

Anwendung und Weiterentwicklung der Orbitaltomographie

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von

Martin Graus

aus Würzburg

Würzburg, 2017

Eingereicht am: 30.11.2017

bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Priv. Doz. Dr. Achim Schöll
2. Gutachter: Prof. Dr. Bert Hecht
3. Gutachter: -
der Dissertation

Vorsitzende(r): Prof. Dr. Matthias Bode

1. Prüfer: Priv. Doz. Dr. Achim Schöll
2. Prüfer: Prof. Dr. Bert Hecht
3. Prüfer: Prof. Dr. Giorgio Sangiovanni
im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums: 15.06.2018

Doktorurkunde ausgehändigt am:

*So what now?
It's plain to see we're over
And I hate when things are over
When so much is left undone.*

*– Deep Blue Something,
Breakfast at Tiffany's*

Zusammenfassung

Als Orbitaltomographie wird eine junge Methode innerhalb der Photoelektronenspektroskopie bezeichnet, welche es ermöglicht, Molekülorbitale mit hoher Ortsauflösung abzubilden. Hierfür werden die zu untersuchenden Moleküle durch elektromagnetische Strahlung angeregt und die mittels Photoeffekt emittierten Elektronen hinsichtlich ihres Impulses und ihrer kinetischen Energie charakterisiert. Moderne Photoemissionsexperimente erlauben die simultane Vermessung des gesamten Impulshalbraumes oberhalb der Probe. Die detektierte Intensitätsverteilung stellt dann unter bestimmten Bedingungen das Betragsquadrat eines hemisphärischen Schnittes durch den Fourierraum des spektroskopierten Orbitals dar, wobei der Radius der Hemisphäre von der Energie der anregenden Strahlung abhängt.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen handelt es sich um adsorbierte Moleküle, die hochgeordnete Schichten auf kristallinen Edelmetalloberflächen bilden. Im Fall eindomänigen Wachstums liefern die parallel orientierten Moleküle identische Photoemissionssignale. Kommt es hingegen zur Ausbildung von Rotations- und Spiegeldomänen, stellt die gemessene Impulsverteilung eine Superposition der unterschiedlichen Einzelbeiträge dar. Somit lassen sich Rückschlüsse auf die Orientierungen der Moleküle auf den Substraten ziehen. Diese Charakterisierung molekularer Adsorptionsgeometrien wird anhand verschiedener Modellsysteme vorgestellt.

Variiert man die Energie der anregenden Strahlung und somit den Radius der hemisphärischen Schnitte durch den Impulsraum, ist es möglich den Fourierraum des untersuchten Molekülorbitals dreidimensional abzubilden. Kombiniert man die gemessenen Intensitäten mit Informationen über die Phase der Wellenfunktion im Impulsraum, die durch zusätzliche Experimente oder rechnerisch gewonnen werden können, lässt sich durch eine Fouriertransformation ein dreidimensionales Bild des Orbitals generieren, wie Schritt für Schritt gezeigt wird.

Im Zuge eines Photoemissionsprozesses kann das Molekül in einen angeregten vibronischen Zustand übergehen. Mittels Photoemissionsexperimenten mit hoher Energieauflösung lassen sich Unterschiede zwischen den Impulsverteilungen der schwingenden Moleküle und denen im vibronischen Grundzustand feststellen. Ein Vergleich der Messdaten mit Simulationen kann die Identifikation der angeregten Schwingungsmode ermöglichen, was eine neue Methode darstellt, Erkenntnisse über die Elektron-Phonon-Kopplung in molekularen Materialien zu gewinnen.

Summary

Orbital tomography is a relatively young method within the field of photoelectron spectroscopy, which allows for imaging of molecular orbitals with high spatial resolution. After excitation of the specimen by electromagnetic radiation, electrons are emitted via the photoelectric effect and characterised regarding their momenta and kinetic energies by a photoelectron detector system. State-of-the-art photoemission experiments are capable of simultaneous mapping of the full emission hemisphere above the sample. Under certain conditions, measured intensity distributions are then proportional to the square of the absolute value of a hemispherical section through the investigated orbital's Fourier space. The radius of the hemisphere is dependent on the excitation energy.

In this study, the systems under investigation constitute adsorbed molecules which form highly ordered layers on surfaces of noble metal crystals. If the growth process leads to a single domain in which all molecules are aligned parallel, the molecules send out identical photoemission signals. If rotational or mirror domains are however formed, the measured momentum distribution is a superposition of the individual contributions. As a consequence, conclusions on the orientation of the molecules on the substrate can be drawn. This characterization of molecular adsorption geometries is presented by means of various model systems.

Variation of the excitation energy associated with a change in the radius of the hemispherical section allows for a three-dimensional imaging of the investigated orbital's Fourier space. A combination of measured intensities with information on the phase of the wave function in momentum space, which can be derived experimentally or numerically, renders a three-dimensional reconstruction of the orbital possible via a Fourier transform, as shown step by step.

As part of the photoemission process, the molecule can be transferred into an excited vibronic state. Employing photoemission experiments with high energy resolution, one can detect differences between the momentum distributions of vibrant molecules and those in the vibronic ground state. A comparison of experimental data with simulations can enable identification of the relevant vibronic mode, showcasing a new method to gain information on electron-phonon coupling in molecular materials.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
2	Grundlagen der Photoemission	5
2.1	Der Photoemissionsprozess	6
2.2	Näherungen des Endzustandes der Photoemission	10
2.3	Vibrationsstruktur in Photoemissionsspektren	16
3	Impulsmikroskopie an Molekülorbitalen	19
3.1	Herstellung molekularer Festkörpersysteme	20
3.2	Überstruktursimulationen von Adsorbatschichten	22
3.3	Wahl der Lichtquelle	23
3.4	Detektion der Photoelektronen	25
3.5	Korrektur von Abbildungsfehlern	28
3.6	Skalierung der Impulskarten	31
4	Charakterisierung molekularer Adsorptionsgeometrien	35
4.1	Tetracyanochinodimethan auf Cu(001) und Ag(001)	35
4.2	Metall-organische Netzwerke aus Tetracyanochinodimethan und Mn	50
4.3	Eisenphthalocyanin auf Ag(001), Ag(110) und Ag(111)	58
4.4	Separate Abbildung von entarteten Orbitalen: FePc auf Ag(110)	68
4.5	Diskussion und Zusammenfassung	78
5	Dreidimensionale Abbildung von Orbitalen: PTCDA auf Ag(110)	81
5.1	Erweiterung der Orbitaltomographie auf drei Raumdimensionen	82
5.2	Normierung der Zählrate bei energieabhängigen Messungen	84
5.3	Trennung von Molekül- und Substratanteil	88
5.4	Rekonstruktion im Impulsraum	98
5.5	Rekonstruktion im Realraum	105
5.6	Diskussion und Zusammenfassung	110

6	Abbildung von Molekülschwingungen: Coronen auf Au(111)	113
6.1	Das System Coronen auf Au(111)	114
6.2	Separate Abbildung verschiedener Schwingungsübergänge	116
6.3	Diskussion und Zusammenfassung	126
7	Ein Überblick über aktuelle und zukünftige Anwendungen	131
	Anhang	135
	Literaturverzeichnis	139
	Eigene Publikationen	155
	Danksagung	157

1 Motivation

Der Begriff des Atomorbitals ist wohl einer der meist diskutierten der modernen Physik. Während viele Physiker und Chemiker ihn nur als theoretisches Konstrukt ansehen und lediglich dessen Betragsquadrat – der Elektronendichte und somit Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons an einem bestimmten Ort – eine physikalische Relevanz zusprechen, gibt es inzwischen eine Reihe von Studien, die zeigen, dass nicht nur die Elektronendichte, sondern auch die phasenbehaftete Wellenfunktion des betrachteten Elektrons ein die Natur abbildendes Konzept darstellt.

1999 kritisieren Ralf Stowasser und Roald Hoffmann jene Wissenschaftler, welche das Konzept der Kohn-Sham Orbitale in ihren Rechnungen lediglich als „notwendige aber nicht notwendigerweise bedeutungsbehaftete“ Hilfsgröße verwenden, um die „hochwichtige“ Gesamtelektronendichte zu bestimmen und fordern sie gleichsam auf, Kohn-Sham Orbitalen die „Realität beizumessen, welche sie [ihrer Meinung nach] verdienen“ [1]. 2004 spaltet die Veröffentlichung eines Artikels mit dem Titel „Tomographische Abbildung von Molekülorbitalen“ in der Fachzeitschrift *Nature* [2] die Wissenschaftsgemeinde erneut in zwei Lager: Das Experiment, welches mit Hilfe von Femtosekundenlaseranregung eine dreidimensionale Rekonstruktion des höchsten besetzten Molekülorbitals von N_2 demonstriert, wird von den einen als „Abbildung“, von den anderen als nicht viel mehr als eine „Einbildung“ einer Abbildung bezeichnet. Der Artikel „Messung von Orbitalen: Provokation oder Realität?“, der 2006 im Fachjournal *Angewandte Chemie* erscheint [3], stellt die Argumente beider Seiten vor, verurteilt zum einen die Verwendung des Begriffes der Orbitalmessung als bloßes Mittel des Leserfangs, stellt zugleich aber auch klar, dass die alleinige Existenz von Molekülen – welche niemand in der Wissenschaftsgemeinde ernsthaft bestreiten würde – zugleich zumindest für das Molekül im Grundzustand auch unmittelbar die Existenz von Molekülorbitalen zur Folge hat. Nahezu zeitgleich wird ein weiteres bedeutendes Experiment durchgeführt: Einer Gruppe von IBM in Zürich gelingt es in Zusammenarbeit mit einem Forschungsteam aus Toulouse, das höchste besetzte sowie das niedrigste unbesetzte Orbital des organischen Moleküls Pentacen ($C_{22}H_{14}$) mittels Niedrigtemperatur-Rastertunnelmikroskopie mit submolekularer Auflösung abzubilden [4].

Der Begriff der Orbitaltomographie (vom altgriechischen Wort „τομή“ für „Schnitt“ und „γράφειν“ für „schreiben“) taucht in der Literatur erstmalig 2010 in einer Veröffentlichung von Ziroff *et al.* [5] auf. Er betitelt dort eine im Jahr zuvor im Naturwissenschaftsjournal *Science* präsentierte Methode zur „Rekonstruktion von Molekülorbitaldichten aus Photoemissionsdaten“ [6]. In diesem von Puschnig *et al.* verfassten Artikel wird anschaulich anhand der zwei Moleküle Pentacen und p-Sexiphenyl ($C_{36}H_{26}$) gezeigt, dass Messdaten, die mittels winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie erstellt wurden, mit Hilfe einer einfachen Fouriertransformation in ein Schnittbild des betrachteten Molekülorbitals umgewandelt werden können. Während die für die Fouriertransformation nötige Phase in dieser Publikation noch als bekannt vorausgesetzt wird, werden schon bald darauf experimentelle [7] und auf Algorithmen gestützte [8] Methoden entwickelt, welche eine alleinig auf Photoemissionsexperimenten basierende Orbitalrekonstruktion ermöglichen. Zunächst handelt es sich hierbei noch um gekrümmte zweidimensionale Schnittbilder durch das Molekülorbital, später wird die Methode schließlich durch das Zusammensetzen einer Vielzahl von Schnitten so erweitert, dass eine Rekonstruktion der Orbitale in allen drei Raumdimensionen ermöglicht wird [9, 10].

Trotz der Vielzahl an Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Orbitaltomographie in den letzten Jahren – oder gerade aufgrund der aktuellen Relevanz des Forschungsgebietes – sollten wir jedoch in Erinnerung behalten, dass viele der Orbitaltomographie zu Grunde liegende Konzepte und Näherungen, wie die eines Ebene-Welle-Endzustandes des Photoelektrons, bis in die 1970er [11, 12, 13] und 80er [14] Jahre zurückreichen und sich bereits damals berechtigter Kritik ausgesetzt sahen. Auch wenn manche Anmerkungen wie z. B. die von N.V. Richardson aus dem Jahr 1983 im Nachhinein nahezu humoristisch wirken – er kritisierte in einem Kommentar zu einer Veröffentlichung von Permien im Journal *Chemical Physics Letters* [14], dass die Autoren einen „unnötig vereinfachenden Ansatz“ verwendet hätten und dass zwar „ihre Schlussfolgerungen [...] korrekt sein könnten, aber ihre Vorgehensweise nicht zu empfehlen“ wäre [15] – so zeigt sich doch auch in der hier präsentierten Arbeit, dass das simple Konzept der Orbitaltomographie mit Ebene-Welle-Endzustand nicht alle Einzelheiten in den Photoemissionsspektren von organischen Molekülen vollständig beschreiben kann. Dieser Anspruch auf Vollständigkeit wird allerdings auch nicht erhoben: Die Schönheit der Orbitaltomographie liegt darin begründet, dass sie uns einen intuitiven Zugang zur Erklärung der Photoemission an Molekülen ermöglicht und gleichzeitig einen Weg zur Rekonstruktion der Molekülorbitale im Realraum eröffnet. Gerade der letztgenannte Punkt ist die Crux von komplexeren Konzepten: Sie sind so ausgereift, dass sie zwar die experimentellen Daten im Impulsraum geringfügig besser beschreiben [16], lassen damit aber die Möglichkeit fallen, hieraus schlussfolgern zu können, was dies für den für uns als natürlich empfundenen Realraum bedeutet.

Diese Arbeit nimmt sich daher im Besonderen den Albert Einstein zugesprochenen Ausspruch „So einfach wie möglich. Aber nicht einfacher.“ [17] zu Herzen: Experimentelle Daten werden zunächst mit Hilfe des intuitiven Modells der Orbitaltomographie beschrieben, um dem Leser einen Einblick in das allgemein zu Grunde liegende Konzept zu ermöglichen. Immer dann, wenn die Daten allerdings Abweichungen von diesem Konzept zeigen – sei es, weil spezielle Näherungen der Orbitaltomographie in diesen Fällen als nicht plausibel erscheinen oder weil im Experiment Effekte beobachtet werden, die im Modell der Orbitaltomographie nicht enthalten sind – wird auf komplexere Methoden zurückgegriffen, die diese Abweichungen präziser erklären können.

In Kapitel 2 wird der Leser in die theoretischen Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie eingeführt. Hierbei wird ausführlich dargelegt, welcher Zusammenhang zwischen der gemessenen Impulsverteilung der Photoelektronen und dem Molekülorbital, aus dem diese emittiert werden, vorliegt und wie dieser Zusammenhang unter der Verwendung diverser Näherungen weiter vereinfacht werden kann, sodass sich schließlich eine Proportionalität zwischen gemessener Intensität und dem Betragsquadrat der Fouriertransformierten des spektroskopierten Orbitals ergibt. Darüber hinaus wird aufgezeigt, weshalb Photoelektronenspektroskopie zur Untersuchung molekularer Vibrationen verwendet werden kann und welche zusätzlichen Informationen über die untersuchten Materialien hieraus gewonnen werden können.

Ein Einblick in die für diese Arbeit relevanten experimentellen Methoden wird in Kapitel 3 gegeben. Zunächst werden allgemein die zur Präparation der Proben notwendigen Verfahren beschrieben, wobei materialspezifische Details in späteren Kapiteln ausführlicher behandelt werden. Anschließend wird die experimentelle Seite der Photoelektronenspektroskopie vorgestellt, angefangen bei einer Präsentation der verschiedenen zur Anregung verwendeten Lichtquellen, gefolgt von einer Beschreibung des Photoelektronendetektionsprozesses anhand eines Impulsmikroskops. Zuletzt werden die zur Korrektur von Abbildungsfehlern sowie zur Kalibration der gemessenen Spektren notwendigen Schritte erläutert.

Die drei darauf folgenden Kapitel präsentieren die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen wissenschaftlichen Ergebnisse und bilden den Hauptteil dieser Abhandlung. In Kapitel 4 wird dargelegt, welche Informationen einzelne Schnittbilder im Impulsraum über die untersuchten Materialsysteme liefern können. Am Beispiel des organischen Moleküls Tetracyanochinodimethan (TCNQ), adsorbiert auf Kupfer- und Silbersubstraten, wird veranschaulicht, wie Orbitaltomographie dazu verwendet werden kann, in Erfahrung zu bringen, in welcher Orientierung sich die Moleküle auf den Substraten anordnen. Durch eine zusätzliche Adsorption von Manganatomen lassen sich geordnete Metall-organische Netzwerke ausbilden, in denen die TCNQ-Moleküle wie Verbindungsglieder zwischen den

einzelnen Metallatomen wirken. Solch komplexe Strukturen mit mehreren Molekülen pro Einheitszelle lassen sich durch reine Orbitaltomographie nicht mehr restlos aufklären. Viel mehr dient sie in diesen Fällen als komplementäre Messmethode, um z. B. durch Rastertunnelmikroskopie gewonnene Daten zu ergänzen. Photoemissions-Experimente an Schichten des makrozyklischen organischen Moleküls Eisen-Phthalocyanin (FePc) auf den unterschiedlich orientierten Oberflächen Ag(001), Ag(110) und Ag(111) zeigen, welchen großen Einfluss die Symmetrie der Substratoberfläche auf die Anordnung der Moleküle nehmen kann. Mit den Unterschieden in der Adsorptionsgeometrie gehen unterschiedliche elektronische Strukturen einher: Bindungsenergien der Molekülorbitale ändern sich bei einem Wechsel der Substratorientierung und entartete Orbitale des freien Moleküls spalten mitunter durch einen adsorptionsbedingten Symmetriebruch in mehrere, experimentell unterscheidbare Zustände auf, was für FePc auf Ag(110) gezeigt wird.

Mit den in Kapitel 5 präsentierten Experimenten erreicht die Methode wortwörtlich eine neue Dimension. Was bisher anhand von zweidimensionalen Schnittbildern untersucht wurde, wird nun durch eine Aneinanderreihung zahlreicher Datensätze auf eine dreidimensionale Darstellung erweitert. Zusätzlich erfolgt ein Übergang vom Impulsraum in den Realraum mittels einer dreidimensionalen Fouriertransformation. Als Ergebnis erhält man hochaufgelöste dreidimensionale Abbildungen zweier Molekülorbitale des organischen Moleküls Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA).

Experimente mit hoher Energieauflösung ermöglichen neben der oben beschriebenen separaten Abbildung nahezu entarteter Molekülorbitale zusätzlich die Impulskartierung verschiedener Vibrationszustände des untersuchten Moleküls, wie in Kapitel 6 für den Kohlenwasserstoff Coronen auf einer Goldoberfläche gezeigt wird. Die einzelnen Spektren zeigen hierbei signifikante Unterschiede, welche durch Photoemissions-Simulationen von räumlich verzerrten Coronen-Molekülen nachgebildet werden können. Somit ist es möglich, mittels Orbitaltomographie nicht nur Moleküle in der Ruhelage, sondern auch in einer Schwingungsbewegung abzubilden. Auf diese Weise lassen sich auch Informationen darüber gewinnen, welche Vibrationsmoden des untersuchten Moleküls bei der Photoemission bevorzugt angeregt werden.

Im Kapitel 7 wird abschließend ein Überblick über die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten der Orbitaltomographie gegeben. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente reihen sich nahtlos in die Arbeiten vieler Forscher ein und sind sicherlich nicht die letzten ihrer Art. Verglichen mit der Technik der Photoelektronenspektroskopie allgemein ist die Orbitaltomographie ein sehr junges Forschungsfeld mit Potential zu vielen Weiterentwicklungen.

2 Grundlagen der Photoemission

Zum Ende des 19. Jahrhunderts erfolgte die Beschreibung der Wechselwirkung von Licht mit kondensierter Materie lediglich mit Konzepten der Wellenoptik, wie Lichtbrechung und -beugung [18]. Die Beschreibung des Teilchencharakters von Licht, wie wir sie heute kennen, ist eine Errungenschaft des frühen 20. Jahrhunderts: Mit der Einführung des Lichtquants durch Plancks Abhandlung zur quantisierten Strahlung schwarzer Körper im Jahr 1900 [19] und Einsteins Publikation zum photoelektrischen Effekt 1905 [20] wurde der Grundstein zur theoretischen Beschreibung der Photoemission gelegt, eines Effektes, den Heinrich Hertz erstmalig 1887 experimentell nachwies [21].

Experimente von Hertz und Wilhelm Hallwachs [22] zeigten, dass elektrisch negativ geladene Festkörper durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht entladen werden können, positiv geladene Festkörper hingegen nicht [23]. Das Elektron als Träger negativer Ladung war zu dieser Zeit noch nicht bekannt; es wurde erst etwa zehn Jahre später durch Emil Wiechert [24] und Joseph John Thomson [25] durch Untersuchungen an Kathodenstrahlung nachgewiesen. So dauerte es bis zum Wunderjahr der Physik 1905, bis es Albert Einstein schließlich gelang, den äußeren photoelektrischen Effekt zu erklären, wofür er aufgrund anfänglicher Zweifel [18] erst 17 Jahre darauf [26] mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet werden sollte.

Die folgenden Seiten geben einen Einblick in die für diese Arbeit wichtigen theoretischen Konzepte. Insbesondere wird dargelegt, wie winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie eine Visualisierung von Molekülorbitalen ermöglicht. Für eine ausführlichere Darlegung der Photoelektronenspektroskopie sei auf die zahlreich vorhandene Literatur hingewiesen: Carlo Mariani und Giovanni Stefani geben im Buch *Synchrotron Radiation* [27] eine kompakte, aber didaktisch hochwertige Einführung in das Thema. *Photoelectron spectroscopy: principles and applications* [28] von Stefan Hüfner gilt als eines der Standardwerke zur Photoemission und enthält vertieftes Wissen über die experimentellen sowie theoretischen Konzepte. Um nur eine kleine Auswahl an wissenschaftlichen Veröffentlichungen zu dem Thema zu nennen, sollen hier besonders die Werke von Andrea Damascelli [29], Berndt Feuerbacher [30] sowie Friedrich Reinert [23] Erwähnung finden.

2.1 Der Photoemissionsprozess

Trifft Licht der Energie $E_{\text{Ph}} = h\nu$ auf einen Festkörper, so können Elektronen daraus emittiert werden, sofern E_{Ph} die Austrittsarbeit des Festkörpers Φ übersteigt. Je höher die ursprüngliche Bindungsenergie des Elektrons $|E_{\text{B}}|$, bezogen auf die Fermienergie, desto größer ist der Anteil der Anregungsenergie E_{Ph} , der zur Anhebung des Elektrons auf das Vakuumniveau aufgebracht werden muss, und desto kleiner der Anteil, der in Form von kinetischer Energie E_{kin} auf das emittierte Elektron übergeht:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - \Phi - |E_{\text{B}}| . \quad (2.1)$$

Dieser Zusammenhang konnte 1916 von Robert Millikan ausgenutzt werden, um mittels Gegenfeldmethode das Plancksche Wirkungsquantum h zu bestimmen [31]. Darüber hinaus können Austrittsarbeiten von Festkörpern miteinander verglichen werden [32, 33]. Bei Experimenten an Atomen oder Molekülen in der Gasphase lassen sich dementsprechend Ionisationsenergien quantifizieren [34]. Werden kernnahe Elektronen ausgelöst, geben die gemessenen Bindungsenergien Aufschluss über die chemische Zusammensetzung des untersuchten Materialsystems [35]. In dieser Arbeit werden Orbitale von auf Festkörpern adsorbierten Molekülen abgebildet. Hier bedeutet Formel 2.1 in erster Linie, dass bei festen Werten von E_{Ph} und Φ über eine Selektion der Photoelektronen nach ihrer kinetischen Energie gezielt Elektronen eines einzigen Molekülorbitals abgebildet werden können, sofern die Unterschiede in den Bindungsenergien der Molekülorbitale ΔE_{B} die Energieunsicherheit des Experimentes ΔE übersteigen.

Der Strom $J_{\vec{k}_f}(h\nu)$ der bei einer Anregungsenergie $h\nu$ emittierten Photoelektronen mit Impuls \vec{k}_f kann in zeitabhängiger Störungstheorie erster Ordnung berechnet werden. Hierbei wirkt ein Störoperator \mathcal{H}_{PE} auf den Anfangszustand des Systems im Grundzustand $|\Psi_{i,0}\rangle$ und überführt es in den Endzustand $|\Psi_{\vec{k}_f,s}\rangle$, welcher aus dem Photoelektron sowie dem angeregten System mit Photoloch zusammengesetzt ist. Zur Berechnung des Gesamtstroms muss hierbei über alle in Frage kommenden Anregungsprozesse s , inklusive der Generierung von Phononen, Plasmonen und Elektron-Lochpaaren sowie Mehrfachanregungen summiert werden [36] und man erhält näherungsweise:

$$J_{\vec{k}_f}(h\nu) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_s \left| \langle \Psi_{\vec{k}_f,s} | \mathcal{H}_{\text{PE}} | \Psi_{i,0} \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_{\text{kin}} - E_s - h\nu) . \quad (2.2)$$

Diese Gleichung wird als „Fermis Goldene Regel“ bezeichnet, der Operator \mathcal{H}_{PE} beschreibt hierbei die Wechselwirkung des einfallenden Lichtes mit dem Anfangszustand. Der Term $\langle \Psi_{\vec{k}_f, s} | \mathcal{H}_{\text{PE}} | \Psi_{i, 0} \rangle$ stellt ein Übergangsmatrixelement dar. Das Betragsquadrat dieser Größe liefert ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs des Systems von $|\Psi_{i, 0}\rangle$ nach $|\Psi_{\vec{k}_f, s}\rangle$. Die in Gleichung 2.2 enthaltene Deltadistribution folgt aus der Forderung der Energieerhaltung, wobei die Energie E_s die Differenz zwischen der Gesamtenergie des N -Elektronensystems im Grundzustand und der Energie des $(N-1)$ -Elektronen umfassenden Restsystems im angeregten Zustand angibt. Im Allgemeinen besitzt die Hamiltonfunktion für ein einzelnes Elektron im elektromagnetischen Feld \vec{A} folgende Form:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{1}{2m_e} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + eV(\vec{r}) \\ &= \frac{p^2}{2m_e} - \frac{e}{2m_e c} (\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}) + \frac{e^2}{2m_e c^2} A^2 + eV(\vec{r}) . \end{aligned} \quad (2.3)$$

Sie kann in einen Operator \mathcal{H}_0 des ungestörten Systems sowie den Störoperator \mathcal{H}_{PE} zerlegt werden, der dann in Abhängigkeit des Polarisationsvektors des anregenden Lichtes \vec{A} und des generalisierten Impulses \vec{p} durch

$$\mathcal{H}_{\text{PE}} = -\frac{e}{2m_e c} (\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}) + \frac{e^2}{2m_e c^2} A^2 \quad (2.4)$$

formuliert werden kann. Sofern die Intensität des eingestrahlteten Lichtes nicht übermäßig hoch ist, kann der in $|\vec{A}|$ quadratische Term vernachlässigt werden. Verschwindet zudem der Kommutator aus \vec{A} und \vec{p} (d. h. die Divergenz von \vec{A} , wie es unter Verwendung der Dipolnäherung der Fall ist), lässt sich \mathcal{H}_{PE} durch

$$\mathcal{H}_{\text{PE}} = -\frac{e}{m_e c} (\vec{A} \cdot \vec{p}) \quad (2.5)$$

ausdrücken. Fermis Goldene Regel kann weiter vereinfacht werden, indem man von einer Entkopplung des Photoelektrons im Endzustand vom zurückbleibenden $(N-1)$ -Elektronensystem ausgeht [36]. Diese Näherung wird im Allgemeinen als *sudden approximation* [37] bezeichnet. Der Ausdruck impliziert eine instantane Trennung des Photoelektrons vom Restsystem. Die *sudden approximation* ist folglich vor allem für schnelle

Elektronen mit einer hohen kinetischen Energie gerechtfertigt. Für diesen Fall lässt sich der Endzustand $|\Psi_{\vec{k}_f, s}\rangle$ separieren:

$$|\Psi_{\vec{k}_f, s}\rangle = |\vec{k}_f; N-1, s\rangle \xrightarrow{\text{S.A.}} c_{\vec{k}_f}^\dagger |N-1, s\rangle, \quad (2.6)$$

wobei $c_{\vec{k}_f}^\dagger$ den Erzeugungsoperator für ein Photoelektron mit Impulsvektor \vec{k}_f bezeichnet. Mit dem Antisymmetrisierungsoperator \mathcal{A} ergibt sich somit für das Matrixelement der Photoemission:

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f, s} | \mathcal{H}_{\text{PE}} | \Psi_{i,0} \rangle \propto \langle \mathcal{A} \{ \phi_{\vec{k}_f, E_{\text{kin}}} \cdot \Psi_{f,s}(N-1) \} | \vec{A} \cdot \vec{p} | \Psi_{i,0}(N) \rangle. \quad (2.7)$$

Die Wellenfunktion $\phi_{\vec{k}_f, E_{\text{kin}}}$ stellt hierbei das durch $c_{\vec{k}_f}^\dagger$ kreierte Photoelektron mit Energie E_{kin} dar. Die Indizes s und 0 kennzeichnen, ob es sich um eine angeregte Wellenfunktion (s) oder eine Wellenfunktion im Grundzustand (0) handelt. Das Überlappintegral aus $(N-1)$ -Elektronen-Endzustand $|\Psi_{f,s}(N-1)\rangle$ und N -Elektronen-Anfangszustand $|\Psi_{i,0}(N)\rangle$ lässt sich zum sogenannten Dysonorbital

$$|d_s\rangle = \sqrt{N} \langle \Psi_{f,s}(N-1) | \Psi_{i,0}(N) \rangle \quad (2.8)$$

zusammenfassen. Anschaulich lässt sich das Dysonorbital als das beim Photoemissionsprozess entstehende Photoloch interpretieren [38]. Da zu jeder möglichen Anregung des Endzustandes ein zugehöriges Dysonorbital existiert, trägt auch $|d_s\rangle$ den Index s . Man beachte hierbei, dass der Bravektor in obiger Gleichung eine andere Anzahl an Freiheitsgraden als der zugehörige Ketvektor ($N-1$ Elektronen zu N Elektronen) besitzt. Der Ausdruck stellt daher kein Skalarprodukt im klassischen Sinne dar; die Integration wird nur über die Koordinaten von $N-1$ Elektronen durchgeführt und resultiert somit in einer Einteilchen-artigen Wellenfunktion. Das Dysonorbital beinhaltet allerdings weiterhin alle Vielteilcheneffekte im betrachteten System. Es stellt somit eine elegante Möglichkeit dar, das komplexe Vielteilchen-Matrixelement aus Gleichung 2.7 in ein effektives Einteilchen-Matrixelement zu überführen [39]. Dieses ergibt sich nach einigen Umformungen [39, 40] zu

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f, s} | \mathcal{H}_{\text{PE}} | \Psi_{i,0} \rangle \propto \langle \phi_{\vec{k}_f, E_{\text{kin}}} | \vec{A} \cdot \vec{p} | d_s \rangle. \quad (2.9)$$

Dysonorbitale lassen sich im Prinzip exakt berechnen, indem die Wellenfunktionen und deren Überlappintegral bestimmt werden. In der Praxis ist die Auswertung durch die Komplexität der Wellenfunktionen limitiert, welche sich meist nur näherungsweise z. B. in Form von Slater-Determinanten beschreiben lassen. Der detaillierte Formalismus hierzu lässt sich Veröffentlichungen von Walter *et al.* [39] und Dauth *et al.* [40] entnehmen.

Gleichung 2.9 lässt sich weiter vereinfachen, wenn sich die Orbitale des ionisierten Systems durch jene des Grundzustands nähern lassen, das Auslösen eines Elektrons aus dem System also keine nennenswerten Relaxationen verursacht (*frozen orbital approximation*) [28]. Für diesen Fall geht das Dysonorbital in jenes Anfangsorbital $\varphi_{i,0}$ über, aus welchem das Photoelektron ausgelöst wird und das Matrixelement der Photoemission lässt sich in einem reinen Einteilchenbild darstellen [40]:

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f, s} | \mathcal{H}_{\text{PE}} | \Psi_{i,0} \rangle \propto \langle \phi_{\vec{k}_f, E_{\text{kin}}} | \vec{A} \cdot \vec{p} | \varphi_{i,0} \rangle . \quad (2.10)$$

Unter diesen Voraussetzungen ist das gemessene Matrixelement direkt mit dem untersuchten Einteilchenorbital $\varphi_{i,0}$ verknüpft. Diverse experimentelle und theoretische Studien [5, 6, 40, 41, 42] zeigen, dass die getroffenen Annahmen speziell für planare π -konjugierte Moleküle, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, gerechtfertigt sind. Um das Orbital aus den Messdaten rekonstruieren zu können, muss jedoch noch der Endzustand des Photoelektrons $|\phi_{\vec{k}_f, E_{\text{kin}}}\rangle$ geeignet beschrieben werden.

2.2 Näherungen des Endzustandes der Photoemission

Zur Berechnung der Photoemission an Molekülen wird häufig auf die sogenannte *independent-atomic-center approximation* (IAC-Näherung) zurückgegriffen. In ihr wird die Annahme getroffen, dass die einzelnen Atome des Moleküls unabhängig voneinander, aber kohärent zur Emission der Photoelektronen beitragen [43]. Betrachtet man ein Molekülorbital $\varphi(\vec{r})$ mittels eines LCAO-Ansatzes als Linearkombination einzelner Atomorbitale $\phi_{\alpha, nlm}$, welche jeweils um den Ort \vec{R}_{α} zentriert und den Quantenzahlen nlm zugeordnet sind, ergibt sich

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \sum_{nlm} C_{\alpha, nlm} \cdot \phi_{\alpha, nlm}(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}) . \quad (2.11)$$

Der Index α läuft hierbei über alle Atome des Moleküls, der Koeffizient $C_{\alpha, nlm}$ gewichtet, wie stark die einzelnen Atomorbitale zum resultierenden Molekülorbital beitragen. In einem IAC-Ansatz kann nun zur Beschreibung eines Photoemissionsexperimentes statt der Emission aus einem Molekülorbital die Summe der kohärenten Emissionen aus den Atomorbitalen betrachtet werden. Die am Detektorort \vec{R}_D eintreffende Welle von Photoelektronen der Energie E_{kin} besitzt dann die Amplitude

$$A(\vec{R}_D, E_{\text{kin}}) = \frac{e^{i\vec{k}\vec{R}_D}}{|\vec{R}_D|} \sum_{\alpha} \sum_{nlm} C_{\alpha, nlm} \cdot e^{i\vec{k}\vec{R}_{\alpha}} \cdot N_{\alpha, nlm}(E_{\text{kin}}) . \quad (2.12)$$

Der Bruch vor den Summen beschreibt hierbei die Oszillation und Dämpfung der sphärischen Welle für den Fall eines großen Abstandes zwischen Emitter und Detektor. Er beinhaltet keinerlei Winkelinformation. Diese ist in den darauf folgenden Termen enthalten, die über alle zur Emission beitragenden Atomorbitale summiert werden. Jeder Summand besteht hierbei aus drei Einzelteilen: Zunächst der in Gleichung 2.11 eingeführte Molekülorbitalkoeffizient, gefolgt von einem geometrischen Faktor, der den Gangunterschied der Partialwellen aufgrund der unterschiedlichen Atompositionen beschreibt und schließlich die Größe $N_{\alpha, nlm}(E_{\text{kin}})$, die die Emissionswahrscheinlichkeit aus dem Atomorbital $\phi_{\alpha, nlm}$ widerspiegelt. $N_{\alpha, nlm}(E_{\text{kin}})$ setzt sich in dieser Formulierung aus dem Übergangsmatrixelement $M_{\alpha, nlm}^{LM}(E_{\text{kin}})$ zwischen der atomaren Wellenfunktion $\phi_{\alpha, nlm}$ und den ungebundenen Lösungen der Schrödingergleichung in einem Atompotential – bei der Energie E_{kin} und dem Drehimpuls LM – sowie der sphärischen Harmonischen Y_{LM} zusammen [44]. Gleichung 2.12 beschreibt somit einzig die Interferenz der direkt emittierten Elektronen-

wellen, eventuell auftretende Streueignisse bleiben unberücksichtigt. Ein solcher Ansatz ist daher nur für leichte Atome mit niedrigem Streuwirkungsquerschnitt gerechtfertigt.

Falls sich das spektroskopierte Molekülorbital aus Atomorbitalen desselben Orbitalcharakters zusammensetzt, vereinfacht sich Gleichung 2.12 wesentlich. Bei einem molekularen π -Orbital eines planaren aromatischen Moleküls, welches maßgeblich aus atomaren $2p_z$ -Orbitalen kombiniert ist, können alle Molekülorbitalkoeffizienten $C_{\alpha, nlm}$, für die nlm nicht $2p_z$ beträgt, vernachlässigt werden [44]:

$$A(\vec{R}_D, E_{\text{kin}}) = \frac{e^{i\vec{k}\vec{R}_D}}{|\vec{R}_D|} \sum_{\alpha} C_{\alpha, 2p_z} \cdot e^{i\vec{k}\vec{R}_{\alpha}} \cdot N_{2p_z}(E_{\text{kin}}) . \quad (2.13)$$

Der Term N_{2p_z} trägt nun auch keinen Index α mehr, da er für jedes Atom des Moleküls identisch ist. Da er nicht von der Position der Atome \vec{R}_{α} abhängt, kann er vor die Summe über α gezogen werden:

$$A(\vec{R}_D, E_{\text{kin}}) = \frac{e^{i\vec{k}\vec{R}_D}}{|\vec{R}_D|} \cdot N_{2p_z}(E_{\text{kin}}) \sum_{\alpha} C_{\alpha, 2p_z} \cdot e^{i\vec{k}\vec{R}_{\alpha}} . \quad (2.14)$$

Um den letzten Term zu bestimmen, berechnen wir zunächst die Fouriertransformation $\mathcal{F}[\varphi(\vec{r})]$ des in Gleichung 2.11 eingeführten Molekülorbitals $\varphi(\vec{r})$. Es soll sich hierbei wieder um ein molekulares π -Orbital handeln, welches lediglich aus atomaren $2p_z$ -Orbitalen aufgebaut ist:

$$\mathcal{F}[\varphi(\vec{r})] = \sum_{\alpha} C_{\alpha, 2p_z} \cdot \mathcal{F}[\phi_{\alpha, 2p_z}(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha})] . \quad (2.15)$$

Wir nutzen nun das Verschiebungstheorem der Fouriertransformation [45]:

$$\mathcal{F}[\phi_{\alpha, 2p_z}(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha})] = \mathcal{F}[\phi_{2p_z}(\vec{r})] \cdot e^{i\vec{k}\vec{R}_{\alpha}} . \quad (2.16)$$

Setzen wir Gleichung 2.16 in 2.15 ein und vergleichen das Ergebnis mit Formel 2.14 für die Amplitude am Detektor, erhalten wir somit:

$$A(\vec{R}_D, E_{\text{kin}}) = \frac{e^{i\vec{k}\vec{R}_D}}{|\vec{R}_D|} \cdot \frac{N_{2p_z}(E_{\text{kin}})}{\mathcal{F}[\phi_{2p_z}(\vec{r})]} \cdot \mathcal{F}[\varphi(\vec{r})] . \quad (2.17)$$

Betrachten wir anstelle der Wellenamplitude die gemessene Intensität am Detektor, verschwindet der oszillierende Faktor der sphärischen Welle durch die Betragsquadratbildung:

$$I(\vec{R}_D, E_{\text{kin}}) = \frac{1}{|\vec{R}_D|^2} \cdot \left| \frac{N_{2p_z}(E_{\text{kin}})}{\mathcal{F}[\phi_{2p_z}(\vec{r})]} \right|^2 \cdot |\mathcal{F}[\varphi(\vec{r})]|^2 . \quad (2.18)$$

Der erste Faktor wird hiermit bei einem großen sowie fixen Abstand zwischen Molekül und Detektor zur Konstante, der zweite Faktor wirkt als eine einhüllende Modulationsfunktion auf die hauptsächlich im dritten Faktor enthaltene Winkelabhängigkeit [43]. Falls die experimentelle Geometrie zusätzlich derart gewählt wird, dass der Lichtpolarisationsvektor \vec{A} exakt parallel zum Impulsvektor des gemessenen Photoelektrons liegt, wird der mittlere Term gänzlich unabhängig von der Emissionsrichtung. Die gemessene Winkelabhängigkeit ist in diesem Fall direkt mit dem Betragsquadrat der Fouriertransformierten des spektroskopierten Molekülorbitals $|\mathcal{F}[\Psi(\vec{r})]|^2$ verknüpft [44].

Eine identische Aussage ergibt sich, wenn man in das in Gleichung 2.10 eingeführte Photoemissionsmatrixelement für den Endzustand des Photoelektrons $|\phi_{\vec{k}_f, E_{\text{kin}}}\rangle$ die Formel einer ebenen Welle, $\phi_{\vec{k}_f, E_{\text{kin}}} = a_0 e^{i\vec{k}\vec{r} - i\omega t}$, einsetzt. Hierzu wechseln wir aus didaktischen Gründen von Dirac-Notation in die Integralschreibweise der Ortsdarstellung:

$$\langle \phi_{\vec{k}_f, E_{\text{kin}}}^* | \mathcal{H}_{\text{PE}} | \varphi_i \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{\vec{k}_f, E_{\text{kin}}}^* [\mathcal{H}_{\text{PE}} \varphi_i(\vec{r})] d^3r . \quad (2.19)$$

Der Stern in $\phi_{\vec{k}_f, E_{\text{kin}}}^*$ zeigt hierbei, dass es sich um die komplex konjugierte Wellenfunktion handelt. Da es sich beim Photoemissionsoperator in Dipolnäherung $\mathcal{H}_{\text{PE}} \propto \vec{A} \cdot \vec{p}$ um einen hermiteschen Operator handelt (\vec{A} und \vec{p} sind hermitesch, zusätzlich gilt für den Kommutator $[\vec{A}, \vec{p}] = 0$, da $\vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{A} = 0$), kann Gleichung 2.19 umgeschrieben werden zu:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_{\vec{k}_f, E_{\text{kin}}}^* [\mathcal{H}_{\text{PE}} \varphi_i(\vec{r})] d^3r = \int_{-\infty}^{\infty} [\mathcal{H}_{\text{PE}} \phi_{\vec{k}_f, E_{\text{kin}}}]^* \varphi_i(\vec{r}) d^3r . \quad (2.20)$$

Wir setzen nun in Gleichung 2.20 für die Wellenfunktion $\phi_{\vec{k}_f, E_{\text{kin}}}$ des Photoelektrons eine ebene Welle sowie für den generalisierten Impuls \vec{p} die Operatorschreibweise $-i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{r}}$ ein und führen die Gradientenbildung aus:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} [\vec{A} \cdot (-i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{r}})(a_0 e^{i\vec{k}\vec{r}-i\omega t})]^* \varphi_i(\vec{r}) d^3r = \\ & \int_{-\infty}^{\infty} [\vec{A} \cdot (-i\hbar)(i\vec{k}) a_0 e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{-i\omega t}]^* \varphi_i(\vec{r}) d^3r = \\ & \hbar a_0^* e^{i\omega t} (\vec{A} \cdot \vec{k})^* \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} d^3r = \hbar a_0^* e^{i\omega t} (\vec{A} \cdot \vec{k})^* \mathcal{F}[\varphi_i(\vec{r})]. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Im letzten Schritt wurde hierbei die Definition der Fouriertransformation von $\varphi_i(\vec{r})$, $\mathcal{F}[\varphi_i(\vec{r})] = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} d^3r$ ausgenutzt. Bildet man das Betragsquadrat von Gleichung 2.21, erhält man für die gemessene Intensität somit folgende Proportionalität:

$$I(\vec{R}_D, E_{\text{kin}}) \propto |\vec{A} \cdot \vec{k}|^2 \cdot |\mathcal{F}[\varphi_i(\vec{r})]|^2. \quad (2.22)$$

Wie in der IAC-Näherung ergibt sich somit ein direkter Zusammenhang zwischen Photoemissionsintensität und Betragsquadrat der Fouriertransformierten der Orbitalwellenfunktion. Der in Gleichung 2.22 enthaltene Modulationsfaktor $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$ ist charakteristisch für die verwendete Messgeometrie. Er soll im Folgenden beispielhaft für die in Abbildung 2.1 skizzierte Anordnung bestimmt werden, da der Großteil der in dieser Arbeit präsentierten Spektren in dieser Messgeometrie aufgezeichnet wurde. Die Probenoberfläche stellt hierbei die xy -Ebene dar, der Lichteinfall liegt in der yz -Ebene, mit einem Lichteinfallswinkel von $\alpha_{\text{Ph}} = 65^\circ$ zur Oberflächennormalen. Der Lichtpolarisationsvektor \vec{A} ist für s-polarisiertes Licht in blauer Farbe, für p-polarisiertes Licht in roter Farbe eingezeichnet.

