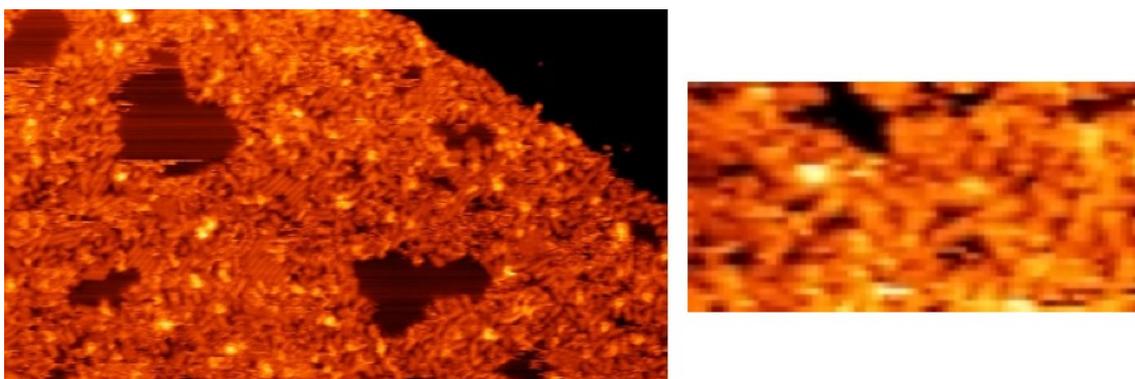


Abbildung 7.2: Ga-Komplex auf Ag(111); links: 17nm x 30nm, rechts: 3nm x 6nm ($V_{gap} = 2V, I_{set} = 30pA$)

Wurden Lösungen niedrigerer Konzentrationen untersucht, so sind, wie bereits erwähnt, Teile der Oberfläche nach wie vor stark bedeckt, während die Größe der unbedeckten Flächen wächst. Im Unterschied zur Au(111)-Oberfläche clustern die Ga-Komplexe also auf Ag(111).

Dichlormethan bildet auf der Ag(111)-Oberfläche keine geordneten Strukturen, allerdings ähnelt die Oberflächenbedeckung der des Ga-Komplexes: auch hier sind Teile der Oberfläche stark bedeckt und Teile nahezu leer. Dies führt zu der Annahme, dass bei der Anordnung der Ga-Komplexe auf der Silberoberfläche das Lösungsmittel einen Einfluss hat. Um dies genauer zu untersuchen, sollte der Ga-Komplex in einem anderen Lösungsmittel gelöst und auf die Oberfläche aufgebracht werden.

Auf Grund der hohen Oberflächenbedeckung war es nicht möglich, STM-Bilder mit ausreichender Auflösung aufzunehmen, um die These zu verifizieren, dass der Ga-Komplex auf Silber zerfällt. Sollte Dichlormethan die Clusterung der Moleküle bewirken, könnte ein Wechsel des Lösungsmittels zur Klärung beitragen. Die bisherigen Untersuchungen von Ga-Komplexen auf Silber zeigen, dass der Einfluss der Oberfläche entscheidend für die Stabilität und Anordnung der Komplexe auf Oberflächen ist. Einen detaillierteren Einblick in diese Wechselwirkung können vielleicht zukünftige Untersuchungen geben.

Kapitel 8

Fe-Komplex und Zn-Komplex

Die Untersuchungen des Ga-Komplexes zeigten, dass vermutlich der Kopf des Komplexes die Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche entscheidend mitbestimmt. Außerdem konnte festgestellt werden, dass die wesentlichen elektronischen Eigenschaften des Ga-Komplexes auch auf der Oberfläche erhalten bleiben. Zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Metallatome im Komplex wurden auch ein Fe- und ein Zn-Komplex dargestellt. Wie in Kapitel 4.2.2 besprochen, ist ein Austausch des Metallatoms ohne kleine Veränderungen am Molekül-Kopf nicht möglich.

Der Fe- und der Zn-Komplex sind beide zweifach positiv geladen, was die Abbildung mit Hilfe des STMs ungleich schwieriger macht als beim Ga-Komplex. Bei großen positiven Spannungen führt die Ladung dazu, dass sich das Molekül im Feld zwischen Probe und Spitze in Richtung der Spitze bewegt. Bei großen negativen Spannungen bewegt sich das Gegenion an die Spitze. Auf Grund der zweifach positiven Ladung gehören zu jedem Molekül zwei einfach geladene Gegenionen. Damit befinden sich auf der Oberfläche neben den positiv geladenen Komplexionen auch noch doppelt so viele Gegenionen. Trotz dieser Schwierigkeiten gelang es die Moleküle auf Au(111)-Oberflächen abzubilden.

8.1 Anordnung des Fe-Komplexes auf Au(111)

Aus den Übersichtsbildern (Abbildung 8.1) wird ersichtlich, dass die Komplexionen und Gegenionen sich anhäufen. Auf der Oberfläche finden sich nebeneinander nahezu leere und sehr stark bedeckte Gebiete. Dies ist ein starkes Zeichen für die - im Vergleich zum Ga-Komplex - stärkere Wechselwirkung der Moleküle untereinander. Die attraktiven Coulombkräfte zwischen den Fe-Komplexen und den Gegenionen sind der Grund für dieses Verhalten. Es zeigt sich, dass die Moleküle geladen sind und untereinander wechselwirken. Die Metalloberfläche scheint die Ladung nicht ausreichend

durch Bildladungen zu kompensieren.

In Abbildung 8.1 rechts kann man erkennen, dass der Einfluss der Goldoberfläche auf die Anordnung der Moleküle dennoch vorhanden ist. Innerhalb der stark bedeckten Gebiete ist keine Ordnung der Moleküle auszumachen (es ist sogar fast unmöglich, einzelne Moleküle zu identifizieren), die Ränder dieser Gebiete folgen aber deutlich der Herringbone-Rekonstruktion der Goldoberfläche. Da die Grenze zwischen bedeckten und leeren Oberflächenteilen nicht eindeutig einem bestimmten Bereich der Herringbone-Rekonstruktion zugeordnet werden kann, ist es schwierig, Aussagen über die Gründe für die Anordnung der Moleküle zu machen.

Ob die Herringbone-Rekonstruktion in den stark bedeckten Zonen noch vorhanden ist, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Der Verlauf der Rekonstruktion in den umliegenden leeren Oberflächengebieten weist aber darauf hin: Unterbricht eine bedeckte Fläche die Rekonstruktion, so entspricht sie nach der Unterbrechung genau dem extrapolierten Verlauf.

Die Identifikation einzelner Moleküle bei hoher Oberflächenbedeckung war nur schwer möglich.

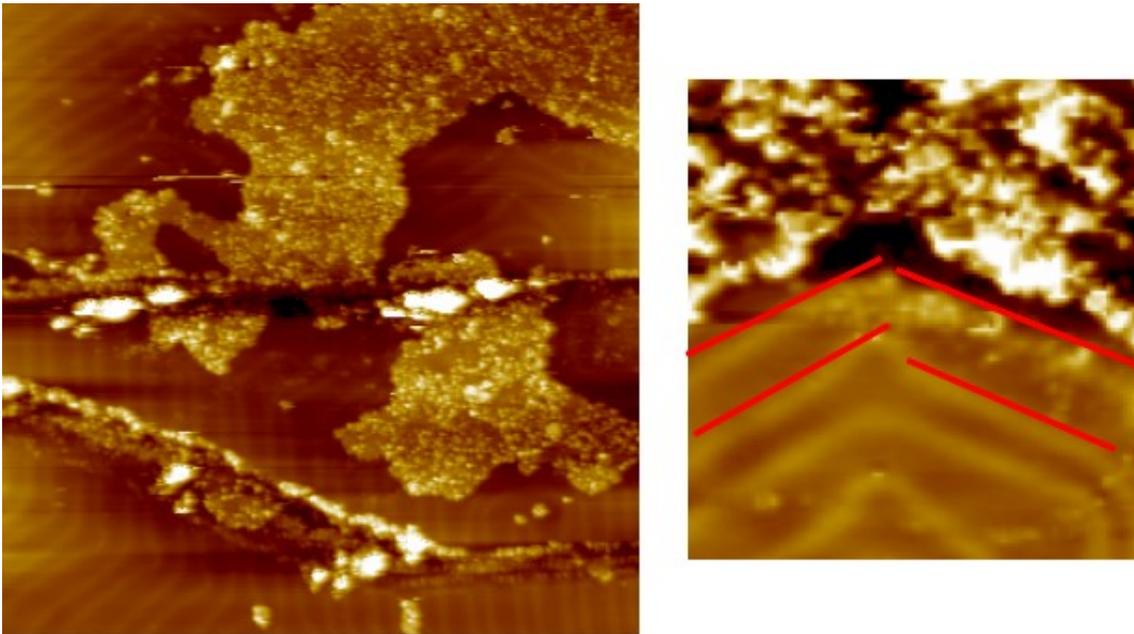


Abbildung 8.1: Proben, die mit gelösten Fe-Komplexen präpariert wurden, weisen eine Clusterung der Moleküle auf. (100nm x 100nm, $V_{gap}=2.5V$, $I_{set}=40pA$)

Abbildung 8.2 zeigt eine STM-Aufnahme, bei der einige Moleküle trotz starker Bedeckung auszumachen sind. Insbesondere die Struktur der Beine, die sich in solchen Bildern wiederfindet, lässt den Schluss zu, dass die starke Oberflächenbedeckung mehrheitlich auf Fe-Komplexe zurückzuführen ist.