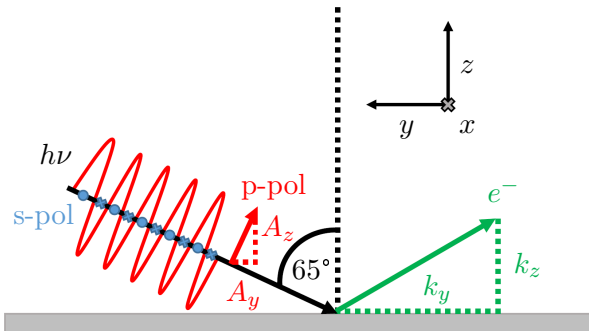


Abb. 2.1: Beispielhafte experimentelle Geometrie zur Veranschaulichung des Skalarproduktes $\vec{A} \cdot \vec{k}$. Abgebildet ist die durch Probenoberflächennormale (schwarze gestrichelte Linie) und Lichtpropagation (schwarzer Pfeil) aufgespannte Lichteinfallsebene (yz -Ebene). Licht ist in dieser Arbeit als p-polarisiert definiert, falls der Polarisationsvektor \vec{A} in dieser Ebene liegt (rot). Bei s-polarisiertem Licht steht \vec{A} senkrecht auf dieser Ebene (blau).

Unter Annahme einer typischen kinetischen Energie der Photoelektronen von 25 eV ergeben sich die in Abbildung 2.2 dargestellten Modulationsfunktionen. Für s-polarisiertes Licht steht \vec{A} senkrecht auf der Lichteinfallsebene und somit parallel zu \vec{k}_x . Das Skalarprodukt $\vec{A} \cdot \vec{k}$ reduziert sich daher auf eine Multiplikation der x -Komponenten der beteiligten Vektoren $A_x \cdot k_x$. Für p-polarisiertes Licht (\vec{A} liegt in der Lichteinfallsebene mit einem Winkel von $\alpha_{\text{Ph}} = 65^\circ$ zwischen \vec{A} und $-\vec{k}_y$) berechnet sich $\vec{A} \cdot \vec{k}$ über $A_y \cdot k_y + A_z \cdot k_z = A_0(-\cos(\alpha_{\text{Ph}}) \cdot k_y + \sin(\alpha_{\text{Ph}}) \cdot k_z)$, mit $k_z = \sqrt{(2m_e E_{\text{kin}}/\hbar^2) - k_x^2 - k_y^2}$.

Bei einer nicht-quantitativen Auswertung von Messdaten kann es sinnvoll sein, die Winkelabhängigkeit des Modulationsfaktors durch eine Symmetrisierung der Photoemissionsintensität abzuschwächen, um eine Elektronenverteilung zu erhalten, die eine höhere Ähnlichkeit zum Betragsquadrat der Fouriertransformierten des Ausgangsorbitals aufweist. Wird Abbildung 2.2 b) beispielsweise an der k_x -Achse gespiegelt und der Mittelwert aus Original und Spiegelbild gebildet, erhält man die in c) gezeigte symmetrisierte Modulationsfunktion, welche nur noch eine geringfügige Abhängigkeit vom Azimutwinkel aufzeigt. Eine derartige Symmetrisierung von Photoemissionskarten zur besseren Visualisierung von $|\mathcal{F}[\varphi_i(\vec{r})]|^2$ ist selbstverständlich nur für diejenigen Symmetrieoperationen sinnvoll, unter denen $|\mathcal{F}[\varphi_i(\vec{r})]|^2$ invariant ist.

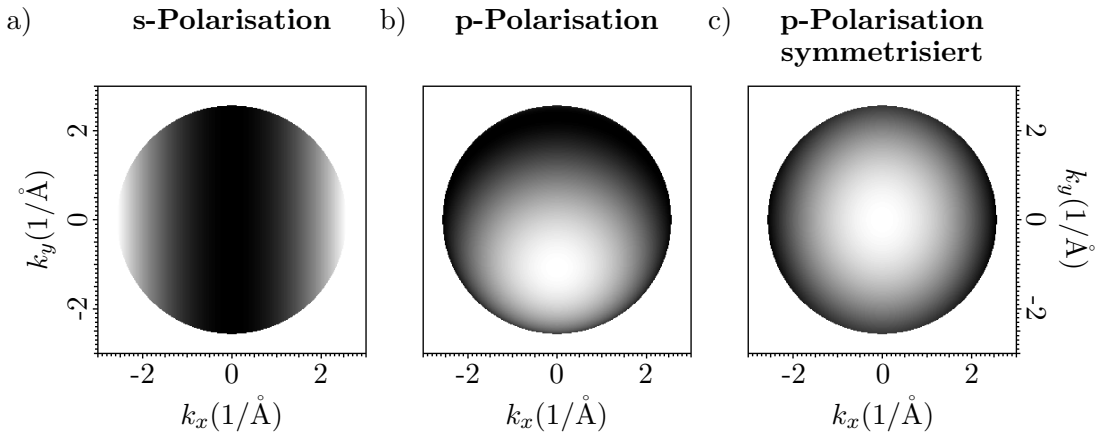


Abb. 2.2: Berechnete $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$ Modulationsfunktionen für Photoemissionsintensitäten bei einer kinetischen Energie von 25 eV und einem Lichteinfall unter 65° zur Oberflächennormalen, aufgetragen über den zur Probenoberfläche parallelen Impulskomponenten des Photoelektrons k_x und k_y . Weiße Farbgebung steht für hohe, Schwarz für niedrige Werte. Teilbild a) zeigt die Modulationsfunktion für s-polarisiertes Licht mit \vec{A} entlang \vec{k}_x . Der Wert von $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$ ist in diesem Fall unabhängig von k_y . In b) ist $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$ für p-polarisierte Strahlung dargestellt, \vec{A} liegt hier in der k_y/k_z -Ebene. Wird diese Karte an der k_x -Achse gespiegelt, erhält man die in c) abgebildete Modulationsfunktion, welche eine geringere Abhängigkeit vom Azimutwinkel aufweist. Über Bereiche im Impulsraum, für welche der Radikand in $k_z = \sqrt{(2m_e E_{\text{kin}}/\hbar^2) - k_x^2 - k_y^2}$ negative Werte annimmt, wird in dieser Abbildung keine Aussage getroffen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass gemessene Photoelektronenverteilungen unter Vorliegen von vier Bedingungen eine direkte Information über das Betragsquadrat der Fouriertransformierten des spektroskopierten Molekülorbitals liefern:

1. Der Photoemissionsstöroperator lässt sich mit $\mathcal{H}_{\text{PE}} \propto \vec{A} \cdot \vec{p}$ nähern.
2. Streuung der Photoelektronen kann vernachlässigt werden: Das Molekül besteht hauptsächlich aus Elementen einer niedrigen Kernladungszahl, der Elektronen-Streuquerschnitt ist somit klein.
3. Das Molekülorbital lässt sich als Linearkombination von Atomorbitalen desselben Charakters darstellen, wie es z. B. für die Grenzorbitale von ausgedehnten, planaren π -konjugierten Molekülen der Fall ist, die sich hauptsächlich aus atomaren $2p_z$ -Orbitalen zusammensetzen.
4. Der Winkel zwischen Lichtpolarisationsvektor \vec{A} und Impuls des Photoelektrons \vec{k} ist klein. $|\mathcal{F}[\varphi(\vec{r})]|^2$ wird in diesem Fall nur durch eine Hüllkurve mit schwacher Winkelabhängigkeit moduliert [43]. Für eine Messgeometrie, in der für alle gemessenen Photoelektronen $\vec{A} \parallel \vec{k}$ gilt, wird die Hüllkurve gänzlich unabhängig von der Emissionsrichtung [44].

Vor allem die letztgenannte Bedingung ist in den in dieser Arbeit gezeigten Messungen nicht in Gänze erfüllt, wodurch es zu Abweichungen der Photoemissionsintensität vom reinen $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2 \cdot |\mathcal{F}[\varphi(\vec{r})]|^2$ -Charakter kommen kann (siehe z. B. Kapitel 5). Wie stark sich diese Abweichungen äußern, hängt auch von der Symmetrie der Ausgangswellenfunktion ab [46]. Eine detaillierte Studie zu den Grenzen der Ebene-Welle-Näherung des Photoemissionsendzustandes bei großen Winkeln zwischen \vec{A} und \vec{k} wurde in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Theoretische Physik der Universität Bayreuth verfasst und ist in der Literatur [16] zu finden.

Da die zu untersuchenden Moleküle im Experiment auf Edelmetallsubstraten adsorbiert vorliegen und somit Streuung des Photoelektrons an der Ladungsverteilung der Substratatomte auftreten kann, ist zudem die zweite Bedingung nicht vollständig erfüllt. Hierdurch kann es zu zusätzlichen Abweichungen zwischen simulierten und gemessenen Elektronenverteilungen kommen.

2.3 Vibrationsstruktur in Photoemissionspektren

Im Zuge der Photoionisation kann ein Molekül in einen angeregten vibronischen Zustand übergehen. Die damit verbundenen Übergangswahrscheinlichkeiten lassen sich auf Basis des Franck-Condon-Prinzips [47, 48] ermitteln: Da sich die Massen von Elektronen und Atomkernen um einen Faktor von mindestens $1/1836$ unterscheiden, können die Kerne während einer elektronischen Anregung in erster Näherung als ruhend angesehen werden, was als Born-Oppenheimer-Näherung [49] bezeichnet wird. Da die neue Elektronenverteilung des angeregten, ionisierten Zustandes allerdings die Potentiallandschaft, in der sich die Atomkerne bewegen, vorgibt, bewirkt die aus Sicht der Kerne instantane Änderung der adiabatischen Energiefläche von V_M zu V_{M^+} (siehe Abbildung 2.3), dass die Kernkoordinaten Q nun eventuell nicht mehr den Gleichgewichtspositionen im elektronisch angeregten Zustand entsprechen. Mit dem elektronischen Übergang kann somit die Anregung von Vibrationen des Moleküls einhergehen, wobei diejenigen vibronischen (Kern-)Wellenfunktionen, die einen hohen Überlapp mit der Kernwellenfunktion des Moleküls im Grundzustand besitzen, bevorzugt angeregt werden.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Molekülen handelt es sich um ausgedehnte polyzyklische Kohlenwasserstoffe, deren Molekülschwingungen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Streckschwingungen mit Modenenergien von etwa (200 ± 50) meV dominiert werden [50]. Bei Raumtemperatur ($k_B T \approx 25$ meV) liegen diese Moleküle daher effektiv im vibronischen Grundzustand ($\nu_M = 0$) vor. Dieser zeichnet sich durch eine maximale Amplitude der Kernwellenfunktion an den Ruhekoordinaten aus, für angeregte vibronische Zustände hingegen verschieben sich die Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten mit Zunahme von ν_M mehr und mehr vom Zentrum des Potentials hin zu den Koordinaten der

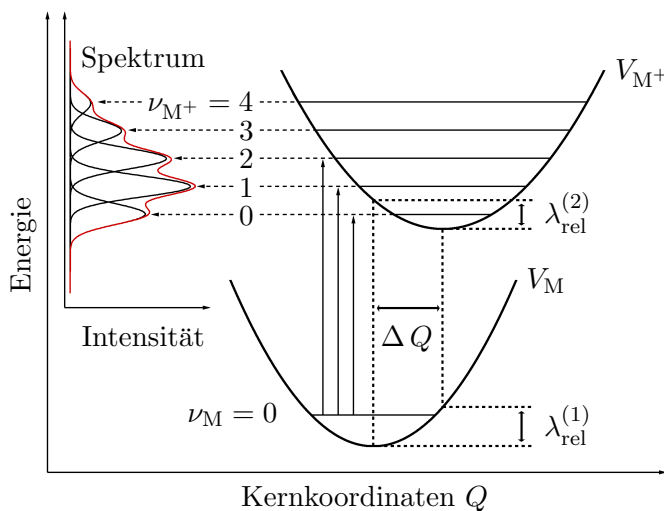


Abb. 2.3: Entstehung der Vibrationsstruktur in Photoemissionspektren von Molekülen. Gezeigt sind adiabatische Energieflächen eines Moleküls im elektronischen Grundzustand (V_M) sowie für das ionisierte Molekül (V_{M^+}). Eine Anregung in höhere vibronische Zustände ($\nu_{M^+} \neq 0$) erzeugt zusätzliche Signale im Spektrum (rote Kurve), deren relative Intensitäten Aussagen über die Relaxationsenergien λ_{rel} des untersuchten Systems ermöglichen. Adaptiert aus [50] und [51].

Umkehrpunkte der zugehörigen Molekülschwingung. Die Änderung der Ruhepositionen der Atomkerne ΔQ vom elektrisch neutralen in den ionisierten Zustand nimmt somit direkten Einfluss auf die Übergangswahrscheinlichkeiten im Photoemissionsprozess: Ist ihr Betrag klein, liegt maximaler Überlapp für die beiden Kernwellenfunktionen im vibronischen Grundzustand ν_M und $\nu_{M^+} = 0$ vor, der Überlapp zwischen $\nu_M = 0$ und $\nu_{M^+} > 0$ ist verglichen dazu gering. Für wachsendes ΔQ gewinnen die zu den Endzuständen $\nu_{M^+} > 0$ gehörigen Signale im Photoemissionsspektrum (rote Kurve) mehr und mehr an Intensität.

Da in diesen Prozessen zusätzliche Energie für die vibronische Anregung des Moleküls aufgewendet wird, besitzt das detektierte Photoelektron weniger kinetische Energie als bei einem Übergang ohne Schwingungsanregung. Das entsprechende Photoemissionssignal erscheint daher bei höherer Bindungsenergie. Die gemessene energetische Differenz erlaubt somit eine direkte Bestimmung der Modenenergien der durch den Photoemissionsprozess induzierten Vibrationen. Die relativen Intensitäten der Einzelsignale beinhalten Informationen über die Relaxationsenergien des Moleküls bei geometrischer Verformung durch Ionisation ($\lambda_{\text{rel}}^{(1)}$) sowie der Rückkehr in die ladungsneutrale Geometrie ($\lambda_{\text{rel}}^{(2)}$) [52]. Im Fall eines ausgedehnten Moleküls mit delokalisiertem π -Orbital ändert sich die Form der Potentiallandschaft V_M nur geringfügig bei Entfernung eines einzelnen Elektrons. Die beiden Relaxationsenergien nehmen folglich vergleichbar große Werte an und ihre Summe kann genähert werden durch [50]:

$$\lambda = \lambda_{\text{rel}}^{(1)} + \lambda_{\text{rel}}^{(2)} \approx 2\lambda_{\text{rel}}^{(2)} . \quad (2.23)$$

In harmonischer Näherung kann sie gleichzeitig durch das Produkt aus Modenenergie $h\nu_i$ und Huang-Rhys Faktor S_i , summiert über alle relevanten Schwingungsmoden mit Index i ausgedrückt werden [50]:

$$\lambda \approx 2\lambda_{\text{rel}}^{(2)} = 2 \sum_i S_i h\nu_i . \quad (2.24)$$

Die Werte von S_i lassen sich durch eine Bestimmung der relativen Intensitäten der Photoemissionssignale I_n für die verschiedenen mit Index n nummerierten Vibrationsübergänge berechnen. Befindet sich das Molekül vor der Anregung im vibronischen Grundzustand, verhalten sich die gemessenen Intensitäten einer Poisson-Verteilung entsprechend [53]:

$$I_n = \frac{S^n}{n!} e^{-S} . \quad (2.25)$$

Über die experimentelle Bestimmung von λ wird auch ein Zugang zur Hüpftransportrate von Ladungsträgern zwischen benachbarten Molekülen mittels Photoelektronenspektroskopie ermöglicht, sofern zusätzlich die Banddispersion vermessen wird [50]. Photoelektronenspektroskopie stellt somit eine zu Transportmessungen [54] ergänzende Methode dar, Transporteigenschaften molekularer Materialien zu studieren.

3 Impulsmikroskopie an Molekülorbitalen

Dem Abbe-Limit zufolge liegt die Obergrenze des Auflösungsvermögens eines klassischen Lichtmikroskopes in der Größenordnung der Wellenlänge des verwendeten Lichtes. Sichtbares Licht mit einer Wellenlänge von 380–780 nm ist damit nicht geeignet, um Moleküle in der Größenordnung von einem Nanometer abzubilden. Neben Bestrebungen, das Abbe'sche Limit innerhalb der Lichtmikroskopie zu umgehen, wie der Entwicklung der STED-Mikroskopie (*stimulated emission depletion*, englisch für „Abregung mittels stimulierter Emission“, Nobelpreis für Chemie 2014 an Stefan Hell) [55, 56], wurden daher im Laufe des 20. Jahrhunderts weitere Mikroskopietechniken, wie das Rastertunnelmikroskop (Nobelpreis für Physik 1986 an Gerd Karl Binnig und Heinrich Rohrer) [57], das Rasterkraftmikroskop [58], sowie verschiedenste Arten von Elektronenmikroskopen (z. B. das Rasterelektronen-, Transmissionselektronen- oder auch Feldemissionsmikroskop; Nobelpreis für Physik ebenfalls 1986 an Ernst Ruska für das bereits 1931 konstruierte erste Elektronenmikroskop) [59] entwickelt.

Parallel dazu wurde bereits ab den 1960er Jahren die Photoelektronenspektroskopie (Nobelpreis für Physik 1981 an Kai Siegbahn) [60] dazu verwendet, die chemische Zusammensetzung und elektronische Struktur der untersuchten Materialien zu bestimmen. Eine Erweiterung zur winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (ARPES, kurz für *angular resolved photoelectron spectroscopy*) ermöglichte zusätzlich die Bandstrukturbestimmung im Impulsraum.

Die Verbindung der Techniken der Elektronenmikroskopie sowie der Photoelektronenspektroskopie führte Ende der 1960er Jahre schließlich zur Entwicklung von Photoemissionsmikroskopen (PEEM, kurz für *photo emission electron microscope*), welche der Photoelektronenspektroskopie erstmals laterale Auflösung hinzufügten [61]. Moderne PEEM werden als μ -ESCA (*electron spectroscopy for chemical analysis*, englisch für „Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse“) oder bei Submikrometerauflösung auch als NanoESCA bezeichnet, wobei es sich bei letzterem Begriff um einen Markennamen handelt [62]. Heutige PEEM-Anlagen ermöglichen zudem oftmals neben einer direkten ver-

größerten Visualisierung des Realraumes eine Abbildung der Fourierebene des Systems. Ein solches Verfahren wird dann als Impulsmikroskopie bezeichnet [63].

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die zur Abbildung von Molekülorbitalen notwendigen Schritte, angefangen bei der Präparation der Proben über den Messprozess bis hin zur Kalibration und Skalierung der Photoemissionsspektren.

3.1 Herstellung molekularer Festkörpersysteme

In Rahmen dieser Arbeit werden molekulare Festkörpersysteme untersucht, welche aus einkristallinen Edelmetallen bestehen, deren Oberflächen von einer Molekülschicht bedeckt sind. Zur Herstellung dieser Adsorbatsysteme müssen die kommerziell erhältlichen Metall-Einkristalle (Kupfer, Silber, Gold) sowie Pulver der molekularen Ausgangsmaterialien (TCNQ, FePc, PTCDA, Coronen) aufwendig aufbereitet werden.

Die Einkristalle wurden hierzu im Ultrahochvakuum ($p < 10^{-9}$ mbar) durch Zyklen aus Argon-Ionen-Sputtern, gefolgt von thermischem Ausheilen der Oberfläche, gereinigt und präpariert. Da die verschiedenen Metallsubstrate unterschiedliche Schmelzpunkte und Oberflächenhärte aufweisen, muss die jeweilige Präparationsroutine auf das Substratmaterial und die vorliegende Oberflächenrichtung angepasst werden.

Für die Silberkristalle hat sich hierbei ein 30-minütiger Ar^+ -Sputterprozess bei einem Probenstrom von $3,5 \mu\text{A}$ und einer eingestellten Ionenenergie von 700 eV als eine besonders effiziente Prozedur zur Entfernung von Kohlenstoffverunreinigungen auf der Substratoberfläche erwiesen. Für das Reinigen von Kristallen mit mehreren Lagen an Adsorbatmaterial kann dem Sputtern ein Heizvorgang kurzer Dauer bei 700 K vorangestellt werden. Bei dieser Temperatur desorbieren die meisten der Verunreinigungen ab der zweiten Adsorbatlage, wodurch das zu sputternde Material auf eine Monolage reduziert wird. Nach dem Ar^+ -Ionenbeschuss liegt der Kristall mit einer zerklüfteten Oberfläche vor. Durch ein Aufheizen des Kristalles wird den Metallatomen an der Oberfläche genug thermische Energie zugeführt, sodass diese sich zurück in ihre Gleichgewichtspositionen in der glatten Schicht anordnen können. Jedem Sputterschritt folgt daher ein thermischer Ausheilvorgang. Für die Silberkristalle bestand dieser aus einer zehnminütigen Heizphase bei 800 K , gefolgt von langsamem Abkühlen auf 750 K . Auf dieser Temperatur wurde der Kristall für 15 Minuten gehalten, anschließend kühlte er langsam bis auf Raumtemperatur ab. Im Falle des $\text{Au}(111)$ -Kristalles wurde eine höhere Ausheiltemperatur von 870 K verwendet, die Dauer des Vorganges allerdings auf fünf Minuten verkürzt.

Die Qualität der Einkristalloberflächen kann mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Ultravioletphotoelektronenspektroskopie (UPS), Beugung niederener-

getischer Elektronen (LEED) sowie einer Messung der Austrittsarbeit überprüft werden. Mittels XPS kann der Einkristall z. B. auf Verunreinigungen durch Kohlenstoff ($E_B(\text{C}1s) \approx 284 \text{ eV}$ [64]) und Sauerstoff ($E_B(\text{O}1s) \approx 530 \text{ eV}$ [65]) hin untersucht werden. UPS kann zur Spektroskopie der Oberflächenzustände verwendet werden. Diese sind für Ag(111) und Au(111) am $\bar{\Gamma}$ -Punkt, für Ag(110) hingegen am \bar{Y} -Punkt der Brillouin-Zone lokalisiert. Darüber hinaus gibt die Schärfe der LEED-Reflexe Auskunft über die Terrasengrößen der Substratoberfläche. Eine Messung der Austrittsarbeit liefert Informationen über die Oberflächenrauigkeit.

Der Reinheitsgrad der verwendeten molekularen Substanzen wurde durch Gradientensublimierung erhöht. Hierbei wird das Ausgangsmaterial thermisch im Vakuum verdampft und entlang eines Glasrohres geleitet, an welchem ein abnehmender Temperaturgradient anliegt. Die verschiedenen Bestandteile des Pulvers lagern sich beim Abkühlen je nach Sublimationstemperatur somit an unterschiedlichen Stellen des Glasrohres ab, wodurch die reine Substanz räumlich von vorhandenen Verunreinigungen getrennt wird, sofern die Materialien bei verschiedenen Temperaturen resublimieren. Das aufgereinigte Pulver kann dann der Apparatur entnommen und für die Verdampfung in Quarztiegel gefüllt werden.

Für das Wachstum der Molekülschichten wird die Methode der physikalischen Gasphasenabscheidung angewandt. Hierbei wird der mit dem Ausgangsstoff gefüllte Quarztiegel mit Hilfe eines Heizfilamentes im Ultrahochvakuum erhitzt, wobei mittels Regulierung der Tiegeltemperatur die Verdampfungsrate des Füllmaterials eingestellt werden kann. Als Tiegeltemperatur wird hierbei etwa die Sublimationstemperatur des Moleküls gewählt. Sie muss signifikant unterhalb der Zersetzungstemperatur des Moleküls liegen, um sicherzustellen, dass die Moleküle beim Verdampfen nicht in Fragmente zerlegt werden. Ob die Moleküle den Ofen intakt verlassen, kann mittels eines Massenspektrometers überprüft werden. Aufgrund des sich ausbildenden Strahls an Molekülen, der den Ofen verlässt, wird die Methode häufig auch als Molekularstrahlabscheidung oder im Fall eines epitaktischen Wachstums, also einer Anpassung der Gitterkonstanten von Substrat und Adsorbat, als Molekularstrahlepitaxie bezeichnet. In etwa 15 bis 30 cm Abstand vom Ofen befindet sich das zu bedampfende Substrat, welches im Rahmen der hier vorgestellten Experimente während des Wachstums auf Raumtemperatur gehalten wurde. Oft kann es jedoch auch angebracht sein, das Substrat während des Wachstums zu erhitzen, um die Beweglichkeit der Moleküle auf der Substratoberfläche zu erhöhen und somit tendenziell größere und besser geordnete Adsorbatdomänen zu erzielen. Auch eine Abkühlung des Substrats kann sinnvoll sein, um dessen Haftkoeffizienten zu erhöhen.

Eine Kalibration der Verdampfungsraten in Abhängigkeit von der Ofentemperatur kann entweder über die Messung der Frequenz eines Schwingquarzes oder, wie in dieser Arbeit durchgeführt, über die Dämpfung von Substratrumpfspektren bewerkstelligt werden.

In vielen Fällen lässt sich auch eine Multilage an adsorbiertem Material auf eine Monolage hin abtempern. Da alle in dieser Arbeit verwendeten Moleküle Kohlenstoff enthalten, kann dann z. B. das C1s XPS-Signal der Monolage als Referenzwert für alle weiteren Schichten derselben Ofenfüllung verwendet werden. Somit lassen sich auch Bedeckungsgrade von weniger als einer Monolage reproduzierbar erzielen. Die niedrige Verdampfungsrate von wenigen Molekülschichten pro Stunde sorgt für eine annähernd konstante Ofenfüllung während der Experimente. Zusammen mit dem Design der Knudsen-Zelle ergibt sich hieraus eine über lange Zeit konstante Ofenrate.

3.2 Überstruktursimulationen von Adsorbatschichten

Neben Aussagen zur Substratoberflächen- und Molekülschichtqualität ermöglichen LEED-Experimente überdies einen Zugang zu quantitativen Informationen über die hergestellten Adsorbatsysteme. Hierzu werden die freien Parameter einer Überstruktursimulation an die gemessenen LEED-Reflexe angepasst. Zunächst wird ein LEED-Bild des reinen Substrates bei einer Elektronenenergie zwischen 40 eV und 80 eV aufgenommen. Anhand der bekannten Substratgitterkonstanten bei Raumtemperatur (für Gold: $a_{\text{Au}} = 4,065 \text{ \AA}$; für Silber: $a_{\text{Ag}} = 4,079 \text{ \AA}$; für Kupfer: $a_{\text{Cu}} = 3,597 \text{ \AA}$) [66] und der eingestellten Elektronenenergie lässt sich aus dieser Messung die Breite des Bildes in Volt bestimmen. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Oberflächengitterkonstante von der Volumengitterkonstanten abweichen kann: Im Fall einer (001)- oder (111)-Oberfläche eines FCC-Kristalles muss die Volumengitterkonstante durch den Faktor $\sqrt{2}$ geteilt werden; die (110)-Oberfläche besitzt eine rechteckige Einheitszelle der Seitenlängen a und $a/\sqrt{2}$. Zur Kalibration der Bildbreite wird eine Überstrukturmatrix von $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ eingestellt und der Skalierungsfaktor so angepasst, dass die simulierte Überstruktur die LEED-Reflexe des reinen Substrates nachbildet.

Anschließend wird ein LEED-Bild der Adsorbatschicht aufgenommen. Da die Wiederholeinheit der Moleküle im Realraum wesentlich größer ist als die Wiederholeinheit der Substratome, bedeutet dies für den im LEED abgebildeten Impulsraum, dass sich die Reflexe der Organik weiter im Zentrum des LEED-Musters befinden. Zur Aufnahme von Organik-LEED-Bildern werden daher kleinere Elektronenenergien, für gewöhnlich unterhalb von 20 eV verwendet. Zur Simulation der Überstruktur muss dementsprechend die Breite des Bildes auf die neue Elektronenenergie angepasst werden. Der quantitative Zusammenhang hierfür lautet: $b_{\text{Org}} = b_{\text{Sub}} * (\sqrt{E_{\text{Org}}} / \sqrt{E_{\text{Sub}}})$. Hierbei steht b für die Breite des Bildes und E für die verwendete Elektronenenergie. In einem letzten Schritt werden nun die Einträge der Überstrukturmatrix so angepasst, dass die gemessenen LEED-Reflexe der Adsorbatschicht durch die Simulation nachgebildet werden. Es ergibt sich hieraus

eine Matrix, die quantitative Informationen über die intermolekularen Abstände der gewachsenen Molekülschicht trägt: Aus ihr lassen sich Basisvektorenlängen, Innenwinkel und Flächeninhalt der Einheitszellen berechnen.

3.3 Wahl der Lichtquelle

Für die Photoelektronenspektroskopie der zu untersuchenden molekularen Festkörpersysteme stehen eine Reihe von Anregungsquellen zur Wahl. Zum einen können Spektrallinien von Edelgasplasmen verwendet werden. Die am häufigsten anzutreffende Vertreterin dieser Gruppe ist die I_α -Linie von Helium mit einer Energie von 21,2 eV. Die Anregungsenergie liefert einen guten Wirkungsquerschnitt für die untersuchten organischen π -Elektronensysteme (Wirkungsquerschnittmaximum je nach Bindungsenergie des untersuchten Orbitals für gewöhnlich zwischen 25 eV und 30 eV), zudem sind die He-Lampen kompakt und die erzeugte Strahlung kann bei Bedarf durch ein zusätzliches Gitter/Spiegel-System polarisiert und/oder monochromatisiert werden. Der Nachteil einer solchen Lichtquelle liegt in der Beschränkung auf einzelne quantisierte Anregungsenergien mit stark unterschiedlicher Intensität (Intensitätsverhältnisse von He I_α (21,2 eV) zu He II_α (40,8 eV) zu He II_β (48,4 eV) \approx 100:25:3, je nach Betriebsparametern der He-Lampe) [67]. Ist kein Monochromator vorhanden, können die gemessenen Spektren Satellitensignale anderer Spektrallinien enthalten, was bei der Analyse der Daten berücksichtigt werden muss. Für die in Kapitel 6 beschriebenen Experimente kam eine He-Lampe des Modells *Specs UVS 300* ohne Monochromator am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle zum Einsatz.

Alternativ können Synchrotronquellen zur Anregung dienen. In diesem Fall lässt sich die Anregungsenergie in einem weiten Bereich kontinuierlich einstellen und die Polarisation des Lichtes zwischen parallel zur Einfallsebene (p-pol), senkrecht zur Einfallsebene (s-pol) und rechts- bzw. links-zirkular-polarisiert frei wählen. Die in Kapitel 4 und 5 beschriebenen Experimente wurden an der NanoESCA-Strahlführung des Elettra-Synchrotrons in Triest, Italien, durchgeführt. Ihr Aufbau ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

Als Strahlungsquelle dienen die zwei mit Sektion 1.1 respektive 1.2 beschrifteten Undulatormagnete des Typs *Sasaki Apple II* (kurz für *advanced planar polarized light emitter*) [69] mit einer Periode von 100 mm [70]. Zwischen ihnen befindet sich ein Phasenmodulator Elektromagnet, wodurch die Anordnung einem optischen Klystron entspricht [71]. Die beiden Undulatoren können hierdurch in Phase betrieben werden, wodurch sie sich wie ein Undulator der doppelten Länge sowie des doppelten Photonenflusses verhalten. Zudem können die Magnete mit entgegengesetzter zirkularer Polarisation betrieben werden, um linear polarisiertes Licht ohne unerwünschte höhere Harmonische auf der optischen

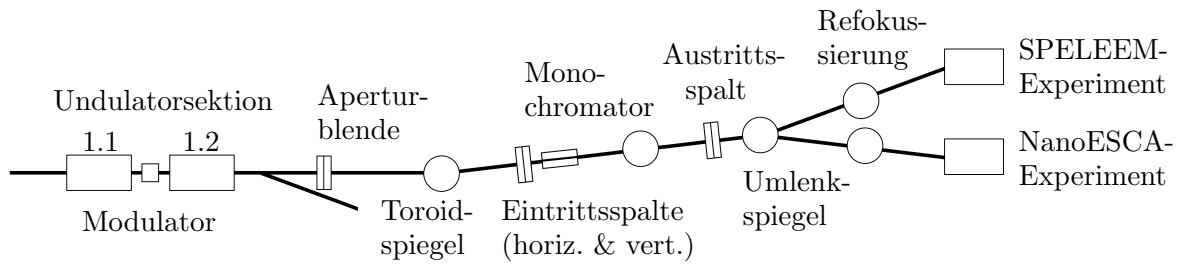


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau der NanoESCA-Strahlführung am Synchrotron Elettra. Adaptiert aus [68].

Achse zu erzeugen [72]. Die Energie der emittierten Strahlung kann in einem Bereich von 20 eV bis 1000 eV über die Änderung des Abstandes der Magnetblöcke innerhalb eines Undulators eingestellt werden [70], wobei ein größerer Abstand Photonen höherer Energie erzeugt. Werden die Magnete parallel zueinander gegeneinander verschoben, ändert sich die Polarisation der elektromagnetischen Strahlung [68]. Sind die obere und untere Reihe an Magneten exakt übereinander lokalisiert, emittiert der Undulator s-polarisiertes Licht; für eine Verschiebung von 50 mm, was der halben Periodenlänge entspricht, ergibt sich p-Polarisation. Für die Erzeugung zirkular polarisierten Lichtes ist die zu wählende horizontale Verschiebung der Magnetreihen zusätzlich eine Funktion ihres vertikalen Abstandes und muss daher für jede Photonenenergie individuell berechnet werden. Für alle Energien gilt jedoch, dass eine horizontale Verschiebung um den gleichen Betrag in die Gegenrichtung die Polarisation von rechts-zirkular-polarisiert auf links-zirkular-polarisiert wechselt. Der am Experiment (in der Darstellung ganz rechts) ankommende Photonenfluss kann hierbei jedoch für die beiden zirkularen Polarisationen unterschiedlich hoch ausfallen. Er wird direkt vor der Messkammer anhand des Photostromes eines im Strahlengang befindlichen Goldnetzes quantifiziert. Hierdurch können z. B. zur Messung des Zirkulardichroismus die unter rechts- und links-zirkular-polarisierter Anregung erzeugten Einzelspektren vor der Subtraktion auf ihren Photonenfluss normiert werden.

Nach den Undulatorsektionen teilt sich die Strahlführung in den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten NanoESCA-Teil sowie den NanoSpectroscopy-Teil auf. Es folgt eine Aperturblende in 10 m Abstand zur Strahlungsquelle, mit Hilfe derer ein Teil der Strahlung selektiert werden kann [70]. An dieser Stelle werden auch höhere Harmonische zirkular polarisierten Lichtes geometrisch aus dem Strahlengang entfernt. Anschließend wird der Strahl mit Hilfe eines Toroidspiegels fokussiert. Da die Oberfläche des Spiegels doppelt gekrümmt ist, besitzt er unterschiedliche Brennweiten in horizontaler und vertikaler Richtung. Dementsprechend folgen mit unterschiedlichem Abstand ein horizontaler sowie ein vertikaler Eintrittsspalt des Monochromators [70]. Dieser verwendet eine Gitterarchi-

tektur mit variablem Linienabstand zur Korrektur von Astigmatismus und Koma [73]. Es kann zwischen zwei verschiedenen Gittern gewählt werden, wobei das erste für Energien zwischen 20 eV und 200 eV, das zweite für Energien zwischen 200 eV und 1000 eV optimiert ist [70]. Um zusätzlich höhere Harmonische s- und p-polarisierter Undulatorstrahlung herauszufiltern, kann eine Aluminiumfolie in den Strahlengang gebracht werden. Mit ihrer 2p-Absorptionskante bei etwa 73 eV [62, 74] unterdrückt sie ab einer eingestellten Energie von circa 24 eV ungerade Harmonische dritter und höherer Ordnungen. Nach dem Austrittsspalt des Monochromators kann mit Hilfe eines Umlenkspiegels der Strahl zu einer der beiden Experimentierstationen (SPELEEM oder NanoESCA) geleitet werden. Unmittelbar vor den Experimenten fokussieren Optiken den Strahl auf eine Größe von etwa 3 μm auf 7 μm (Halbwertsbreiten bei idealer Fokussierung). In der Messkammer trifft die Strahlung die zu messende Probe unter einem Winkel von 65° zur Oberflächennormalen, wodurch sich die effektive Strahlgröße auf der Probenoberfläche auf etwa 7 $\mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$ erhöht [75, 76].

Neben der variablen Anregungsenergie und -polarisation ist der hohe Photonenfluss von Synchrotronstrahlungsquellen ein weiterer Vorteil, da hierdurch in kurzer Zeit (wenige Sekunden für eine Impulskarte) eine hohe Statistik und somit ein exzellentes Signal-Rausch-Verhältnis der Messdaten erzeugt werden kann. Allerdings können durch die hohe Strahlungsdichte Alterungseffekte in den Proben induziert werden (informell als „Strahlenschaden“ bezeichnet). Der limitierende Faktor zur Erzielung eines möglichst hohen Signal-Rausch-Verhältnisses ist in diesem Fall durch die Strahlungsbeständigkeit des untersuchten Materials gegeben. Es kann, sofern nötig, weiter erhöht werden, indem das Experiment mit einer erneut präparierten Schicht wiederholt wird.

3.4 Detektion der Photoelektronen

Zur Charakterisierung der elektronischen Struktur der untersuchten Materialien müssen die nach der Anregung emittierten Photoelektronen hinsichtlich ihrer kinetischen Energie E_{kin} sowie ihres Impulses parallel zur Probenoberfläche k_{\parallel} analysiert werden. Für die meisten im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden hierzu zwei verschiedene Photoelektronenmikroskope (das NanoESCA-Mikroskop am Elettra-Synchrotron in Triest, Italien, und das Impulsmikroskop am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle) verwendet, welche nach dem selben Prinzip aufgebaut sind: Der Energieanalysator besteht aus zwei um 180° gegeneinander verdrehten Halbkugelanalysatoren mit einem Transferlinsensystem zwischen den Halbkugeln. Nach dem Austritt aus dem Analysator lenkt ein weiteres Elektronenlinsensystem die Photoelektronen auf den Detektor. Hier wird innerhalb einer Mikrokanalplatte (MCP, englisch für *microchannel plate*) das Signal

verstärkt und auf einen Schirm projiziert. Das entstehende Bild wird mittels einer CCD-Kamera (englisch für *charge coupled device*) digitalisiert. Die Energieselektion erfolgt in den Halbkugelanalysatoren mittels Anlegen einer Potentialdifferenz zwischen innerem und äußerem Element. Nur Elektronen in einem Spektralbereich um eine bestimmte kinetische Energie, der sogenannten Passenergie, können den Analysator passieren. Die Photoelektronen werden mittels einer angelegten Spannung vor dem Eintritt etwa auf diesen Wert beschleunigt oder abgebremst, je nachdem ob als selektierte kinetische Energie ein Wert unterhalb oder oberhalb der Passenergie gewählt wird. Je kleiner die eingestellte Passenergie, desto höher ist die Energieauflösung des Experimentes, desto niedriger jedoch die Zählrate und somit die erzielte Statistik. Experimente bei niedrigen Temperaturen ($T \approx 20 \text{ K}$) wurden am Impulsmikroskop in Halle bei einer Passenergie von 20 eV durchgeführt, um einzelne Spektren hoher Energieauflösung zu generieren. Experimente, die lange Messserien bei variabler Anregungsenergie erfordern, ohne die höchste Energieauflösung zu benötigen, wurden am NanoESCA bei einer Passenergie von 50 eV oder 100 eV durchgeführt.

Die Energieauflösung ΔE eines hemisphärischen Analysators mit einem mittleren Bahnradius R berechnet sich zu:

$$\Delta E = E_{\text{Pass}} \left(\frac{d}{2R} + \alpha^2 \right). \quad (3.1)$$

Hierbei bezeichnet E_{Pass} die gewählte Passenergie, d die Breite des Analysator-Eintrittsspalt und α den maximalen Winkel der detektierten Elektronen in Bezug auf die optische Achse. Der α^2 -Beitrag in dieser Gleichung kann als sphärische Aberration der Dispersion des Analysators angesehen werden [62]. Dispersion bedeutet in diesem Zusammenhang, dass Elektronen, die sich leicht in ihrer kinetischen Energie unterscheiden, unterschiedliche Trajektorien durch den Halbkugelanalysator durchlaufen. Beim Austritt liegen die unterschiedlich schnellen Elektronen räumlich getrennt vor. Dies lässt sich ausnutzen, die Elektronen derart auf einem Schirm abzubilden, dass die eine Achse des erzeugten Spektrums die kinetische Energie, die andere den Eintrittswinkel und somit den Impuls der Elektronen entlang einer Vorzugsrichtung quantifiziert. Möchte man stattdessen Impulskarten aufzeichnen, in denen beide Achsen des Spektrums die reine Impulsinformation tragen, kommt es zu einer Verfälschung der Messung aufgrund der Analysator-Dispersion. In einem Impulsmikroskop wird dies verhindert, indem ein zweiter Halbkugelanalysator im Strahlengang der Elektronen auf den ersten folgt. So wird der in der ersten Halbkugel erzeugte räumliche Versatz durch die zweite Halbkugel kompensiert. Zwischen den Analysatoren bildet eine Transferlinse den Austrittsspalt der ersten Hemisphäre auf den Eintrittsspalt der zweiten ab. Die einzelnen Elemente eines Impulsmikroskops sind in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt.

Eine weitere Besonderheit des Impulsmikroskops besteht in der direkt über der zu untersuchenden Probe angebrachten Objektivlinse. An diese können Anodenspannungen von bis zu 20 kV angelegt werden, wodurch alle emittierten Photoelektronen, unabhängig ihres Emissionswinkels, in Richtung Analysator beschleunigt werden. Für kleine kinetische Energien ermöglicht dies eine simultane Abbildung des gesamten Photoemissionshalbraumes oberhalb der Probe [77]. Um einen Spannungsüberschlag zwischen Probe und Objektiv zu vermeiden, muss auf eine glatte Kristalloberfläche ohne Nadelspitzen, wie sie z. B. während des Sputterprozesses entstehen können, geachtet werden. In der Fokusebene des Objektivs liegt ein Bild des reziproken Raumes des Objektes mit linearer Skalierung in k_x und k_y . Wird diese Ebene über die Projektionslinsen auf den Eintrittsspalt des Analysators transferiert, so bleibt die Linearität in k in den gemessenen Impulskarten erhalten. Alternativ kann das Mikroskop auch zur vergrößerten Abbildung des Realraumes verwendet werden.

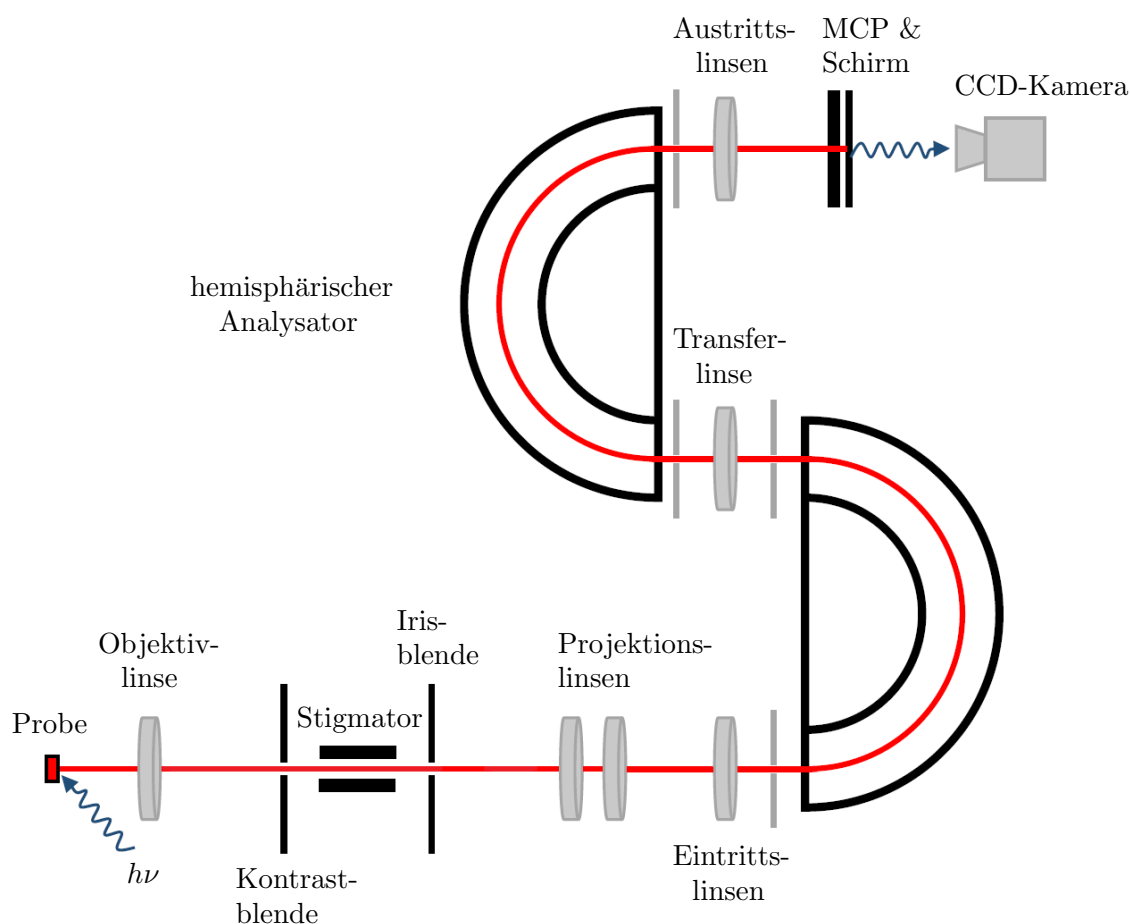


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau des NanoESCA-Mikroskops. Die Darstellung beschränkt sich auf die für den Impulsmikroskopiemodus relevanten Bauteile. Adaptiert aus [62].

Für einen Betrieb im Realraummodus wird eine Kontrastblende hinter der Objektivlinse geschlossen, wodurch sich der Akzeptanzwinkel verringert, sich jedoch die Realraumauflösung erhöht. Die Irisblende (manchmal auch als Feldapertur bezeichnet) wird geöffnet und das an dieser Stelle befindliche Realraumbild auf den Analysatoreintrittsspalt übertragen. Soll der Impulsraum abgebildet werden, wird hingegen die Kontrastblende vollständig geöffnet, sodass Photoelektronen sämtlicher Emissionswinkel ($\pm 90^\circ$) eingefangen werden. Die Impulsauflösung wird nun über die Größe der Irisblende eingestellt: Sie bestimmt die räumliche Ausdehnung der untersuchten Probenfläche. Je kleiner ihre Öffnung, desto kleiner die untersuchte Fläche und desto höher die Impulsauflösung der gemessenen Karte. Desweiteren wird zur Abbildung des Impulsraumes eine zusätzliche Transferlinse zwischen Kontrastblende und Irisblende hinzugeschaltet. Sie dient der Reduzierung des lateralen Abbildungsmaßstabes. Gemäß des Helmholtz-Lagrange-Gesetzes bewirkt dies ein erhöhtes Winkelverhältnis von Abbildung und Objekt [77, 78]. Zwischen Kontrast- und Irisblende befindet sich ein Stigmator zur manuellen Reduktion des Astigmatismus der Elektronenlinsen.

Im Laufe der letzten Jahre wurde das NanoESCA kontinuierlich modernisiert. Nach der Durchführung der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurde die Probenaufnahme durch den Einbau eines Hexapods nachgerüstet. Eingebaute Proben lassen sich hierdurch in alle Raumrichtungen verkippen und verfahren. Hiermit lässt sich die Oberfläche der zu untersuchenden Kristalle exakt in den Fokus von Anregungsstrahlung und Analysator manövrieren. Zudem kann die Probe automatisch gerastert werden, um den Einfluss von strahlungsinduzierten Alterungseffekten auf die Messungen zu minimieren. Die neue Probenaufnahme ist mit flüssigem Stickstoff sowie flüssigem Helium kühlbar. Des Weiteren wurde hinter den Halbkugelanalysatoren ein Spindetektor installiert, der spinaufgelöste Photoemissionsmessungen ermöglicht.

3.5 Korrektur von Abbildungsfehlern

Durch den Einbau von zwei Analysatorhemisphären in den Strahlengang des Mikroskops besitzt es eine inhärent niedrige Energiedispersion. Dennoch zeigen die gemessenen Daten vor allem in k_y -Richtung eine nicht verschwindende Abhängigkeit zwischen kinetischer Energie des Photoelektrons und dessen Auftreffpunkt auf dem Lumineszenzschirm. Zur Generierung von Impulskarten bei einer konstanten Bindungsenergie muss diese Abhängigkeit zunächst aus den Messdaten herausgerechnet werden.

Bei einer hohen Statistik mit rauscharmen Energiespektren (EDC, kurz für *energy distribution curve*) an jedem Bildpunkt des Detektors kann dies über eine eindimensionale Kurvenanpassung realisiert werden: Hierbei wird eine Fermifunktion mit linearem Unter-

grund an jede gemessene EDC angepasst und die energetische Position der Fermikante ausgelesen. Anschließend werden alle eindimensionalen Spektren in der Energierichtung so verschoben, dass daraus k_x/k_y -Karten bei konstanter Bindungsenergien resultieren. Die zugrunde liegende Rechtfertigung dieser Datenanpassung liegt darin, dass es in den untersuchten Systemen keinen inhärenten physikalischen Effekt gibt, der die energetische Position der Fermikante in Abhängigkeit vom Photoelektronenimpuls k_x bzw. k_y von ihrem Definitionswert $E_B(E_F) = 0$ eV verschiebt. Alle derartigen gemessenen Effekte sind daher als Abbildungsfehler zu interpretieren und sollten einem Korrekturschritt unterzogen werden.

Alternativ kann zusätzliches Vorwissen verwendet werden, wodurch auch Messdaten mit höheren Rauschwerten effektiv korrigiert werden können. Hierbei bedient man sich der Tatsache, dass die energetische Aberration der Photoelektronen hauptsächlich in k_y -Richtung auftritt. Zur Energiekalibration kann daher der gemessene $I(E_{\text{kin}}, k_x, k_y)$ -Datensatz zunächst in k_x -Richtung integriert werden, ohne die Energieauflösung des korrigierten Spektrums signifikant zu reduzieren. Nach der Integration erhält man einen $I(E_{\text{kin}}, k_y)$ -Datensatz, wie er in Abbildung 3.3 a) für eine Passenergie von 100 eV dargestellt ist. Sichtbar ist der scharfe Intensitätsabfall an der Position der Fermikante, welche für die verschiedenen Detektorzeilen bei einer Schrittweite der Detektionsenergie von 100 meV um etwa fünf Messpunkte variiert. An diesen kann manuell oder mittels eines Computeralgorithmuses eine Parabel angepasst werden (eingezeichnete rote Kurve), da sich die Verschiebung der Fermikante in erster Näherung als eine quadratische Funktion der y -Position auf dem Detektorschirm manifestiert. Hierbei muss der Scheitelpunkt der Parabel nicht zwangsweise in der Mitte des Detektors liegen, seine Position ist vielmehr von der Kalibration der Anlage abhängig. Die Krümmung der Parabel hängt unter anderem von der gewählten Passenergie sowie von der anliegenden Extraktorspannung ab.

Der integrierte Datensatz zeigt eine artifizielle Intensitätserhöhung in der Bildmitte, zum linken und rechten Rand hin fällt die Intensität ab. Der Grund hierfür liegt in der kreisrunden Form der Mikrokanalplatte: Zeilen in der Mitte des CCD-Kamerabildes durchqueren die MCP als Sekante mit längerer Sehne, wodurch über mehr aktive Bildpunkte integriert wird. Dies führt jedoch zu keinerlei Beeinträchtigung der Kurvenanpassung an der Fermikante bzw. der Energiekorrektur, wie der Vergleich von Teilbild b) und c) zeigt.

In Abbildung 3.3 b) ist ein einzelner Schnitt durch den $I(E_{\text{kin}}, k_x, k_y)$ -Datensatz bei einem konstanten Wert für k_x gezeigt. Die gekrümmte Fermikante befindet sich in dieser Auftragung auf der rechten Bildseite. Die von der CCD-Kamera aufgezeichnete Fläche (600 x 600 Pixel) ist geringfügig größer als die Fläche der Mikrokanalplatte, sodass ober- und unterhalb des Photoemissionsspektrums ein schwarzer Balken ohne gemessene In-

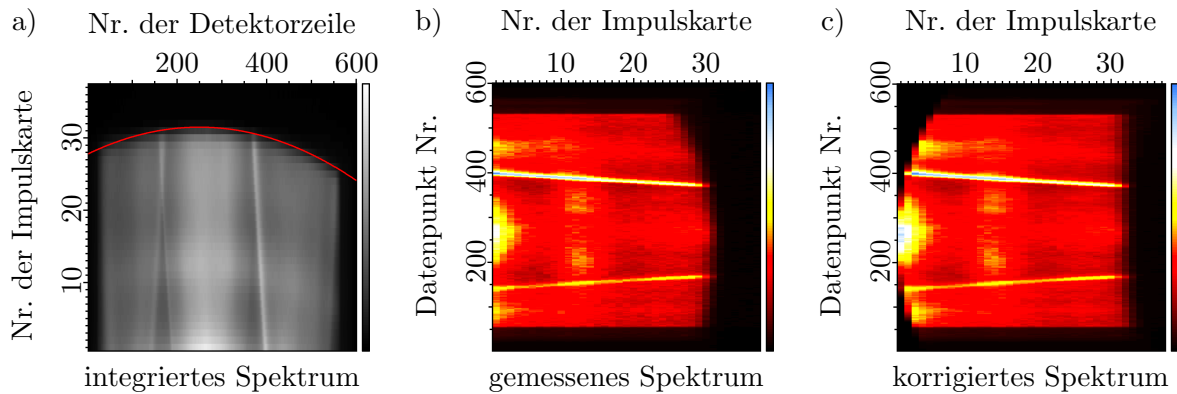


Abb. 3.3: Korrektur der energetischen Aberration. Ein gemessener Photoemissionsdatensatz $I(E_{\text{kin}}, k_x, k_y)$ wurde entlang k_x integriert, das Ergebnis ist in Teilbild a) dargestellt. Hierbei sind nach rechts die 600 Bildzeilen des Detektors in k_y -Richtung durchnummeriert. Nach oben hin erhöht sich die gemessene Energie der Photoelektronen in Schritten von 100 meV. Weiße Farbgebung steht für hohe, schwarze für niedrige Intensität. Die energetische Position der gemessenen Fermikante kann in diesem Datensatz mittels einer Parabelgleichung beschrieben werden (rote Ausgleichskurve). Teilbild b) zeigt einen einzelnen Schnitt durch den gemessenen Datensatz bei konstantem k_x , die kinetische Energie der Photoelektronen erhöht sich in dieser Auftragung nach rechts. Wie in Teilbild a) variiert die Position der Fermikante um etwa 500 meV (fünf Messpunkte). Verschiebt man die einzelnen Zeilen des Spektrums entsprechend der aus a) gewonnenen Parabelgleichung, erhält man das in Teilbild c) gezeigte korrigierte Spektrum, welches nun eine gerade Fermikante besitzt.

tensität vorliegt. Die Messdaten dazwischen (kinetische Energie nach rechts in Schritten von 100 meV, y -Koordinate des Detektors nach oben) zeigen wie das integrierte Spektrum in a) eine klare Abhängigkeit der Position der Fermikante von der y -Koordinate auf dem Detektor. Der maximale Unterschied liegt wie in Abbildung a) bei etwa 0,5 eV. Verschiebt man die einzelnen Zeilen des in b) gezeigten Datensatzes entsprechend der aus Teilbild a) extrahierten Parabelgleichung, erhält man ein in der Energie korrigiertes Spektrum, wie es in Abbildung c) dargestellt ist. Die Fermikante stellt nun eine gerade Linie dar, dafür enthalten die fünf Impulskarten der niedrigsten Energie Artefakte aufgrund fehlender Messpunkte und können nicht weiter verwendet werden. Es ist daher wichtig, den Messbereich des Spektrums stets ein halbes Elektronenvolt größer zu wählen, als zur Datenauswertung benötigt.

Ein weiterer Abbildungsfehler entsteht durch die inhomogene Antwortfunktion der Mikrokanalplatte. Diese kann aus den Messdaten herausgerechnet werden, indem zunächst Referenzbilder für eine gleichmäßige Ausleuchtung des Detektors (Hellfeldreferenz) erstellt werden. Hierzu wird eine homogene Probe großflächig mit einer Quecksilberdampflampe angeregt und das Mikroskop im Realraummodus betrieben. Zusätzlich wird eine Dunkelfeldreferenz aufgezeichnet, welche die reine Hintergrundzählrate von Detektor und CCD-Kamera in Abwesenheit anregender Strahlung abbildet. Zur Korrektur der Spektren

wird zunächst die Dunkelzählrate von den Messdaten subtrahiert und anschließend das Ergebnis durch die Hellfeldreferenz dividiert.

Bei den Experimenten muss darauf geachtet werden, dass die Mikrokanalplatte in einem Zählratenbereich betrieben wird, in dem sie ein lineares Verhalten zeigt, ansonsten lassen sich aus den Spektren keine quantitativen Informationen gewinnen. Eine Zählrate von etwa 20000 Ereignissen pro Sekunde sollte daher nicht überschritten werden. Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass der die Anzahl an Zählereignissen enthaltende Speicher eine digitale Obergrenze von $2^{14} = 16384$ Ereignisse aufweist, wodurch bei einer hohen Zählrate zudem die Dauer der Einzelmessungen limitiert wird.

Bei der Kalibration des Mikroskops sollte darauf geachtet werden, dass der Γ -Punkt des untersuchten Systems möglichst zentral auf dem Detektor abgebildet wird. Hierzu kann das Bild mittels Deflektoren bewegt werden. Falls der in der Theorie kreisrunde Photoemissionshorizont auf dem Schirm eine ovale Form besitzt, sollte dies über eine Justage der Stigmatoren korrigiert werden. Geringfügige Imperfektionen können nach der Messung durch eine manuelle Zentrierung der Impulskarten und einer optional leicht unterschiedlichen Skalierung der Spektren in k_x - und k_y -Richtung ausgeglichen werden. Die Statistik der Messdaten kann gezielt erhöht werden, indem die Spektren gemäß der im Normalfall bekannten Geometrie der untersuchten Systeme symmetrisiert werden. Eine Ag(110)-Oberfläche besitzt z. B. zwei Spiegelebenen sowie eine 180° Rotationssymmetrie. Werden diese Symmetrieoperationen auf die gemessenen Karten angewandt und anschließend über alle so erzeugten Spektren gemittelt, lassen sich zum einen Abbildungsfehler, die der Symmetrie der Probe nicht entsprechen, ausgleichen und zum anderen über eine Mittelung der Zählraten das Signal-Rausch-Verhältnis verbessern. Sollen polarisationsabhängige Anregungseffekte untersucht werden, muss hierbei allerdings nicht nur die Symmetrie der Probe, sondern die Symmetrie der gesamten Messanordnung berücksichtigt werden.

3.6 Skalierung der Impulskarten

Um die gemessenen Daten mit berechneten Spektren vergleichen zu können, müssen sie hinsichtlich Elektronenimpuls und -energie skaliert werden. Da die Apparatur die Photoelektronen im Idealfall linear in k auf dem Schirm abbildet, genügt für die Impulsskalierung die Bestimmung eines Umrechnungsfaktors von der Breite eines Detektorbildpunktes nach Δk . Eine Möglichkeit, diesen Skalierungsfaktor zu bestimmen, liegt darin, einen wohlbekannten Abstand im Impulsraum zu vermessen. Die Position von Hochsymmetriepunkten der Brillouinzonen von Edelmetallen lassen sich leicht über deren Gitterkonstanten geometrisch bestimmen oder einschlägiger Literatur entnehmen [79]. Somit lässt sich der Ska-

lierungsfaktor über einen simplen Dreisatz aus gemessenem Abstand in Bildpunkten und einem Literaturwert in inversen Angström berechnen. Die alternative Skalierungsmöglichkeit besteht in einer Ausmessung des Photoemissionsparaboloids, wie er in Abbildung 3.4 in Form eines zweidimensionalen Schnittbildes dargestellt ist. Hierfür wird bei einer festen Anregungsenergie $h\nu$ die kinetische Energie der detektierten Photoelektronen variiert und zu jedem Wert von E_{kin} eine Impulskarte aufgezeichnet. Dabei muss der Vergrößerungsfaktor so eingestellt werden, dass das Gesichtsfeld nicht durch die Kontrastblendeneinstellung oder die limitierte laterale Größe der Mikrokanalplatte beschränkt wird, sodass sämtliche emittierten Photoelektronen auf dem Detektor abgebildet werden.

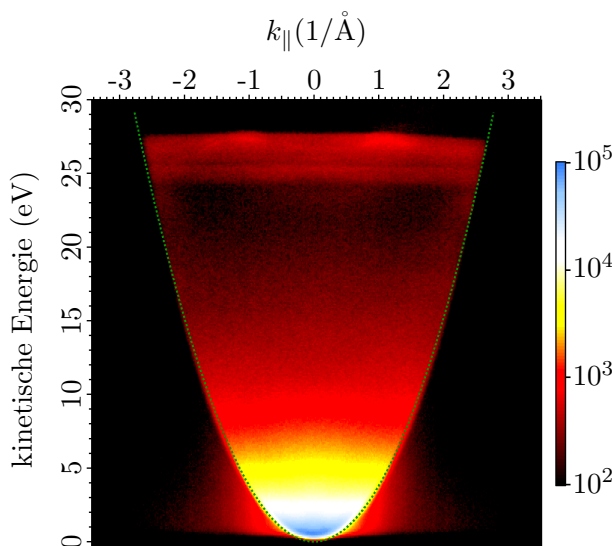


Abb. 3.4: Skalierung von Impuls und kinetischer Energie. Eine Messung bei konstanter Anregungsenergie und variabler kinetischer Energie der Photoelektronen liefert ein dreidimensionales Photoemissionsparaboloid mit Scheitelpunkt bei $E_{\text{kin}} = 0 \text{ eV}$ sowie $k_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$ und $k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$. Abgebildet ist ein zweidimensionaler Schnitt durch den Datensatz in logarithmischer Intensitätsdarstellung. Der Rand des Paraboloids beschreibt hier eine Parabel (grüne gestrichelte Linie), dessen Krümmung über die Dispersionsrelation eines freien Elektrons die Berechnung des Impulsskalierungsfaktors ermöglicht.

Betrachtet man die Dispersionsrelation eines freien Elektrons, so ist dessen kinetische Energie über $E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m_e}$ mit seinem Impuls verknüpft. Der Impuls des Photoelektrons lässt sich seinerseits in eine Komponente parallel zur Detektoroberfläche sowie senkrecht dazu zerlegen: $k_{\text{ges}}^2 = k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2$. Je größer die parallele Komponente, desto weiter entfernt vom Zentrum der Impulskarte trifft das Photoelektron auf den Detektor. Die senkrechte Komponente lässt sich dann anschließend über die gemessene parallele Komponente sowie die kinetische Energie des Photoelektrons über die Dispersionsrelation berechnen. In einer zweidimensionalen Impulskarte mit den Achsen k_x und k_y sowie dem Zusammenhang $k_{\parallel}^2 = k_x^2 + k_y^2$ verteilen sich die gemessenen Photoelektronen somit auf einer Kreisfläche. Im Zentrum des Kreises besitzen die Elektronen eine verschwindende parallele Impulskomponente; die kinetische Energie berechnet sich allein über k_{\perp} . Auf der die Fläche nach außen hin begrenzenden Kreislinie liegen exakt gegenteilige Verhältnisse vor: Hier besitzen die detektierten Photoelektronen lediglich eine Impulskomponente parallel zur Detektoroberfläche. Diese Kreislinie wird als Photoemissionshorizont bezeichnet. Da der Radius des Horizontes wurzelförmig mit der kinetischen Energie der Photoelektro-

nen ansteigt, beschreibt er in der energieabhängigen Messung ein Paraboloid, in einem zweidimensionalen Schnitt durch diesen Datensatz entsprechend Abbildung 3.4 eine Parabel (grüne gestrichelte Linie). Der Scheitelpunkt dieses Paraboloids kennzeichnet zum einen die Impulskarte mit einer kinetischen Energie von 0 eV: Unterhalb dieser Energie können keine Photoelektronen gemessen werden. Zum anderen kennzeichnet er in k_x/k_y Richtung den Punkt $0 \text{ \AA}^{-1}/0 \text{ \AA}^{-1}$, da eine verschwindende kinetische Energie gleichzeitig einen verschwindenden Impuls impliziert. Die Krümmung des Paraboloids wiederum liefert den gesuchten Umrechnungsfaktor *Bildpunktbreite* $\leftrightarrow \Delta k$. Der energetische Abstand der Impulskarten ΔE entspricht den bei der Aufzeichnung der Spektren gewählten Einstellungen. Soll der Datensatz über die Bindungsenergie statt über die kinetische Energie der Elektronen aufgetragen werden, kann eine Fermi-Verteilung an das Spektrum angepasst werden und somit die Impulskarte mit $E_B = 0 \text{ eV}$ bestimmt werden.

4 Charakterisierung molekularer Adsorptionsgeometrien

Der Kontakt zwischen den verschiedenen Materialien spielt eine entscheidende Rolle in der Funktion eines jeden elektronischen Bauteiles. „Oft kann man davon sprechen, dass die Grenzfläche selbst das Bauteil darstellt.“ [80, eigene Übersetzung aus dem Englischen] Dieses Zitat von Herbert Kroemer aus seiner Vorlesung zur Entgegennahme des Nobelpreises für Physik im Jahr 2000 bezieht sich in seinem Originalkontext auf die Grenzflächen anorganischer Halbleiterheterostrukturen. Längst lässt es sich jedoch auf sämtliche Arten von Grenzflächen übertragen: Bei der Entwicklung eines aus molekularen Halbleitern bestehenden elektronischen Bauteiles – sei es eine organische Licht-emittierende Diode oder eine organische Solarzelle – kommt daher der Kontaktierungsregion mit ihrer Molekül-Metall-Grenzfläche besondere Aufmerksamkeit zu. Beim Schichtwachstum molekularer Halbleiter auf Metallsubstraten spielt häufig die Wechselwirkung der ersten gewachsenen Lage mit dem Substrat eine entscheidende Rolle für die Orientierung des gesamten Adsorbatmaterials und somit für die Transporteigenschaften des gesamten Bauteiles. Informationen darüber, in welcher Geometrie die erste Lage der verwendeten Moleküle auf den verschiedenen zur Verfügung stehenden Kontaktierungsmetallen aufwächst, ist daher von ausgesprochener Relevanz für die Entwicklung organischer elektronischer Bauteile. In diesem Kapitel wird beispielhaft anhand der Moleküle Tetracyanochinodimethan (TCNQ) und Eisenphthalocyanin (FePc) dargelegt, wie mit Hilfe von Orbitaltomographie sowie Beugung niederenergetischer Elektronen (*low energy electron diffraction*, LEED) die Adsorptionsgeometrie von Molekülen auf Metallsubstraten bestimmt werden kann.

4.1 Tetracyanochinodimethan auf Cu(001) und Ag(001)

Das Nitril TCNQ (siehe Abbildung 4.1) stellt eines der am besten untersuchten organischen Halbleitermaterialien dar. Als starker Elektronenakzeptor bildet es zusammen mit dem Donator Tetrathiafulvalen (TTF) Einkristalle mit hoher elektrischer Leitfähigkeit [81]. Des Weiteren findet TCNQ z. B. bei der Herstellung von Kunststoffmagneten

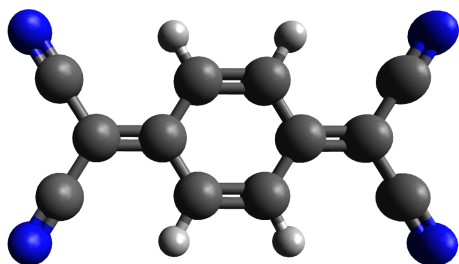


Abb. 4.1: Kugel-Stab-Modell des organischen Moleküls TCNQ. Wie auch im weiteren Text wird die CPK-Konvention zur Einfärbung der verschiedenen Atome verwendet, d. h. Weiß für Wasserstoff, Grau für Kohlenstoff und Blau für Stickstoff. Die vier Stickstoffatome sind über Dreifachbindungen mit den benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden.

Anwendung [82, 83]. Wie sich TCNQ beim Wachstum auf Metallen anordnet, soll hier am Beispiel der beiden Edelmetalle Kupfer und Silber dargestellt werden. Da sich die Stärke der Molekül-Metall Wechselwirkung für die beiden Substrate unterscheidet, stellen sich unterschiedliche Adsorptionsgeometrien ein, die mit Hilfe von LEED und Impulsmikroskopie analysiert werden können.

Im Fall der Cu(001)-Oberfläche wurde hierzu eine Monolage (ML) TCNQ bei einer Wachstumsrate von ≈ 12 ML/h und einer Ofentemperatur (T_{Ofen}) von 380 K auf das gereinigte, raumtemperierte Substrat ($T_{\text{Sub}} = 300$ K) abgeschieden. Mit steigender Bedeckung des Kupferkristalles schärfen sich die LEED-Reflexe der organischen Überstruktur bis zu einer komplett ausgebildeten ersten Lage (siehe Abbildung 4.2 a). Wird mehr TCNQ auf das Substrat aufgebracht (Beginn des Wachstums der zweiten Lage), nehmen die LEED-Reflexe wieder an Schärfe ab. Im Folgenden wird daher die Struktur, welche die schärfsten Signale in der LEED-Messung zeigt, als volle Monolage (1 ML) bezeichnet. Die Ordnung einer solchen Schicht kann anschließend durch Tempern bei 530 K weiter erhöht werden. Hierbei wird den aufgetragenen Molekülen thermische Energie zugeführt und damit deren Mobilität erhöht. Da die Temperatur unterhalb des Desorptionspunktes sowie der Zersetzungstemperatur gewählt wird, geht das Tempern nicht mit der Zerstörung von Molekülen in der Monolage einher. Die Tatsache, dass eine Verdampfung des Ausgangsstoffes bei 380 K möglich ist, die TCNQ-Moleküle jedoch noch bei 530 K auf der Kupferoberfläche bleiben, zeigt, dass die Bindung zwischen TCNQ und Cu(001) die Van-der-Waals-Kräfte innerhalb des TCNQ-Pulvers übersteigt.

Beim Wachstum von TCNQ auf Ag(001) (ebenfalls ≈ 12 ML/h; $T_{\text{Ofen}} = 380$ K; $T_{\text{Sub}} = 300$ K) zeigt das LEED-Bild hingegen bei niedriger Bedeckung zunächst nur eine ausgeschmierte Ringstruktur. Dies deutet auf eine zweidimensionale Gasphase hin, in der die Moleküle eine gewisse Mobilität auf der Substratoberfläche besitzen. Der Radius des Ringes im Impulsraum korreliert mit einem bevorzugten Abstand der TCNQ-Moleküle untereinander im Realraum. Eine fixe, periodische Anordnung der Moleküle ist in dieser Phase jedoch nicht gegeben. Die Bindung der TCNQ-Moleküle an das Silbersubstrat ist offensichtlich geringer als jene der Moleküle an die Kupferoberfläche. Erst nahe der vollständigen Bedeckung der ersten Lage bilden sich markante LEED-Reflexe aus, welche bei

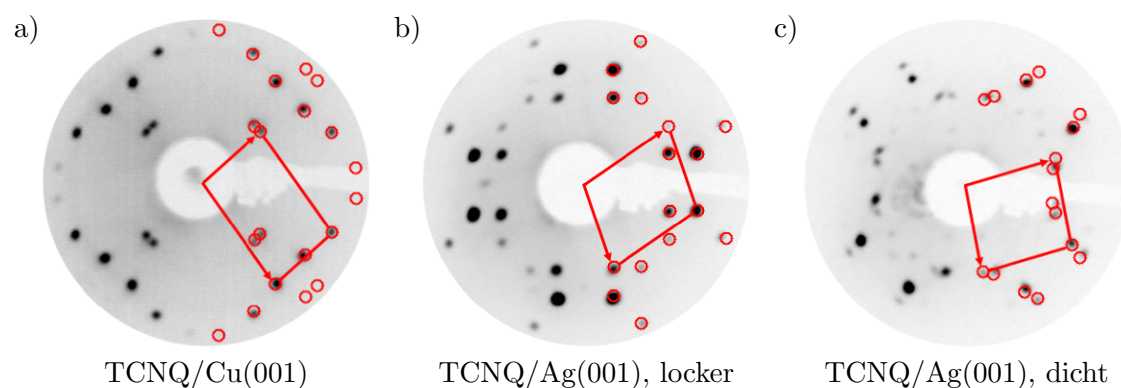


Abb. 4.2: LEED-Messungen von TCNQ auf Cu(001) und Ag(001) bei einer Elektronenenergie von 12 eV. Die in a) dargestellte Phase auf Kupfer wurde nach einem Tempervorgang bei 530 K aufgezeichnet. Teilbild b) zeigt die locker gepackte, kommensurable Monolage auf Silber, welche bei zusätzlicher TCNQ-Adsorption in eine dicht gepackte Struktur übergeht. Letztere wurde bei einer Temperatur von 480 K getempert, die zugehörige LEED-Messung ist in Teilbild c) abgebildet. Die rechte Hälfte der Messdaten ist jeweils mit einer Überstruktursimulation (rote Kreise) überlagert, wobei die Basisvektoren der Einheitszellen im reziproken Raum mit roten Pfeilen markiert sind.

1 ML am hellsten sind (siehe Abbildung 4.2 b). Doch auch diese geordnete Phase mit festen Abständen zwischen den TCNQ-Molekülen besitzt nicht die gleiche Stabilität wie die Überstruktur auf Kupfer. Werden weitere TCNQ-Moleküle auf die bereits vollständige Monolage aufgebracht, verändert sich das LEED-Muster, was auf eine Umstrukturierung der Schicht hindeutet. Das neu entstandene Muster lässt sich durch Tempern bei 480 K weiter schärfen (siehe Abbildung 4.2 c). Auf Ag(001) sind für TCNQ demzufolge neben der zweidimensionalen Gasphase eine locker gepackte sowie eine dicht gepackte Adsorptionsgeometrie möglich. Interessanterweise führt ein Tempersschritt bei höheren Temperaturen ($T_{\text{Tempern}} = 585 \text{ K}$) dazu, dass sich das LEED-Muster der dicht gepackten Phase in das der locker gepackten zurücktransformiert. Weiteres Tempern führt zu keinem nennenswerten Intensitätsverlust des zur locker gepackten Phase gehörigen LEED-Musters. Die Desorptionstemperatur von TCNQ auf Ag(001) scheint daher von der Ausgangsphase und damit vom lokalen Adsorptionsplatz der TCNQ-Moleküle abhängig zu sein. Durch die zugeführte thermische Energie kommt es zunächst zu einer Desorption eines kleinen Teils der TCNQ-Moleküle aus der dicht gepackten Phase. Hierdurch wird für den Rest der Moleküle Platz auf der Silberoberfläche geschaffen, sodass diese sich wieder in Form der locker gepackten Struktur anordnen können, welche sich nun durch weniger TCNQ-Desorption auszeichnet. Hieraus kann abgeleitet werden, dass es sich bei der locker gepackten Phase um die thermodynamisch stabilere der beiden geordneten Phasen auf Silber handelt: Wäre die dicht gepackte Struktur die stabilere, würde eine Desorption lediglich zu statistisch verteilten Fehlstellenbildungen in der Schicht führen, aber keine komplette Umstrukturierung zur Folge haben.

Quantitative Werte für die Einheitszellen der verschiedenen Adsorbatschichten lassen sich gewinnen, indem man die gemessenen LEED-Reflexe mit einer simulierten Überstruktur vergleicht. Hieraus ergibt sich für die Monolage auf Cu(001) eine Überstrukturmatrix von $(3,95 \ 2,80 / 1,99 \ -2,21)$ mit Längen der Basisvektoren im Realraum von $12,3 \text{ \AA}$ sowie $7,6 \text{ \AA}$. Die Elementarzelle stellt ein annähernd rechteckiges Parallelogramm mit Innenwinkeln von 83° und 97° dar. Ihr Flächeninhalt berechnet sich somit zu 93 \AA^2 . Für die erste der beiden Phasen auf Silber erhält man hingegen die kommensurable Matrix $(3 \ 1 / 2 \ -3)$. Mit Basisvektoren der Länge $9,1 \text{ \AA}$ und $10,4 \text{ \AA}$ besitzt diese Phase ein annähernd rautenförmiges Parallelogramm mit eingeschlossenen Winkeln von 75° sowie 105° als Einheitszelle. Deren Flächeninhalt ist mit 92 \AA^2 unter Berücksichtigung der Unsicherheit identisch mit der TCNQ-Monolage auf Kupfer. Die dichtgepackte Adsorbatschicht auf Silber zeigt schließlich eine annähernd quadratische Einheitszelle mit Basisvektoren der Länge $8,6 \text{ \AA}$ und $9,1 \text{ \AA}$ sowie Innenwinkeln von 84° und 96° , was einen signifikant kleineren Flächeninhalt von 78 \AA^2 zur Folge hat. Mit diesen Daten lässt sich nun auch die Erhöhung der Packungsdichte quantitativ zu $+18\%$ angeben. Die dicht gepackte Phase von TCNQ auf Ag(001) ist im Gegensatz zur locker gepackten Schicht nicht mehr kommensurabel, ihre Überstrukturmatrix lautet $(2,92 \ -0,58 / 0,92 \ 3,02)$. Die genannten Werte sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Adsorptionsgeometrien von TCNQ auf Cu(001) und Ag(001), bestimmt durch einen Vergleich von LEED-Messungen mit Überstruktursimulationen.

Adsorbatsystem	TCNQ/Cu(001)	TCNQ/Ag(001), locker	TCNQ/Ag(001), dicht
Strukturmatrix	$\begin{pmatrix} 3,95 & 2,80 \\ 1,99 & -2,21 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 2 & -3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2,92 & -0,58 \\ 0,92 & 3,02 \end{pmatrix}$
Vektorlängen	$12,3 \text{ \AA}; 7,6 \text{ \AA}$	$9,1 \text{ \AA}; 10,4 \text{ \AA}$	$8,6 \text{ \AA}; 9,1 \text{ \AA}$
Innenwinkel	$83^\circ; 97^\circ$	$75^\circ; 105^\circ$	$84^\circ; 96^\circ$
Flächeninhalt	93 \AA^2	92 \AA^2	78 \AA^2

Hiermit sind die relativen Positionen der TCNQ-Moleküle zueinander aufgeklärt. Um die Adsorptionsgeometrie vollständig zu entschlüsseln, werden nun noch Informationen über die azimutale Ausrichtung in Bezug auf die Hochsymmetrierichtungen des Substrats benötigt. Diese können aus einem Vergleich von Photoemissions-Impulskarten mit Rechnungen gewonnen werden: Zunächst wählt man hierzu ein Molekülorbital aus, welches mittels Photoemission im Impulsraum kartiert werden kann und dessen Spektren eine charakteristische Abhängigkeit vom Azimutwinkel ϕ besitzen. Anschließend berechnet man mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) die Elektronendichte des isolierten Moleküls, extrahiert den Beitrag des untersuchten Molekülorbitals und fouriertransformiert das Orbital in den Impulsraum. Das dreidimensionale Impulsraumorbital wird nun entsprechend

des Verkipfungswinkels θ_{Kipp} des Moleküls auf der Probe ausgerichtet und ein hemisphärischer Schnitt bei der Detektionsenergie des zugehörigen Experimentes durch den Datensatz vollzogen. Die Schnittpunkte werden auf die k_x/k_y -Ebene projiziert, wodurch man eine simulierte Impulskarte des Moleküls erhält. In einem letzten Schritt wird diese Karte durch Variation des Adsorptionswinkels ϕ_{Adsorb} gedreht und entsprechend der Substratgeometrie symmetrisiert, bis Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielt wird. Diese Schritte können iterativ angewandt werden, um zusätzlich einen unbekanntem Verkipfungswinkel zu bestimmen.

Bei der Adsorption auf Metalloberflächen wird der Elektronenakzeptor TCNQ mittels Ladungstransfer aus dem Substrat negativ geladen, wobei die Oxidationsstufe des TCNQ vom jeweiligen Substratmaterial abhängig ist [84, 85]. Im Fall von TCNQ/Cu(001) beträgt der Ladungstransfer 1,5 Elektronen pro TCNQ-Molekül [86]. Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital des isolierten Moleküls (LUMO, kurz für *lowest unoccupied molecular orbital*) wird folglich bei einer Adsorption auf dem Substrat elektronisch besetzt, was dessen Kartierung durch Impulsmikroskopie ermöglicht.

Abbildung 4.3 a) zeigt ein winkelintegriertes Photoemissionsspektrum der TCNQ-Monolage auf Kupfer (rot) zusammen mit einem Referenzspektrum einer reinen Cu(001)-Oberfläche (schwarz). Bei einer Bindungsenergie von etwa 1,3 eV ist das Photoemissions-signal des LUMO in der roten Kurve erkennbar. Bei höheren Bindungsenergien setzt das intensive Signal der Kupfer-3d-Bänder ein. Zur Energiekalibrierung wurde an die Spektren im Bereich der Fermikante eine Fermifunktion inklusive eines linearen Untergrundes angepasst und die kinetische Energie an der Fermienergie (E_F) als Nullpunkt der Bindungsenergie gewählt. Anschließend wurden die Spektren so normiert, dass 0,4 eV oberhalb von

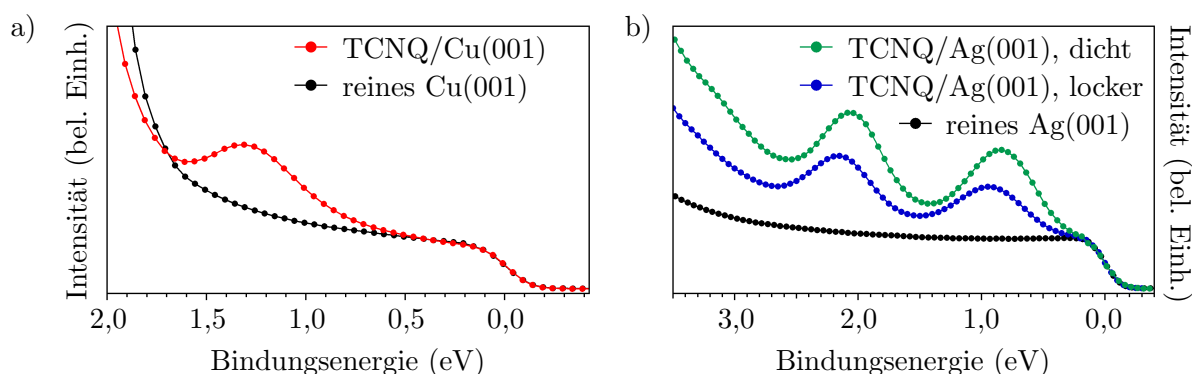


Abb. 4.3: Winkelintegrierte Photoemissionsspektren von TCNQ auf Kupfer (a) und Silber (b), angeregt mit p-polarisierter Synchrotronstrahlung der Energie 26 eV. Die rechte Abbildung zeigt in Grün die dicht gepackte Phase von TCNQ auf Ag(001), in Blau die Phase niedriger Packungsdichte. In Schwarz sind die jeweiligen Spektren der reinen Metalloberflächen als Referenz dargestellt.