Um mehr Indizien dafür zu sammeln, dass es sich bei den Strukturen in diesen Gebieten um Fe-Komplexe oder Teile von diesen handelt, wurde das Lösungsmittel variiert. Auch die Vermutung, dass die Anordnung der Moleküle nicht durch das Lösungsmittel bestimmt wird, kann auf diese Weise untersucht werden. Dichlormethan bildet, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, Strukturen auf Au(111), die in den STM-Bildern der Fe-Komplex-Lösung nicht wiedergefunden werden konnten. Als zweites Lösungsmittel wurde Acetonitril verwendet. Vergleicht man die STM-Bilder von Acetonitril auf Au(111) mit denen des in Acetonitril gelösten Fe-Komplexes, so unterscheiden sich diese und es kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei den stark bedeckten Gebieten lediglich um das Lösungsmittel handelt. Nachdem dies festgestellt wurde, konnte der Fragestellung nachgegangen werden, ob verschiedene Lösungsmittel zu unterschiedlichen Anordnungen der Fe-Komplexe führen. In den STM-Bildern konnten keine Unterschiede festgestellt werden. Die Anordnung dieser Moleküle kann also nicht auf den Einfluss eines bestimmten Lösungsmittels reduziert werden.

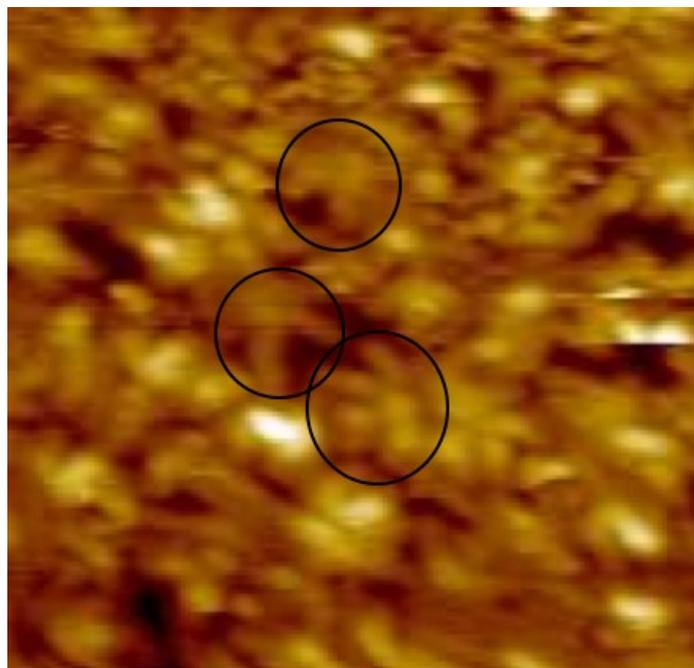


Abbildung 8.2: Ausschnitt aus einem Gebiet, das stark mit Fe-Komplexen bedeckt ist. Drei Moleküle sind beispielhaft markiert. ($15\text{nm} \times 15\text{nm}$, $V_{gap} = 2.3\text{V}$, $I_{set} = 38\text{pA}$)

In den nahezu leeren Gebieten sind vereinzelt kleine Cluster und selten auch einzelne Fe-Komplexe zu finden. Der Fe-Komplex lagert sich hauptsächlich in den fcc- und hcp-Bereichen der Goldrekonstruktion an. Wie schon beim Ga-Komplex kann man auf den Bildern erkennen, wie die einzelnen Moleküle der Rekonstruktion folgen und insbesondere an den Ellenbogen der Herringbone-Struktur zu finden sind (Abbildung 8.3).

Auch hier liegen die Komplexe, wie beim Ga-Komplex, hauptsächlich gekippt auf der Oberfläche. Des Weiteren neigen die Fe-Komplexe dazu sich während des Scans der STM-Spitze über die Probe zu bewegen, was an streifigen und unscharfen Bildern zu erkennen ist.

Abbildung 8.3a zeigt ein um etwa 45° aus der stehenden Position verkipptes Molekül und in b) eines, bei dem wahrscheinlich ein Gegenion eine eindeutige Identifizierung erschwert. Es könnte sich auch um zwei Fe-Komplexe handeln, die miteinander verschränkt sind. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse zeigen beim Fe-Komplex, dass die Moleküle mit dem Kopf gegeneinander liegen (vgl. Abbildung 4.7). Eine Anordnung, wie sie auf der Oberfläche zu finden ist, konnte nicht identifiziert werden.

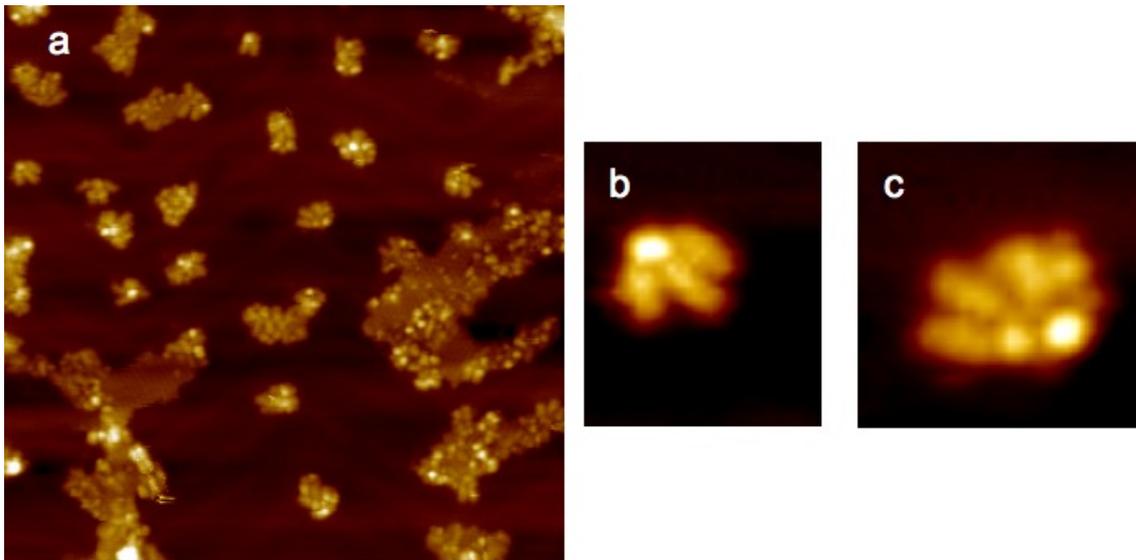


Abbildung 8.3: Fe-Komplexe liegen selten einzeln auf der Oberfläche. Erst bei sehr niedrigen Oberflächenbedeckungen können sie mit dem STM abgebildet werden.

(a) $50\text{nm} \times 50\text{nm}$, b) $5\text{nm} \times 5\text{nm}$ c) $5\text{nm} \times 5\text{nm}$; $V_{gap}=2\text{V}$, $I_{set}=30\text{pA}$)

8.2 Anordnung des Zn-Komplexes auf Au(111)

Die STM-Bilder des Zn-Komplexes unterscheiden sich kaum nicht von denen des Fe-Komplexes (vgl. Abbildung 8.3). Der Zn-Komplex ordnet sich sowohl in Bereichen