E_F die Intensität auf Null absinkt und die Höhe der Fermistufe für alle Spektren identisch ist. Im Fall von TCNQ/Cu(001) ist bekannt, dass die Adsorption der Moleküle zu einer Rekonstruktion der Cu(001)-Oberfläche führt, wodurch einzelne, an die Cyano-Gruppen der TCNQ-Moleküle chemisch gebundene, Kupfer-Atome um etwa $0,3 \text{ \AA}$ aus ihrer Gleichgewichtslage versetzt werden [86]. Darüber hinaus führt eine periodische Anordnung von Adsorbatmolekülen zu einer Rückfaltung von Substratbändern im Impulsraum, da sich die Einheitszelle des Systems im Realraum vergrößert. Das angegebene Referenzspektrum stellt somit nur eine erste Näherung des tatsächlich im Spektrum enthaltenen Substratuntergrundes dar.

Teil b) von Abbildung 4.3 zeigt die Photoemissionsspektren für beide TCNQ-Schichten auf Silber, wobei die Normierung analog zu a) durchgeführt wurde. Neben Kurven für die dicht gepackte (grün) und weniger dicht gepackte (blau) Struktur ist auch hier ein Referenzspektrum des reinen Substrats (schwarz) dargestellt. Im Vergleich zum Spektrum auf Cu(001) sind hier mehrere Organikbeiträge zu erkennen. Aus den unterschiedlich hohen, zum Tempern der Schichten verwendeten Temperaturen wurde bereits geschlossen, dass die Bindung von TCNQ auf Cu(001) die Stärke jener zwischen TCNQ und Ag(001) übertrifft. Das LUMO von TCNQ befindet sich daher im Fall der Phasen auf Silber bei niedrigeren Bindungsenergien. Um die exakten Werte der Verschiebungen zu bestimmen, wurden an die Spektren Gaußfunktionen mit einem lorentzartigen Untergrund angepasst, diese sind jedoch zur Wahrung der Übersichtlichkeit nicht in Abbildung 4.3 eingetragen. Für die energetischen Positionen der LUMO-Signale erhält man hieraus eine Bindungsenergie von $1,28 \text{ eV}$ auf Kupfer, $0,83 \text{ eV}$ für die dicht gepackte Lage auf Silber sowie $0,92 \text{ eV}$ für die weniger dicht gepackte Lage. Bei höheren Bindungsenergien sind in den Silberspektren zusätzlich die Signale des TCNQ-HOMO (*highest occupied molecular orbital*, englisch für das „höchste besetzte Molekülorbital“ des isolierten Moleküls) enthalten. Sie befinden sich im Fall der Schicht hoher Packungsdichte bei einer Bindungsenergie von $2,07 \text{ eV}$, für die Schicht mit niedrigerer Packungsdichte hingegen bei $2,17 \text{ eV}$. Im Fall von TCNQ/Cu(001) wird das TCNQ-HOMO durch die einsetzenden Kupfer-3d-Bänder überdeckt.

Die Bindungsenergien der Molekülorbitale der beiden Phasen auf Silber unterscheiden sich demnach um etwa $0,1 \text{ eV}$, wobei die weniger dicht gepackte Struktur die geringfügig höheren Bindungsenergien aufweist. Die bereits aufgrund der Temperexperimente getroffene Aussage, dass die Bindung zwischen TCNQ und Silber für die weniger dicht gepackte Struktur gegenüber der dicht gepackten Struktur erhöht ist, wird hiermit untermauert.

Bei noch höheren Bindungsenergien oberhalb von 3 eV befindet sich in den Spektren auf Silber zusätzlich das Signal des HOMO-1 von TCNQ, welches allerdings von den

einsetzenden Ag-4d-Bändern überlagert wird. Eine exakte Bestimmung der energetischen Positionen ist daher wie im Fall des TCNQ-HOMO auf Cu(001) nicht möglich.

Ein qualitativer Vergleich der beiden Silberspektren unterstützt des Weiteren die Aussage, dass es sich bei der grünen Kurve um eine Phase höherer Packungsdichte handelt, da die Fläche der angepassten Gaußfunktionen im Fall der grünen Kurve signifikant höher ausfällt als für das blaue Spektrum. Eine quantitative Auswertung führt an dieser Stelle u. a. deshalb zu einer Überschätzung der Packungsdichteerhöhung, da die hier verwendete Normierung auf die Höhe der Fermistufe eine identische Dämpfung des Silbervalenzbandes für beide Organikschichten annimmt. Tatsächlich werden die Silberzustände durch die Lage mit mehr TCNQ-Molekülen pro Fläche jedoch stärker gedämpft.

Bevor in einem nächsten Schritt die gemessenen Impulskarten des TCNQ-LUMO diskutiert werden, soll zunächst dargelegt werden, wie die zugehörigen berechneten Impulskarten entstehen. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich das TCNQ-Molekül auf den verschiedenen untersuchten Oberflächen in unterschiedlichem Maße verformt, wobei die größte Verformung für TCNQ/Cu(001) auftritt, da – wie weiter oben bereits gezeigt – die TCNQ \leftrightarrow Cu(001)-Bindung die stärkste der hier untersuchten darstellt. Hierbei kommt es zu einer Verbiegung des Moleküls, wodurch es eine nichtplanare Geometrie einnimmt, in der sich die vier Cyano-Gruppen näher an der Substratoberfläche befinden als der Rest des Moleküls [86]. Um die verschiedenen Impulskarten exakt zu berechnen, müssten daher zunächst die genauen Atompositionen des Moleküls in der adsorbierten Geometrie bekannt sein, welche sich allerdings erst dann simulieren lassen, wenn die genaue Adsorptionsgeometrie bekannt ist. Eine Lösung hierfür besteht in einem iterativen Ansatz, in dem zunächst mit Hilfe der Atompositionen des Moleküls in der Gasphase eine Impulskarte für das ungestörte Molekülorbital berechnet wird. Diese kann anschließend verwendet werden, um die Lage des Moleküls auf der Oberfläche zu bestimmen und aus der bekannten Adsorptionsgeometrie kann dann auf die resultierende Verformung des Moleküls geschlossen werden, was schließlich eine exakte Simulation der Impulskarten ermöglicht.

Für die Berechnung des ungestörten TCNQ-LUMO in der Gasphasengeometrie mittels DFT wurde das Programm „Abinit“ [87, 88, 89] verwendet. Als Pseudopotentiale wurden Perdew-Burke-Ernzerhof-Pseudopotentiale (PBE) sowie eine Abschneidefrequenz von 10 Ha gewählt. TCNQ ($C_{12}H_4N_4$) besitzt 72 Valenzelektronen ($12 * 4 + 4 * 1 + 4 * 5$), das höchste besetzte Molekülorbital trägt daher Bandnummer 36, das LUMO entsprechend Nummer 37. Es wurde mit Hilfe des Programms „Cut3D“, welches im Abinit-Software-Paket enthalten ist, aus der Gesamtelektronendichte extrahiert und ist in Abbildung 4.4 a) in Form einer Isoflächendarstellung abgebildet. Die blau-rote Farbgebung zeigt hierbei die unterschiedlichen Vorzeichen der Wellenfunktion an, wobei die absolute Vorzeichenwahl hierbei willkürlich ist. Dieses Orbital wird anschließend durch eine drei-

dimensionale Fouriertransformation in den Impulsraum überführt. Das Betragsquadrat des Ergebnisses ist in Teil b) dargestellt. Da die im Experiment detektierten Elektronen energieweise selektiert werden und deren kinetische Energie über $E_{\text{kin}} = \hbar^2 k_{\text{ges}}^2 / 2m$ direkt mit $k_{\text{ges}} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ in Verbindung steht, liefert eine Anregung bei einer definierten Photonenenergie $h\nu = E_{\text{kin}} + \Phi + E_B$ nur jene Punkte im Impulsraum, welche auf einer Kugelschale mit Radius k_{ges} liegen. Ein solcher hemisphärischer Schnitt durch die dreidimensionale Impulsraumverteilung ist in c) gezeigt. Hier gibt die Farbgebung (von Blau über Grün und Gelb nach Rot) die Elektronendichte an. Eine lineare Projektion des Schnittbildes entlang k_z in die k_x/k_y -Ebene führt schließlich zur resultierenden simulierten Impulskarte, wie sie in d) abgebildet ist.

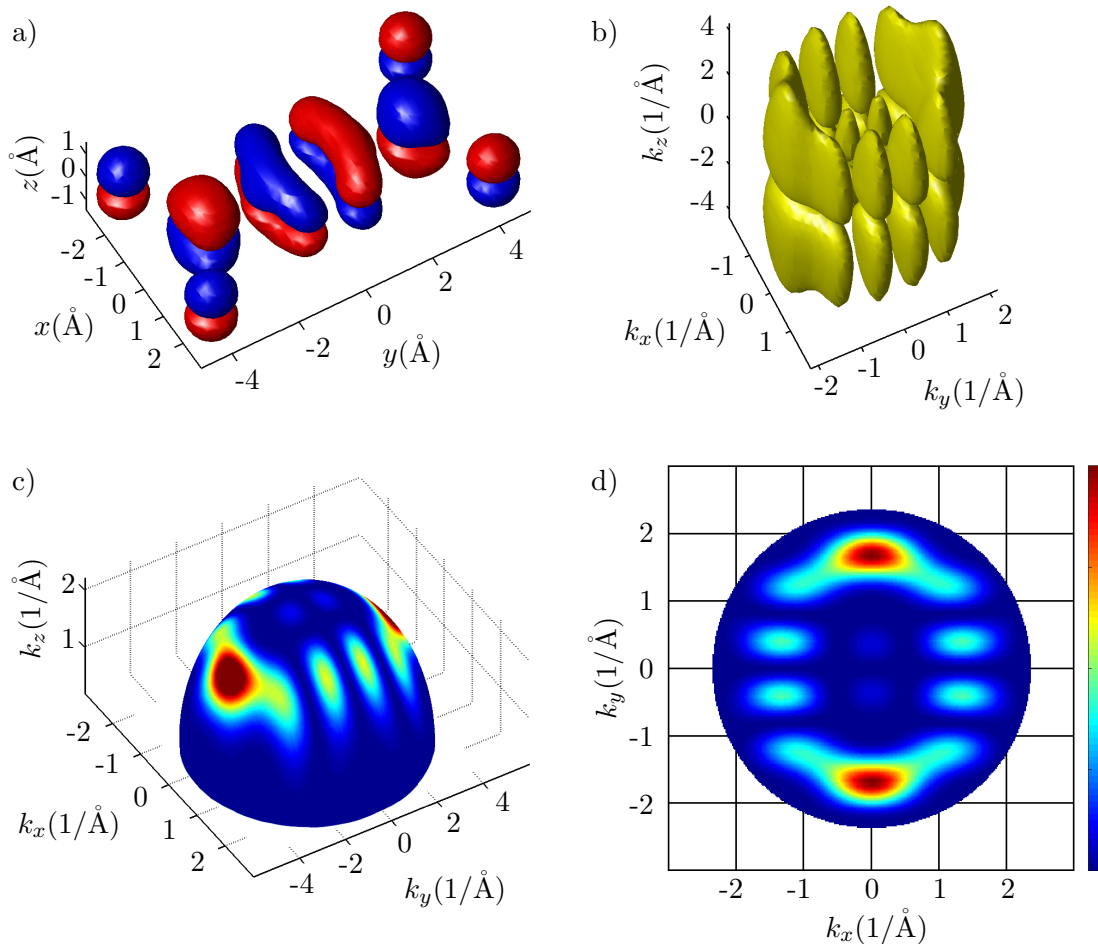


Abb. 4.4: Simulation einer Impulskarte für das LUMO des Moleküls TCNQ. Teilbild a) zeigt das mittels DFT berechnete Realraumorbital, die Farbgebung kennzeichnet hierbei das Vorzeichen der Wellenfunktion. Durch eine 3D-Fouriertransformation, gefolgt von einer Betragsquadratbildung, erzeugt man eine Elektronendichteverteilung im Impulsraum, dargestellt in b). Ein hemisphärischer Schnitt durch die Verteilung (c) und eine anschließende Projektion der Schnittfläche auf die k_x/k_y -Ebene erzeugen daraus eine zweidimensionale Impulskarte (d).

Der typische Aufbau organischer Moleküle aus aromatischen Benzoleinheiten führt zu charakteristischen Periodizitäten im Realraum, welche wiederum zu markanten Signalen im Impulsraum führen. So liegt bei den in dieser Arbeit untersuchten Molekülen der Hauptteil der Intensität im Impulsraum auf einem Kreis mit Radius $k = (1,5 \pm 0,2) \text{ \AA}^{-1}$. Im hier vorliegenden Fall von TCNQ lässt sich der dominierende Beitrag in der erhaltenen Impulskarte mit Hilfe des Realraummodells aus a) leicht nachvollziehen: Die abgebildete Wellenfunktion zeigt eine Periodizität entlang der y -Achse mit einer Wiederholeinheit von etwa 4 \AA . Über $k = 2\pi/\lambda$ ergibt sich somit ein Signal bei $k_y \approx 1,6 \text{ \AA}^{-1}$.

Neben der Zugänglichkeit zur Spektroskopie erfüllt das TCNQ-LUMO somit auch die zweite genannte Bedingung: Es zeigt eine charakteristische Abhängigkeit der Impulskarte vom Azimutwinkel ϕ . Das gewählte Orbital eignet sich darüber hinaus in besonderer Weise zur Veranschaulichung der Vorgehensweise, da es eine intuitive Analyse des Adsorptionswinkels ermöglicht: Liegt die Hauptintensität der Impulskarte nicht bei $k_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$, sondern auf einer um den Winkel α um die k_z -Achse gedrehten Linie, so gibt α den azimutalen Adsorptionswinkel an, der durch eine gewählte Symmetrieachse des simulierten Moleküls in der Ausgangslage und des gemessenen, adsorbierten Moleküls aufgespannt wird. Er entspricht für gewöhnlich – d. h. bei einer Ausrichtung des Kristalles parallel zu k_x bzw. k_y – dem Winkel zwischen der Hochsymmetrieachse des Substrats und der des Moleküls.

Die Interpretation gemessener Impulskarten wird allerdings dann erschwert, wenn Moleküle mehrere Adsorptionsmöglichkeiten vorfinden und die gewachsene Lage aus Molekülen mit unterschiedlichen Adsorptionswinkeln besteht. Dies kann entweder von der Symmetrie des verwendeten Substrats herrühren oder durch die Komplexität der Einheitszelle bedingt sein. Im Fall eines zweizähligen Moleküles wie TCNQ auf einem vierzähligen Substrat wie Cu(001) wird es selbst im einfachsten Fall (Adsorptionswinkel $\alpha = 0^\circ$) zwei Möglichkeiten der Adsorption geben, nämlich mit der langen Molekülachse parallel zur $[1\ 1\ 0]$ -Richtung oder zur $[1\ \bar{1}\ 0]$ -Richtung des Substrats, da beide Substratrrichtungen symmetrieäquivalent sind. Für den Fall eines nichtverschwindenden α sind sogar vier Adsorptionsmöglichkeiten gleichwertig: Jeweils $+\alpha$ und $-\alpha$ gegen $[1\ 1\ 0]$ und $[1\ \bar{1}\ 0]$. Neben diesen Spiegel- und Rotationsdomänen kann es zudem dazu kommen, dass innerhalb einer Einheitszelle Moleküle in unterschiedlichen Orientierungen vorliegen, so z. B. bei der Adsorption von PTCDA in der Fischgräten-Phase, in der die zwei Moleküle innerhalb der Einheitszelle um 90° gegeneinander verdreht sind [90]. Da die spektroskopierte Fläche die Domänengröße des Adsorbates um mehrere Größenordnungen übersteigt, lassen sich diese beiden Fälle in den Impulskarten nicht unterscheiden. Oft kann jedoch die aus den LEED-Messungen gewonnene Größe der Einheitszelle einen entscheidenden Hinweis darauf geben, welche Variante im untersuchten Adsorbatsystem vorliegt. Auch solche komplexen

Adsorptionsgeometrien lassen sich simulieren, indem man mehrere Impulskarten für die einzelnen N verschiedenen Adsorptionsmöglichkeiten mit den entsprechenden Winkeln α_n berechnet und aufaddiert.

Neben der geometrischen Anordnung der Moleküle auf dem Substrat stellt auch die Messgeometrie einen bedeutenden Einflussfaktor auf die Impulskarten dar. Der Winkel zwischen dem Lichtpolarisationsvektor \vec{A} und dem Impulsvektor des emittierten Elektrons \vec{k} geht über den Modulationsfaktor $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$ direkt in die gemessene Intensitätsverteilung ein. Da in diesem Teil der Arbeit jedoch zunächst keine quantitativen Aussagen getroffen werden sollen, lässt sich der Einfluss dieses Modulationsfaktor größtenteils entfernen, indem die Messdaten entsprechend der Symmetrie des Substrats symmetrisiert werden (siehe auch Kapitel 2.2). Die hier verwendeten Substratoberflächen Cu(001) und Ag(001) gehören der kristallographischen Gruppe p4m an. Als Symmetrioperationen kommen daher Drehungen um Vielfache von 90° sowie Spiegelungen an der k_x -Achse, der k_y -Achse und deren Winkelhalbierenden in Frage.

Solche symmetrisierten Impulskarten sind für die drei verschiedenen untersuchten Phasen in Abbildung 4.5 zusammengestellt. Die oberen drei Bilder zeigen hierbei die gemessenen Impulskarten für TCNQ auf Cu(001) sowie auf Ag(001) in der Phase niedriger und hoher Packungsdichte. Darunter sind die entsprechenden simulierten Karten abgebildet. Für TCNQ/Cu(001) wurde das in Abbildung 4.4 d) gezeigte DFT-LUMO hierbei um $13,0^\circ$ um die Bildnormale (k_z) gedreht und die erhaltene Karte in gleichem Maße wie die Messung symmetrisiert. Auf diese Weise erhält man maximale Übereinstimmung zwischen der experimentellen Verteilung in Abbildung 4.5 a) und der Simulation in d), wobei Wert auf eine ähnliche Form der Signale sowie deren Position im Impulsraum gelegt wurde. Das Abwägen dieser beiden Kriterien gegeneinander liefert eine Unsicherheit bei der Bestimmung des Adsorptionswinkels von etwa $\pm 1,5^\circ$. Die Impulskarte für TCNQ/Cu(001) zeigt maximale Intensitäten (blaue Farbgebung) an den Stellen, an denen das ringförmige Molekülsignal die k_x - sowie die k_y -Achse schneidet. Zusätzlich treten je zwei benachbarte Nebenmaxima auf. Für die locker gepackte Phase von TCNQ auf Ag(001) ergibt sich das gegenteilige Muster: Auf den Achsen befindliche Nebenmaxima sind von je zwei Hauptmaxima umgeben. Diese Struktur lässt sich durch eine Drehung der simulierten Karte um $(27,0 \pm 2,0)^\circ$ nachbilden. Die Messdaten für die dicht gepackte Phase auf Ag(001) zeigen schließlich maximale Intensität auf den Winkelhalbierenden. Wieder sind diese Signale von je zwei Nebenmaxima umschlossen. Die gemessene Impulskarte lässt sich durch ein um $(21,0 \pm 1,5)^\circ$ gedrehtes TCNQ-Molekül und entsprechender Symmetrisierung simulieren. In der untersten Bildreihe sind die gemessenen Daten in Graufarbendiagrammen abgebildet. Sie sind mit roten Konturen der zugehörigen Simulationen überlagert, wobei sich auf die dominierenden Signale ($> 50\%$ der maximalen Zählrate) beschränkt wurde.

Hierdurch wird ein direkter Vergleich zwischen experimentell bestimmten und simulierten Karten ermöglicht. Obgleich die Adsorptionswinkel aufgrund der Vielzahl an Domänen nicht direkt aus den Messungen abgelesen werden können, lassen sich die Muster auch in-

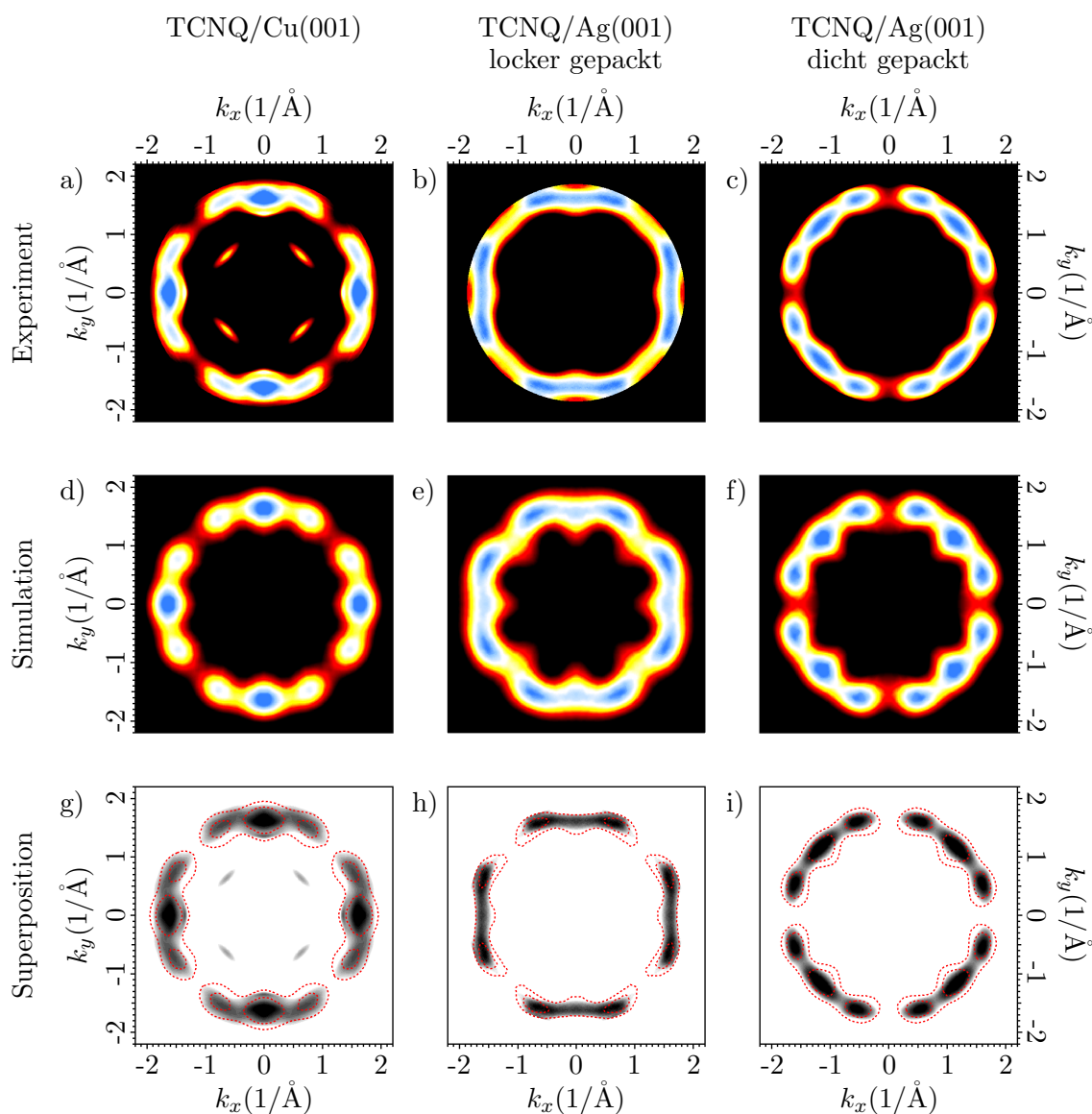


Abb. 4.5: Vergleich der Impulskarten des TCNQ-LUMO auf verschiedenen Oberflächen. Teilbilder a) bis c) zeigen die gemessenen Impulskarten, d) bis e) die dazu passenden Simulationen. In der untersten Zeile (g-i) sind Graustufenschaubilder der experimentellen Daten mit roten Konturdiagrammen der intensivsten simulierten Signale überlagert, was einen direkten Vergleich ermöglicht und die Unterschiede zwischen den verschiedenen Phasen hervorhebt. Die Farbgebung der experimentellen Daten (Schwarz entspricht niedriger, Blau hoher Intensität) wurde so gewählt, dass der vom Substrat stammende Untergrund möglichst minimiert wird. In Schaubild a) sind innerhalb des ringförmigen Molekülbeitrags dennoch vier Signale der intensiven Kupferbänder zu erkennen. Da die zugehörige Simulation keine Photoemission aus dem Substrat berücksichtigt, sind diese Beiträge in Schaubild d) nicht enthalten.

tuitiv den drei bestimmten Adsorptionswinkeln $(13,0 \pm 1,5)^\circ$, $(21,0 \pm 1,5)^\circ$ und $(27,0 \pm 2,0)^\circ$ zuordnen. Bei kleinen Auslenkungen von der Substrathochsymmetrierichtung befindet sich die Hauptintensität auf oder direkt um die Achsen des reziproken Raumes k_x und k_y , was man direkt der simulierten Impulskarte für eine Domäne in Abbildung 4.4 d) entnehmen kann: Sie besitzt ein Hauptsignal auf der k_x -Achse und zwei Nebenmaxima, die die k_y -Achse umschließen. Auf Cu(001) und Ag(001) sind k_x und k_y symmetrieäquivalent, sodass es zu einer Überlagerung dieser Haupt- und Nebenmaxima sowohl auf der k_x - als auch auf der k_y -Achse kommt. Bei größeren Adsorptionswinkeln wandern die Hauptmaxima auf dem Kreis maximaler Molekülintensität im Impulsraum von den Achsen fort. Man erhält ein Muster, wie es für die Phase auf Ag(001) mit niedriger Packungsdichte gemessen wird. Wird ein Adsorptionswinkel von $22,5^\circ$ überschritten, kann das Muster alternativ als eine Auslenkung $< 22,5^\circ$ von der Winkelhalbierenden beschrieben werden. Ein Adsorptionswinkel von 27° in Bezug auf eine Seite der quadratischen Substrateinheit zelle entspricht somit einer Auslenkung von $45^\circ - 27^\circ = 18^\circ$ von der Flächendiagonalen. Es ist daher nicht verwunderlich, dass das in Abbildung 4.5 f) simulierte Muster von seiner Form her einem um 45° gedrehten Muster aus d) ähnlich sieht. Karte f) ist dennoch signifikant von einer gedrehten Version von a) verschieden, wenn man die relativen Intensitäten der Signale miteinander vergleicht, was zeigt, dass ein Unterschied von 5° im Adsorptionswinkel oberhalb der Auflösungsgrenze der Methode liegt.

Um den Blick auf das Wesentliche zu lenken, wurde die Farbgebung der Impulskarten individuell so gewählt, dass Photoemissionsbeiträge aus dem Substrat in der Darstellung möglichst unterdrückt werden. Im Fall der TCNQ-Schicht auf Cu(001) ist dies nicht restlos möglich, da das Kupfervalenzband bei der untersuchten Bindungsenergie einen starken Beitrag liefert. Dieser ist in Form von vier Signalen innerhalb des Molekülringes in Abbildung 4.5 a) erkennbar. Die zugehörige Simulation in d) enthält diese Beiträge nicht, da die Rechnung das Substrat nicht beinhaltet.

Mit Kenntnis der Einheitszellegeometrien aus den LEED-Messungen, den aus den Impulskarten bestimmten Adsorptionswinkeln sowie dem Wissen, dass TCNQ flach auf der Substratoberfläche aufwächst [86], können nun Realraummodelle der verschiedenen TCNQ-Phasen erstellt werden. Für den Fall, dass ein Molekül untersucht wird, welches verkippt adsorbiert, kann in einem zusätzlichen Schritt zuvor der Verkipfungswinkel variiert werden: Wie aus Abbildung 4.4 leicht ersichtlich ist, führt eine Rotation des in a) dargestellten Molekülorbitals um die y -Achse zu einer äquivalenten Drehung der in b) gezeigten Impulsverteilung um die k_y -Achse und somit zu einem Wandern der Intensität auf der in c) dargestellten Kugeloberfläche. Eine anschließende Projektion auf die unveränderte k_x/k_y -Ebene führt nun zu einer asymmetrischen, verzerrten Impulskarte, welche

nicht mehr um $k_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$ zentriert ist. Die simulierte Impulskarte unterscheidet sich somit nach dem Symmetrisieren geringfügig von der des flach liegenden Moleküls.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass auf den vierzähligen Metalloberflächen Cu(001) und Ag(001) bei einem von Null verschiedenen Adsorptionswinkel vier verschiedene Orientierungen des Moleküls existieren. Gleiches gilt jedoch auch für die Anordnung der Moleküle relativ zu einander: Im Fall von parallelogrammförmigen Einheitszellen gibt es vier unterschiedliche Möglichkeiten, diese auf einer vierzähligen Oberfläche zu realisieren. Sie können durch Rotation um 90° bzw. Spiegelung an einer Koordinatenachse ineinander übergeführt werden. Die Crux liegt nun darin, die Adsorptionswinkel den passenden Einheitszellen zuzuordnen. Am einfachsten ist dies für die kommensurable Phase niedriger Packungsdichte auf Ag(001) mit einem Adsorptionswinkel von $(21,0 \pm 1,5)^\circ$ möglich. Abbildung 4.6 zeigt eine Kombination einer zur Überstrukturmatrix $(3 \ 1 / 2 \ -3)$ passend gewählten Einheitszelle mit den vier verschiedenen in Frage kommenden Molekülorientierungen, welche jeweils einen Winkel von 21° mit einer Substrathochsymmetrierichtung einschließen. Aufgrund von sterischen und elektrostatischen Argumenten lässt sich Variante zwei mit einer Drehung um -21° gegen die $[1 \ 1 \ 0]$ -Richtung als die plausibelste Anordnung identifizieren: In Variante drei mit $+21^\circ$ gegen $[1 \ \bar{1} \ 0]$ kommt es zum Überlapp der Stickstoffatome unterschiedlicher TCNQ-Moleküle, was als unphysikalisch angesehen werden muss. Zudem ist aus den Spektroskopiedaten bekannt, dass das TCNQ-Molekül aufgrund von Ladungsübertrag aus dem Substrat negativ geladen ist. Diese Ladung wird bevorzugt an Atomen mit der höchsten Elektronegativität, in diesem Fall den Stickstoffatomen lokalisiert. Anordnungen wie im ersten und vierten Fall, in denen sich die negativ geladenen Stickstoffatome sehr nahe kommen, sind damit unwahrscheinlicher als Variante zwei, in der die Stickstoffatome gleichmäßig über die Oberfläche verteilt vorliegen.

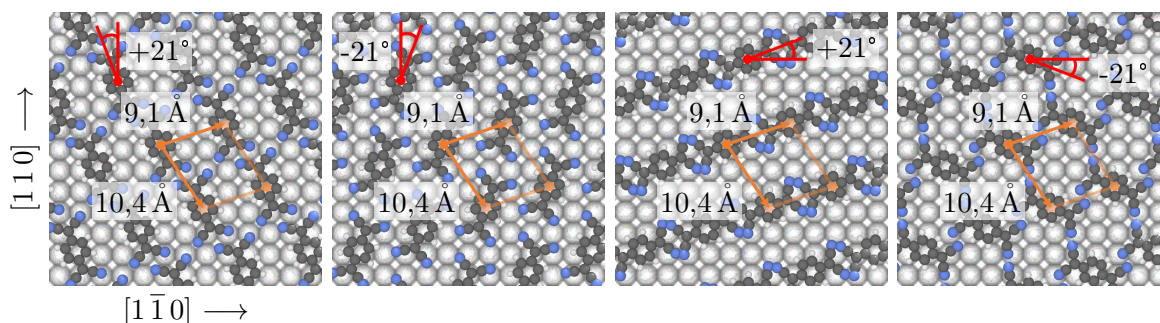


Abb. 4.6: Kombination der Einheitszellen mit Adsorptionswinkeln für die locker gepackte Phase von TCNQ/Ag(001). Für jede gewählte Einheitszelle kommen zunächst vier verschiedene Adsorptionswinkel in Frage: $+21^\circ$ und -21° gegen die $[1 \ 1 \ 0]$ -Richtung des Substrats sowie $+21^\circ$ und -21° gegen die $[1 \ \bar{1} \ 0]$ -Richtung. Mit sterischen und elektrostatischen Argumenten lässt sich das zweite Bild als das mit der wahrscheinlichsten Struktur identifizieren.

Der absolute Adsorptionsplatz der TCNQ-Moleküle in Bezug auf die Atome des Metallsubstrats lässt sich mit der verwendeten Methode nicht bestimmen. Da jedoch bekannt ist, dass die Bindung der Moleküle an das Substrat über die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen mit den d_z -Orbitalen der Edelmetalle bewirkt wird [86], kann davon ausgegangen werden, dass die Moleküle derart auf der Substratoberfläche liegen, dass die durch die Silberatome vermittelte chemische Umgebung für alle vier Stickstoffatome des TCNQ möglichst identisch ist. Diese zusätzliche Annahme führt zum in Abbildung 4.6 (Variante zwei) dargestellten absoluten Adsorptionsplatz der TCNQ-Moleküle, durch den alle Stickstoffatome einheitlich auf Silber-Silber-Brückenplätzen gebunden sind. Diese Anordnung der Einheitszelle wurde auch in der Darstellung der anderen Varianten übernommen, führt dort jedoch aufgrund des anderen Adsorptionswinkels zu unterschiedlichen absoluten Adsorptionsplätzen der Stickstoffatome.

Eine zweite Domäne erhält man, indem man die gesamte Adsorptionsgeometrie horizontal oder vertikal spiegelt. Dreht man diese zwei Domänen um jeweils 90° , erhält man die restlichen beiden möglichen Anordnungen.

Nach dem gleichen Prinzip werden nun die möglichen Zusammenstellungen aus Einheitszellen und Adsorptionswinkeln für die dicht gepackte Phase auf Ag(001) untersucht. Sie sind in Abbildung 4.7 gegenübergestellt. In der vierten Variante (-27° gegen $[1\bar{1}0]$) kommt es zum Überlapp der Moleküle, was diese Möglichkeit ausschließt. Gegen Version zwei (-27° gegen $[110]$) spricht der Kontakt von Stickstoffatomen benachbarter Moleküle – die dort lokalisierten freien Elektronenpaare benötigen Raum, den sie in dieser Anordnung nicht vorfinden. Version drei ($+27^\circ$ gegen $[1\bar{1}0]$) kann nicht ausgeschlossen werden, erscheint bei näherer Betrachtung allerdings als unwahrscheinlich, da sich auch hier die

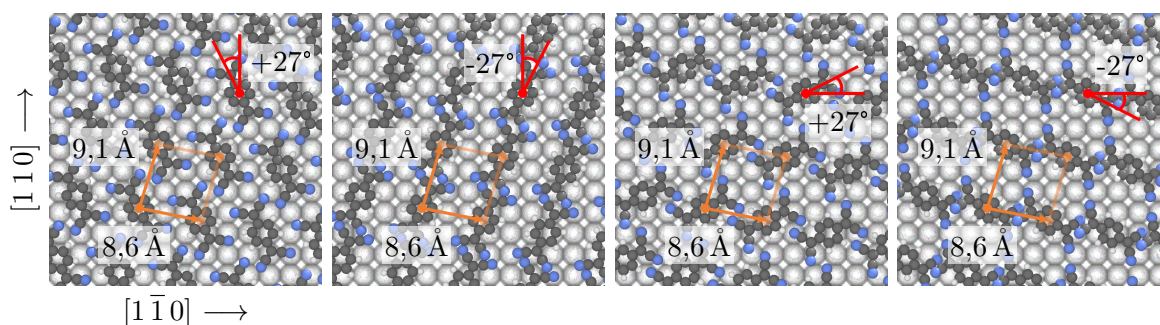


Abb. 4.7: Kombination der Einheitszellen mit Adsorptionswinkeln für die dicht gepackte Phase von TCNQ/Ag(001). Wieder kommen für jede gewählte Einheitszelle vier verschiedene Adsorptionswinkel in Frage: $+27^\circ$ und -27° gegen die $[110]$ -Richtung des Substrats sowie $+27^\circ$ und -27° gegen die $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Variante zwei und vier (von links nach rechts) können aus sterischen und elektrostatischen Gründen direkt ausgeschlossen werden. Variante eins erscheint wesentlich wahrscheinlicher als Variante drei, in der sich die Stickstoffatome benachbarter Moleküle sehr nahekommen.

Stickstoffatome sehr nahe kommen. Für die in dieser Grafik eingezeichnete Einheitszelle kann somit die erste Version mit einer Drehung von $+27^\circ$ gegen die $[110]$ -Richtung als die höchstwahrscheinlich richtige Zuordnung angesehen werden. Auch hier erhält man die restlichen drei Domänen durch eine Kombination einer Spiegelung der Einheitszelle plus einer Drehung um 90° .

Da es sich bei dieser Adsorbatschicht um eine nicht-kommensurable Phase handelt, stellt sich die Frage nach dem absoluten Adsorptionsplatz auf dem Silbersubstrat nicht – er ist für jede Einheitszelle geringfügig anders. Bei genauerer Analyse der im ersten Teilbild von Abbildung 4.7 dargestellten Adsorptionsgeometrie erkennt man, dass die Stickstoff-Stickstoff Abstände zwischen den einzelnen Molekülen nicht regelmäßig sind. Gleichmäßigere Abstände lägen beispielsweise in einer $+29^\circ$ -Anordnung vor, in der die Moleküle parallel zur Diagonalen der eingezeichneten Einheitszelle orientiert sind. Eine Simulation der LUMO-Impulskarte für einen Adsorptionswinkel von 29° liefert eine sehr ähnliche Intensitätsverteilung wie für 27° und kann daher nicht ausgeschlossen werden. Da die Unsicherheiten in der Bestimmung der Einheitszelle geometrie über die LEED-Reflexe jedoch im gleichen Rahmen liegen, kommt auch der ermittelte Adsorptionswinkel von 27° bei einer leicht anderen Überstrukturmatrix in Frage.

Zuletzt widmen wir uns der Adsorptionsgeometrie von TCNQ auf Cu(001). Abbildung 4.8 zeigt eine Zusammenstellung der verschiedenen Orientierungen mit einem Winkel von $\pm 13^\circ$ gegen eine der Substrathochsymmetrierichtungen $[110]$ und $[1\bar{1}0]$ für eine Überstrukturmatrix von $(3,95\ 2,80 / 1,99\ -2,21)$. Der absolute Adsorptionsplatz ist hierbei willkürlich gewählt. In diesem Fall können nur zwei der vier dargestellten Kombinationen aufgrund von Überlapp der Moleküle ausgeschlossen werden (erstes und viertes Bild). Die beiden anderen Geometrien mit einem Winkel von -13° gegen $[110]$ sowie $+13^\circ$ gegen

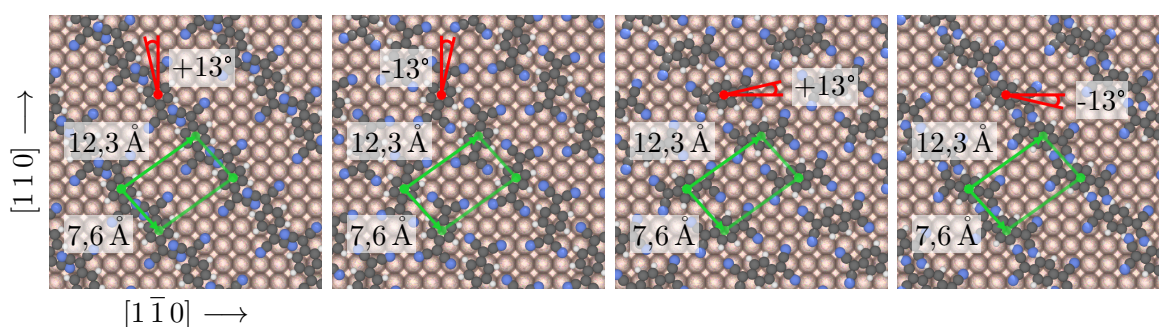


Abb. 4.8: Kombination der Einheitszellen mit Adsorptionswinkeln für eine Monolage TCNQ/Cu(001): Für die hier dargestellte $(3,95\ 2,80 / 1,99\ -2,21)$ -Überstruktur können die beiden Orientierungen mit einem Adsorptionswinkel von $+13^\circ$ gegen die $[110]$ -Richtung des Substrats sowie -13° gegen die $[1\bar{1}0]$ -Richtung ausgeschlossen werden, da es in diesen Fällen zu einem Überlapp der Moleküle kommt. Die anderen beiden Varianten (zweites und drittes Bild) stellen gleichwertige Alternativen dar.

[1 $\bar{1}$ 0] liefern gleichwertige Realraummodelle. Vergleicht man die beiden übrig gebliebenen Möglichkeiten mit STM-Messungen (*scanning tunneling microscopy*, englisch für „Raster-tunnelmikroskopie“) aus der Literatur [86], erhält man die beste Übereinstimmung für die im dritten Bild dargestellte Adsorptionsgeometrie.

Eine Monolage TCNQ auf Cu(001) stellt somit ein Modellsystem dar, das nicht restlos mittels einer Kombination aus Impulsmikroskopie und LEED entschlüsselt werden kann. Die Alternative – eine Realraummessung mittels STM – liefert jedoch für stark ans Substrat gekoppelte Systeme wie in diesem Fall meist eine schlechtere Auflösung als die Messung mittels Impulsmikroskopie im Impulsraum. Dieses Beispiel zeigt, dass eine komplementäre Verwendung beider Methoden die beste Variante darstellen kann, eine derartige Adsorptionsgeometrie aufzuklären: Zunächst liefern hochaufgelöste Impulsmikroskopiebilder mehrere diskrete Lösungen; eine Messung mittels STM kann dann verwendet werden, um darunter die korrekte Lösung auszuwählen, ohne dass eine hohe Auflösung der Bilder benötigt wird.

In allen in diesem Kapitel behandelten Fällen konnte man aufgrund der Größe der Einheitszelle der TCNQ-Schicht darauf schließen, dass sie nur ein TCNQ-Molekül enthält. Für die beiden Phasen auf Silber war damit die Möglichkeit gegeben, die Adsorptionsgeometrie exakt zu bestimmen. Für die Lage TCNQ/Cu(001) wurde zusätzlich ein Blick in komplementäre STM-Messungen aus der Literatur benötigt. Die Komplexität der Fragestellung nimmt allerdings dann zu, wenn sich mehrere Adsorbatmoleküle in einer Einheitszelle befinden: Eine *ab initio* Analyse der genauen Struktur ist in diesen Fällen nicht mehr möglich, da die Abstände der Moleküle innerhalb der Einheitszelle mit der hier verwendeten LEED-Technik nicht bestimmt werden können. Eine Kombination aus LEED und Impulsmikroskopie stellt allerdings auch dann eine sinnvolle ergänzende Messtechnik dar, etwa um die Auflösung bei der Adsorptionswinkelbestimmung zu erhöhen.