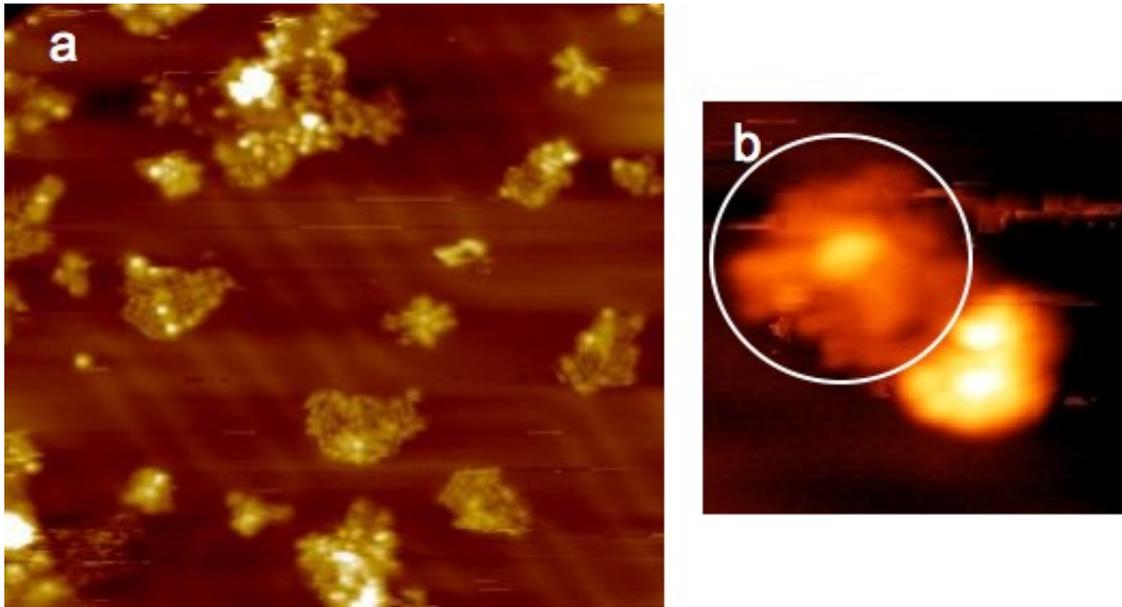


Abbildung 8.4: Die STM-Bilder die von Proben mit adsorbierten Zn-Komplexen aufgenommen wurden, sind denen mit Fe-Komplexen sehr ähnlich. (a) 46nm x 50nm $V_{gap}=1.85V$ $I_{set}=27pA$; b) 8nm x 8nm $V_{gap}= -2.2V$ $I_{set}=27pA$)

niedriger wie auch solchen hoher Oberflächenbedeckung wie der Fe-Komplex an. Auch hier scheinen die Moleküle hauptsächlich in den fcc-Bereichen der Herringbone-Rekonstruktion zu liegen. Die Identifizierung einzelner Zn-Komplexe ist auch in diesem Fall schwierig. In Abbildung 8.4b ist ein STM-Bild gezeigt, in dem ein Zn-Komplex zu erkennen ist (mit weißem Kreis markiert), der in einer Konfiguration auf der Oberfläche liegt, wie sie beim Ga-Komplex schon beobachtet wurde (vgl. Abbildung 6.7). Im Fall des Ga-Komplexes wurden solche Formen durch das Aufbrechen einer Bindung erklärt. Auch beim Zn-Komplex kann eine solche Anordnung nicht mit einem intakten Molekül in Verbindung gebracht werden. Neben diesem Komplex ist in Abbildung 8.4b eine weitere Konfiguration zu sehen, die häufig auf der Oberfläche beobachtet wurde. Diese Strukturen ließen sich nicht besser auflösen, so dass eine Interpretation nicht möglich war.

Spektroskopische Untersuchungen am Zn-Komplex führten zu keinen Ergebnissen. Auch hier zeigen die Kennlinien Sprünge, die eine Vielzahl von Ursachen haben können.

Neben Umordnungen der Spitzenatome, können dies Komplexionen oder Gegenionen sein, die sich im elektrischen Feld zwischen Probe und Spitze, je nach Vorzeichen der Spannung auf die Spitze zu oder von ihr weg bewegen.

Der Vergleich der bisher untersuchten Komplexe bestätigt die These, dass die starke Clusterung der Moleküle auf ihre Ladung und die Existenz von Gegenionen zurückzuführen ist. Bei dem neutralen Ga-Komplex wurde diese nämlich nicht beobachtet.

Kapitel 9

Ru-Komplex

Im letzten Kapitel wurde der Einfluss des Kopfkomplices auf die Lage der Moleküle auf der Au(111)-Oberfläche untersucht. Bei allen drei bisher untersuchten Komplexen konnten keine Veränderungen der Lage der Moleküle auf der Oberfläche bei unterschiedlichen Kopfkomplices festgestellt werden. Während die Anordnung der Moleküle zueinander die unterschiedlichen Stärken der Kräfte zwischen den Komplexen wiedergibt, kann aus den STM-Bildern nicht auf eine wachsende oder sinkende Wechselwirkung des Kopfes mit Gold bei veränderten Zentralatomen geschlossen werden. Durch die Synthese von Molekülen, die andere Bein- und Fußgruppen besitzen, kann untersucht werden, ob diese Molekülteile eine entscheidende Rolle bei der Positionierung der Moleküle auf der Oberfläche spielen im Vergleich zum Kopf des Moleküls.

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse zu einem Ru-Komplex vorgestellt. Auch dieser Komplex ist geladen, was wieder eine spektroskopische Untersuchung erschwert.

9.1 Anordnung des Ru-Komplices auf Au(111)

Für die STM-Messungen an Ru-Komplices auf Au(111) wurden Lösungen mit Konzentrationen von 10^{17} Molekülen/l auf die Goldoberfläche aufgebracht und dann die Proben kurz bei niedrigen Temperaturen um 40°C geheizt.

Abbildung 9.1 zeigt die Au(111)-Oberfläche, die mit einer hohen Konzentration von Ru-Komplices bedeckt ist. Auffällig ist, dass die Moleküle im Gegensatz zu den anderen untersuchten Komplexen ordnen.

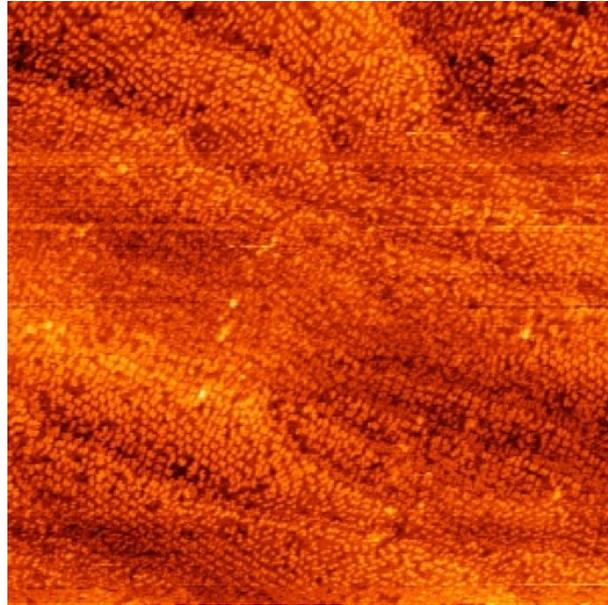


Abbildung 9.1: Ru-Komplexe ordnen sich auf Au(111) paarweise an. Die Ordnung ist in der Nähe der Stufenkanten am stärksten ausgeprägt und nimmt zur Terrassenmitte hin ab. (200nm x 200nm; $V_{gap} = -2.5V$, $I_{set} = 40pA$)

Die Herringbone-Rekonstruktion ist nicht mehr zu erkennen. Auch die Dichte und Lage der Moleküle auf der Oberfläche lässt im Gegensatz zum Ga-Komplex keine Rückschlüsse auf die darunterliegende Goldoberfläche zu. Die Ru-Komplexe ordnen sich in Reihen an (vgl. Abbildung 9.1 und 9.2).

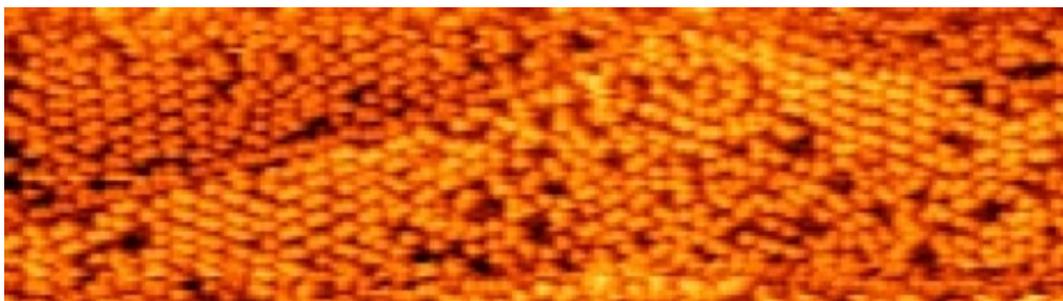


Abbildung 9.2: Die Ru-Komplexe ordnen sich in Reihen an. (42nm x 152nm; $V_{gap} = 2V$, $I_{set} = 37pA$)

Die Ru-Komplexe liegen paarweise auf der Oberfläche (vgl. Abbildung 9.3). Ein heller Punkt kann auf Grund seines Durchmessers ($\approx 1.4\text{nm}$) mit einem Ru-Komplex identifiziert werden. Der Abstand zweier Moleküle in einem Dimer beträgt 1.3nm und die Entfernung von einem Dimer zum nächsten sind 3.8nm . Die Molekül-Paare liegen in Reihen auf der Oberfläche. Der Abstand zweier Reihen zu einander beträgt abwechselnd 2.4nm und 3.0nm .

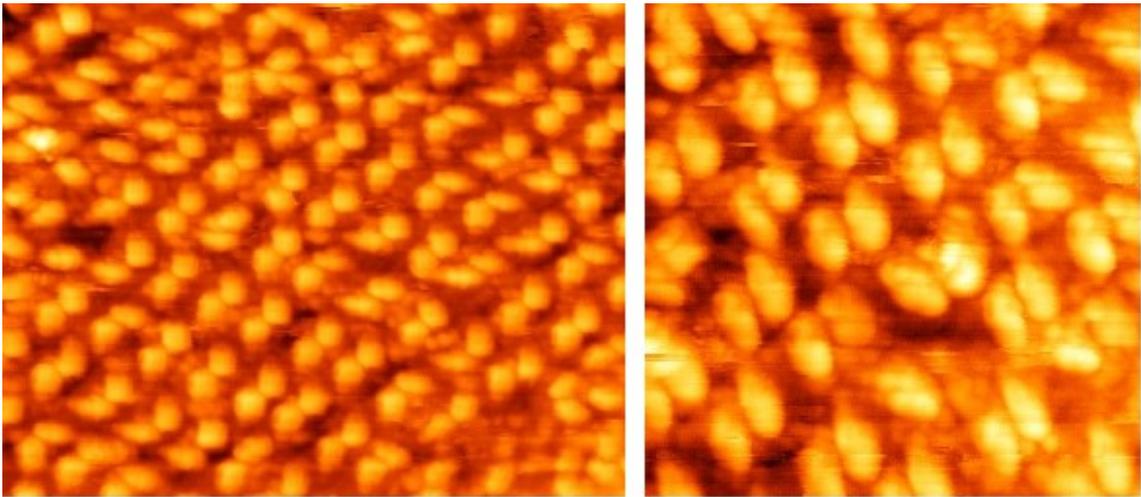


Abbildung 9.3: Reihen von Molekül-Dimeren. Links: $26\text{nm} \times 32\text{nm}$; $V_{gap} = -2\text{V}$, $I_{set} = 30\text{pA}$; rechts: $15\text{nm} \times 15\text{nm}$; $V_{gap} = -1.5\text{V}$, $I_{set} = 140\text{pA}$

Die Acetyl-Schutzgruppe sollte auf Grund der Wechselwirkung mit der Goldoberfläche abspalten und so eine kovalente Bindung des Moleküls über die Schwefelatome zur Oberfläche ermöglichen.

Die Wechselwirkung zwischen Ru-Komplex und Oberfläche sollte damit größer sein als im Falle des Ga-Komplexes. Um so erstaunlicher scheint es, dass hier nicht die Kräfte zwischen dem Molekül und der Oberfläche die Anordnung bestimmen, sondern die Moleküle überwiegend untereinander wechselwirken.

Die Gegenionen konnten mit dem STM bei den verwendeten Strom- und Spannungsparametern nicht auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Daher kann nicht eindeutig bestätigt werden, dass sie bei der Anordnung der Ru-Komplexe eine entscheidende Rolle spielen. Der Fe- und der Zn-Komplex sind allerdings auch zweifach positiv geladene Moleküle und als Gegenionen dienten auch dort PF_6^- -Ionen. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Gegenionen die Ordnung der Ru-Komplexe bedingen, scheint daher nur gering zu sein, da im Fall von Fe- und Zn-Komplexen keine Ordnung beobachtet wurde.

Um ausschließen zu können, dass die Ordnung der Ru-Komplexe allein auf das Lösungsmittel zurückzuführen ist, wurden drei unterschiedliche Lösungsmittel verwendet. Die STM-Bilder von Ru-Komplexen, die in Aceton, Acetonitril oder Dichlormethan gelöst waren, unterscheiden sich nicht. Das Lösungsmittel ist also auch nicht für die Ordnung der Moleküle verantwortlich.

Als mögliche Ursachen können noch die veränderte Struktur der Beine und die unterschiedlichen Fußgruppen genannt werden.

Die Abspaltung der Acetyl-Gruppe und die Bildung der Schwefel-Gold-Bindung sollte eigentlich dazu führen, dass die Moleküle auf der Oberfläche stehen. Es war nicht möglich, den Ru-Komplex mit submolekularer Auflösung abzubilden. Doch die Form der Komplexe auf der Oberfläche scheint länglich zu sein, was dafür sprechen würde, dass die Moleküle liegen. Die Beine sind bei diesem Komplex näher zusammen angeordnet, was die Aufnahme von STM-Bildern, in denen die Struktur der Moleküle identifiziert werden kann, sehr schwierig macht.

Bei sehr geringen Oberflächenbedeckungen konnten verschiedene Konfigurationen auf der Oberfläche beobachtet werden. Es ergibt sich kein einheitliches Bild wie beim Ga-Komplex, der im Wesentlichen in zwei verschiedenen Positionen auf der Oberfläche lag. Abbildung 9.4 zeigt zwei Konfigurationen, die häufiger auf der Oberfläche beobachtet wurden. Die eine (Abbildung 9.4a oben) kann nur einem zersetzten Molekül zugeordnet werden, die andere (Abbildung 9.4a unten und b) kann mit einem liegenden Ru-Komplex identifiziert werden. Es wurden viele weitere Formen mit dem STM abgebildet. Die schlechte Auflösung machte die Interpretation dieser Strukturen allerdings unmöglich.

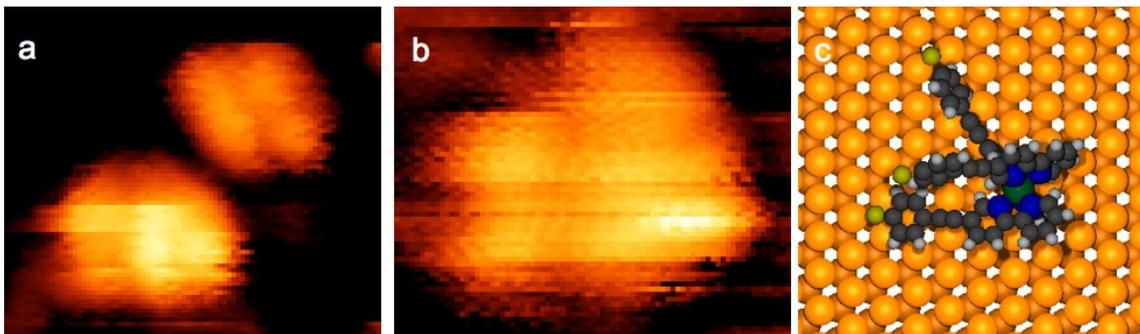


Abbildung 9.4: Einzelne Ru-Komplexe auf Au(111). a) $2.8\text{nm} \times 3.2\text{nm}$; $V_{gap} = 2.5\text{V}$, $I_{set} = 30\text{pA}$; b) $2\text{nm} \times 2.6\text{nm}$; $V_{gap} = 2.5\text{V}$, $I_{set} = 30\text{pA}$; c) $3.2\text{nm} \times 3.1\text{nm}$

Abbildung 9.4 zeigt auch schematisch, wie die Ru-Komplexe auf der Oberfläche liegen könnten. Die Acetylgruppe wurde in diesen Zeichnungen nicht berücksichtigt. Da das Molekül gekippt auf der Oberfläche liegt und sich die Schwefelatome in unterschied-

lichen Entfernungen von der Oberfläche befinden, wurde von einer Positionierung des Moleküls bezüglich konkreter Goldplätze abgesehen. Eine solche Optimierung ist auf Grund der Daten nicht sinnvoll. Der Ru-Komplex liegt so auf der Oberfläche, dass die Benzolringe der zwei äußeren Beine mit der Oberfläche wechselwirken können. Die Struktur des Moleküls verhindert, dass beide flach auf der Oberfläche liegen können. Ob sich der untere Benzolring durch Drehung noch günstiger positionieren kann, ist nicht klar, da hier sowohl der Einfluss der Oberfläche als auch gerichtete Bindungen innerhalb des Moleküls eine Rolle spielen.