4.2 Metall-organische Netzwerke aus Tetracyanochinodimethan und Mn

Neben der Verwendung als molekularer Halbleiter in Verbindung mit TTF könnte TCNQ in Zukunft auch auf dem Gebiet der Spintronik eingesetzt werden. Es wurde gezeigt, dass eine Koadsorption von TCNQ und Übergangsmetallen auf Ag(001) zur Ausbildung einer geordneten Schicht führt, in der die Übergangsmetalle regelmäßig von TCNQ-Molekülen umgeben werden [91]. Solche metall-organischen Netzwerke sind gerade aufgrund des diskreten Spin- und Ladungscharakters des zentralen Metallatoms Kandidaten für neuartige

Bauteile, in denen das Zwischenspiel aus elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Materialien genutzt wird.

Im Folgenden werden die im letzten Teilkapitel eingeführten Methoden verwendet, um die Adsorptionsgeometrie eines aus Manganatomen und TCNQ-Molekülen bestehenden metall-organischen Netzwerkes auf Ag(001) zu untersuchen. Hierfür wurde zunächst eine TCNQ/Ag(001)-Phase mit niedriger Packungsdichte präpariert. In einem anschließenden Schritt erfolgte die Abscheidung von Manganatomen mittels Elektronenstrahlverdampfung des Materials aus einem Molybdäntiegel. Das Ag(001)-Substrat befand sich während beider Aufdampfschritte auf Raumtemperatur, wurde im Anschluss daran jedoch auf etwa 500 K erhitzt, um die räumliche Ordnung der TCNQ+Mn-Schicht zu erhöhen.

Durch die zusätzliche Adsorption von Mangan wechselt die ehemals $(3 \ 1 / 1 \ 4)$ be- tragende Überstruktur von TCNQ/Ag(001) hin zu einer ebenfalls kommensurablen $(5 \ 4 / 4 \ -5)$ -Überstrukturmatrix. Eine LEED-Messung der neuen Struktur ist in Abbil- dung 4.9 a) dargestellt. Die zugehörige Einheitszelle ist nun wesentlich größer, sie stellt ein Quadrat mit einer Seitenlänge von $18,5 \text{ \AA}$ dar. Teilbild c) von Abbildung 4.9 stellt eine winkelintegrierte EDC des Systems dar. Bei deren Betrachtung stellt man fest, dass so- wohl das LUMO als auch das HOMO im Vergleich zu den reinen TCNQ/Ag(001) Phasen hin zu höheren Bindungsenergien schieben: Das HOMO besitzt nun eine Bindungsenergie von $2,37 \text{ eV}$, das LUMO befindet sich $1,12 \text{ eV}$ unterhalb von E_F , was einer Differenz von etwa $0,2 \text{ eV}$ zur TCNQ/Ag(001) Monolage mit niedriger Packungsdichte und etwa $0,3 \text{ eV}$ zur Schicht mit hoher Packungsdichte entspricht. Diese Energieverschiebung könnte durch einen Ladungsübertrag zwischen Manganatomen und TCNQ-Molekülen bewirkt werden.

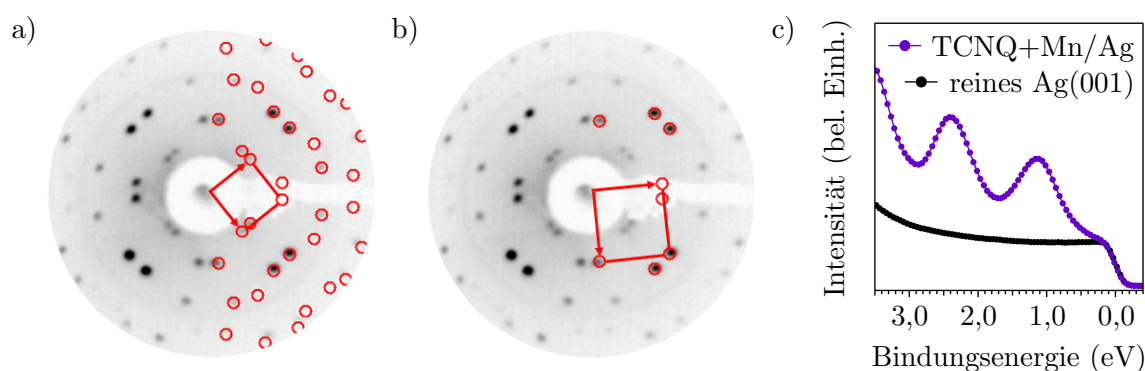


Abb. 4.9: Geordnete Schichten aus TCNQ und Mangan. Teilbild a) zeigt eine LEED-Messung bei einer Elektronenenergie von 12 eV . Die Einheitszelle (siehe rote Pfeile) ist quadratisch, die Überstruktur ist kommensurabel mit einer $(5 \ 4 / 4 \ -5)$ -Matrix. Daneben ist in b) die erste Beugungsordnung für eine $(4,5 \ 0,5 / 0,5 \ -4,5)$ -Überstrukturmatrix eingezeichnet, welche die intensivsten acht Beugungsreflexe nachbildet. Rechts ist in c) eine winkelintegrierte EDC des Systems (violett) zusammen mit einer Referenzmessung einer reinen Ag(001)-Oberfläche (schwarz) dargestellt.

Abgesehen von der Bindungsenergieänderung verursacht die Koadsorption von Mangan keine nennenswerte Modifikation der Spektren im betrachteten Energiebereich. Rechnungen [92] und Photoemissionsexperimente [93] von p(1x1)-Monolagen reiner Manganatome auf Ag(001) zeigen hingegen diskrete, den Mangan-3d-Orbitalen zuordenbare Signale bei 2,5 eV (Rechnung) bzw. 2,8 eV (Experiment) Bindungsenergie. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Oberflächenbedeckung mit Mangan in dieser Studie wesentlich niedriger ist und das atomare Mn-Signal durch das TCNQ-HOMO sowie einen diffusen Untergrund überlagert wird.

Die Größe der Einheitszelle der TCNQ+Mn/Ag(001)-Schicht beträgt etwa 340 \AA^2 und somit mehr als das Vierfache der dicht gepackten Schicht ohne Manganatome. Es liegt somit die Vermutung nahe, dass sich vier TCNQ-Moleküle darin befinden, wobei auch eine aus weniger Molekülen bestehende Einheitszelle in Frage kommt. Die Anzahl an Manganatomen pro Elementarzelle lässt sich nicht direkt aus dem LEED-Muster bestimmen. Die Intensität der LEED-Reflexe hängt allerdings vom Strukturfaktor der Anordnung ab, wobei sich dieser aus den atomaren Formfaktoren der beitragenden Elemente zusammensetzt. Da die Elektronenbeugung durch Coulomb-Wechselwirkung an den Elektronen der Atomhüllen verursacht wird, dominieren hierbei Atome mit hoher Kernladungszahl. Trotz ihrer im Vergleich zu den Wasser-, Kohlen- und Stickstoffatomen geringen Anzahl tragen daher die in der Schicht befindlichen Manganatome mit Kernladungszahl 25 verstärkt zur Ausbildung des Beugungsbildes bei. In Abbildung 4.9 b) ist ein Überstrukturvorschlag eingezeichnet, der lediglich die LEED-Reflexe der höchsten Intensität nachbildet. Die dazu passende Einheitszelle ist um 45° gedreht und besitzt eine Seitenlänge von etwa 13 \AA , was gerade der Hälfte der Diagonallänge der zur Überstruktur aus a) gehörigen Einheitszelle entspricht. Eine mögliche Interpretation davon lautet, dass die Manganatome der Schicht eine (4,5 0,5 / 0,5 -4,5)-Überstruktur bilden, zusammen mit den TCNQ-Molekülen, welche das Mangan umgeben, jedoch eine (5 4 / 4 -5)-Periodizität ausgebildet wird. Um diesbezüglich präzise Aussagen zu treffen, wäre allerdings eine quantitative Untersuchung mittels Auswertung von LEED-I-V Kurven nötig, da die relativen Intensitäten der LEED-Reflexe auch eine Abhängigkeit von der verwendeten Elektronenwellenlänge zeigen.

Um die Genauigkeit bei der Bestimmung der Adsorptionswinkel zu erhöhen, kann man dazu übergehen, experimentelle Impulskarten und DFT-Simulationen von mehreren Molekülorbitalen statt nur eines Orbitals zu vergleichen. Da für die TCNQ+Mn/Ag(001)-Schicht sowohl das TCNQ-LUMO als auch das HOMO gut experimentell zugänglich sind, können beide Impulskarten zur Analyse der Adsorptionsgeometrie verwendet werden. Hierzu wurde zunächst analog zum LUMO die theoretische Impulskarte für das TCNQ-HOMO erstellt, wobei für den hemisphärischen Schnitt entsprechend des Bindungsenergie-

unterschiedes ein geringerer Wert für E_{kin} verwendet wurde. Die einzelnen Schritte sind in Abbildung 4.10 visualisiert. Auch die Impulskarte des HOMO zeigt eine eindeutige Abhängigkeit vom Azimutwinkel, sodass es gut zur Bestimmung des Adsorptionswinkels geeignet ist: Maximale Intensitäten befinden sich für das parallel zu den Koordinatenachsen liegende Molekül auf den Schnittpunkten des für die organischen Moleküle typischen Ringmusters mit den Impulsraumachsen k_x und k_y . Ein Vergleich von Abbildung 4.10 a)

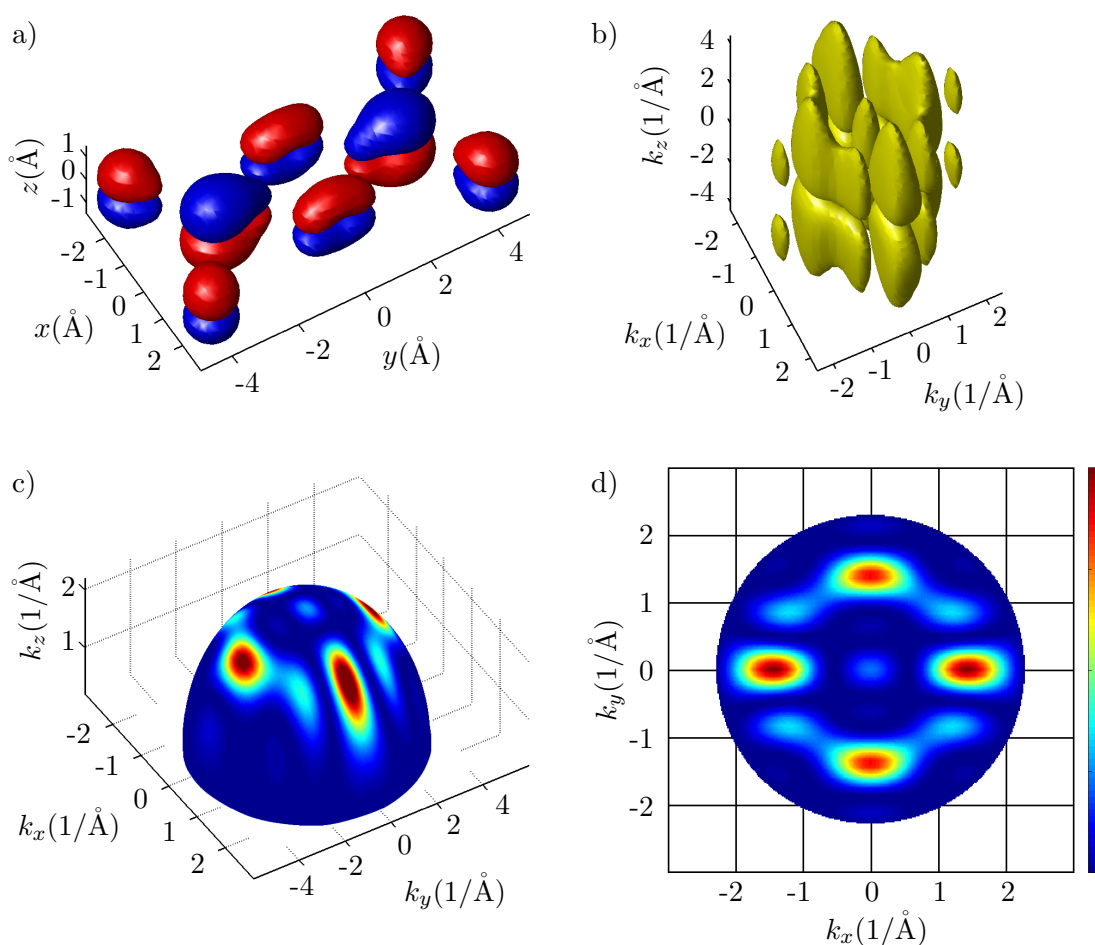


Abb. 4.10: Simulation einer Impulskarte für das HOMO des Moleküls TCNQ analog zu Abbildung 4.4. Das mittels DFT berechnete Realraumorbital ist in Teilbild a) dargestellt, die Farbgebung kennzeichnet das Vorzeichen der Wellenfunktion und somit die Symmetrie des Orbitals. In b) ist das Betragsquadrat der in den Impulsraum transformierten Wellenfunktion abgebildet. Im Gegensatz zum berechneten LUMO weist das HOMO zwei Spiegelebenen gerader Symmetrie senkrecht zur x/y -Ebene auf. Die Verteilung im Impulsraum zeigt daher nicht-verschwindende Intensität in den k_x/k_z - sowie k_y/k_z -Ebenen. Der Radius des hemisphärischen Schnittes, wie er in c) abgebildet ist, wurde entsprechend der höheren Bindungsenergie und somit um 1,3 eV kleineren kinetischen Energie der Elektronen aus dem HOMO geringfügig kleiner als in Abbildung 4.4 c) gewählt. Die projizierte Impulskarte für das TCNQ-HOMO ist in d) dargestellt. Sie zeigt vier dominierende Signale auf der k_x - und k_y -Achse.

mit dem LUMO im Realraum aus Abbildung 4.4 a) zeigt allerdings, dass die Symmetrie der beiden Molekülorbitale unterschiedlich ist: Während die k_x/k_y -Ebene für das LUMO und das HOMO in der Gasphase eine Knotenebene darstellt und die k_y/k_z -Ebene für beide Orbitale als eine Symmetrieebene ohne Vorzeichenwechsel fungiert, zeigt das LUMO eine ungerade Symmetrie bei Spiegelung an der k_x/k_z -Ebene, das HOMO hingegen eine gerade Symmetrie. Da die Symmetrie des Moleküls bei der Transformation in den Impulsraum erhalten wird, zeigt somit die Impulskarte des LUMO verschwindende Intensität auf der k_x -Achse, wohingegen das HOMO maximale Intensität bei $(k_x/k_y) \approx (\pm 1,5/0 \text{ \AA}^{-1})$ aufweist. Für die Analyse der Adsorptionsgeometrie auf einer vierzähligen Oberfläche ist somit das HOMO von TCNQ besser geeignet: Zwei um 90° gegeneinander verdrehte Domänen bedeuten für das LUMO die Messung einer Überlagerung einer Knotenebene mit verschwindender Intensität mit dem Intensitätsmaximum der Impulsraumverteilung. Die Folge ist ein Ausschmieren der Azimutwinkelabhängigkeit durch die Mittelung. Im Fall des HOMO hingegen verstärken sich die Signale der beiden um 90° gegeneinander verdrehten Domänen, da die Impulskarte des Gasphasenmoleküls sowohl auf der k_x - als auch auf der k_y -Achse Intensität besitzt.

Die gemessenen Impulskarten für das LUMO und HOMO von TCNQ für eine Anregung mit p-polarisierter Synchrotronstrahlung der Energie 26 eV sind in Abbildung 4.11 a) und d) dargestellt. Sie sind entsprechend der vierzähligen Symmetrie des Substrats symmetrisiert. Wie erwartet zeigt das HOMO die schärferen Intensitätsmaxima in Form von acht nahezu gleichmäßig über den Organikring verteilten, gleich intensiven Signalen. Die Karte des LUMO weist vier dominierende Signale auf den Winkelhalbierenden auf, welche jeweils von zwei Nebenmaxima benachbart sind. Der für die simulierten Karten verwendete Adsorptionswinkel wurde nun so gewählt, dass eine möglichst gute Übereinstimmung für beide Molekülorbitale erzielt wird. Hierbei stellt sich $26,0^\circ$ als optimaler Wert heraus, die Unsicherheit bei der Bestimmung des Winkels beträgt etwa $1,5^\circ$. Um die Qualität der Simulationen weiter zu erhöhen, wurde in den theoretischen Impulskarten vor der Symmetrisierung zusätzlich ein $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$ -Faktor entsprechend der experimentellen Geometrie und der verwendeten Lichtpolarisation mit eingerechnet, welcher die relativen Intensitäten der Haupt- und Nebenmaxima des LUMO geringfügig beeinflusst: Ohne diese Korrektur würden die äußeren Signale in der Simulation eine höhere Intensität als die zentralen Maxima auf den Winkelhalbierenden der Impulskarten aufweisen und somit nicht das Verhalten des Experimentes nachbilden.

Abgesehen davon, dass die gemessene Impulskarte für das LUMO im Vergleich zur Simulation azimutal verschwommen erscheint, fällt als zusätzlicher Unterschied das in der HOMO-Simulation auftauchende Signal am $\bar{\Gamma}$ -Punkt auf, welches auch schon in der Impulskarte aus Abbildung 4.10 d) enthalten ist. Die im Vergleich zum HOMO unschärferen

Maxima der LUMO-Karte können viele Ursachen haben, wobei eine Schichtinhomogenität, schlechte Impulsauflösung des Experimentes und unsaubere Auswertung der Daten ausgeschlossen werden können, da all diese Faktoren für das LUMO und das HOMO identisch sind. In Frage kommen z. B. eine leichte Formänderung des LUMO durch den Ladungstransfer aus dem Substrat oder durch eine Verzerrung des Moleküls bei der Adsorption, wobei letzteres auch Auswirkungen auf die Impulskarte des HOMO haben könnte. Um den Einfluss des Ladungstransfers auf die Form des LUMO zu untersuchen, wurde die Realraumwellenfunktion des zweifach geladenen TCNQ-Moleküls berechnet. Hierbei zeigte sich, dass sich das HOMO des doppelt negativ geladenen TCNQ-Ions im Rahmen der hier verwendeten Gasphasenrechnungen kaum vom LUMO des neutralen Moleküls

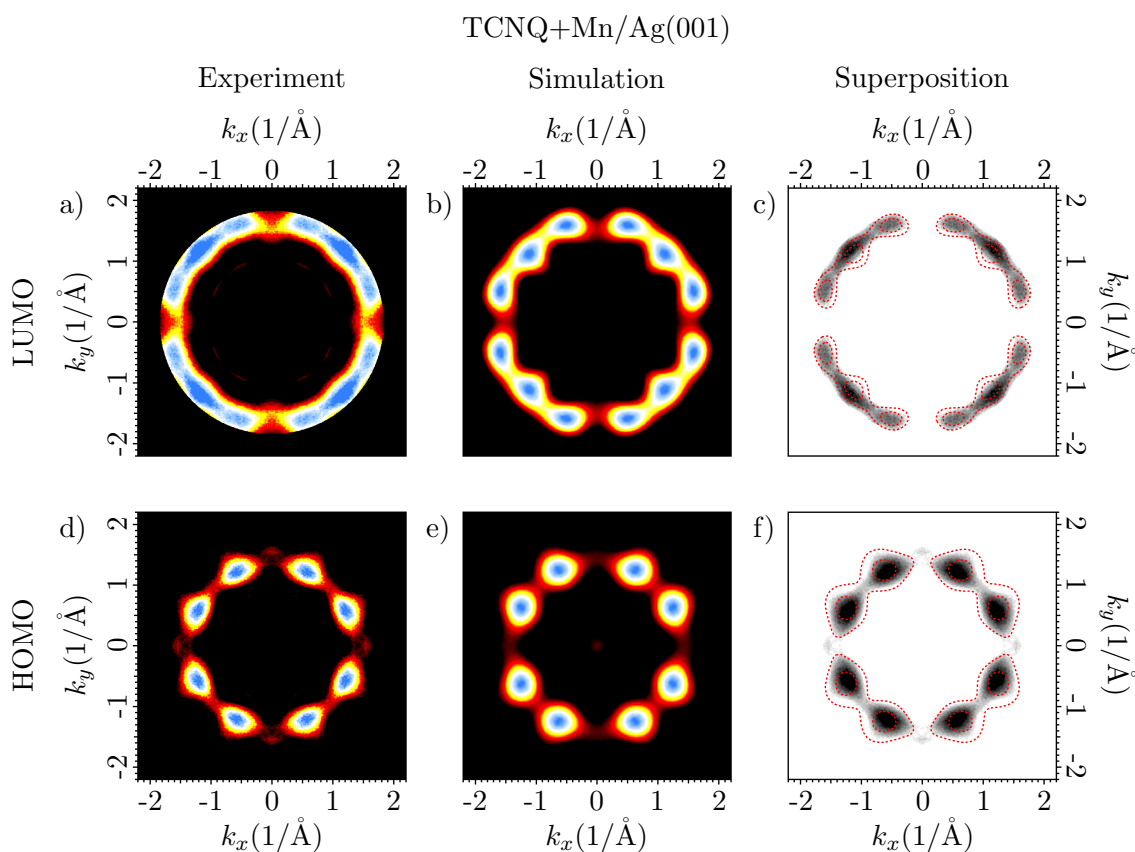


Abb. 4.11: Vergleich der gemessenen und simulierten Impulskarten für die aus Mangan und TCNQ bestehende Monolage auf Ag(001). Die obere Zeile zeigt die bei einer Anregungsenergie von 26 eV gemessenen Impulskarten für das TCNQ-LUMO, die untere Zeile die entsprechenden Karten für das HOMO. In a) und d) sind die gemessenen Verteilungen abgebildet, wobei die Farbgebung so gewählt wurde, dass Beiträge des Substrats weitgehend unterdrückt werden. Teilbilder b) und e) zeigen die zugehörigen Simulationen, für die ein Adsorptionswinkel von 26° verwendet wurde. In c) und f) sind die experimentellen Daten (schwarze Farbe entspricht hoher, weiße Farbe niedriger Intensität) mit roten Konturdiagrammen der Simulationen überlagert, wodurch die hohe Übereinstimmung der Karten auf einen Blick deutlich wird.

unterscheidet und somit die Unterschiede zwischen simulierten und gemessenen Karten hiermit nicht erklärt werden können. Rechnungen für die exakte Adsorptionsgeometrie inklusive der Manganatome könnten hier die Übereinstimmung weiter erhöhen, übersteigen jedoch den Rahmen dieser Arbeit. Beim Signal am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der simulierten HOMO-Karte handelt es sich um ursprünglich bei $k \approx 2,3 \text{ \AA}^{-1}$ befindliche Intensität der dreidimensionalen Impulsraumverteilung und somit um eine reine Information über die Periodizität der Wellenfunktion in z -Richtung, da der Impulsvektor hier keine Komponente parallel zur Probenoberfläche aufweist ($k_x = k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$). Bei einem Molekül mit starker Bindung an das Substrat, wie es bei TCNQ der Fall ist, kann nicht *per se* davon ausgegangen werden, dass die Symmetrie des Moleküls in z -Richtung bei der Adsorption vollständig erhalten wird. Ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment ist für diesen Punkt im Impulsraum daher höchst spekulativ, es ist jedoch vorstellbar, dass dieses Signal aufgrund einer adsorptionsbedingten Brechung der Symmetrie senkrecht zur Oberfläche verschwindet.

Das reine Wissen über die Geometrie der Einheitszelle sowie über den Adsorptionswinkel der TCNQ-Moleküle von $(26,0 \pm 1,5)^\circ$ reicht noch nicht aus, um ein präzises Realraummodell für die Monolage von TCNQ und Mangan auf Ag(001) zu erstellen. Es lassen sich allerdings in der Literatur STM-Messungen finden [91], die für die hier beobachtete Einheitszelle eine Anzahl von vier enthaltenen TCNQ-Molekülen abbilden, wobei sich die Manganatome in den vier Ecken sowie dem Zentrum der Elementarzelle befinden. Diese STM-Messungen stehen im Einklang mit der aus den LEED-Messungen gezogenen Schlussfolgerung, dass die Manganatome eine $(4,5 \ 0,5 / 0,5 \ -4,5)$ -Überstruktur bilden und somit je zwei Manganatome in der Einheitszelle passend zur Gesamtüberstrukturmatrix von $(5 \ 4 / 4 \ -5)$ enthalten sind.

Mit diesen zusätzlichen Annahmen kann nun ein Realraumbild der Adsorptionsstruktur erstellt werden. Es ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Die Unsicherheit in der Festlegung der Adsorptionsplätze der TCNQ-Moleküle innerhalb der Einheitszellen kann aus diesem Modellbild leicht abgeschätzt werden und beträgt etwa 1 \AA . Zum Vergleich: Für die Größe der eingezeichneten Atome wurde ihr kovalenter Radius verwendet. Dieser beträgt für Kohlenstoff etwa $0,75 \text{ \AA}$, der Abstand der Silberatome des Substrats beträgt entsprechend der Gitterkonstanten $2,89 \text{ \AA}$.

Die Anordnung der TCNQ-Moleküle um das zentrale Manganatom erscheint zunächst willkürlich, lässt sich aber plausibel begründen: Aufgrund der Abmaße der quadratischen Einheitszelle von $18,5 \text{ \AA}$ mal $18,5 \text{ \AA}$ und der Größe eines TCNQ-Moleküls von etwa 10 \AA mal 6 \AA (siehe Abbildung 4.4 a) und 4.10 a) für die Realraumabmaße des Moleküls) können vier TCNQ-Moleküle nicht parallel in der Einheitszelle liegen. Es kommt damit aus sterischen Gründen nur noch eine Adsorptionsstruktur in Frage, in der die vier TCNQ-Moleküle das zentrale Manganatom wie Windmühlenflügel umgeben. Eine andere Helizität

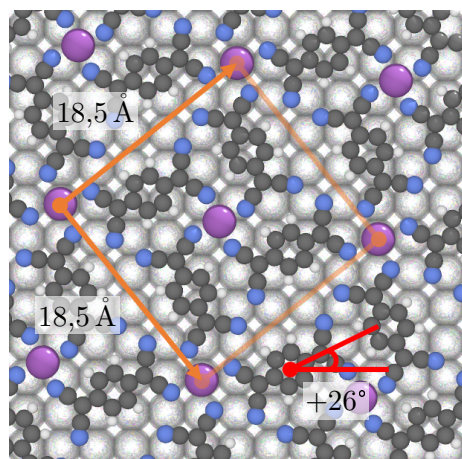


Abb. 4.12: Realraummodell für ein metallorganisches Netzwerk, bestehend aus Mangan und TCNQ, adsorbiert auf Ag(001): Die Manganatome sitzen in den Ecken und dem Zentrum der $18,5 \text{ \AA}$ mal $18,5 \text{ \AA}$ großen, quadratischen Einheitszelle. Je vier TCNQ-Moleküle umgeben sie wie Windmühlenflügel. Ihre langen Molekülachsen schließen mit einer der beiden Hochsymmetrierichtungen des Silbersubstrats $[1\ 1\ 0]$ und $[1\ \bar{1}\ 0]$ einen Winkel von $(26,0 \pm 1,5)^\circ$ ein. Die resultierende Form ist für die zentralen Manganatome und jene in den Ecken der Elementarzellen geringfügig verschieden.

der Anordnung als in Abbildung 4.12 abgebildet erscheint zunächst denkbar, liefert aber beim Erstellen des Realraummodells keine sinnvollen Strukturen. Dies liegt hierin begründet, dass die Reihen der Manganatome nicht parallel zu den Reihen des Silbersubstrats angeordnet sind, sondern mit ihnen einen Winkel von etwa 6° einschließen. Die Form der aus Mangan und TCNQ bestehenden Windmühlen ist daher für die zentralen Manganatome und jene in den Ecken der Einheitszellen geringfügig verschieden. Wäre dies nicht der Fall, könnte man eine kleinere Einheitszelle mit nur einem Manganatom einzeichnen und das LEED-Bild würde nur die in Abbildung 4.9 b) rot markierten Signale zeigen.

Mit den in dieser Studie gewonnenen Informationen lässt sich keine Aussage darüber treffen, ob das hier als zentrales Manganatom eingezeichnete Mn eine Mulde im Silberkristall besetzt, sich auf einem Silber-Silber-Brückenplatz befindet oder direkt auf einem Silberatom adsorbiert. STM-Studien zeigen jedoch die Manganatome mit abwechselndem Hell-Dunkelkontrast [91], was die Adsorption beider Manganatome auf Silber-Silber-Brückenplätzen ausschließt. Die dort zusätzlich getroffene Aussage, dass der Mangan-TCNQ-Bindungsabstand für Manganatome in Vertiefungen des Silberkristalles kleiner ausfällt als für Manganatome, die direkt oberhalb eines Silberatoms adsorbieren, erscheint spekulativ und wurde daher in dem in Abbildung 4.12 gezeigten Realraummodell nicht inkludiert.

Hiermit wurde gezeigt, dass die Methode der Orbitaltomographie auch dazu verwendet werden kann, Realraummodelle komplexer Adsorbatsysteme, wie z. B. organisch-anorganischer Mischschichten, zu erstellen. Die zusätzliche Verwendung einer komplementären Messmethode wie STM ist in diesen Fällen allerdings angeraten, da oftmals mehrere verschiedene Geometrien in Frage kommen.

4.3 Eisenphthalocyanin auf Ag(001), Ag(110) und Ag(111)

In einem nächsten Schritt soll sich der Frage gewidmet werden, welchen Einfluss die Symmetrieklasse des verwendeten Substrats bei der Ausbildung der molekularen Adsorptionsgeometrie spielt und ob eine geschickte Wahl der Symmetrie des Gesamtsystems es ermöglicht, mit Hilfe der Orbitaltomographie zusätzliche Informationen über den Charakter der an der Grenzflächenbindung beteiligten Orbitale zu erlangen. Als Modellsystem wird hierfür eine adsorbierte Monolage des organischen Moleküls Eisenphthalocyanin (FePc, $C_{32}H_{16}FeN_8$) auf den Oberflächen Ag(001) (vierzählig), Ag(110) (zweizählig) und Ag(111) (dreizählig) verwendet. Die Struktur von FePc ist in Abbildung 4.13 in Form eines Kugel-Stab-Modelles dargestellt. Es handelt sich um einen etwa 12 \AA mal 12 \AA großen, makrozyklischen Kohlenwasserstoff mit einem einzelnen Eisenatom in der Kavität im Zentrum des Moleküls, welches über eine Komplex-Verbindung an die umliegenden Stickstoffatome gebunden ist. Die Grenzorbitale des FePc stellen delokalisierte π -Elektronensysteme dar, das HOMO erstreckt sich über alle vier Liganden, wohingegen das LUMO zweifach entartet ist: Die beiden in der Gasphase nicht besetzten Molekülorbitale sind um 90° gegeneinander verdreht und beschränken ihre Elektronendichte auf jeweils zwei der vier Ligandenflügel.

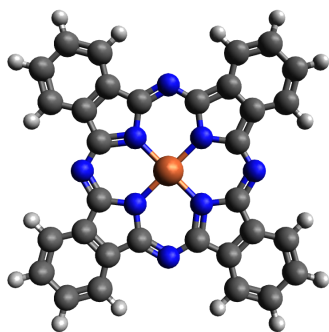


Abb. 4.13: Der makrozyklische Kohlenwasserstoff Eisenphthalocyanin. In der Mitte des planaren Moleküls befindet sich ein Eisenatom (orange) der Oxidationszahl $2+$, welches über eine Komplex-Verbindung an die umgebenden Stickstoffatome (blau) gebunden ist. Die vier Benzopyrrol-Ligandenflügel sind zusätzlich über Aza-Brücken verbunden. Dargestellt ist eine der mesomeren Grenzstrukturen des Moleküls.

Metallphthalocyanine wie FePc wachsen auf Edelmetalloberflächen selbstorganisiert in hoher struktureller Ordnung auf [94]. Dies ermöglicht eine Anwendung in verschiedensten Technologiesparten: Als Gassensoren oder Katalysatoren [95], für organische Licht-emittierende Dioden und Feld-Effekt-Transistoren [96], als Photoleiter für Laserdrucker [97] oder auch als Datenspeicher [98]. In der Industrie findet FePc vor allem als blauer Farbstoff Verwendung.

In dieser Studie wurde das FePc-Pulver (Alpha Aesar GmbH, Reinheit 96 %) zunächst mehrere Tage bei einer Temperatur von 600 K im Vakuum ausgegast. Die Silberoberflächen wurden durch Sputter- und Heizzyklen gereinigt und anschließend das FePc-Pulver bei 750 K verdampft und auf das Substrat abgeschieden. Die Silberkristalle befanden sich

hierbei auf Raumtemperatur, die Wachstumsgeschwindigkeit der Molekülschichten lag zwischen 0,5 und 1,0 ML/h. Die in Abbildung 4.14 dargestellten LEED-Bilder zeigen die unterschiedlichen Wachstumsmodalitäten auf den drei Oberflächen Ag(001) (a und d), Ag(110) (b und e) sowie Ag(111) (c und f). Hierbei ist in der oberen Bildreihe das LEED-Muster für eine FePc-Schicht mit unvollständiger Bedeckung des Substrats (Bedeckungsgrad $> 50\%$) gezeigt, darunter befindet sich das Analogon für eine komplett bedeckte Silberoberfläche. Während es auf Ag(001) und Ag(111) zunächst zur Ausbildung einer zweidimensionalen Gasphase kommt, in der die Moleküle keine Ordnung einnehmen und somit nur ein diffuses Ringmuster auf dem LEED-Schirm erzeugen, zeigt das LEED-Bild für FePc/Ag(110) bereits bei kleinen Bedeckungsgraden ausgeprägte LEED-Reflexe. Die Moleküle ordnen dort in einer $c(10 \times 4)$ -Überstruktur.

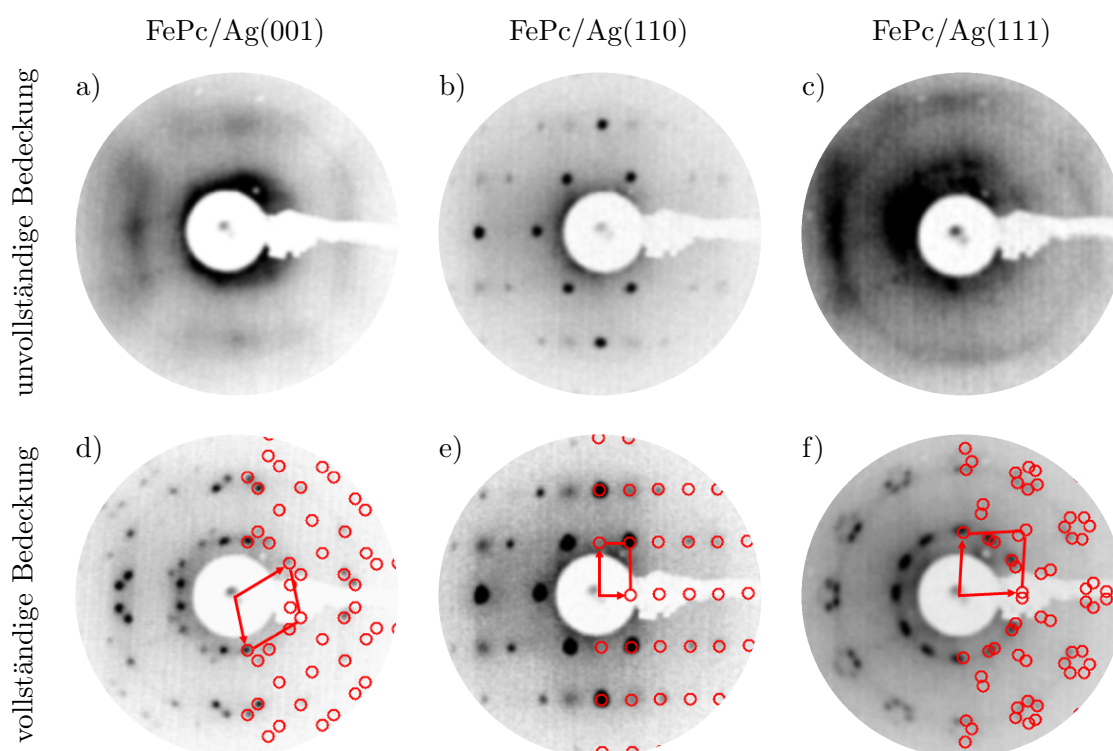


Abb. 4.14: Übersicht der LEED-Messungen von FePc adsorbiert auf verschiedenen Silberoberflächen: Die obere Zeile enthält Beugungsbilder für Silberkristalle mit Teilbedeckung (Bedeckungsgrad $> 50\%$), darunter sind die jeweiligen Reflexe für eine geschlossene Monolage FePc abgebildet. Auf Ag(001) (a) und Ag(111) (c) bilden sich bei kleinen Bedeckungsgraden zunächst ungeordnete zweidimensionale Gasphasen aus, in denen die adsorbierten FePc-Moleküle nur zu einem diffusen ringförmigen Signal in der LEED-Messung beitragen. Für FePc auf Ag(110) (b) ordnen sich die Moleküle hingegen schon bei teilweiser Bedeckung der Silberoberfläche in einer $c(10 \times 4)$ -Überstruktur an. Bei vollständiger Bedeckung ordnen die Moleküle auf allen drei Oberflächen (d-f) und führen zu scharfen Reflexen in den LEED-Messungen. Die rechte Hälfte der Messungen, die alle bei einer Elektronenenergie von 14 eV aufgezeichnet wurden, zeigt in Rot passende simulierte Überstrukturen sowie die Basisvektoren der Einheitszellen im Impulsraum.

Bei einer vollständigen Substratbedeckung kommt es hingegen auf allen drei Oberflächen zur Ausbildung geordneter Schichten (siehe untere Bildreihe). Wie bei den bisher gezeigten LEED-Messungen sind die rechten Bildhälften mit roten Kreisen überlagert, welche eine Simulation der Überstruktur repräsentieren. Die eingezeichneten roten Pfeile markieren die Basisvektoren der Einheitszellen des Adsorbatsystems im Impulsraum. Für FePc/Ag(001) ergibt sich eine kommensurable Anordnung mit einer Matrix von $(5 \ 1 / 3 \ -5)$, für FePc/Ag(111) hingegen eine inkommensurable Überstruktur von $(4,65 \ -0,30 / 2,55 \ 5,57)$. Wie auch schon im Fall von TCNQ+Mn/Ag(001) besteht das LEED-Muster von FePc/Ag(110) aus Reflexen sehr unterschiedlicher Helligkeit. Damit die schwachen Reflexe in Teilbild e) noch zu erkennen sind, wurden die Kontrasteinstellungen so gewählt, dass die intensivsten Punkte in Tiefschwarz bereits in Sättigung gehen – sie wirken daher breiter als es der Fall ist. Im aufgezeichneten LEED-Bild wechseln sich starke und schwache Signale periodisch ab; eine Simulation, welche sich lediglich auf das Nachbilden der intensiven Signale beschränkt, führt zu einer halb so großen Einheitszelle im Realraum. Es liegt daher nahe, in Analogie zum Fall von TCNQ+Mn/Ag(001) die intensiven Signale den Metallatomen mit ihrer hohen Elektronenzahl (hier Eisen, Ordnungszahl 26) zuzuordnen. Eine Einheitszelle von FePc/Ag(110) enthält dann folglich mehrere FePc-Moleküle unterschiedlicher Orientierung.

Mit Hilfe der Überstrukturmatrizen und der bekannten Gitterkonstanten der Silbersubstrate lassen sich nun auch die Größen und Formen der Einheitszellen angeben. Für die vierzählige Ag(001)-Oberfläche ergibt sich eine parallelogrammförmige Elementarzelle mit Seitenlängen von $14,7 \text{ \AA}$ und $16,8 \text{ \AA}$. Ihre Innenwinkel nehmen die Werte 70° und 110° an, ihre Fläche berechnet sich damit zu $\approx 233 \text{ \AA}^2$. Denkt man sich einen quadratischen Rahmen um die in Abbildung 4.13 gezeigte Struktur des FePc-Moleküls, nimmt die umrandete Fläche etwa $12 \text{ \AA} \times 12 \text{ \AA} = 144 \text{ \AA}^2$ ein. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Einheitszelle von FePc/Ag(001) nur ein FePc-Molekül enthält. Anders sieht dies im Fall von FePc/Ag(110) aus, da hier die Elementarzelle ein Rechteck darstellt, welches eine Fläche von $16,3 \text{ \AA} \times 28,8 \text{ \AA} \approx 469 \text{ \AA}^2$ einnimmt. Diese fast exakt doppelt so große Elementarzelle bietet Raum für zwei FePc-Moleküle. Die Einheitszelle der inkommensurablen Monolage auf Ag(111) ist nahezu quadratisch, ihre Seitenlängen betragen beide etwa $13,9 \text{ \AA}$, die eingeschlossenen Winkel nehmen die Werte 96° und 84° an. Die Fläche der Einheitszelle ist mit etwa 192 \AA^2 die kleinste der drei untersuchten, wodurch die inkommensurable Phase von FePc auf Ag(111) die Schicht mit der größten Packungsdichte darstellt. Interessanterweise stellt diese Beobachtung ein Analogon zur Untersuchung von TCNQ auf Cu(001) und Ag(001) dar: Auch in jenem Fall handelt es sich bei der Phase größter Packungsdichte um eine nahezu quadratische, inkommensurable Einheitszelle. Der Vergleich der Einheitszellen ermöglicht somit vermutlich eine Abschätzung der relativen Wechselwirkungsstärken zwischen Molekül und Substrat sowie zwischen den einzelnen

Molekülen untereinander: Bei niedriger Packungsdichte ist offensichtlich der Abstand der Moleküle zueinander so groß, dass die Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat dominiert und die Adsorptionspositionen vorgibt – die Phase ist kommensurabel. Im Fall der dicht gepackten inkommensurablen Monolagen sind die abstoßenden Kräfte der Moleküle untereinander so groß, dass diese ungeachtet des darunterliegenden Substrats eine Ordnung einnehmen, die hauptsächlich durch die Molekül \leftrightarrow Molekül-Wechselwirkungen festgelegt wird. Die Daten der drei Adsorptionsgeometrien sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Adsorptionsgeometrien von FePc auf Ag(001), Ag(110) und Ag(111), bestimmt durch einen Vergleich von LEED-Messungen mit Überstruktursimulationen.