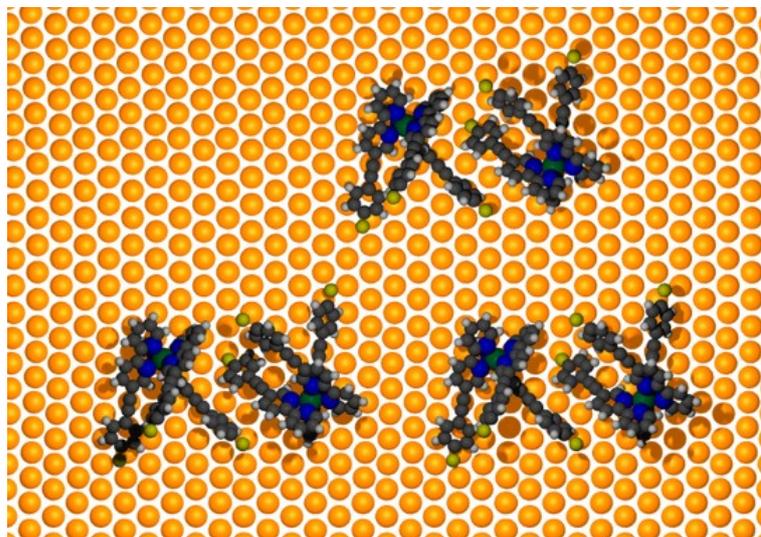


Abbildung 9.5: Schematische Darstellung der Ordnung der Ru-Komplexe auf der Oberfläche

Nimmt man an, dass die in großen Oberflächenausschnitten beobachteten Strukturen ebenfalls mit Ru-Komplexen, die in dieser Weise (vgl. Abbildung 9.4c) auf der Oberfläche liegen, identifiziert werden können, so könnte der in Abbildung 9.5 dargestellte Strukturvorschlag die Ordnung der Ru-Komplexe erklären. In Abbildung 9.5 positionieren sich zwei Stereoisomere so auf der Oberfläche, dass ein Bein besonders gut mit dem des anderen Komplexes wechselwirken kann. Die Ladung der Ru-Komplexe ist wahrscheinlich eher am Kopf lokalisiert. Wenn die Acetylgruppe abgespalten ist, ist der Fuß negativ geladen. Eine solche Anordnung der Moleküle könnte also auf Coulomb-Kräfte zurückzuführen sein. Im Kristall sind die Ru-Komplexe ähnlich angeordnet, auch hier liegen immer zwei Ru-Komplexe mit unterschiedlichem Drehsinn nebeneinander. Da im Kristall die Acetylgruppe nicht abgespalten ist, könnten also auch die Wechselwirkungen zwischen den π -Elektronen der Beine für die anziehenden Kräfte zwischen genau zwei Ru-Komplexen sorgen (vgl. Abbildung 4.10). Der Abstand zweier Dimere

entspricht in dieser maßstabsgetreuen Ansicht in etwa dem gemessenen Wert. Eine solche Anordnung ist allein durch die Wechselwirkung zwischen den Ru-Komplexen zu erklären. Die Abstände zwischen den Dimeren und den Reihen von Dimeren kann nicht in Einklang mit der Herringbone-Rekonstruktion gebracht werden. Dies bedeutet entweder, dass die Moleküle nicht dem Einfluss der Oberfläche unterliegen oder dass die Herringbone-Rekonstruktion aufgehoben wurde.

Die Bilder bei sehr niedrigen Oberflächenbedeckungen zeigen, dass die Herringbone-Rekonstruktion noch vorhanden ist. Ob sie unter dem Einfluss von vielen Molekülen aufgehoben wird, kann anhand der Bilder nicht eindeutig geklärt werden.

Die Moleküle in den geordneten Gebieten konnten zwar selten in submolekularer Auflösung abgebildet werden, an den Stufenkanten der Goldoberfläche wurden allerdings in allen Messungen besondere Strukturen in guter Auflösung beobachtet. In Abbildung 9.6 links sind diese zu erkennen. Rechts ist ein kleinerer Oberflächenausschnitt gezeigt. Diese U-förmigen Konfigurationen können nicht mit Ru-Komplexen identifiziert werden. Nimmt man allerdings an, dass eines der Beine abgespalten wurde, so passen Längen und Winkel, zu der gemessenen Struktur. Da jedes Bein des Ru-Komplexes

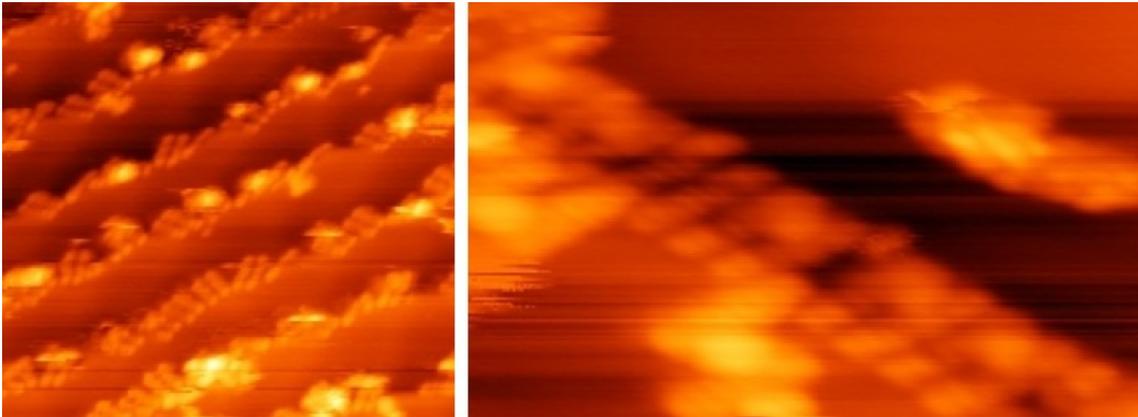


Abbildung 9.6: Strukturen an den Stufen nach Deposition gelöster Ru-Komplexe. Links: 24nm x 26nm; $V_{gap} = -2.5V$, $I_{set} = 30pA$; rechts: 6nm x 9nm; $V_{gap} = -2.5V$, $I_{set} = 140pA$

einen einzelnen Liganden darstellt, ist es wahrscheinlicher als beim Ga-Komplex, dass eines nicht mehr mit dem Molekül verbunden ist. Beim Ga-Komplex sind alle Beine durch Bindungen zu einem einzigen Liganden vereint und eine vollständige Lösung eines Beines vom Rest des Komplexes wird nur selten beobachtet (vgl. Abbildung 6.8a). U-förmige Formen wurden sehr häufig an Stufenkanten und nur sehr selten auf Terrassen beobachtet. Es können zwei ausschlaggebende Gründe für dieses Verhalten

genannt werden. Zum einen könnte der Einfluss der Stufenkante für die Abspaltung des Beines verantwortlich sein, zum anderen könnte das Bein unter dem Einfluss des Lösungsmittels vom Rest des Moleküls abgespalten werden und so die elektronische Struktur des zweibeinigen Moleküls dann zu einer energetisch günstigen Anlagerung an Stufenkanten führen.

Da die Länge der Formen an den Stufen und der Seiten der U-förmigen Strukturen mit 1.8nm genau der der Beine des Moleküls entspricht, wurden Untersuchungen an Proben vorgenommen, die nur aus einer Lösung von einzelnen Liganden (Beinen) bestanden.



Abbildung 9.7: In den STM-Bilder von gelösten Beinen auf Au(111) sind ähnliche Strukturen, wie in den Bildern von gelösten Ru-Komplexen auf Au(111); 10nm x 18nm $V_{gap}=-2V$, $I_{set}=30pA$

Die Aufnahmen (Abbildung 9.7) belegen, dass auch hier die oben beschriebenen Strukturen vorliegen. Allerdings waren die Beine hier zu keinem U verbunden. Damit gibt es starke Indizien dafür, dass es sich bei diesen Formen im Fall der Deposition von Ru-Komplexen um Beine handelt, die teilweise noch verbunden sind.

Diese Ergebnisse zeigen, welche Rolle die einzelnen Teile des Moleküls bei der Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche spielen. In den untersuchten Komplexen war die Wechselwirkung des Kopfes und/oder der Beine ausschlaggebend für die Lage der Moleküle auf der Oberfläche und bei allen waren keine Kräfte zwischen der Fußgruppe und der Oberfläche nachweisbar, die zu stehenden Molekülen geführt hätte. Betrachtet man dagegen die intermolekulare Wechselwirkung, so ist die Wirkung der Fußgruppe erheblich und führt im Fall der Thioacetyl-Gruppe zu einer Ordnung der Komplexe.

9.2 Vergleich mit theoretischen Untersuchungen

Auch bei dem Ru-Komplex wurden von Karin Fink DFT-Rechnungen für ein freies Molekül durchgeführt. In Abbildung 9.8 sind die Orbitale des HOMO und des LUMO gezeigt. Während die ersten unbesetzten Zustände sich auf die Kopfregion konzentrieren, sind die ersten besetzten Zustände auf den Beinen lokalisiert. Bei einer Energie von $|E| \approx 2\text{eV}$, die der in den Messungen angelegten Spannung entspricht, sind dann die Zustände über das ganze Molekül ausgedehnt. Dies entspricht den STM-Bildern. Es wurde versucht, die Unterschiede, die sich aus der Lokalisierung der Orbitale bei verschiedenen Spannungen ergeben, mit dem STM abzubilden. Der Abstand zwischen Probe und Spitze ist bei diesen Spannungen allerdings so klein, dass die Spitze mit Gegenionen und Komplexen auf der Oberfläche kollidiert und die Aufnahme von Bildern unmöglich macht.