Adsorbatsystem	FePc/Ag(001)	FePc/Ag(110)	FePc/Ag(111)
Strukturmatrix	$\begin{pmatrix} 5 & 1 \\ 3 & -5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 4 \\ 10 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 4,65 & -0,30 \\ 2,55 & 5,57 \end{pmatrix}$
Vektorlängen	14,7 Å; 16,8 Å	16,3 Å; 28,8 Å	13,9 Å; 13,9 Å
Innenwinkel	70°; 110°	90°; 90°	84°; 96°
Flächeninhalt	233 Å ²	469 Å ²	192 Å ²

Zum Vergleich der Stärken der Molekül \leftrightarrow Substrat-Interaktionen wurden EDC der drei verschiedenen Adsorbatsysteme mittels Photoemission (p-polarisierte Synchrotronstrahlung der Energie 26 eV) gemessen. Sie sind in Abbildung 4.15 einander gegenübergestellt. Die Spektren wurden hierbei über einen kreisförmigen Bereich mit einem Radius von $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ um den Punkt $(k_x/k_y) = (0,5 \text{ \AA}^{-1}/1,5 \text{ \AA}^{-1})$ integriert. Diese Stelle im Impulsraum bietet sich für einen Vergleich an, da sie sich durch ähnlich hohe Intensitäten des FePc-HOMO und -LUMO auszeichnet. Letzteres ist wie auch im Fall von TCNQ auf Cu(001) und Ag(001) durch einen Ladungstransfer aus dem Substrat elektronisch besetzt. Eine Modellkurve, bestehend aus einem lorentzartigen Untergrund für die Silberbeiträge und zwei Gaußfunktionen für die Molekülorbitale, wurde an die Messdaten angepasst. Der Besetzungsstatistik wurde mittels einer auf die Signale multiplizierten Fermifunktion Rechnung getragen. Dies ermöglicht eine präzisere Analyse der Bindungsenergien der einzelnen Molekülorbitale als es ein Blick auf die gemessenen Rohdaten gestattet.

Während die Modellkurve im Bereich des HOMO die Messdaten ideal beschreibt, gibt es im Bereich des LUMO minimale Abweichungen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das LUMO aus zwei in der Gasphase entarteten Molekülorbitalen besteht, welche allerdings in der adsorbierten Spezies leicht unterschiedliche Bindungsenergien aufweisen können. Diese Aufhebung der Entartung aufgrund der chemischen Umgebung des Moleküls wird im folgenden Kapitel genauer behandelt. In den Energiespektren führt sie zu einer leichten Asymmetrie der Form des LUMO-Signals.

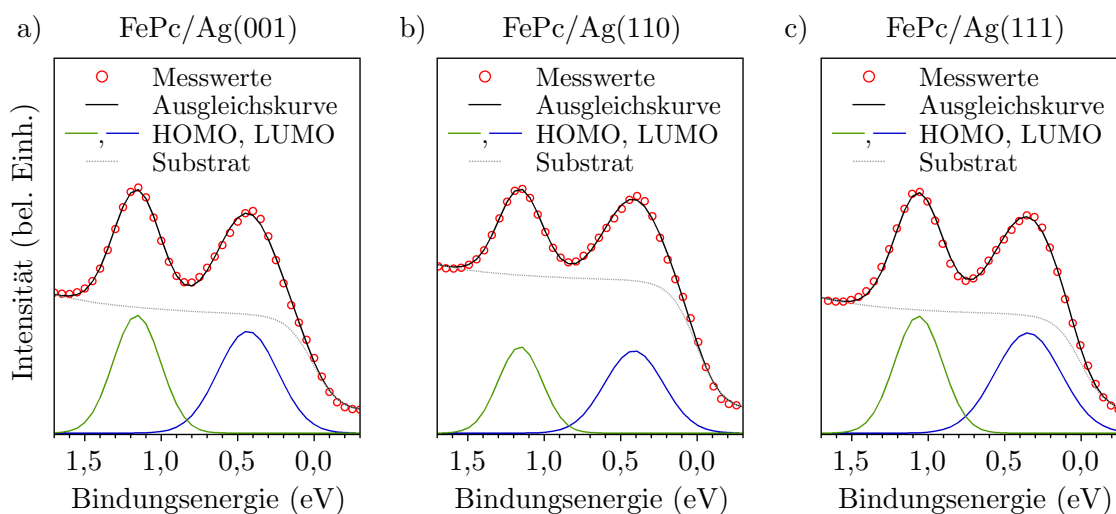


Abb. 4.15: EDC von FePc adsorbiert auf drei unterschiedlichen Silberoberflächen: Jeweils eine geschlossene Monolage FePc wurde auf Ag(001) (a), Ag(110) (b) und Ag(111) (c) bei Raumtemperatur mit Synchrotronstrahlung der Energie 26 eV untersucht. Die Photoemissionsspektren wurden über einen Bereich mit einem Radius von $\approx 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ integriert, wobei eine Stelle im Impulsraum mit vergleichbarem HOMO- und LUMO-Beitrag gewählt wurde. Zur exakten Auswertung der Bindungsenergien wurde eine Modellkurve (schwarz) an die Spektren angepasst und die Beiträge der Organik daraus extrahiert (grüne und blaue Gaussfunktionen).

Im Rahmen der hier verwendeten Energieauflösung von 150 meV lassen sich mit Hilfe der angewandten Modellierung die in Tabelle 4.3 aufgelisteten Bindungsenergien extrahieren. Die verbleibende Unsicherheit in der Angabe der Energiepositionen lässt sich zu circa 10 meV abschätzen. Während die Bindungsenergien des FePc-HOMO und -LUMO für die Substrate Ag(001) und Ag(110) vergleichbare Werte annehmen, sind sie für Ag(111) signifikant kleiner. Zusammen mit den LEED-Messungen, welche für Ag(001) und Ag(110) auf kommensurable Phasen, für Ag(111) jedoch auf eine inkommensurable Phase schließen lassen, lässt sich daraus ableiten, dass die Molekül \leftrightarrow Substrat-Bindung für FePc/Ag(111) am schwächsten ausfällt.

Tabelle 4.3: Extrahierte Bindungsenergien des HOMO und LUMO von FePc auf den Oberflächen Ag(001), Ag(110) und Ag(111).

Substrat	Ag(001)	Ag(110)	Ag(111)
E_{HOMO}	1,16 eV	1,16 eV	1,07 eV
E_{LUMO}	0,43 eV	0,41 eV	0,35 eV

Zur Bestimmung der Adsorptionswinkel wurden erneut gemessene und simulierte Impulskarten der beiden Molekülorbitale miteinander verglichen. Die hier durchgeführte DFT-Rechnung (PBE-Pseudopotentiale; Abschneideenergie von 20 Ha) ordnet dem gemessenen FePc-HOMO Bandnummer 96 zu. Ein Abzählen der Valenzelektronen (für $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{FeN}_8$ ergeben sich $32 \cdot 4 + 16 \cdot 1 + 1 \cdot 8 + 8 \cdot 5 = 192$) führt ebenfalls zu diesem Resultat, wenn berücksichtigt wird, dass jedes Band mit zwei Elektronen besetzt werden kann.

Als nächst höheres Orbital ergibt sich mit Bandnummer 97 in der Rechnung allerdings der Eisen- $3d_{z^2}$ -Zustand. Dieser ist in den gemessenen Spektren aufgrund seines niedrigen Photoemissionswirkungsquerschnittes bei der verwendeten Energie von 26 eV nicht identifizierbar. Erst darauf folgen mit Bandnummern 98 und 99 die beiden entarteten LUMO. Die Realraummodelle dieser vier Orbitale sind in Abbildung 4.16 in Isoflächendarstellung (15% vom Maximalwert) dargestellt, die blau-rote Farbgebung kennzeichnet hierbei die verschiedenen Vorzeichen der Wellenfunktionen und somit die Symmetrie der Orbitale.

Die Wellenfunktion des HOMO besitzt die vierzählige Symmetrie des Molekülgerüsts und verhält sich symmetrisch unter Rotation von 90° um die Hauptsymmetrieachse (z) sowie bei einer Drehung um 180° um die Nebensymmetrieachsen x und y . Es ist ungerade

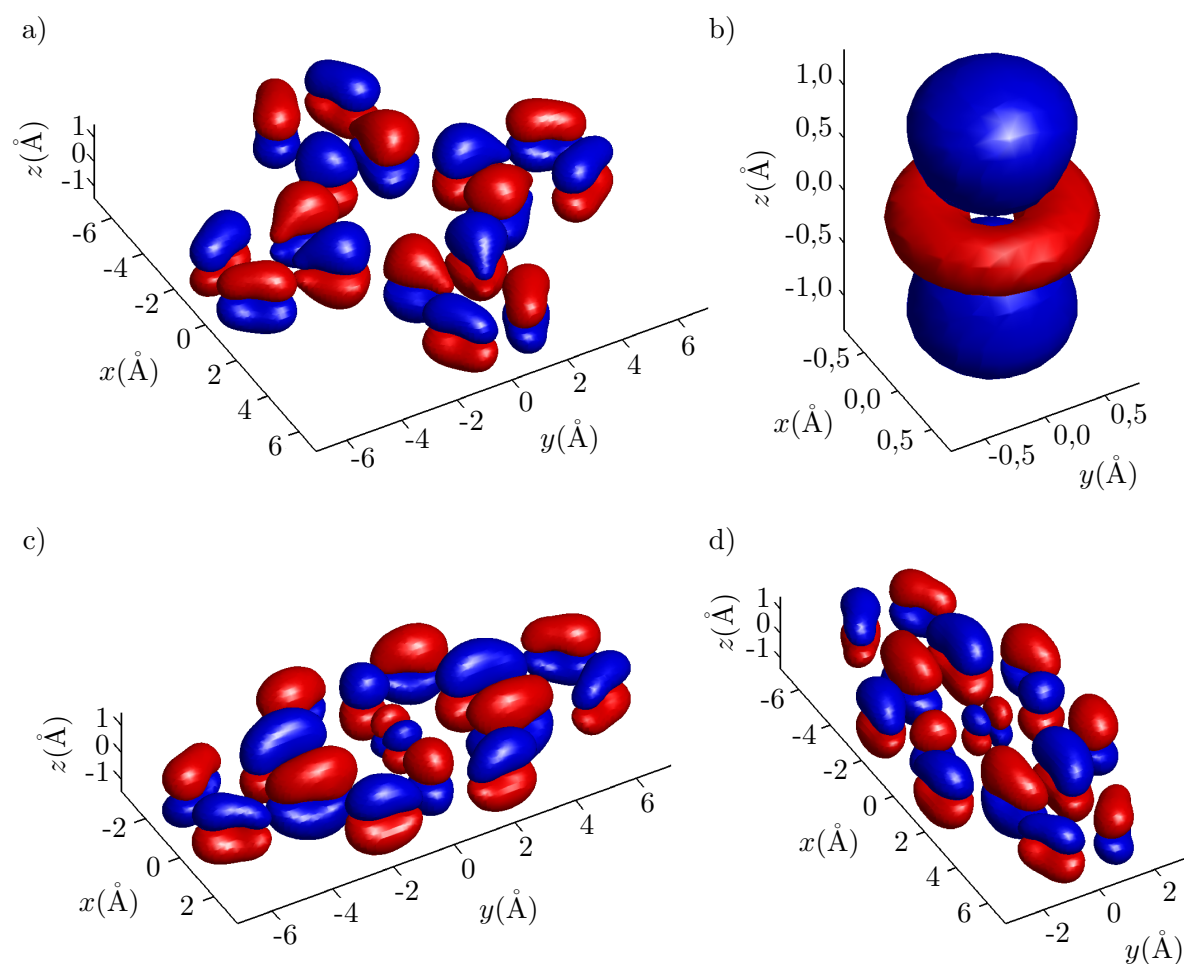


Abb. 4.16: Berechnete Realraumwellenfunktionen in Isoflächendarstellung für die Eisenphthalocyaninorbitale 96 (a) bis 99 (d): Bei Orbital 96 handelt es sich um das HOMO der Gasphase, 97 stellt das Fe- $3d_{z^2}$ -Orbital da. Es folgen mit den Orbitalen 98 und 99 die beiden entarteten, um 90° gegeneinander in der xy -Ebene verdrehten LUMO des isolierten Moleküls.

bezüglich Inversion an der Mitte des Moleküls (Fe-Atom), die Symmetriebezeichnung ist daher a_{1u} . Die individuellen Wellenfunktionen der beiden LUMO spiegeln einzeln hingegen nicht die Symmetrie des FePc-Moleküls wider. Bezüglich Rauminversion zeigen sie ein gerades Verhalten – ihre Symmetrie beträgt somit e_g . Ihre Nummerierung in der Gasphase ist aufgrund der Energieentartung willkürlich. Entsprechend der in Kapitel 4.1 vorgestellten Vorgehensweise werden aus den berechneten Realraumorbitalen Impulskarten generiert. Sie sind für ein einzelnes Molekül mit einer Ausrichtung parallel zu den Realraumachsen x und y (Orientierung identisch zu Abbildung 4.16, 45° rotiert gegenüber Abbildung 4.13) in Abbildung 4.17 abgebildet.

Diese Karten wurden im nächsten Schritt wieder um die k_z -Achse rotiert, bis das symmetrisierte Resultat maximale Ähnlichkeit zu den gemessenen Impulskarten (Anregung mittels p-polarisierter Synchrotronstrahlung der Energie 26 eV) zeigt. Dies ist für Adsorptionswinkel von $(29,0 \pm 1,5)^\circ$ für Ag(001), $(31,0 \pm 1,5)^\circ$ für Ag(110) und $(5,0 \pm 1,5)^\circ$ für Ag(111) gegeben. Einen Überblick über die gemessenen und simulierten Karten für das HOMO von FePc liefert Abbildung 4.18. Da die experimentellen Daten für die Schicht FePc auf Ag(110) deutlich die sp-Bänder des Silbersubstrats zeigen – siehe Abbildung 4.18 b), linke Hälfte – erfolgte eine zusätzliche Aufbereitung der drei Messdatensätze: An jedem Punkt des in k_x/k_y 600 x 600 Bildpunkte umfassenden Datensatzes wurde an die EDC in einem Energiebereich von 0,8 eV um die Bindungsenergie des HOMO eine Ausgleichskurve angepasst. Als Modell wurde hierfür eine Gaußfunktion mit einem linearem Untergrund gewählt und die Fläche der Gaußglocke an jedem Punkt in k_x/k_y ausgelesen. Die Ergebnisse dieser Prozedur sind in der rechten Bildhälfte der experimentellen Daten dargestellt. Während in den Teilbildern a) und c) hierdurch vor allem ein diffuser Un-

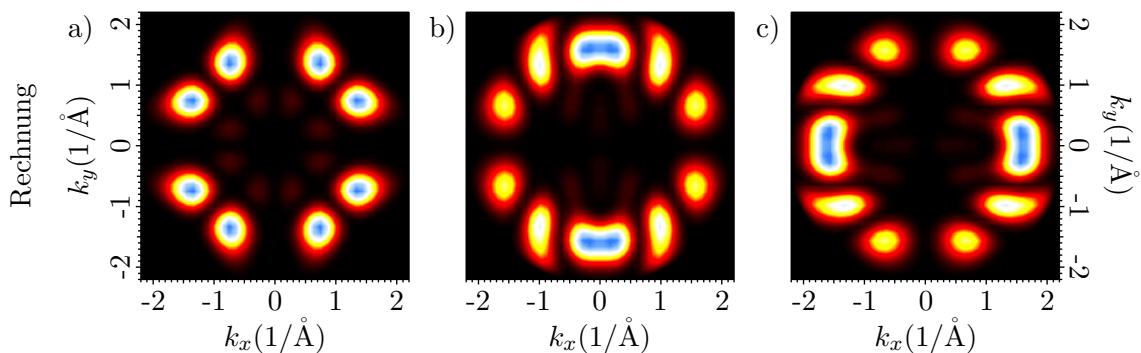


Abb. 4.17: Berechnete Impulskarten für das FePc-HOMO (a) sowie für die beiden entarteten LUMO (b und c). Für das HOMO ergibt sich eine vierfach symmetrische Impulskarte, entsprechend der Symmetrie im Realraum. Die beiden LUMO-Karten sind zweifach symmetrisch und bis auf eine Rotation von 90° um k_z identisch. Die Karten wurden für eine kinetische Energie von 20 eV simuliert und sind so normiert, dass die Farbskala von Schwarz (keine Intensität) bis Blau (maximale Intensität) verläuft.

tergrund entfernt wird, was ebenfalls durch eine Anpassung der Farbskala erzielt werden könnte, ist aus b) ersichtlich, dass durch diese Signalseparierung auch die vom Substrat stammenden bogenförmigen Signale in den Karten effizient minimiert werden können: In der rechten Bildhälfte verbleiben lediglich hauchdünne Linien.

Aus der Literatur ist bekannt, dass im Fall einer Monolage Kupferphthalocyanin (CuPc) auf Ag(111) nur eines der LUMO durch Ladungsübertrag besetzt wird [99]. Es lässt sich nun anhand des bestimmten Adsorptionswinkels von FePc/Ag(111) in Höhe von $(5,0 \pm 1,5)^\circ$ überprüfen, ob dies auch für FePc gilt. Hierzu wird die gemessene Impulsverteilung des FePc-LUMO auf Ag(111) einmal mit einer Simulation verglichen, für die lediglich eine der berechneten LUMO-Karten symmetrisiert wird, und einmal mit der entsprechenden Simulation unter Verwendung beider Orbitale, wie sie in Abbildung 4.17 b) und c) dargestellt sind. Zur Erstellung der experimentellen Impulskarte (siehe Teil a) von Abbildung 4.19) wurde die gemessene Intensität in einem Energiebereich von 200 meV um die Energieposition des LUMO ($E_B = 0,35$ eV, siehe Tabelle 4.3) integriert und über eine geeignete Wahl der Farbskala der diffuse Untergrund unterdrückt. Die Impulskarte

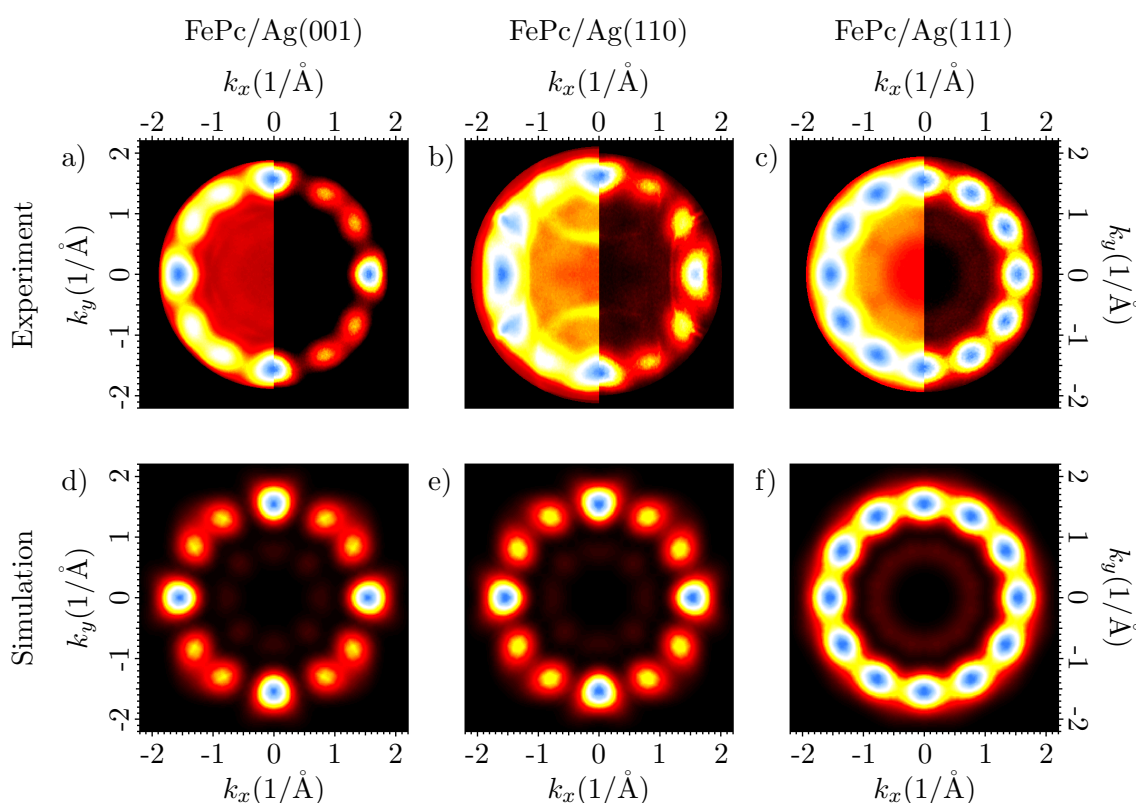


Abb. 4.18: Impulskarten für das HOMO einer Monolage FePc auf verschiedenen Silberoberflächen: In der oberen Zeile werden jeweils in der linken Bildhälfte symmetrisierte Messdaten gezeigt, in der rechten Bildhälfte werden untergrundbereinigte Daten (siehe Text für Details) dargestellt. Darunter sind die zugehörigen Simulationen abgebildet.

zeigt große Ähnlichkeit zu der in Abbildung 4.18 c) dargestellten Karte für das HOMO von FePc/Ag(111), mit dem Unterschied, dass die zwölf auf dem Kreis mit Radius $k_{||} \approx 1,6 \text{ \AA}^{-1}$ liegenden Intensitätsmaxima so angeordnet sind, dass keines davon von den Koordinatenachsen des Impulsraumes geschnitten wird. Im Gegensatz dazu liefert eine Simulation für lediglich eines der beiden LUMO auf der sechszähligen Oberfläche, wie sie in Abbildung 4.19 b) dargestellt ist, sechs gleichmäßig verteilte Intensitätsmaxima. Zwei von ihnen schneiden entweder die k_x -Achse oder die k_y -Achse, je nachdem, ob die in Abbildung 4.17 c) oder b) dargestellte Karte für die Simulation verwendet wird. Zwölf intensive Signale ergeben sich nur dann, wenn man für die Simulation die Beiträge beider LUMO aufsummiert. Die resultierende Impulskarte ist in Abbildung 4.19 c) dargestellt und besitzt die gleiche Symmetrie wie die Messung in a). Daraus kann geschlossen werden, dass beide Orbitale des FePc auf der Ag(111)-Oberfläche zumindest teilweise durch Ladungstransfer besetzt werden. Für die Ag(001)-Oberfläche ist eine solche Analyse nicht möglich, da sie eine vierzählige Symmetrie besitzt. Werden die Impulskarten aus Abbildung 4.17 b) und c) jedoch vierfach symmetrisiert, sind sie identisch mit ihrer Summe, woraus folgt, dass sich für die Besetzung eines LUMO und der Besetzung beider Orbitale identische Karten ergeben. Die Ag(110)-Oberfläche wird im folgenden Kapitel dahingehend mit erhöhter Energieauflösung gesondert untersucht. Es wird auch gezeigt werden, dass sich das LUMO des adsorbierten Moleküls geringfügig von seiner Gasphasenform unterscheidet,

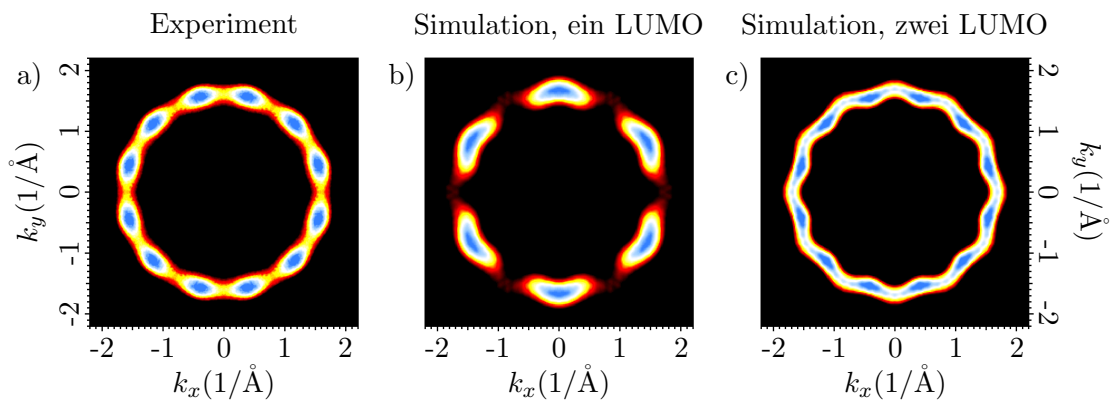


Abb. 4.19: Vergleich von gemessener und zweier simulierter Impulskarten des FePc-LUMO zur Bestimmung der Orbitalbesetzung. In Teilbild a) ist die gemessene Verteilung integriert über ein Energiefenster von 200 meV um $E_B = 0,35 \text{ eV}$ dargestellt. Sie zeichnet sich durch zwölf azimuthal gleichmäßig verteilte Maxima bei $k_{||} \approx 1,6 \text{ \AA}^{-1}$ aus. Keines dieser Maxima wird von der k_x oder k_y -Achse geschnitten. Simuliert man die Impulskarte für einen Adsorptionswinkel von 5° unter Verwendung lediglich eines der beiden LUMO ergibt sich eine Verteilung mit sechs Intensitätsmaxima (b), wobei zwei davon – je nach betrachtetem Orbital – entweder durch die k_x oder k_y -Achse geschnitten werden, was dem gemessenen Datensatz widerspricht. Bild c) zeigt die entsprechende Simulation unter Berücksichtigung beider LUMO. Die Symmetrie des Experimentes wird hierdurch korrekt wiedergegeben.

was eine Erklärung dafür liefert, dass die experimentellen Daten durch DFT-Rechnungen der isolierten Moleküle für das HOMO präziser reproduziert werden können – vgl. die hohe Ähnlichkeit von Abbildungen 4.18 c) und f) mit den moderaten Übereinstimmungen zwischen Abbildungen 4.19 a) und c).

Die Informationen über Einheitszellengeometrien und Adsorptionswinkel können nun wieder dazu verwendet werden, Realraummodelle der FePc-Schichten auf den unterschiedlichen Substratoberflächen zu erstellen. Da die FePc-Moleküle eine vierzählige Symmetrie besitzen, gibt es weniger Kombinationen aus Einheitszellen und Adsorptionswinkeln als im Fall von TCNQ, welches nur eine zweizählige Symmetrie aufweist. Auf einer Ag(001)-Oberfläche bedeutet somit eine Verdrehung um -29° gegen die $[110]$ -Hochsymmetrierichtung automatisch ebenfalls einen Winkel von -29° gegen die $[1\bar{1}0]$ -Richtung und nicht zwei unterschiedliche Realraummodelle. Es müssen daher für jede Einheitszelle auf Ag(001) nur die beiden Fälle einer Verdrehung im und gegen den Uhrzeigersinn getrennt untersucht werden. Die plausible Anordnung der beiden Möglichkeiten ist in Abbildung 4.20 a) dargestellt, die existierenden Spiegeldomänen erhält man wieder durch Kombinationen aus Spiegelungen des Bildes und Rotationen um 90° . Für Ag(110) ist es aufgrund der Größe der Einheitszelle wahrscheinlich, dass diese zwei FePc-Moleküle enthält. Die plausible Anordnung ist in Teilbild b) dargestellt: Ein Molekül in der Mitte der Elementarzelle (rotes Rechteck) ist um -31° gegen die Hochsymmetrierichtungen verdreht, die Moleküle in den Ecken der Zelle einheitlich um $+31^\circ$. Selbstverständlich lässt sich die Elementarzelle auch so einzeichnen, dass das Vorzeichen der Drehwinkel vertauscht. Auch in diesem Fall liegt die Zuordnung auf der Hand, da nicht zwischen einer Verdrehung gegen die beiden Hochsymmetrierichtungen unterschieden werden muss. STM-Messungen aus der Literatur [95] bestätigen die Existenz einer solchen Phase von FePc auf Ag(110), zeigen darüber hinaus jedoch noch weitere mögliche Anordnungen.

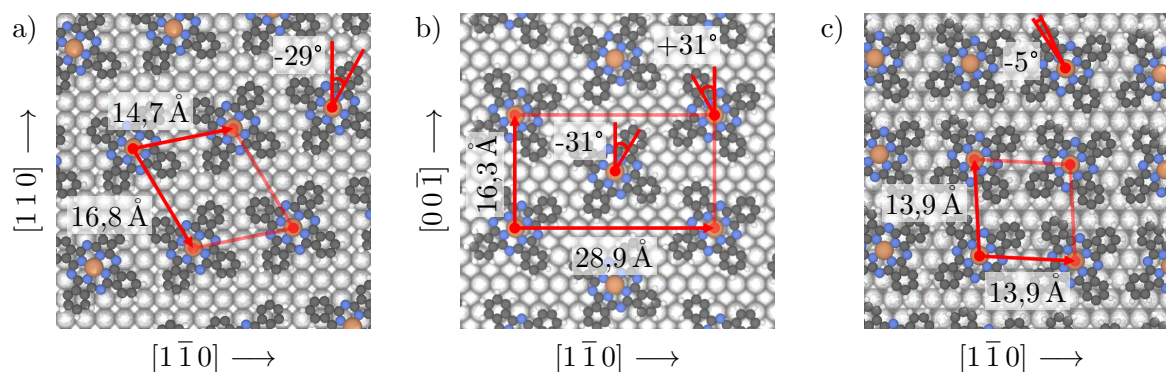


Abb. 4.20: Aus LEED-Messungen und Orbitalkarten abgeleitete Realraummodelle für eine Monolage FePc auf Ag(001) (a), Ag(110) (b) und Ag(111) (c). Die Einheitszelle der Schicht auf Ag(110) enthält zwei FePc-Moleküle mit gegensätzlicher Verdrehung von $+31^\circ$ und -31° .

Auch Experimente im Rahmen dieser Arbeit zeigen, dass die tatsächliche Realraumgeometrie durch viele Faktoren wie Bedeckungsgrad und Wachstumsgeschwindigkeit der Schicht beeinflusst werden kann und die hier gezeigten Modelle nicht die einzigen stabilen Phasen von FePc auf Silberoberflächen darstellen. Für die Monolage auf Ag(111) gibt es mehrere Möglichkeiten, Adsorptionswinkel und Einheitszellen zu kombinieren. Da diese Schicht jedoch die höchste Packungsdichte aufweist und die Moleküle sich sehr nahe kommen, können sterische Argumente verwendet werden, die in Abbildung 4.20 c) gezeigte Anordnung als die wahrscheinlichste Adsorptionsgeometrie zu bestimmen. Die absoluten Positionen der Moleküle im Bezug auf die Silberatome sind in allen drei Fällen beliebig gewählt, was im Fall von FePc/Ag(111) aufgrund der Inkommensurabilität dem untersuchten System geschuldet ist. Im nächsten Kapitel wird gezeigt werden, wie die Methode mit Hilfe anspruchsvollerer DFT-Rechnungen so erweitert werden kann, dass auch der absolute Adsorptionsplatz der Moleküle bestimmt werden kann.

4.4 Separate Abbildung von entarteten Orbitalen: FePc auf Ag(110)

Im letzten Kapitel wurde dargelegt, dass im Fall von FePc/Ag(111) beide LUMO einen Ladungsübertrag aus dem Substrat erfahren und hierdurch elektronisch besetzt werden. Wie man am Beispiel von CuPc/Ag(111) sieht, ist dies nicht zwangsweise gegeben – in diesem System wird nur eines der beiden Orbitale gefüllt [99]. Dies deutet darauf hin, dass die LUMO, welche in der Gasphase entartet sind, in der adsorbierten Spezies ihre Energieentartung verlieren, also unterschiedliche Bindungsenergien aufweisen, von denen die eine unterhalb der Fermienergie, die andere oberhalb der Fermienergie liegt. Um einen solchen Effekt zu erzielen, muss die Gasphasensymmetrie des Moleküls gebrochen werden. Beabsichtigt man eine Brechung der vierzähligen FePc-Symmetrie durch eine Adsorption des Moleküls auf einer Oberfläche, sind zunächst zwei Eigenschaften des neuen Systems für eine derartige Energieaufspaltung entscheidend: Die Zähligkeit des Adsorptionsplatzes sowie die Wechselwirkungsstärke zwischen Molekül und Oberfläche. In Kapitel 4.1 wurde anhand des Moleküls TCNQ gezeigt, dass adsorbierte Moleküle auf Kupferoberflächen tendenziell stärker gebunden werden als auf Silberoberflächen. Bei der Untersuchung der verschiedenen Silberoberflächen in Kapitel 4.3 ergab sich, dass FePc auf den Oberflächen Ag(001) und Ag(110) eine geringfügig höhere Molekül \leftrightarrow Substrat-Wechselwirkung als auf Ag(111) aufzeigt.

Alle bis hierhin gewonnenen Informationen können nun dafür genutzt werden, die Methode der Orbitaltomographie um eine neue Anwendung zu erweitern: Eine Abbildung einzelner entarteter Molekülorbitale. Selbstverständlich ist dies im wörtlichen Sinne nicht

möglich – es gilt als eines der Grundprinzipien der Quantenmechanik, dass in der Messgröße entartete Zustände nicht getrennt voneinander beobachtet werden können, denn sie zählen nicht zu den Observablen des Systems. Wenn allerdings die bis hierhin gewonnenen Informationen dazu verwendet werden, die Energieentartung soweit aufzubrechen, dass der Bindungsenergieunterschied der beiden LUMO größer ist als die Energieauflösung des Experimentes, so werden beide ehemals entarteten Zustände experimentell einzeln abbildbar. Zusätzlich sind folgende Rahmenbedingungen auferlegt: Erstens sollten sich die Molekülorbitale möglichst nicht gravierend von ihrer Gasphasenform unterscheiden, denn nur dann wird tatsächlich das ehemals entartete Orbital abgebildet und nicht ein vollkommen neues Orbital. Zweitens sollten beide Orbitale energetisch unterhalb der Fermienergie des Systems liegen, sodass sie mittels direkter Photoemission – und nicht etwa nur durch inverse Photoemission – spektroskopiert werden können.

Die Wahl des hierfür verwendeten Substrats fällt somit auf Ag(110): Die Oberfläche weist eine zweizählige Symmetrie auf, da sie zwei unterschiedlich große Gitterkonstanten in x - und y -Richtung besitzt. Ein parallel zu einer Hochsymmetrierichtung des Substrats adsorbiertes Molekül erfährt daher lokal unterschiedliche chemische Umgebungen für die beiden um 90° gegeneinander verdrehten Ligandenflügel der kreuzförmigen Struktur. Selbst bei einem Adsorptionswinkel von $\alpha = 31^\circ$ wie in der in Kapitel 4.3 gezeigten Geometrie bleibt ein Restunterschied bestehen. Zudem ist die Wechselwirkung zwischen Ag(110) und FePc gerade so hoch, dass beide LUMO geringfügig unterhalb der Fermikante liegen.

Beim Variieren der Wachstumsparameter von FePc auf Ag(110) wurden neben der im vorherigen Kapitel beschriebenen Adsorptionsgeometrie noch zwei weitere mögliche Anordnungen der Moleküle gefunden. Diese können erzeugt werden, indem man statt einer Wachstumsgeschwindigkeit von etwa 0,5 ML/h eine wesentlich höhere Geschwindigkeit von etwa 6 ML/h verwendet. Nähert man sich nun mit mehreren kleinen Aufdampfprozessen einer Monolage an, erhält man eine $(3 \times 3 / 2 \times 4)$ -Überstruktur. Die zugehörige LEED-Messung ist in Teil a) von Abbildung 4.21 dargestellt. Eine leicht veränderte Geometrie ergibt sich, wenn zunächst eine Multilage gewachsen wird und anschließend durch zehnmütiges Tempern der Probe bei einer Temperatur von 600 K die Bedeckung auf 1 ML reduziert wird. Die Schicht besitzt in diesem Fall eine Überstrukturmatrix von $(3 \times 2 / 2 \times 4)$, was den in Abbildung 4.21 b) gezeigten LEED-Reflexen entnommen werden kann.

Beide Einheitszellen im Realraum sind in diesem Fall deutlich kleiner als in der im letzten Kapitel beschriebenen Adsorptionsgeometrie, welche mit einer langsameren Wachstumsgeschwindigkeit erzeugt wurde. Die Schichten sind jedoch weiterhin kommensurabel zum darunter liegenden Substrat. Die ohne Tempersschritt erzeugte Monolage weist eine rechteckige Elementarzelle mit Seitenlängen von $15,0 \text{ \AA}$ und $14,1 \text{ \AA}$ auf. Ihr Flächenin-

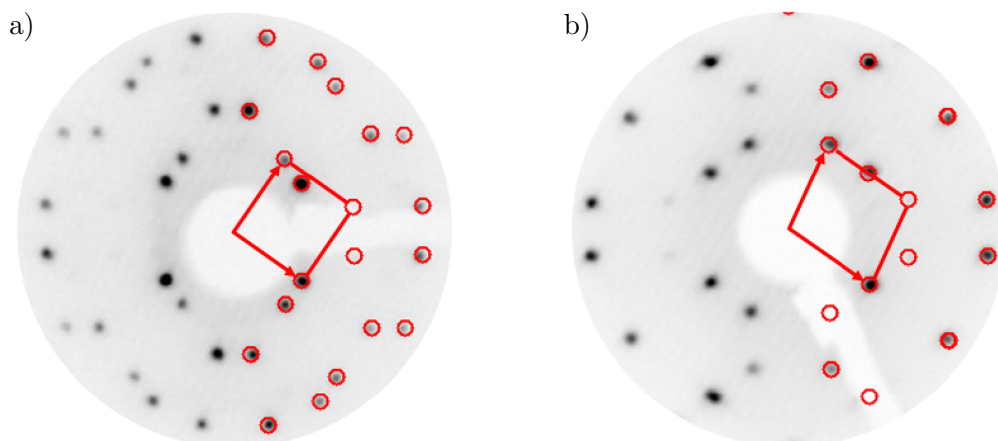


Abb. 4.21: LEED-Messungen zweier verschiedener Monolagen von FePc/Ag(110) bei einer Elektronenenergie von 14 eV. Je nach Präparationsparametern ergeben sich unterschiedliche Anordnungen der Moleküle. In Fall a) wurde in mehreren kleinen Aufdampfschritten die Bedeckung soweit erhöht, bis sich ein scharfes LEED-Muster ergab. Die Einheitszelle im reziproken Raum (rote Linien) beschreiben eine Überstruktur von $(3 \times 3 / 2 \times 4)$. Für die Schicht in Teilbild b) wurde in einem einzigen Wachstumsschritt eine Multilage FePc auf das Substrat aufgebracht und anschließend durch Tempern der Probe die Bedeckung auf eine Monolage reduziert. Hierdurch erhält man eine Überstrukturmatrix von $(3 \times 2 / 2 \times 4)$.

halt beträgt somit etwa 212 \AA^2 . Etwas kleiner ist der Flächeninhalt der Einheitszelle der getemperten Schicht, er beträgt nur ca. 188 \AA^2 . Hierbei handelt es sich um eine parallelogrammförmige Elementarzelle mit Seiten der Längen $13,5 \text{ \AA}$ und $14,1 \text{ \AA}$, welche Winkel von 80° und 100° einschließen. Vergleicht man diese Flächeninhalte mit den im vorherigen Kapitel generierten Realraummodellen, wird deutlich, dass die hier erzeugten FePc-Schichten auf Ag(110) nur ein Molekül pro Einheitszelle enthalten können.

Misst man eine EDC der getemperten Schicht mit He I_α -Anregung bei tiefen Temperaturen mit hoher Energieauflösung, erhält man an Punkten im Impulsraum mit intensivem LUMO-Signal eine aus zwei Maxima bestehende Linienform. In Abbildung 4.22 ist eine solche Messung bei einer Proben temperatur von 10 K und einer Energieauflösung von 15 meV bei Polarwinkel $\theta \approx 65^\circ$ (bzgl. der Oberflächennormalen) und Azimutwinkel $\phi \approx 45^\circ$ (bzgl. der $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung des Substrats) gezeigt. Zusätzlich zur Doppelstruktur des LUMO zeigen die Molekülsignale einen asymmetrischen Verlauf mit flacherem Abfall des Signals hin zu hohen Bindungsenergien.

Die gemessenen Daten (rote Kreise) lassen sich durch ein Modell (schwarze Linie) nachbilden, welches aus Vibrationsstrukturen (siehe Kapitel 2.3) für drei Orbitale und einem monoton abfallendem Untergrund für das Silbersubstrat besteht. Der Silberuntergrund wird hierbei durch das Produkt einer Voigtfunktion mit einer Fermifunktion nachgebil-

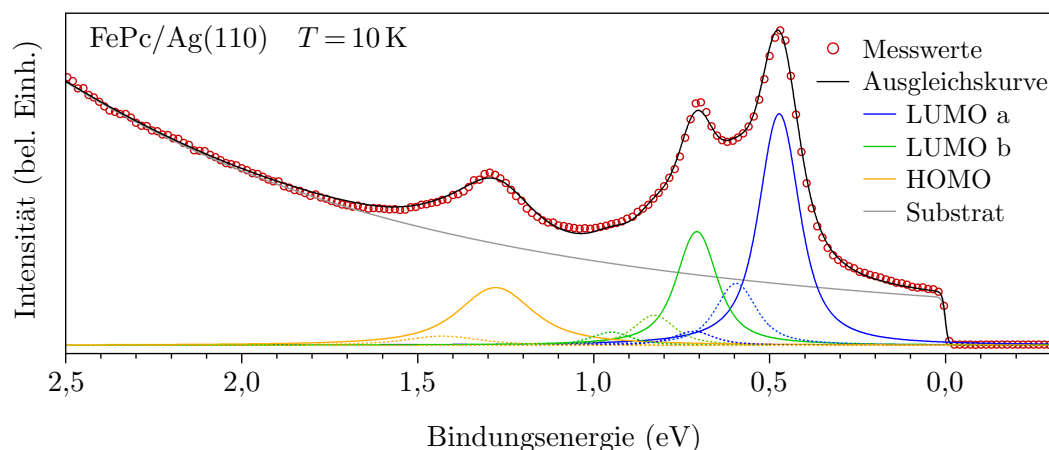


Abb. 4.22: EDC mit hoher Energieauflösung von FePc auf Ag(110), gemessen unter einem Polarwinkel $\theta \approx 65^\circ$ bezogen auf die Oberflächennormale und einem Azimutwinkel $\phi \approx 45^\circ$ bezogen auf die $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Substrats bei einer Proben temperatur von 10 K und einer Anregung mittels Licht der He I $_{\alpha}$ -Linie. An die roten Datenpunkte wurde ein Modell (schwarze Linie) angepasst, welches die drei im Messbereich liegenden Molekülorbitale durch jeweils drei Voigtfunktionen darstellt, um eine Vibrationsstruktur der einzelnen Molekülsignale nachzubilden. Als Substratuntergrund (graue Linie) wurde ein Produkt aus einer Voigtfunktion mit einer Fermifunktion gewählt.

det, die einzelnen Molekülorbitalsignale durch jeweils drei äquidistante Voigtfunktionen. Es liegt nahe, das Signal bei $E_B = 1,28$ eV dem FePc-HOMO und die beiden Signale bei $E_B = 0,71$ eV und $E_B = 0,47$ eV den beiden LUMO zuzuordnen. Der Fe-3d-Zustand ist aufgrund seines geringen Wirkungsquerschnittes bei $E_{Ph} = 21,1$ eV im Spektrum nicht sichtbar. Sollte es sich bei dem um (230 ± 10) meV aufgespaltenen Signal wirklich um eine Aufhebung der Energieentartung der FePc-LUMO handeln, so müssten die Impulskarten bei diesen beiden Bindungsenergien um 90° gegeneinander verdreht sein. Da jedoch auch Molekülzustände mitunter eine Dispersion in dieser Größenordnung zeigen (vgl. das LUMO von NTCDA/Ag(110) mit einer Dispersion von etwa 180 meV [100] und das LUMO von PTCDA/Ag(110) mit einer Dispersion von etwa 230 meV [101]), ist damit zu rechnen, dass Messungen bei konstanter Bindungsenergie trotz ausreichender Energieauflösung des Experimentes Beiträge beider Zustände enthalten.