Die DFT-Rechnungen zeigen weiter, dass die Orbitalenergien dieses Moleküls sehr viel dichter liegen als im Falle des Ga-Komplexes. Es können zwar einige Zustände bestimmten Bereichen des Ru-Komplexes zugeordnet werden, aber durch die Dichte der Zustände ist es experimentell unmöglich, sie zu identifizieren (z.B. gibt es bei einer Energie von -1.8eV Zustände, die vorwiegend am Kopf zu finden sind und bei -1.9eV solche, die den Beinen zugeordnet werden können). In den Spektren führt dies dazu, dass einzelne Peaks nur schwer unterscheidbar sind. Metalloberflächen können außerdem zu einer Verbreiterung der Energieniveaus führen. Damit wird die Identifikation einzelner Zustände unmöglich. Da die Moleküle geladen sind, darf im Fall des Ru-Komplexes der Einfluss der Metalloberfläche auch nicht unterschätzt werden. Dies gilt insbesondere für die ersten besetzten und unbesetzten Zustände um das chemische Potential. Diese sollten eigentlich den Beinen bzw. dem Kopf zuzuordnen sein. Doch die in den meisten STM-Bildern fehlende submolekulare Auflösung und der Einfluss der Metalloberfläche verhinderten die Verifizierung. Das Aufnehmen von Spektren wird zudem durch die Ladung der Moleküle erschwert. Da die STM-Spitze der Oberfläche so nahe kommt (ca. 0.8nm), ist das elektrische Feld sehr groß.

Es wurden Spektren aufgenommen und ausgewertet. Sie zeigen eine Vielzahl von Peaks und Schultern. Eine Zuordnung und eindeutige Interpretation wie im Fall des Ga-Komplexes war allerdings nicht möglich, da sich die Spektren zu sehr voneinander unterscheiden.

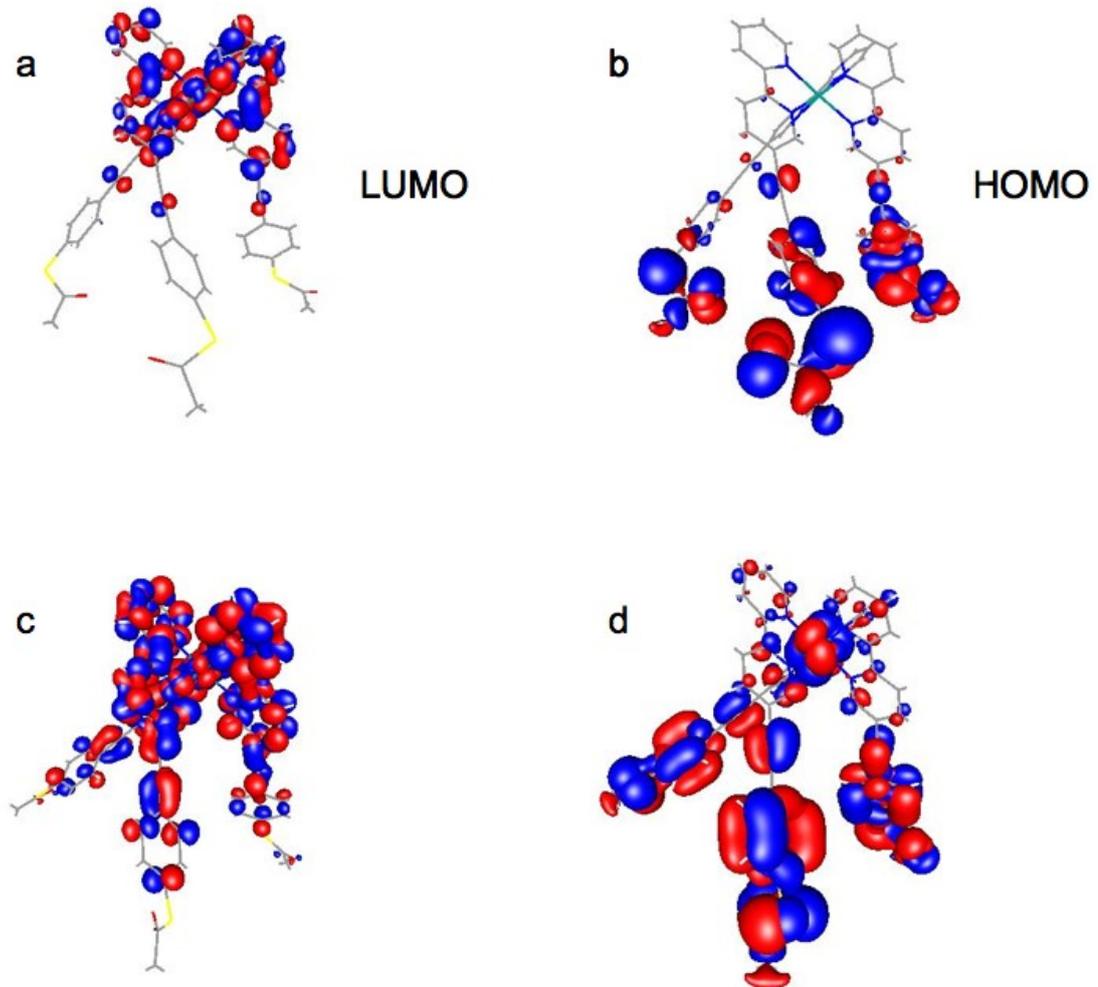


Abbildung 9.8: a) die ersten unbesetzten Molekülorbitale des Ru-Komplexes sind am Kopf konzentriert b) die ersten besetzten Molekülorbitale sind an den Beinen lokalisiert c) die unbesetzten Zustände mit Energien bis zu 2eV sind über das ganze Molekül ausgedehnt d) die besetzten Zustände mit Energien bis zu -2eV erstrecken sich ebenfalls über das ganze Molekül.

PF_6^- ist mit ca. 0.3nm Durchmesser ein sehr kleines Ion. Es besitzt eine sehr große Energielücke von 6eV. Ist die Wechselwirkung mit der Oberfläche nicht sehr groß und findet keine Verkleinerung der Energielücke statt, so ist es nicht nur schwierig zu spektroskopieren, sondern auch schwierig mit dem STM die Oberfläche abzubilden. Bei angelegten Spannungen von $|V|=2\text{V}$ sind auf dem PF_6^- -Ion noch keine besetzten oder unbesetzten Zustände, aus denen oder in die Elektronen tunneln könnten. Die STM-Spitze wird daher immer näher an die Oberfläche bewegt und kollidiert dann möglicherweise mit dem Ion, was zu Störungen in den STM-Bildern führt. Legt man höhere Spannungen an, so steigt nicht nur das elektrische Feld und damit die Wahrscheinlichkeit, dass eines der Ionen an die Spitze gezogen wird, sondern es gewinnen auch die Zustände der Spitze an Bedeutung, so dass die Aufnahme von STM-Bildern bei hohen Spannungen nicht vorteilhaft ist. Bei der Spektroskopie von besetzten Zuständen besteht die Gefahr, dass das Gegenion an die Spitze gezogen wird und so eine kontrollierte Aufnahme von Spektren unmöglich macht.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich die Aufnahme von STM-Bildern geladener Komplexe mit PF_6^- -Gegenionen sehr schwierig gestaltet und die Aufnahme von Spektren nahezu unmöglich ist. Die Wahl eines Gegenions mit kleinerer Energielücke könnte vorteilhaft sein. Sollen die Komplexe spektroskopisch untersucht werden, muß die Wechselwirkung sowohl des Gegenions als auch des Komplexes selbst mit der Oberfläche groß genug sein, um die Bewegung der Teilchen im elektrischen Feld zwischen Probe und Spitze zu verhindern.

Für die Untersuchung von dreibeinigen Molekülen ist es erforderlich, dass die Beine einen großen Winkel zu einander bilden, so dass die einzelnen Molekülteile zweifelsfrei identifiziert werden können.

Kapitel 10

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier verschiedene dreibeinige Metallkomplexe auf der Au(111)-Oberfläche und ein Komplex auf Ag(111) untersucht. Die Komplexe zeichnen sich durch ihre besondere Struktur aus. Sie besteht aus drei drahtähnlichen Einheiten, die durch Koordination an ein Metallatom in eine nicht koplanare Position gebracht werden.