In einem nächsten Schritt wurden für die beiden FePc-Monolagen Impulskarten des HOMO gemessen und die Adsorptionwinkel entsprechend der Vorgehensweise in Kapitel 4.3 bestimmt. Diese betragen in beiden Fällen $\alpha = (30,0 \pm 1,5)^\circ$, sind also im Rahmen der Messgenauigkeit identisch zu den Adsorptionswinkeln der im letzten Kapitel charakterisierten Monolage mit zwei Molekülen pro Einheitszelle. Aus den gewonnenen Informationen wurden nun wieder Realraummodelle der Adsorptionsgeometrien erstellt. Diese sind in Abbildung 4.23 dargestellt, wobei Teilbild a) die Struktur der in mehreren

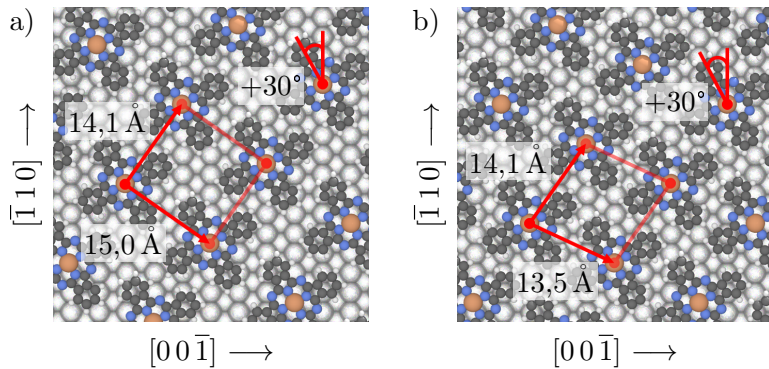


Abb. 4.23: Realraummodelle für die beiden untersuchten Monolagen FePc/Ag(110) mit nur einem Molekül pro Einheitszelle. Unter a) ist die Struktur der direkt aufgewachsenen Monolage, unter b) die der getemperten Multilage abgebildet.

kleinen Schritten aufgewachsenen Monolage zeigt. In Teilbild b) ist ein Modell derjenigen Monolage abgebildet, welche sich durch Tempern einer Multilage ergibt.

Der Energiebereich des LUMO wurde für beide Strukturen mit Hilfe eines Impulsmikroskopes sowohl bei tiefen Temperaturen ($T_{\text{Probe}} = 20 \text{ K}$) als auch bei Raumtemperatur unter Anregung von unpolarisierten Photonen der He I $_{\alpha}$ -Linie sowie am Synchrotron mit unterschiedlichen Anregungsenergien (26 eV, 30 eV, 36 eV) und Lichtpolarisationen (s-polarisiert, p-polarisiert, links-zirkular, rechts-zirkular) spektroskopiert. Hierbei zeigten sich für die Messungen bei tiefen Temperaturen keine signifikant schärferen Energieprofile als für die Raumtemperaturmessungen, was darauf hindeutet, dass thermische Verbreiterung nur eine untergeordnete Rolle in der Linienbreite der Molekülsignale spielt. Bei Integration der EDC über einen größeren Bereich im Impulsraum zeichnete sich in den Messungen der nicht getemperten Monolage die berichtete Doppelstruktur deutlicher ab als in den Messungen der Struktur aus Abbildung 4.23 b). Eine Erklärung dafür könnte die höhere Packungsdichte der getemperten Schicht geben, da ein geringerer Abstand der Moleküle zueinander einen Transport von Ladungsträgern und somit die Ausbildung einer Moleküldispersion begünstigt. Dies resultiert in einer erhöhten Linienbreite des Orbitalsignals bei einer Integration im Impulsraum. Eine Verbreiterung des Signals aufgrund einer höheren Schichtinhomogenität erscheint hingegen als unwahrscheinlich, da das Tempern der Probe die Schichtordnung tendenziell erhöhen sollte.

Um Redundanzen zu vermeiden, wird sich im Folgenden auf Raumtemperaturmessungen der in Abbildung 4.23 a) dargestellten Struktur beschränkt, die getroffenen Aussagen lassen sich aber auf beide Geometrien verallgemeinern. Um die Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Impulskarten weiter zu erhöhen, kann nun, da die Adsorptionsgeometrie bekannt ist, dazu übergegangen werden, die DFT-Rechnung für das adsorbierte Molekül anstelle des isolierten Moleküls in der Gasphase durchzuführen. Hierzu wurden durch die Arbeitsgruppe von Peter Puschnig an der Universität Graz unter Verwendung von VASP (*Vienna ab-initio simulation package*) [102, 103, 104] und PAW-Methode (*projector augmented wave*) [105] Rechnungen für die experimentell bestimmte Geometrie inklusive fünf Lagen Silbersubstrat erstellt. Die relaxierte Geometrie des Sys-

tems zeigt eine Adsorption der Eisenatome auf Silber-Silber-Brückenplätzen, das Molekül verliert seine Planarität und verbiegt sich leicht. Als Folge wird die Energieentartung der LUMO aufgehoben. Details zu den Rechnungen können der Literatur entnommen werden [106].

Um die hohe Reproduzierbarkeit der gemessenen Daten durch die gewählte Rechenmethode zu zeigen, betrachten wir zunächst das HOMO des FePc. In Abbildung 4.24 ist in Teilbild a) eine gemessene Impulskarte dargestellt. Sie wurde über einen Energiebereich von 50 meV um die Bindungsenergie des HOMO bei etwa 1,3 eV integriert und links/rechts symmetrisiert, um zum einen Abbildungsfehler zu minimieren und zum anderen die Statistik der Daten zu erhöhen. Rechts daneben ist in Teilbild b) die simulierte Impulskarte für das FePc-HOMO dargestellt. Die berechnete Impulsraumverteilung wurde zunächst entsprechend der Symmetrie des Substrats symmetrisiert, um alle verschiedenen Spiegeldomänen einzuschließen. Anschließend wurde die Simulation mit dem Polarisationsfaktor $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$ multipliziert, um die experimentelle Geometrie und Polarisation der verwendeten Strahlung zu berücksichtigen. Beide Karten sind für eine Anregungsenergie von 30 eV und p-polarisiertes Licht erstellt.

Da die an der Probe eintreffende Synchrotronstrahlung allerdings keinen Polarisationsgrad von 100 % aufweist, wurde für die simulierte Impulskarte von einer geringen Beimischung von s-polarisiertem Licht ausgegangen. Der tatsächliche Polarisationsgrad kann z. B. mittels Ellipsometrie [107, 108] bestimmt werden, hierzu wird ein geeignetes Polariometer [109] benötigt. Ein grobe Abschätzung ist jedoch auch im Rahmen eines einfachen Photoemissionsexperimentes möglich: Der Tamm-Zustand am \bar{M} -Punkt einer Cu(001)-Oberfläche weist aus Symmetriegründen eine Polarisationsabhängigkeit der Photoemissionsintensität auf [110, 111]. Hierüber konnte der Beitrag von s-polarisierter Strahlung im hauptsächlich p-polarisierten Licht für die verwendete NanoESCA-Strahlführung zu etwa 10 % abgeschätzt werden (siehe Anhang für Messdaten und Details), was einen für derartige Strahlungsquellen typischen Wert darstellt [112, 113, 114, 115].

Trifft man diese Annahmen und extrahiert aus beiden Karten am Ort der eingezeichneten gestrichelten Linien Radialdarstellungen mit $1,5 \text{ \AA}^{-1} < k_{\parallel} < 1,6 \text{ \AA}^{-1}$, erhält man eine gute Übereinstimmung der beiden Graphen, wie in Teilbild c) ersichtlich ist. Die rote Kurve zeigt hierbei die experimentellen Daten, die schwarze Kurve die zugehörige Simulation. Die blaue Kurve zeigt eine Radialdarstellung für eine Simulation mit 100 % p-polarisierter Strahlung. Das Verhältnis der beiden Hauptsignale I und IV würde in diesem Fall geringfügig von den experimentellen Daten abweichen. Auffällig ist eine erhöhte Intensität der gemessenen Signale II und III im Vergleich zur Simulation. An diesen Stellen im Impulsraum befinden sich zusätzlich zum Signal der Moleküle sp-Bänder des Silbersubstrats, die aufgrund der limitierten Substratschichtdicke der Simulationen (fünf Lagen) in

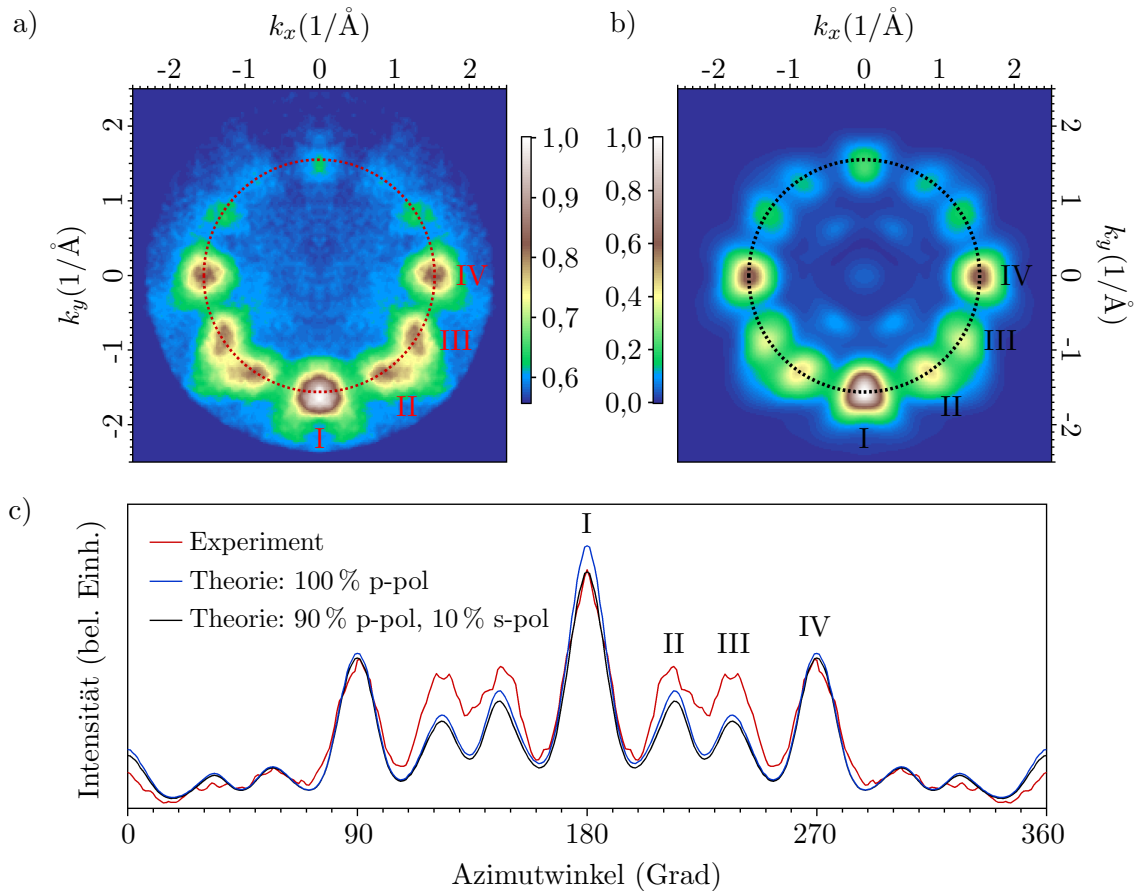


Abb. 4.24: Das HOMO von FePc auf Ag(110). In a) ist eine mit p-polarisierter Strahlung der Energie $E_{\text{Ph}} = 30 \text{ eV}$ angeregte Messung dargestellt. Sie ist links/rechts symmetrisiert, um Abbildungsfehler zu reduzieren und das Signal-Rausch-Verhältnis zu erhöhen. Daneben in b) ist die zugehörige DFT-Simulation abgebildet. Die gerechneten Daten wurden mit $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$ multipliziert, um die Einfallsrichtung und Polarisation der verwendeten Anregungsstrahlung zu berücksichtigen. In beiden Karten sind vier charakteristische Signale mit I bis IV gekennzeichnet. Darunter ist in c) die Intensität an der Stelle der gestrichelten Linien über dem Azimutwinkel aufgetragen. Hierbei werden in Rot die Messung, in Blau und Schwarz die Simulationen – einmal für reine p-Polarisation und einmal für eine 90-prozentige p-Polarisation gezeigt. Die Signale I bis IV sind auch hier als dominierende Beiträge identifizierbar.

der gerechneten Karte einen geringeren Beitrag liefern als im Experiment. Abgesehen von einer leichten Unterschätzung der Silberbeiträge liefert die gewählte Rechenmethode offensichtlich sogar eine quantitativ hochwertige Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

In einem nächsten Schritt wird nun der Energiebereich um das FePc-LUMO analysiert. Integriert man die aus der DFT-Rechnung erhaltene Zustandsdichte über den gesamten Impulshalbraum, ergibt sich ein maximaler Beitrag für die beiden LUMO bei Bindungsenergien von 0,30 eV und 0,45 eV. An diesen Energiepositionen werden analog zur Herangehensweise für das HOMO aus den Messdaten Impulskarten extrahiert, indem

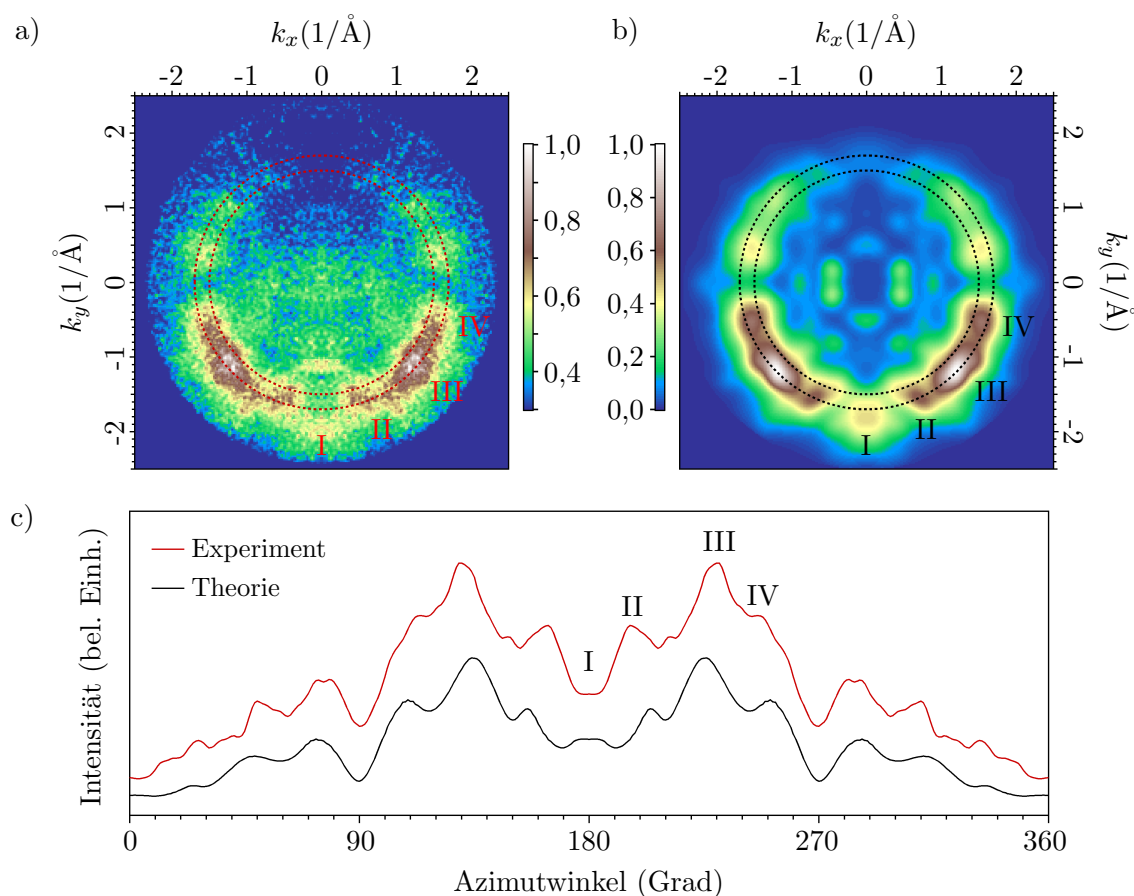


Abb. 4.25: Das schwächer gebundene LUMO von FePc auf Ag(110). Die Darstellung ist äquivalent zu Abbildung 4.24, aber für eine Bindungsenergie von 0,30 eV. Die gemessene Karte zeigt ein zusätzliches bogenförmiges Signal in unteren Bereich, das zwischen Signal II und III hindurchläuft. Hierbei handelt es sich um ein Silber-sp-band, welches in der Simulation aufgrund der limitierten Substratdicke weniger stark ausgeprägt ist. Die restlichen Signale werden durch die Rechnung präzise wiedergegeben. Die in c) abgebildete Radialdarstellung zeigt das zwischen den gestrichelten Linien integrierte Signal. Hier sind Messung (rot) und Simulation (schwarz) für eine bessere Sichtbarkeit in der Intensität leicht gegeneinander verschoben.

das Signal über einen Energiebereich von 50 meV integriert wird. Diese werden mit den simulierten Karten der entsprechenden Bindungsenergien verglichen. Auch hierzu werden die Simulationen symmetrisiert und mit dem Polarisationsfaktor multipliziert. Abbildungen 4.25 a) und b) zeigen die gemessenen und simulierten Karten für die Bindungsenergie 0,30 eV. Die experimentelle Verteilung besitzt zusätzliche Intensität in einem bogenförmigen Bereich zwischen Signal II und III; Dies ist eines der bereits angesprochenen Silber-sp-Bänder, welches in der Simulation aufgrund der begrenzten Anzahl an Silberlagen nur sehr schwach ausgeprägt ist. Davon abgesehen weisen Messung und Simulation eine hohe Übereinstimmung auf. Zur Berechnung der in Teilbild c) abgebildeten Radialdarstellung wurde über einen größeren Radialbereich integriert, als dies für das HOMO durchge-

führt wurde, um trotz einer insgesamt niedrigeren Zählrate eine vergleichbare Statistik zu erhalten. Die Integrationsgrenzen ($1,5 \text{ \AA}^{-1} < k_{\parallel} < 1,7 \text{ \AA}^{-1}$) sind in den Impulskarten mit gestrichelten Linien markiert. Die extrahierten Kurvenverläufe (Rot = Experiment, Schwarz = Simulation) sind zur besseren Darstellung leicht in der Intensität versetzt abgebildet. Wieder sind vier charakteristische Signale mit den Symbolen I bis IV gekennzeichnet. Die maximalen Intensitäten der Impulskarten liegen sowohl in der gemessenen als auch in der berechneten Karte am Ort III vor. Die Signale II und IV zeigen in beiden Fällen eine mittlere Intensität, Signal IV ist hierbei jeweils leicht stärker ausgeprägt als II. Auch das schwache Signal der berechneten Impulskarte bei I lässt sich in der Messung erkennen. Die extrahierten Kurvenverläufe stimmen qualitativ gut überein, wenn auch die quantitative Übereinstimmung geringer als im Fall des HOMO ausfällt.

Im Vergleich dazu ist in Abbildung 4.26 die Intensitätsverteilung für eine Bindungsenergie von 0,45 eV dargestellt. Hier wird nun eine Bindungsenergie untersucht, bei der das um 90° gedrehte LUMO einen höheren Beitrag zur Photoemission liefert. Auf den ersten Blick ähneln die Impulskarten jenen in Abbildung 4.25. Dies liegt am nahezu identischen $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$ -Faktor, der beide Messungen und Simulationen moduliert und nicht um 90° gedreht ist, da er nur von der Messgeometrie abhängig ist. Das bogenförmige Signal des Silberbandes ist auch in dieser Messung – Teilbild a) von Abbildung 4.26 – sichtbar, in der zugehörigen Simulation ist es nicht erkennbar. Betrachtet man nun allerdings die relativen Intensitäten der vier Hauptsignale, wird deutlich, dass hier ein anderer Zustand als in Abbildung 4.25 analysiert wird: Signal I bei einem Azimutwinkel von 180° zeigt in Messung und Simulation nahezu keine Intensität. Ort III, welcher in Abbildung 4.25 die signifikant höchste Intensität aufweist, besitzt in Abbildung 4.26 vergleichbare Intensität mit Ort II. Desweiteren sind die relativen Intensitäten von Signal II und IV vertauscht: Bei dieser Bindungsenergie zeigt Signal II sowohl in der experimentellen als auch in der theoretischen Impulskarte eine höhere Intensität als Signal IV.

Die Übereinstimmungen zwischen den gemessenen und berechneten Impulskarten sind nicht perfekt. Ein Grund dafür ist, dass die Rechnungen für ein isoliertes FePc-Molekül auf wenigen Lagen Silber erstellt sind, wohingegen die Messung ein ganzes Ensemble an Molekülen abbildet. Jegliches Wechselspiel zwischen den Molekülen, wie z. B. die Ausbildung einer Banddispersion, sind daher in den Rechnungen nicht enthalten. Die in Abbildung 4.22 gezeigte EDC suggeriert eine Beeinflussung der experimentellen Daten durch molekulare Vibrationen, was einen weiteren Effekt darstellt, der in den Rechnungen nicht enthalten ist. Dennoch zeigen sowohl die experimentellen als auch die theoretischen Impulskarten die gleichen signifikanten Unterschiede für die betrachteten Bindungsenergien 0,30 eV und 0,45 eV, welche sich durch eine leicht unterschiedliche Bindungsenergie der beiden LUMO des FePc erklären lassen.

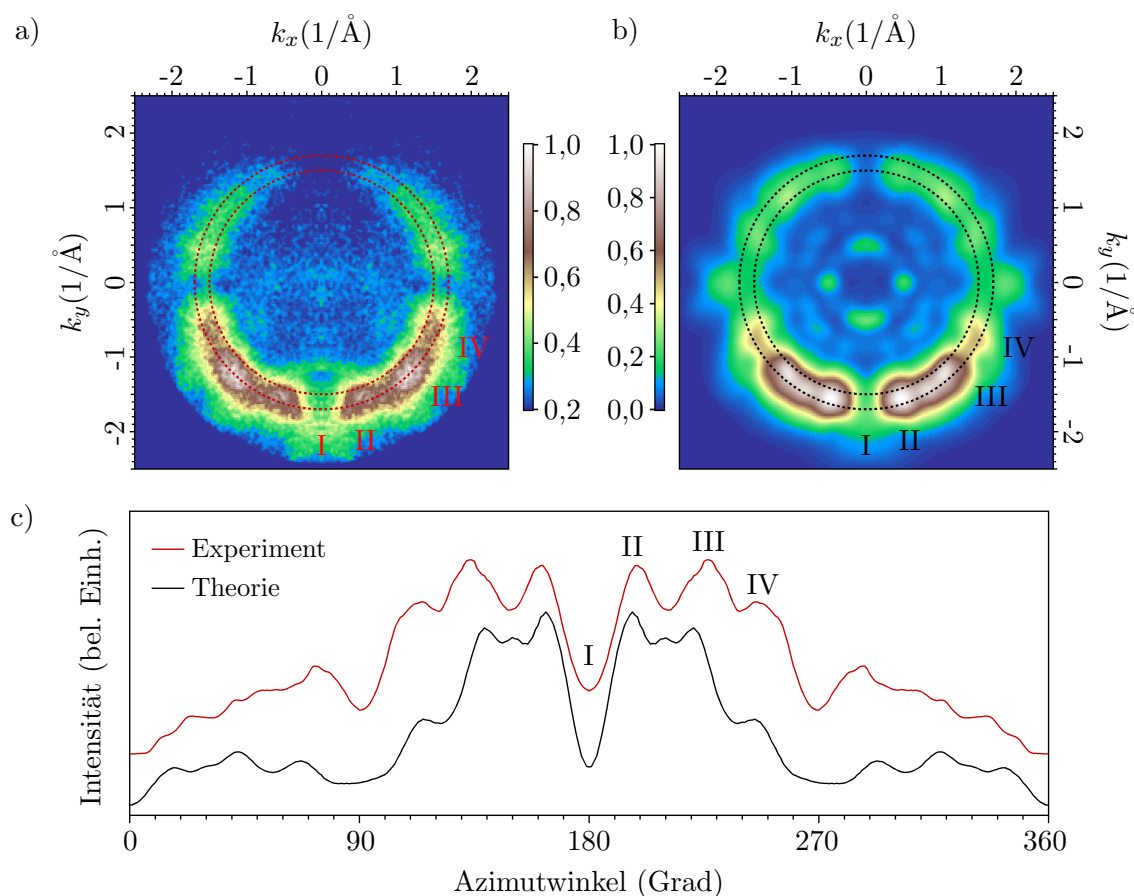


Abb. 4.26: Das stärker gebundene LUMO von FePc auf Ag(110): Die Darstellung ist äquivalent zu Abbildung 4.25, hier aber für eine Bindungsenergie von 0,45 eV, sodass der Beitrag des anderen LUMO überwiegt. Auch bei dieser kinetischen Energie zeigt die gemessene Karte das zusätzliche bogenförmige Signal des Silberbandes, welches in der Simulation nicht erkenntlich ist. Die relativen Intensitäten der Hauptsignale I bis IV unterscheiden sich zu jenen bei der Bindungsenergie 0,30 eV. Besonders deutlich ist dies bei einem Vergleich der Radialdarstellungen im unteren Bereich der beiden Abbildungen.

Hiermit ist gezeigt, dass es prinzipiell möglich ist, entartete Molekülzustände getrennt voneinander abzubilden, wenn man die Energieentartung durch eine Brechung der Symmetrie des Systems aufhebt und die Energieauflösung des Experimentes hoch genug ist. Eine alternative Herangehensweise besteht darin, ein Substrat zu wählen, auf dem Ladungsübertrag nur in eines der beiden LUMO stattfindet. Dies wurde jüngst durch Schönauer *et al.* gezeigt [116]. In diesem Fall kann auch ein experimenteller Aufbau mit niedrigerer Energieauflösung verwendet werden, allerdings lässt sich dafür nur eines der beiden Orbitale im Impulsraum spektroskopieren. In beiden Fällen muss man sich jedoch darüber im Klaren sein, dass die Experimente das LUMO des adsorbierten Moleküls abbilden, welches sich mehr oder weniger stark von seinem Erscheinungsbild in der Gasphase unterscheiden kann.

4.5 Diskussion und Zusammenfassung

Anhand der Moleküle TCNQ und FePc, adsorbiert auf diversen Kupfer- und Silbersubstraten, wurde aufgezeigt, dass eine Kombination aus LEED- und Impulsmikroskopieexperimenten dazu verwendet werden kann, die Adsorptionsgeometrien dieser Systeme zu bestimmen. Während eine Simulation der LEED-Reflexe die Abstände der einzelnen Moleküle aufklärt, kann eine DFT-basierte Simulation der mittels Photoemission gemessenen Impulskarten die Adsorptionswinkel entschlüsseln. Bei der Verknüpfung der einzelnen gewonnenen Informationen ergeben sich im Allgemeinfall mehrere Kombinationsmöglichkeiten. Wie viele dies sind, hängt von der Komplexität der Einheitszelle des Systems sowie der Symmetrie von Substratoberfläche und adsorbiertem Molekül ab.

Ein besonders einfacher Fall liegt dann vor, wenn das Substrat wie im Fall von Ag(110) unterscheidbare Symmetrierichtungen besitzt und das Molekül parallel zu einer dieser Richtungen aufwächst. Weist das Molekül in diesem Fall eine zweizählige Symmetrie auf, kann es zu einem eindomänigen Schichtwachstum kommen, wodurch die experimentellen Impulskarten durch die Berechnung der Fouriertransformierten eines einzelnen Moleküles simuliert werden können. Komplizierter wird es, wenn das Molekül eine niedrigere Symmetrie als das Substrat besitzt, wie dies z. B. bei der Adsorption eines zweizähligen Moleküles wie TCNQ auf einem vierzähligen Substrat wie Ag(001) der Fall ist. In diesem Fall müssen zusätzliche Rotationsdomänen simuliert werden. Auch wenn das Molekül nicht parallel zu einer Hochsymmetrierichtung des Substrats aufwächst, sondern mit dieser einen Zwischenwinkel einschließt, kommt es zur Ausbildung mehrerer Domänen, die dann als Spiegeldomänen bezeichnet werden.

Oft liegt es nicht auf der Hand, ob die Adsorbatschicht eine Einheitszelle ausbildet, die mehrere Moleküle unterschiedlicher Adsorptionswinkel beinhaltet, oder Einheitszellen, die lediglich aus einem Molekül bestehen, dafür aber mehrere Domänen auf der spektroskopierten Fläche existieren. In diesen Fällen kann die Größe der Einheitszelle einen Hinweis darauf geben, wie viele Moleküle enthalten sind – oft kann so allein aus sterischen und elektrostatischen Gründen das Vorhandensein von mehreren Molekülen pro Einheitszelle ausgeschlossen werden. Falls solche Argumente nicht angewandt werden können, kann ein komplementäres Experiment, z. B. eine STM-Messung, dazu verwendet werden, die Anzahl der in Frage kommenden Kombinationsmöglichkeiten aus Einheitszellen und Adsorptionswinkeln zu reduzieren. Der Vorteil eines solchen Ansatzes liegt darin, dass die potentiell höhere Auflösung der Impulsmikroskopie in Verbindung mit der leichteren Interpretierbarkeit der STM-Messung Informationen über die untersuchte Schicht liefert, welche die Summe der aus den Einzelexperimenten gewonnenen Erkenntnisse übersteigt.

Falls zusätzlich die absoluten Adsorptionsplätze der Moleküle bestimmt werden sollen, können die bis hierhin gewonnenen Informationen als Ausgangsgeometrie einer Relaxationsrechnung verwendet werden und mittels DFT das Energieminimum der Schicht bestimmt werden, wie dies im Rahmen dieser Arbeit für FePc/Ag(110) durchgeführt wurde. Hierdurch konnte zusätzlich die Kenntnis gewonnen werden, dass das zentrale Eisenatom höchstwahrscheinlich auf einem Silber-Silber-Brückenplatz adsorbiert und das in der Gasphase ebene Molekül in der adsorbierten Spezies seine Planarität verliert.

Wie die hier beschriebenen Experimente zeigen, gibt es im Allgemeinen mehrere thermodynamisch stabile Phasen einer Molekül-Substratkombination. Eine bloße Simulation mittels DFT wird daher auch für gewöhnlich mehrere energetisch günstige Konfigurationen ergeben und kann daher nie die alleinige Methode zur Aufklärung der tatsächlichen Geometrie darstellen. Erst die Eingabe einer plausiblen Startgeometrie, welche über das Experiment bestimmt wird, ermöglicht die Konvergenz der Rechnung in das richtige energetische Minimum.

Es wurde zudem demonstriert, dass die hier vorgestellte Methode nicht auf die Analyse reiner Molekülschichten beschränkt ist, sondern auch Mischschichten wie metallorganische Netzwerke erfolgreich untersucht werden können. Dabei zeigte sich jedoch, dass die Methode ab einer bestimmten Komplexität der Einheitszelle auf komplementäre Experimente angewiesen ist, um verlässliche Aussagen zur vorliegenden Adsorptionsgeometrie zu treffen.

Im dritten Teil des Kapitels wurde vorgestellt, wie Impulsmikroskopie dazu verwendet werden kann, Aussagen über die Besetzung von Molekülorbitalen zu treffen, die durch die Analyse einer reinen EDC nicht möglich sind. Für die Schicht FePc/Ag(111) wurde hier die Besetzung beider LUMO nachgewiesen. Da im Adsorbatsystem CuPc/Ag(111) nur eines der beiden LUMO elektronisch besetzt ist, bedeutet dies, dass das zentrale Metallatom im Phthalocyaningerüst einen entscheidenden Einfluss auf die elektronische Struktur der Metall-Phthalocyanine um das Fermi-niveau nimmt.

Zu guter Letzt wurde mit den bis dahin gewonnenen Informationen mit FePc/Ag(110) ein Adsorbatsystem ausgewählt, welches bei genügend hoher Energieauflösung die separate Abbildung der beiden LUMO des FePc ermöglicht. Die unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Ligandenflügel führen hier zu einer geringfügig unterschiedlichen Bindungsenergie der beiden Orbitale. Ein Vergleich der gemessenen Impulskarten für die beiden LUMO mit Simulationen auf Basis von DFT-Rechnungen zeigte gute Übereinstimmungen. An dieser Stelle muss jedoch erwähnt werden, dass die vollzogene DFT-Rechnung zusätzlich eine Aufhebung der Spin-Entartung des HOMO ergibt – ein Ergebnis, welches durch das Experiment nicht bestätigt wird. Von einer derartigen Aufspaltung des HOMO-Signals wurde auch schon in der Literatur berichtet [117]. Hierbei handelt es sich um eine

prinzipielle Limitierung der DFT-Methode, welche nur eine einzige Grundzustandskonfiguration des Moleküls berücksichtigt, wohingegen im Experiment Moleküle in mehreren Konfigurationen vorliegen. Durch die statistische Verteilung des Elektronenspins im Experiment kommt es zu einer Mittelung der Spinabhängigkeit des HOMO und somit nur zu einem einzigen Signal, welches energetisch zwischen den beiden berechneten liegt.

5 Dreidimensionale Abbildung von Orbitalen: PTCDA auf Ag(110)

Bisher wurden einzelne Schnittbilder im Impulsraum verwendet, um Aussagen über Molekülorbitale im Realraum zu treffen. Dabei wurde darauf Wert gelegt, die Energie der verwendeten Anregungsstrahlung so zu wählen, dass der Wirkungsquerschnitt des Photoemissionsprozesses maximiert wird, um Messdaten mit einem hohen Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. In der Kurvenform des energieabhängigen Wirkungsquerschnittes selbst sind allerdings ebenfalls Informationen über das untersuchte System enthalten. Um die volle dreidimensionale Impulsverteilung des betrachteten Molekülorbitals abzubilden, ist es nötig, eine Vielzahl sich unterscheidender Schnittbilder im Impulsraum aufzuzeichnen und in einem Datenverarbeitungsverfahren zu einem dreidimensionalen Modell zusammenzusetzen. Erst hiermit wird auch eine Aussage über die tatsächliche dreidimensionale Form der Orbitale im Realraum möglich.

Als Modellsystem zur Präsentation des Verfahrens soll hier eine Monolage des Moleküls PTCDA ($C_{24}H_8O_6$) auf der (110)-Oberfläche eines Silberkristalls dienen. Hierbei handelt es sich um eines der am besten untersuchten organischen Adsorbatsysteme [5, 90, 118, 119, 120, 121, 122, 123] mit geringer Empfindlichkeit gegenüber Strahlenschäden [123]. Zudem wurde gezeigt, dass alle für die Orbitaltomographie notwendigen Näherungen auf das System angewandt werden können: Das Molekül besteht nur aus leichten Atomen mit niedrigen Kernladungszahlen, sodass Elektronenstreuung in der Monolage vernachlässigt werden kann. Zudem stammt der dominierende Beitrag der einzelnen Atome zu den untersuchten π -Molekülorbitalen einheitlich aus p_z -Atomorbitalen. Die Erfüllung der dritten Voraussetzung – ein kleiner Winkel zwischen Lichtpolarisationsvektor \vec{A} und Impulsvektor des Elektrons \vec{k} – kann durch eine geeignete experimentelle Geometrie sichergestellt werden.

5.1 Erweiterung der Orbitaltomographie auf drei Raumdimensionen

Für eine intuitivere Verständlichkeit des dreidimensionalen Rekonstruktionsansatzes gehen wir zunächst von einem berechneten dreidimensionalen Modell des betrachteten Molekülorbitals aus, überführen es durch eine dreidimensionale Fouriertransformation in den Impulsraum und zerlegen es in diverse hemisphärische Schnitte, deren Radius durch die kinetische Energie der detektierten Photoelektronen bestimmt wird. Auf diese Weise erhält man Einblick darin, welche Unterschiede in den Messdaten für unterschiedliche Anregungsenergien zu erwarten sind.

Bei geeigneter Probenpräparation wächst PTCDA auf Ag(110) einkristallin und parallel zu den Hochsymmetrierichtungen des Substrats auf [5, 90]. Die berechneten Impulskarten können somit direkt mit den Messungen verglichen werden, ohne dass zusätzlich verschiedene Spiegel- und Rotationsdomänen simuliert werden müssen. Die Struktur von PTCDA ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

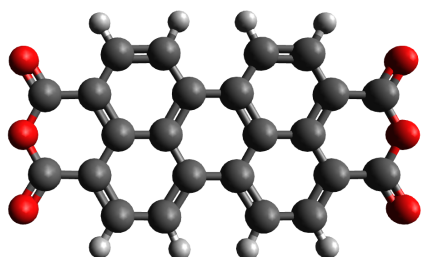


Abb. 5.1: Kugel-Stab-Modell des organischen Moleküls PTCDA. Im Vergleich zu Perylen sind je zwei Wasserstoffatome an den beiden kurzen Molekülseiten durch eine Gruppe aus zwei Kohlenstoffatomen und drei Sauerstoffatomen (rot) substituiert. Das Molekül weist eine zweizählige Symmetrie auf.

Für das Molekül wurden mit Hilfe des Abinit-Rechenprogrammes DFT-Rechnungen mit einer Abschneideenergie von 25 Ha in einer $30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA}$ großen Zelle durchgeführt. Die Bänder 70 (PTCDA-HOMO) und 71 (PTCDA-LUMO) wurden extrahiert und sind in Abbildung 5.2 a) und c) dargestellt. Die Farbgebung unterscheidet hierbei zwischen Bereichen mit positivem und negativem Vorzeichen der Elektronenwellenfunktionen. Neben den Realraumwellenfunktionen ist in b) und d) jeweils das Betragsquadrat der zugehörigen Fouriertransformierten im Impulsraum abgebildet.