Es gelang im Fall des Ga(III)-Komplexes einzelne Moleküle auf der Au(111)-Oberfläche abzubilden. Die verschiedenen Faktoren, die die Lage der Komplexe bestimmen, konnten ihrer Stärke nach geordnet werden. So wechselwirken die Ga(III)-Komplexe untereinander nicht, die Adsorption erfolgt energetisch am günstigsten in den fcc-Bereichen der Herringbone-Rekonstruktion und es zeigen sich keine Molekül-induzierten Veränderungen der Goldoberfläche. Die meisten Moleküle liegen auf der Oberfläche. Stehende Moleküle sind nur sehr selten zu finden. Die chemischen Einheiten, die die Lage der Ga-Komplexe am meisten zu bestimmen scheinen, sind der Molekülkopf und die Beine. Der Ga-Komplex geht keine kovalente Bindung mit der Oberfläche ein, sondern wird durch Physisorption auf Au(111) gehalten. Dies bestätigen auch STS-Messungen, die eine erstaunlich gute Erhaltung der Energieniveaus der Orbitale des Moleküls in der Gasphase konstatieren. Die submolekulare Auflösung der STM-Bilder machte es möglich, $I(V)$ -Kennlinien auf unterschiedlichen Teilen des Moleküls aufzunehmen. Die Unterschiede in den Spektren zeigen, dass die Elektronen auf zwei verschiedenen Wegen durch das Molekül tunneln können. Messungen auf den Beinen, die auf der Oberfläche liegen, zeigen, dass die Elektronen durch das Bein direkt in die Spitze tunneln (bzw. von der Spitze in die Oberfläche). Ein Leitungsprozess entlang des Beines kann nicht nachgewiesen werden. Werden dagegen Spektren auf dem Bein aufgenommen, das von der Oberfläche weg zeigt, so ist der Einfluss des Kopfes messbar: die Elektronen tunneln von der Oberfläche über den Kopf und das Bein in die Spitze. Die Untersuchungen zeigen, dass es möglich ist unterschiedliche Wege durch ein Molekül nachzuweisen.

Die mittels DFT-Rechnungen bestimmte Lokalisierung bestimmter Molekülorbitale auf Teilen des Moleküls unterstützt die experimentellen Befunde.

STM-Messungen an Ga(III)-Komplexen auf Ag(111) zeigen, dass die Oberfläche auch einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität der Moleküle haben kann. Hier wurden die Formen, die mit dem STM beobachtet wurden, zerfallenen Molekülen zugeschrieben.

Zur Ermittlung des Einflusses des Molekülkopfes auf die Anordnung der Komplexe auf der Oberfläche wurden weiterhin auch ein Fe(II)- und ein Zn(II)-Komplex auf Au(111)-Oberflächen untersucht. Die Abbildung dieser geladenen Moleküle mit dem STM zeigt, dass die Moleküle nach wie vor gekippt auf der Oberfläche liegen. Es konnte eine Clusterung von Komplexen nachgewiesen werden, die auf Coulombkräfte zwischen Komplexen und Gegenionen zurückgeführt werden kann.

Messungen mit einem Ru(II)-Komplex, der andere Bein- und Fußgruppen als die zuvor untersuchten Moleküle aufweist, unterstreichen den unterschiedlichen Einfluss verschiedener Molekülteile auf die Anordnung auf der Oberfläche. So konnte in diesem Fall festgestellt werden, dass sich die Ru-Komplexe auf der Oberfläche ordnen. Es wird ein Strukturvorschlag gemacht, der die STM-Bilder durch die Ordnung von Dimeren auf der Oberfläche erklärt. Die Veränderung an der Fußgruppe führt so zu einer Verschiebung der Hierarchien der Faktoren, die die Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche bestimmen: Jetzt überwiegen intermolekulare Kräfte den Einfluss der Oberfläche. Die Herringbone-Rekonstruktion ist bei hoher Oberflächenbedeckung nicht mehr nachzuweisen.

Die Arbeit zeigt, wie sich durch Veränderungen an Molekül, Oberfläche und Lösungsmittel gezielt die Einflüsse dieser Komponenten auf die Anordnung der Komplexe auf der Oberfläche und die elektronische Struktur untersuchen lassen. Ausgehend von den Erkenntnissen können nun weiter chemische Gruppen im Molekül getauscht werden und so neben der Anbindung an und der Ordnung auf der Oberfläche auch die elektronische Struktur und Leitfähigkeit untersucht werden. Mit Ermittlung der Wirkung einiger chemischer Gruppen (wie z.B. Fußgruppen, die keinen Schwefel enthalten, Fußgruppen die Schwefel enthalten; Beine aus Oligophenylen, Beine aus Kohlenstoffketten; usw.) lassen sich dann vielleicht gezielt Moleküle konstruieren, die in einer definierten Art an die Oberfläche binden und bestimmte elektronische Eigenschaften (wie gute Leitfähigkeit, asymmetrische Strom-Spannungskennlinien, etc.) haben.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and W. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982)
- [2] G. Binnig and H. Rohrer, Scanning tunneling microscopy, *Surface Science* **126**, 236 (1983)
- [3] M. Mayor, H. B. Weber, J. Reichert, M. Elbing, C. von Hänisch, D. Beckmann, M. Fischer, Electric Current through a Molecular-Rod - Relevance of the Position of the Anchor Groups, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5834 (2003)
- [4] J. M. van Ruitenbeck, A. Alvarez, I. Pinero, C. Grahmann, P. Joyez, H. Devoret, D. Esteve and C. Urbina, Adjustable nanofabricated atomic size contacts, *Rev. Sci. Instrum.*, **67**, 108 (1995)
- [5] C. Li, I. Pobelov, T. Wandlowski, A. Bargrets, A. Arnold, and F. Evers, Charge Transport in Single Au | Alkanedithiol | Au Junctions: Coordination Geometries and Conformational Degrees of Freedom, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 318 (2008)
- [6] R. C. Hoft, M. J. Ford, V. M. García-Suárez, C. J. Lambert and M. B. Crotie, The effect of stretching thiol- and ethynyl-Au molecular junctions, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 025207 (2008)
- [7] A. Landau, L. Kronik, and A. Nitzan, Cooperative effects in molecular conduction, *J. Comput. Theor. Nanosci.*, **5**, 535 (2008)
- [8] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, Localization of Inelastic Tunneling and the Determination of Atomic-Scale Structure with Chemical Specification, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1724 (1999)
- [9] G. Schull and R. Berndt. Orientationally Ordered (7x7) Superstructure of C_{60} on Au(111). *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 226105 (2007)
- [10] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, Coupling of Vibrational Excitation to the Rotational Motion of Single Adsorbed Molecule, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1263 (1998)

- [11] B. Xu and N. J. Tao, Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions, *Science*, **301**, 1221 (2003)
- [12] S. Y. Quek *et al.*, Mechanically controlled binary conductance switching of a single-molecule junction, *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 230 (2009)
- [13] L. Lafferentz, F. Ample, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim, L. Grill, Conductance of a Single Conjugated Polymer as a Continuous Function of its Length, *Science*, **323**, 1193 (2009)
- [14] A. F. Takács, F. Witt, S. Schmaus, T. Balashov, M. Bowen, E. Beaurepaire, and W. Wulfhekel, Electron transport through single phthalocyanine molecules studied using scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B*, **78**, 233404 (2008)
- [15] H. B. Akkerman and B. de Boer, Electrical conduction through single molecules and self-assembled monolayers, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 013001 (2008)
- [16] L. A. Bumm, J. J. Arnold, T. D. Dunbar, D. L. Allara, and P. S. Weiss, Electron Transfer through Organic Molecules, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8122 (1999)
- [17] X. D. Cui *et al.*, Reproducible Measurements of Single-Molecule Conductivity, *Science*, **294**, 571 (2001)
- [18] J. Bardeen, Tunneling from a many-body point of view, *Phys. Rev. Lett.*, **6** (1960)
- [19] J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, Oxford, New York, 2001
- [20] C. Herring, Critique of the Heitler-London Method of Calculating Spin Couplings at Large Distances, *Rev. Mod. Phys.*, **34**, 631 (1962)
- [21] J. Tersoff and D.R. Hamann, Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1998 (1983)
- [22] J. Tersoff and D.R. Hamann, Theory of the Scanning Tunneling Microscope, *Phys. Rev. B*, **31**, 805 (1985)
- [23] R.J. Hamers, R.M. Tromp, J.E. Demuth, Electronic and geometric structure of Si(111)-(7x7) and Si(001) surfaces, *Surface Science*, **181**, 346 (1987)
- [24] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra and A. P. Fein, Electronic Structure of the Si(111)2x1 Surface by Scanning-Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 2579 (1986)

- [25] M. Ziegler, N. Néel, J. Kröger, R. Berndt, Local density of states from constant current tunneling spectra, *Phys. Rev. B*, **80**, 125402 (2009)
- [26] B. Koslowski, C. Dietrich, A. Tschetschetkin, P. Zieman, Evaluation of scanning tunneling spectroscopy data: Approaching a quantitative determination of the electronic density of states, *Phys. Rev. B*, **75**, 035421 (2007)
- [27] B. Koslowski, H. Pfeifer, P. Zieman, Deconvolution of the electronic density of states of tip and sample from scanning tunneling spectroscopy data: Proof of principle, *Phys. Rev. B*, **80**, 165419 (2009)
- [28] C. Wagner, R. Franke and T. Fritz, Evaluation of $I(V)$ curves in scanning tunneling microscopy of organic monolayers, *Phys. Rev. B*, **75**, 235432 (2007)
- [29] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1990.
- [30] *TURBOMOLE V6.1 2009, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from:*
<http://www.turbomole.com>.
- [31] R. Ahlrichs, M. Baer, M. Haeser, H. Horn, and C. Koelmel, Electronic Structure calculations on workstation computers: The program system turbomole, *Chem. Phys. Lett.*, **162**, 165 (1989)
- [32] O. Treutler and R. Ahlrichs, Efficient molecular numerical integration schemes, *J. Chem. Phys.*, **102**, 346 (1995)
- [33] K. Eichhorn, O. Treutler, H. Oehm, M. Häser, and R. Ahlrichs, Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials, *Chem. Phys. Lett.*, **240**, 283 (1995)
- [34] K. Eichhorn, O. Treutler, H. Oehm, M. Häser, and R. Ahlrichs, Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials, *Chem. Phys. Lett.*, **242**, 652 (1995)
- [35] K. Eichhorn, F. Weigend, O. Treutler, and R. Ahlrichs, Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials, *Theo. Chem. Acc.*, **97**, 119 (1997)
- [36] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988)
- [37] J. P. Perdew, Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, *Phys. Rev. B*, **33**, 8822 (1986)

- [38] F. Weigend and R. Ahlrichs, Balanced basis set of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 3297 (2005)
- [39] R. S. Mulliken, Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833 (1955)
- [40] J. P. Ibe *et al.*, On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy, *J. Vac. Technol. A*, **8**, 3570 (1990)
- [41] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl and R. J. Behm, Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects, *Phys. Rev. B*, **42**, 9307 (1990)
- [42] Y. Wang, N. S. Hush, J. R. Reimers, Simulation of the Au(111)-(22 \times $\sqrt{3}$) surface reconstruction, *Phys. Rev. B*, **75**, 233416 (2007)
- [43] Ch. Wöll, S. Chiang, R. J. Wilson, and P. H. Lippel, Determination of atom positions at stacking-fault dislocations on Au(111) by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B*, **39**, 7988 (1989)
- [44] S. Narasimhan and D. Vanderbilt, Elastic Stress Domains and the Herringbone Reconstruction on Au(111), *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 1564 (1992)
- [45] L. Bürgi, H. Brune, K. Kern, Imaging of Electron Potential Landscapes on Au(111), *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 176801 (2002)
- [46] P. Maksymovych, O. Voznyy, D. B. Dougherty, D. C. Sorescu, J. T. Yates Jr., Gold adatom as a key structural component of self-assembled monolayers of organosulfur molecules on Au(111), *Progress in Surface Science*, **85**, 206 (2010)
- [47] Alexandrina Stuparu, Tailor-made molecules for the functionalization of electrodes: from tripodal complexes to thioketal compounds, Dissertation, Universität Basel, 2010
- [48] N. J. Tao, Electron transport in molecular junctions, *Nature nanotechnology*, **1**, 173 (2006)
- [49] L. A. Bumm *et al.*, Are single molecular wires conducting?, *Science*, **271**, 1705 (1996)
- [50] A. Shaporenko, M. Elbing, A. Blaszczyk, C. von Hänisch, M. Mayor, and M. Zharnikov, Self-Assembled Monolayers from Biphenyldithiol Derivatives: Optimization of the Deprotection Procedure and Effect of the Molecular Conformation, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 4307 (2006)

- [51] A. Mishchenko *et al.*, Influence of Conformation on Conductance of Biphenyl-Dithiol Single-Molecule Contacts, *Nano Lett.*, **10**, 156 (2010)
- [52] A. Ulman, Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers, *Chem. Rev.*, **96**, 1533 (1996)
- [53] H. Grönbeck, A. Curioni, and W. Andreoni, Thiols and Disulfides on the Au(111) Surface: The Headgroup-Gold Interaction, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3839 (2000)
- [54] R. Nuzzo, B. Zegarski, and L. Dubois, Fundamental Studies of Chemisorption of Organosulfur Compounds on Au(111). Implications of Molecular Self-Assembly on Gold Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 733 (1987)
- [55] K. M. Roth, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, and W. G. Kuhr, Characterization of Charge Storage in Redox-Active Self-Assembled Monolayers, *Langmuir*, **18**, 4030 (2002)
- [56] J. M. Tour *et al.*, Self-Assembled Monolayers and Multilayers of Conjugated Thiols, α,ω -Dithiols, and Thioacetyl-Containing Adsorbates. Understanding Attachments between Potential Molecular Wires and Gold Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9529 (1995)
- [57] D. T. Gryko, C. Clausen, J. S. Lindsey, Thiol-Derivatized Porphyrins for Attachment to Electroactive Surfaces, *J. Org. Chem.*, **64**, 8635 (1999)
- [58] Landolt-Börnstein, The Landolt-Börnstein Database - Online Version, *Springer Materials*. www.springermaterials.com.
- [59] F. Schreiber, Structure and growth of self-assembled monolayers, *Progress in Surface Science*, **65**, 151 (2000)
- [60] D. Nilsson *et al.*, Characterization of Self-Assembled Monolayers of Oligo(phenyleneethynylene) Derivatives of Varying Shapes on Gold: Effect of Laterally Extended π -Systems, *Langmuir*, **23**, 6170 (2007)
- [61] K. Comanici, F. Buchner, K. Flechtner, T. Lukasczyk, J. M. Gottfried, H.-P. Steinrück, and H. Marbach, Understanding the Contrast Mechanism in Scanning Tunneling Microscopy Images of an Intermixed Tetraphenylporphyrin Layer on Ag(111), *Langmuir*, **24**, 1897 (2008)
- [62] D. Cyr, B. Venkataraman, and G. Flynn, STM Investigations of Organic Molecules Physisorbed at the Liquid-Solid Interface, *Chem. Mater.*, **8**, 1600 (1996)
- [63] M. A. Rheed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, Conductance of a molecular junction, *Science*, **278**, 252 (1997)

- [64] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor, H. von Löhneysen, Driving current through single organic molecules, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 176804 (2002)
- [65] L. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, M. L. Steigerwald, Dependence of single-molecule junction conductance on molecular conformation, *Nature*, **442**, 904 (2006)
- [66] W. Chen, V. Madhavan, T. Jamneala, and M.F. Crommie, Scanning Tunneling Microscopy Observation of an Electronic Superlattice at the Surface of Clean Gold, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1469 (1998)
- [67] S. Narioka *et al.*, The electronic structure and energy level alignment of porphyrin/metal interfaces studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1899 (1995)
- [68] N. Koch, Energy Levels at interfaces between metals and conjugated organic molecules, *J. Phys. Condens. Matter*, **20**, 184008 (2008)
- [69] L. C. Giancarlo and G. W. Flynn, Scanning Tunneling and Atomic Force Microscopy Probes of Self-Assembled Physisorbed Monolayers: Peeking at the Peaks, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **49**, 297 (1998)
- [70] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim, 1990.

Danksagung

Viele nette Menschen haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ihnen möchte ich an dieser Stelle danken.

*Vielen Dank, Herr Prof. Dr. von Löhneysen, dass Sie mir eine Arbeit in Ihrer Gruppe ermöglicht und diese Arbeit kontinuierlich begleitet haben.
Vielen Dank, Herr Prof. Dr. Schimmel, für die Übernahme des Co-Referats.*

Die Arbeit wäre nicht ohne die nette und kompetente Unterstützung von Dr. Maya Lukas zu Stande gekommen. Vielen, vielen, vielen Dank!

*Ein herzliches Dankeschön geht an Dr. Alexandrina Schramm für die Synthese der Moleküle und an Dr. Christophe Stroh für die „abertausend“ Moleküllösungen und die tollen Diskussionen!
Ich danke Prof. Dr. Marcel Mayor für viele gute Ratschläge und seine Unterstützung.*

Vielen Dank an Dr. Karin Fink für das Durchführen der DFT-Rechnungen und die produktiven Diskussionen. Für spannende Diskussionen und theoretische Ratschläge danke ich Prof. Dr. Ferdinand Evers und Dr. Velimir Meded.

Ich danke allen meinen Kollegen am INT für die schöne Arbeitsatmosphäre, Unterstützung und Motivation. Besonders bedanken möchte ich mich bei Julia Setzler, Pablo Robert, Arne Roth, Ninette Stürzl, Lars Walter, Thomas Rapps, Anne Wiesel, Florian Hübler, Christoph Marquardt, Ralph Krupke und Norman Mechau.

Ich danke allen von-Löhneysen-Doktoranden an PI und IFP, besonders Dominik Stöffler, Tihomir Tomanic, Richard Montbrun und Birgit Kießig.