Eine Messung mittels eines Photoemissionsexperimentes bildet je nach untersuchter Bindungsenergie einen hemisphärischen Schnitt durch die in b) respektive d) dargestellten dreidimensionalen Impulsverteilungen ab. Durch eine Serie an Experimenten, in der der Radius der Schnitte schrittweise variiert wird, ist es somit möglich, den gesamten dreidimensionalen Fourierraum abzubilden. Anschließend können mittels einer inversen Fouriertransformation zurück in den Realraum auch die Orbitale des Moleküls in allen drei Raumdimensionen rekonstruiert werden. Diese Aussage muss allerdings insoweit eingeschränkt werden, als dass nur ein Teil der Elektronen des Systems tatsächlich per Pho-

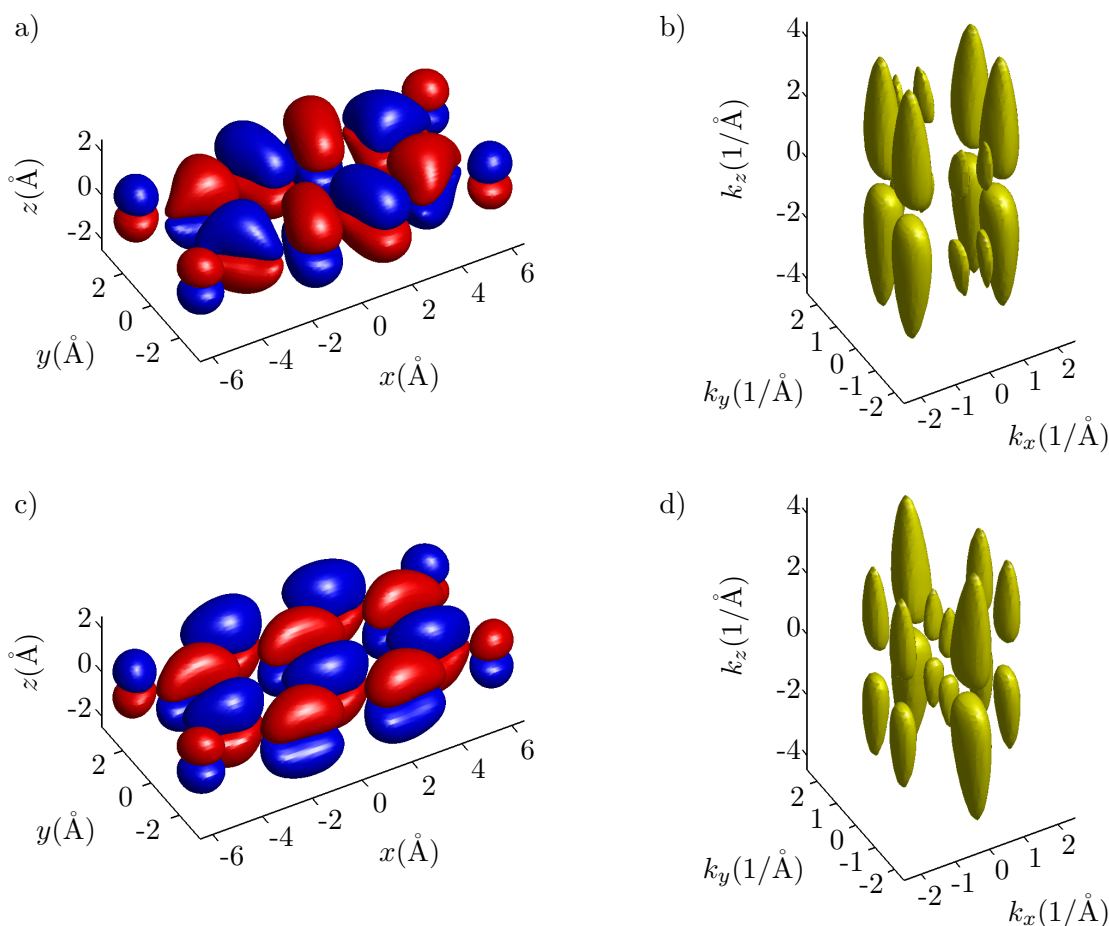


Abb. 5.2: Mittels DFT berechnete Orbitale des Moleküls PTCDA. Teilbild a) und b) zeigen das HOMO im Realraum sowie das Quadrat der Impulsverteilung im zugehörigen Fourierraum. Das Realraumorbital besitzt eine Antisymmetrie zur xy -, xz - sowie yz -Ebene. In c) und d) sind die entsprechenden Berechnungen für das LUMO dargestellt. Im Gegensatz zum HOMO stellt die yz -Ebene hier eine Symmetrieebene dar. Das Molekül ist im Realraum in der Gasphase planar und bildet entlang der xy -Ebene ausgedehnte π -Molekülorbitale. Die Verteilung im Fourierraum zeichnet sich durch lange Keulen parallel zur k_z -Richtung aus.

toemissionsspektroskopie zugänglich gemacht werden kann. So können z. B. Elektronen im Fourierhalbraum mit negativem k_z die Probenoberfläche auch nach einer Photonenanregung nicht verlassen. Andere Elektronen besitzen zwar ein positives k_z , dieses reicht aber nicht aus, die Austrittsarbeit der Probe zu überwinden. Beispielhafte hemisphärische Schnitte durch die Elektronendichte im Impulsraum sind für das PTCDA-HOMO in Abbildung 5.3 a), für das LUMO in 5.3 b) simuliert. Hierfür wurden kinetische Energien der Elektronen von 15 eV (innere Kugelschale), 25 eV (mittlere Kugelschale) und 40 eV (äußere Kugelschale) angesetzt. Schon in der dreidimensionalen Darstellung erkennt man, dass eine Änderung der Anregungsenergie – und damit einhergehend der kinetischen Energie der Elektronen – in erster Linie die Intensität der beobachteten Signale im Fourierraum,

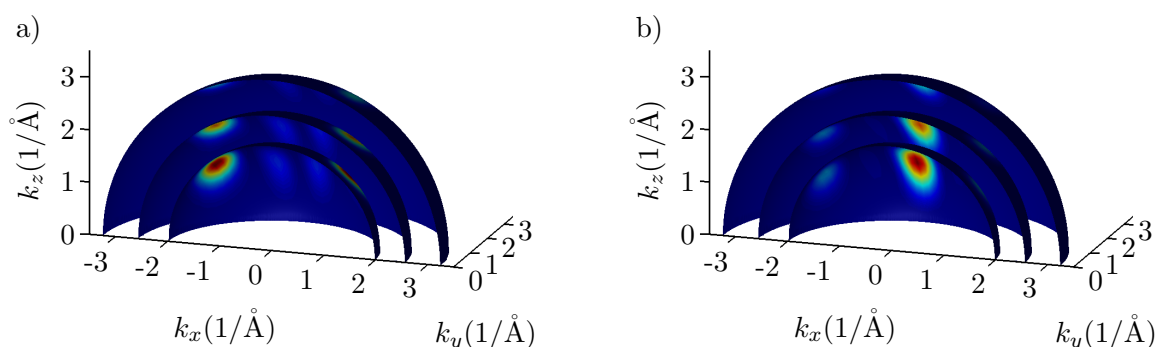


Abb. 5.3: Hemisphärische Schnitte durch die Elektronendichte im Impulsraum des HOMO (a) und LUMO (b) von PTCDA. Die dargestellten Schnitte simulieren Messungen bei kinetischen Energien von 15 eV, 25 eV und 40 eV.

nicht aber deren Form ändert. Noch deutlicher wird dies dann ersichtlich, wenn man in eine zweidimensionale Darstellung überwechselt, indem man die hemisphärischen Schnitte auf $k_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$ projiziert. Solche simulierten Impulskarten sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Von links nach rechts nimmt die Anregungsenergie und somit der Radius des Photoemissionshorizontes zu, die Signalformen bleiben weitgehend erhalten, die Intensität der Signale variiert hingegen stark.

Um eine erfolgreiche dreidimensionale Rekonstruktion der Molekülorbitale sicherzustellen, ist es daher in erster Linie wichtig, die relativen Intensitäten der individuellen Messungen bei verschiedenen Anregungsintensitäten auswerten zu können. Im folgenden Kapitel werden daher ausführlich alle einzelnen Auswerteschritte dargelegt, die die Messdaten quantitativ korrigieren.

5.2 Normierung der Zählrate bei energieabhängigen Messungen

Photoemissionsdaten, die bei verschiedenen Anregungsenergien aufgezeichnet wurden, können nicht direkt quantitativ miteinander verglichen werden, da sie zunächst auf die Anzahl an anregenden Photonen pro Zeit normiert werden müssen. Da die Flusskurve des Synchrotronstrahls in Abhängigkeit von der Photonenenergie nicht exakt bekannt ist und von vielen Parametern abhängt, die von Experiment zu Experiment verschieden sind, findet in dieser Arbeit eine Methode Verwendung, die den eintreffenden Photonenfluss direkt während des Photoemissionsexperimentes bestimmt. Hierzu wird der Synchrotronstrahl nach allen optischen Elementen direkt vor Eintreffen auf die zu analysierende Probe durch ein feines Goldnetz geleitet, in dem durch Photoemission ein Stromfluss bewirkt wird. Für

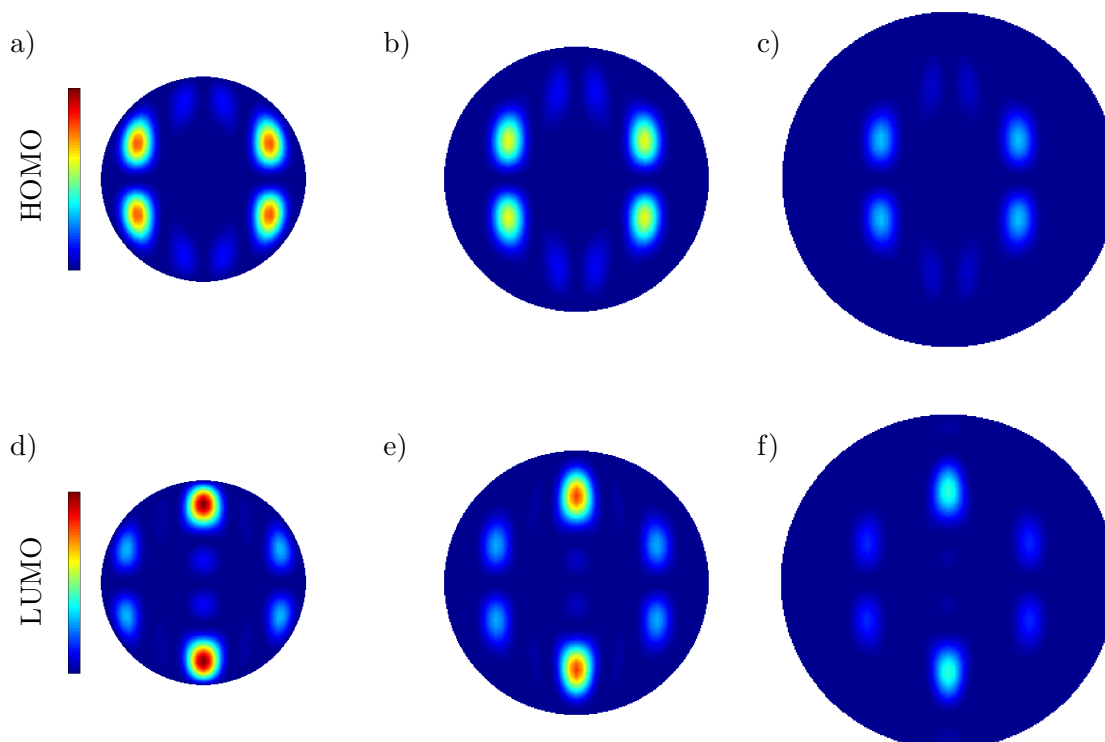


Abb. 5.4: Simulierte Impulskarten für die beiden untersuchten PTCDA-Molekülorbitale. Eine Projektion der diversen in Abbildung 5.3 gezeigten Schnitte auf die k_x/k_y -Ebene erzeugt die entsprechenden Photoemissionskarten für das HOMO (a-c) und das LUMO (d-f) von PTCDA, jeweils bei einer kinetischen Energie der Elektronen von 15 eV, 25 eV und 40 eV. Während die Form der Karten weitgehend erhalten bleibt, führt eine Änderung der Anregungsenergie in erster Linie zu einer Intensitätsvariation der einzelnen Signale. Darüber hinaus ermöglichen Messungen bei höheren kinetischen Energien größere Gesichtsfelder im Impulsraum und somit die Abbildung von Signalen bei höheren Werten von k_{\parallel} .

jede Anregungsenergie wird ein zeitlicher Mittelwert der am Goldnetz anliegenden Spannung notiert; dieser nimmt Werte zwischen 0,1 V und 2,0 V an.

Gleichzeitig muss darauf geachtet werden, dass die Mikrokanalplatte des Detektors nicht aufgrund zu hoher Signalintensität in Sättigung geht. Erstens gibt es eine digitale Limitierung der zeitlich integrierten Zählrate bei $16384 = 2^{14}$ Ereignissen aufgrund des verwendeten Speichertyps, zweitens kann bei zu vielen Ereignissen pro Zeiteinheit die Mikrokanalplatte dauerhaften Schaden erleiden. Um die Alterung des Detektors zu reduzieren, wurden bei zu hohen Photonenflüssen die Größe des Ein- und Austrittsspaltes des Synchrotronstrahls vor und hinter dem Monochromatorelement reduziert. Dies ist in Abbildung 5.5 c), welche das zeitliche Mittel der Gitterspannung in Abhängigkeit von der Anregungsenergie zeigt, besonders deutlich zwischen den Datenpunkten bei 64 eV und 66 eV Photonenenergie zu sehen. Um eine möglichst gleichmäßig hohe Statistik für alle Datensätze zu erzielen, wurde zusätzlich die Integrationszeit der Messungen zwischen

0,8s und 4s pro Bild variiert. Dies ist in Teilbild b) von Abbildung 5.5 dokumentiert. Alle gemessenen Spektren wurden an verschiedenen Stellen der PTCDA/Ag(110)-Schicht aufgenommen, um strahlungsinduzierte Veränderungen der Probe zu minimieren. Nach der Hälfte des Experimentes wurde die Monolage erneut frisch präpariert, um Verunreinigungen der Schicht aufgrund von Restgasadsorption zu minimieren. Der Energiebereich zwischen 68 eV und 74 eV wurde für beide Proben aufgezeichnet, um die zwei Messreihen aneinander anschließen zu können. Hierdurch wirkt sich ein eventuell leicht unterschiedlicher Bedeckungsgrad der beiden Schichten nicht auf die Ergebnisse der Experimente aus. Die Messparameter der beiden Präparationen sind in Abbildung 5.5 unterschiedlich eingefärbt: Präparation Nummer eins mit dunkler, Präparation Nummer zwei mit heller Farbgebung.

Die am Goldnetz anliegende, ausgelesene Gitterspannung zeigt zusätzlich zu ihrer Photonenflussabhängigkeit die materialspezifische Absorptionscharakteristik des Goldnetzes. Daher wird zur Normierung der Messdaten zusätzlich die energieabhängige Photoelektronenausbeute von Gold benötigt. Eine Übersicht über den Photoemissionwirkungsquerschnitt der Elemente Wasserstoff ($Z = 1$) bis Uran ($Z = 92$) für Anregungsenergien zwischen 10 eV und 10000 eV liefert eine Studie von Henke *et al.* [125]. Darin ist auch ein Datensatz von Hagemann *et al.* [124] für Gold und den hier verwendeten Energiebereich tabelliert. Er ist in Abbildung 5.5 a) dargestellt (schwarze Datenpunkte). Die Messreihe wurde inter- und extrapoliert (rote Kurve), um für alle verwendeten Anregungsenergien zwischen 20 eV und 140 eV einen Datenpunkt zu generieren. Die Legitimität der linearen Datenextrapolation zwischen 100 eV und 140 eV wird hierbei durch andere Studien [126] gestützt, welche ein monoton abfallendes Verhalten des Wirkungsquerschnittes zwischen 70 eV und 150 eV aufzeigen. Eine Extrapolation über 150 eV Anregungsenergie hinaus ist hingegen nicht zulässig, da ab hier der Wirkungsquerschnitt zu höheren Energien hin wieder ansteigt. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass der hier zitierte Datensatz aus den 1970er Jahren stammt und heutzutage bei besseren Vakuumbedingungen und höherer Oberflächenreinheit präziser erstellt werden könnte. Da hier allerdings die Charakteristik eines Bauteiles gesucht wird, welches nicht regelmäßig von Adsorbaten gereinigt wird, sollte dieser Umstand die Auswertung nicht negativ beeinflussen.

Die gesamte Photoelektronenausbeute lässt sich als Produkt von Photoemissionswirkungsquerschnitt μ und Anregungsenergie $h\nu$ nähern [127, 128] und ist somit proportional zum Imaginärteil des atomaren Formfaktors [129]. Zur Normierung der bei verschiedenen Anregungsenergien gemessenen Datensätze wurde die gemessene Intensität daher mit folgender Formel modifiziert:

$$I_{\text{normiert}}(h\nu) = I_{\text{Messung}}(h\nu) \cdot \mu(h\nu) \cdot h\nu / (t_{\text{Int}} \cdot U_{\text{Gitter}}) \quad (5.1)$$

Hierbei bezeichnet t_{Int} die gewählte Integrationszeit pro Bild und U_{Gitter} das zeitliche Mittel der am Goldnetz anliegenden Spannung.

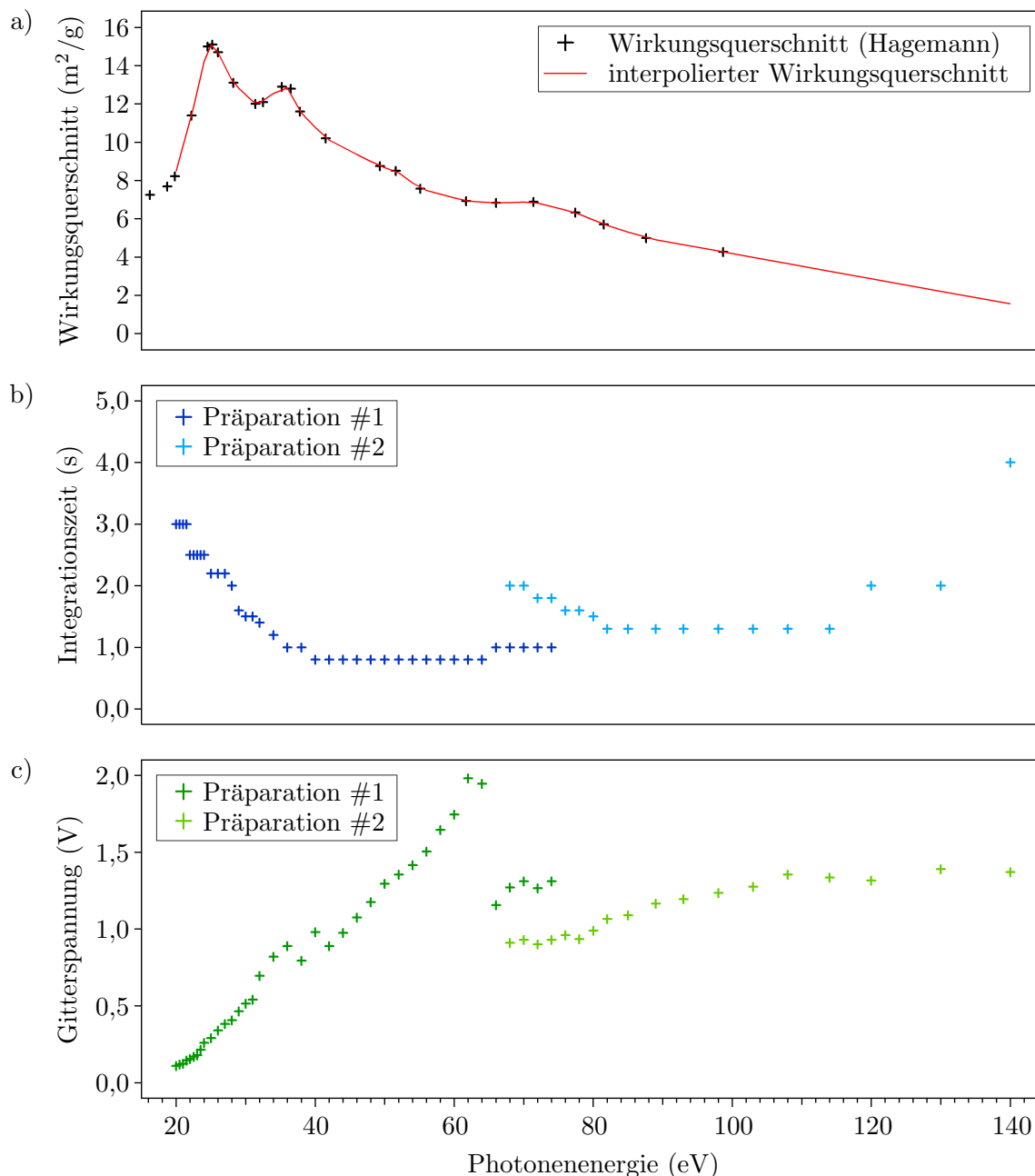


Abb. 5.5: Normierung der anregungsenergieabhängigen Messdaten: Teilbild a) zeigt die von Hagemann [124] entnommenen Werte des Photoabsorptionswirkungsquerschnittes für Gold (schwarze Markierungen) sowie die durch Inter- und Extrapolation gewonnene Kurve (rot). In Teilbild b) und c) sind die verwendeten Integrationszeiten der einzelnen Datensätze sowie die gemessenen Gitterspannungen dargestellt. Der Energiebereich zwischen 68 eV und 74 eV wurde doppelt gemessen, um die Datensätze der beiden verschiedenen Präparationen direkt vergleichen zu können.

Im hier zur Erzeugung der Anregungsstrahlung verwendeten Undulator des Typs *Sasaki Apple II* entsteht bei einer für lineare Polarisation gewählten Phasenverschiebung der Permanentmagnete neben elektromagnetischer Strahlung der eingestellten Energie (erste Harmonische) zusätzlich mit abnehmender Intensität Strahlung der drei-, fünf- und siebenfachen Energie (dritte, fünfte und siebte Harmonische). Erzeugte geradzahlige Harmonische besitzen in der Theorie eine Knotenebene der Intensität in der Strahlmitte. Tatsächlich wird die Form der Intensitätsverteilung der Synchrotronmode aufgrund der Divergenz des Elektronenstrahls aber geringfügig verbreitert, sodass auch die zweite und vierte Harmonische, wenn auch mit deutlich reduzierter Intensität, in der Strahlmitte einen Beitrag leisten. Da darüber hinaus der zur Energieselektion verwendete Monochromator neben Strahlung der eingestellten Energie zusätzlich die höheren Harmonischen passieren lässt, tragen sie bei Durchlaufen des Goldnetzes zur Generierung der Gitterspannung bei; die Messung kann folglich nicht mehr sinnvoll normiert werden. Um dies zu umgehen, wurde zur Anregung der PTCDA-Schicht zirkular-polarisiertes Licht verwendet. Hierbei kommt es zu einer räumlichen Trennung zwischen der ersten und sämtlichen höheren Harmonischen, sodass diese weder auf dem Goldnetz, noch auf der zu untersuchenden Probe auftreten. Die Messungen mit Anregungsenergien zwischen 20 eV und 140 eV wurden einmal mit links-zirkular-polarisiertem sowie einmal mit rechts-zirkular-polarisiertem Licht durchgeführt und anschließend die gemessenen Zählraten addiert. Hierdurch erhält man im Rahmen der Ebenen-Welle-Näherung die gleichen Resultate wie für eine Messung mit unpolarisiertem Licht, aber vermeidet eine Verfälschung der Messungen durch den Beitrag höherer Harmonischer. Prinzipiell ist es allerdings auch möglich, das Experiment nur mit einer der beiden zirkularen Polarisationen durchzuführen und die Messergebnisse anschließend links/rechts zu spiegeln; der Vorteil der Messung mit beiden Polarisationen ist in diesem Fall rein statistischer Natur.

5.3 Trennung von Molekül- und Substratanteil

In einem nächsten Schritt werden die Messungen in 150×150 Bereiche mit unterschiedlichem k_x/k_y zerlegt und durch einen Computeralgorithmus an jedem dieser Punkte im Impulsraum die gemessene Zählrate in einen Adsorbat- sowie einen Substratanteil zerlegt. Als Modellfunktion wird hier eine Gaußglocke für das Signal des Molekülorbitals inklusive eines linearen Untergrundes verwendet; die Fläche unter der Gaußkurve wird ausgelesen. Dies wird einmal für einen Energiebereich von etwa 1,3 eV um die Bindungsenergie des HOMO sowie einmal für einen Energiebereich von etwa 1,2 eV um die Energieposition des LUMO Signals durchgeführt. Das LUMO-Signal von PTCDA/Ag(110) weist eine Dispersion von etwa 230 meV [101] um die Bindungsenergie von 0,7 eV auf. Die energetische

Nähe zur Fermikante erfordert hier eine zusätzliche Multiplikation der verwendeten Modellfunktion mit einer Fermifunktion, um das gemessene Spektrum passend nachbilden zu können.

In Abbildung 5.6 ist eine solche Zerlegung beispielhaft für einen Punkt im Impulsraum bei einer Anregungsenergie von 26 eV dargestellt. Die extrahierten HOMO- und LUMO-Anteile sind grün bzw. blau markiert.

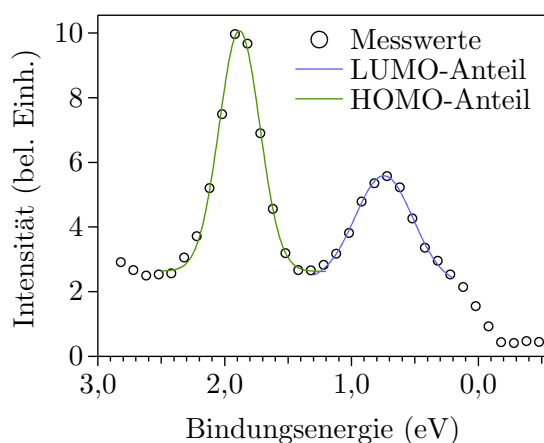


Abb. 5.6: Zerlegung der Energiepektren in die Einzelbeiträge der Molekülorbitale. In zwei Schritten werden an die Messdaten an jedem Punkt im Impulsraum im Energiebereich des HOMO (grün) und des LUMO (blau) Gaußfunktionen mit linearem Untergrund angepasst. Die Fläche unter den Gaußglocken wird für jeden Bereich ausgelesen.

Als Startwerte für die Positionen der Gaußglocken werden die bekannten Bindungsenergien des HOMO (1,9 eV) und LUMO (0,7 eV) von PTCDA/Ag(110) verwendet. Um einer Dispersion der Signale Rechnung zu tragen, können diese Koeffizienten um $\pm 0,3$ eV variieren. Die Halbwertsbreite (FWHM) des HOMO-Signals wird zunächst auf 0,3 eV gesetzt, kann jedoch während des Durchlaufens der Routine Werte zwischen 0,25 eV und 0,60 eV annehmen. Hiermit ist eine mögliche \vec{k} -abhängige Verbreiterung des Molekülsignals aufgrund von Vibrationen oder durch eine Hybridisierung mit dem Substrat berücksichtigt.

Allerdings ist ein derartiges Modell nicht an jedem Punkt im Impulsraum zur Zerlegung der Spektren geeignet. Immer dann, wenn der Substratbeitrag sich nicht mehr sinnvoll mittels eines linearen Untergrundes beschreiben lässt, können Substrat- und Organikbeiträge falsch zugewiesen werden. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 5.7 gegeben.

Auf den ersten Blick wirkt die Ausgleichskurve sinnvoll; das HOMO besitzt eine Asymmetrie mit einer Schulter auf der Seite höherer Bindungsenergie, welche auf einen Energieverlust durch eine angeregte Molekülschwingung hindeuten könnte. Die Halbwertsbreite der eingezeichneten Gaußfunktion ist mit ca. 600 meV am oberen Ende des zugelassenen Bereichs. Erst ein Blick auf die vollständige Impulskarte lässt erkennen, dass das Molekülsignal nicht etwa aufgrund von Vibrationen verbreitert ist, sondern deshalb, da an diesem Punkt im Impulsraum ein Silber-sp-Band bei der Bindungsenergie des HOMO Zustandsdichte besitzt.

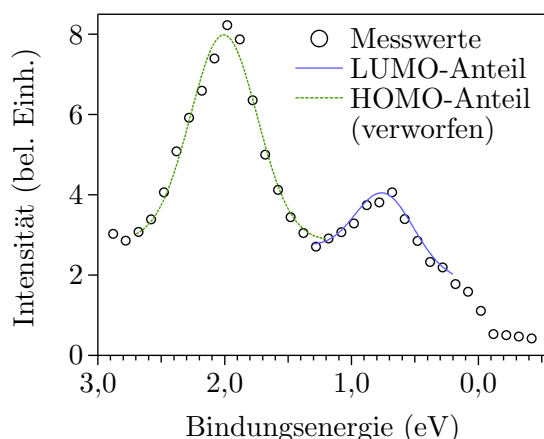


Abb. 5.7: Zerlegung eines Energiespektrums analog zu Abbildung 5.6 an einem anderen Punkt im Impulsraum. Im Energiebereich des HOMO wird fälschlicherweise zu einem Silber-sp-Band gehörige Intensität dem Molekülsignal zugerechnet, was in einer Gaußglocke mit signifikant höherer Halbwertsbreite resultiert. Der zu große extrahierte HOMO-Anteil wird in diesem Fall verworfen.

Eine bessere Modellfunktion mit einem gaußförmigen Untergrund für das Silbersignal liefert die in Abbildung 5.8 dargestellte Zerlegung der Photoemissionsintensität in ihre Einzelbeiträge. Tatsächlich stammt nur ein geringer Teil der Photoemissionsintensität bei der Bindungsenergie des HOMO vom Molekülorbital, der größte Teil ist auf einen Beitrag des Silbersubstrats zurückzuführen. Solche falsch zerlegten Energiespektren werden daher aussortiert und in der weiteren Auswertung nicht verwendet. Hierfür wird an jedem Punkt im Impulsraum überprüft, ob die extrahierte Gaußglocke des Organiksignals einen bestimmten Grenzwert in ihrer Linienbreite übersteigt; falls dies der Fall ist, wird der Datenpunkt verworfen. Diese Sortierung ist daher möglich, da die Linienbreite der Silberbänder jene der Molekülorbitale signifikant übersteigt.

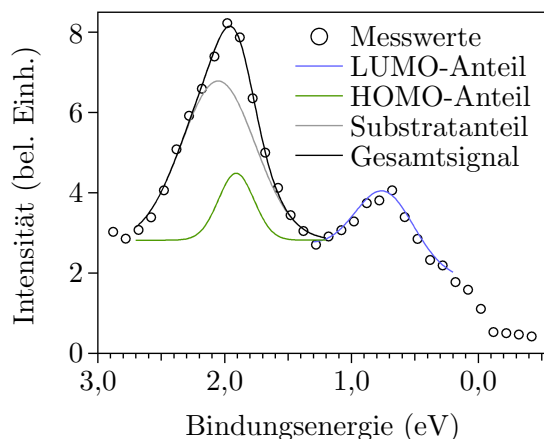


Abb. 5.8: Zerlegung eines Energiespektrums analog zu Abbildung 5.7, jedoch mit einem zusätzlichen gaußförmigen Untergrund zur Beschreibung der sp-Bänder des Silbersubstrats. Das Gesamtmodell (schwarze Linie) beschreibt die Messdaten zufriedenstellend, der tatsächliche Anteil des HOMO ist verglichen mit dem Silbersignal gering.

Zur besseren Veranschaulichung werden die einzelnen Schritte für eine komplette Impulskarte in Abbildung 5.9 noch einmal zusammengefasst. Hierbei wurde eine Farbgebung verwendet, welche eine deutliche Unterscheidung zwischen nicht vorhandenen Datenpunkten in Weiß und niedrigen Werten in Rot zulässt. In Teil a) der Abbildung sind normierte Messdaten von PTCDA/Ag(110) bei einer Anregungsenergie von 26 eV und einer Bindungsenergie von 1,9 eV (PTCDA-HOMO) abgebildet. Die Signale der Molekülorbitale sind innerhalb des Photoemissionshorizontes (Rand der gelben Kreisfläche) von einem

diffusen Untergrund überlagert. Der ausgemessene Bereich außerhalb des Photoemissionshorizontes, jedoch innerhalb der Detektionsfläche der Mikrokanalplatte (roter Kreisring) bildet lediglich Streuintensität mit einer um eine Größenordnung niedrigeren Zählrate ab. In Teil b) ist die Fläche der angepassten Gaußprofile für das PTCDA-HOMO aufgetragen. Der diffuse Untergrund ist effektiv entfernt, die charakteristischen Formen der Molekülbeiträge sind klarer zu erkennen. Vier bogenförmige, von Silber-sp-Bändern stammende

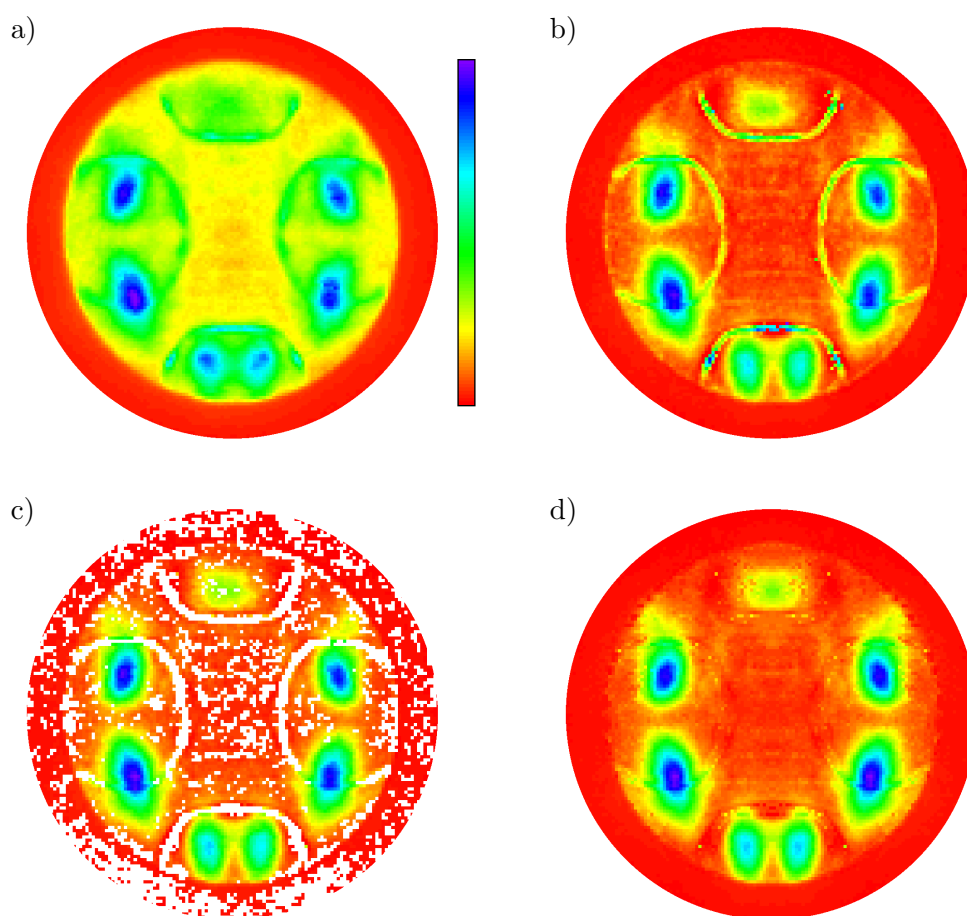


Abb. 5.9: Trennung von PTCDA- und Substratsignal: Teilbild a) zeigt die normierten Messdaten des PTCDA-HOMO bei einer Anregungsenergie von 26 eV. Nach einer Zerlegung der Photoemissionsintensität in einen gaußförmigen und einen linearen Anteil erhält man für die Fläche des gaußförmigen Anteils Teilbild b). Deutlich zeichnen sich hier noch die sp-Bänder des Silbersubstrats in Form von vier Bögen ab. Da diese jedoch eine signifikant höhere Linienbreite als die vom Molekül stammenden Signale aufweisen, lassen sie sich über einen Algorithmus aussortieren. Teilbild c) zeigt diese verworfenen Datenpunkte in weißer Farbe. Nach der im Text näher beschriebenen rechts/links-Symmetrisierung erhält man die in Teilbild d) dargestellte Impulskarte. Hierzu wurden zunächst fehlende Datenpunkte teilweise durch symmetrieäquivalente Messdaten ersetzt und anschließend den restlichen verbleibenden Fehlstellen der Median ihrer umgebenden Bildpunkte als Wert zugewiesen.

Beiträge sind nun klar erkenntlich. Diese werden über ihre höhere Linienbreite (vergleiche Abbildung 5.8) von den verwertbaren Datenpunkten getrennt. In Teilabbildung c) sind diese Datenpunkte nicht mehr enthalten – entsprechende Punkte erscheinen weiß. Auch in Gebieten mit sehr niedriger Zählrate, ohne erkenntlichem PTCDA-Signal und außerhalb des Photoemissionshorizontes, werden viele Datenpunkte verworfen, was für den weiteren Verlauf der Datenauswertung allerdings unerheblich ist. Aufgrund der Symmetrie des verwendeten Ag(110)-Substrats und der gewählten Messgeometrie muss die erhaltene Impulskarte eine links/rechts-Symmetrie aufweisen. Durch einen weiteren Algorithmus werden daher fehlende Datenpunkte durch am symmetrieäquivalenten Punkt existierende Messwerte ersetzt. Für redundante Datenpunkte wird beide Male ihr Mittelwert dargestellt. Bildpunkte, die nach diesem Schritt immer noch keinen Eintrag enthalten, bekommen als Wert den Median ihrer umgebenden Bildpunkte zugewiesen. Auf diese Weise erhält man die in Teilbild d) abgebildete links/rechts-symmetrisierte Impulskarte, welche nun in guter Näherung nur noch den reinen Organikbeitrag enthält. Diese besitzt bemerkenswerter Weise trotz der zweizähligen Symmetrie des Ag(110)-Substrats Unterschiede zwischen der oberen und unteren Bildhälfte (positive und negative k_y -Werte), die über eine bloße Variation der Intensität hinaus gehen. Der Grund hierfür ist mit hoher Wahrscheinlichkeit in einer Unvereinbarkeit der Ebenen-Welle-Näherung des Photoemissionsendzustands mit der vorliegenden Messgeometrie im oberen Bereich der Impulskarte zu finden, da dort die Bedingung eines kleinen Winkels zwischen Lichtpolarisationsvektor \vec{A} und Impulsvektor \vec{k} des analysierten Photoelektrons nicht mehr erfüllt ist. Nähere Details zum Versagen der Ebenen-Welle-Näherung für $\vec{A} \perp \vec{k}$ können der Literatur entnommen werden [16].

Entsprechend der beschriebenen Prozedur verfährt man für alle Anregungsenergien zwischen 20 eV und 140 eV. Ab etwa 48 eV liefern die Silberbänder keine dominanten Beiträge mehr in den dargestellten Gaußflächen, sodass ab dieser Energie auf eine Separation der Datenpunkte verzichtet wird. Beispielhafte links/rechts-symmetrisierte Impulskarten des PTCDA-HOMO bei verschiedenen Anregungsenergien werden in Abbildung 5.10 gezeigt. Unterschiede in den Formen der Molekülsignale zwischen der oberen und unteren Bildhälfte (positive bzw. negative k_y) sind vor allem in den Impulskarten für Anregungsenergien unterhalb von 40 eV zu erkennen. Bei höheren Anregungsenergien liefern die Messungen Karten, die im kompletten Impulsraum zur theoretischen Vorhersage passen. Es ist nicht auszuschließen, dass es sich hier um einen reinen geometrischen Effekt handelt: Je höher die Anregungsenergie, desto größer die k_z -Komponente des Photoelektrons und desto kleiner somit der Austrittswinkel bezogen auf die Oberflächennormale bei einem fixen $k_{||}$. Hiermit reduziert sich auch der Winkel zwischen Lichtpolarisationsvektor \vec{A} und Impulsvektor \vec{k} . Um Fehler bei der Rekonstruktion der Realraumorbitale mittels Ebene-Wellen-Ansatz zu reduzieren, werden im Folgenden nur Datenpunkte bei negativen k_y verwendet, da für diese die notwendige Bedingung $\vec{A} \parallel \vec{k}$ besser erfüllt wird. Der

maximale Winkel zwischen \vec{k} und der Ebene, in der sich der zeitlich veränderliche \vec{A} des zirkular-polarisierten Lichtes dreht, beträgt somit 65° . Dieser Wert gilt für Elektronen, die am Schnittpunkt des Randes des Photoemissionshorizontes mit der k_y -Achse detektiert werden.

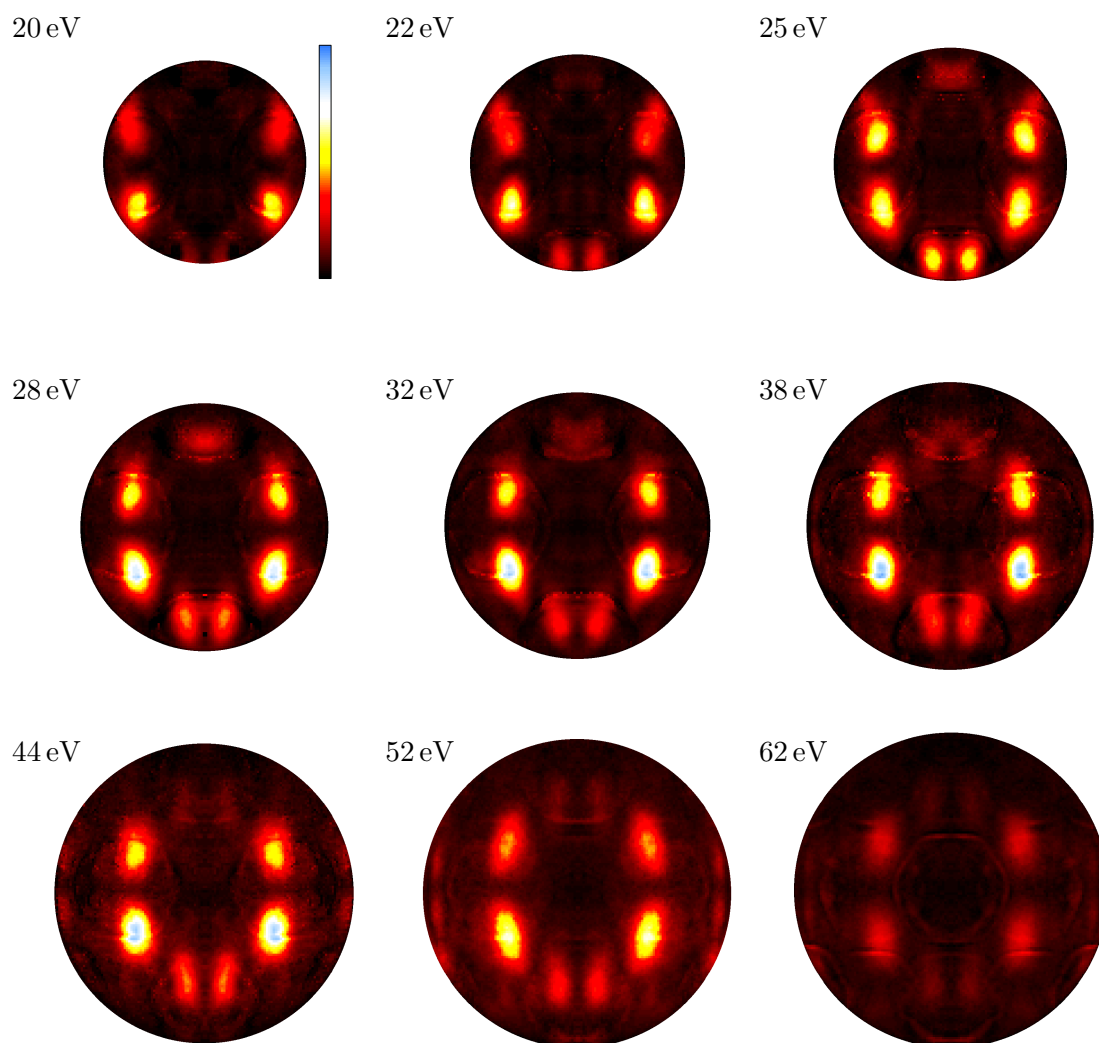


Abb. 5.10: Links-/rechts-symmetrisierte Impulskarten für das PTCDA-HOMO bei verschiedenen Anregungsenergien. Speziell die dargestellten Karten für $h\nu = 25$ eV und 28 eV zeigen deutliche Abweichungen in der Form der prominenten Signale zwischen oberer und unterer Bildhälfte (d. h. positive und negative Werte für k_y). Da die untersuchten Moleküle eine Spiegelsymmetrie zur xz -Ebene aufweisen, sind solche Unterschiede bei einer Beschreibung des Photoemissionsendzustandes als Ebene-Welle nicht zu erwarten. Sie deuten daher auf eine unterschiedlich hohe Vereinbarkeit der Messdaten mit der Ebene-Welle-Näherung hin, je nach Größe des Winkels zwischen der Emissionsrichtung des Photoelektrons \vec{k} und des Normalenvektors der Lichtpolarisationsebene, wie auch in [16] berichtet.

Nun, da der Organikanteil aus den Photoemissionsspektren isoliert ist, kann die noch ausstehende $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$ -Normierung vorgenommen werden. Hierzu muss jedoch zunächst der Umrechnungsfaktor *Abstand der Bildpunkte* $\leftrightarrow \text{\AA}^{-1}$ bestimmt werden. Da der Oberflächenzustand des Ag(110)-Kristalles in diversen Messungen zu erkennen ist und immer am \bar{Y} -Punkt lokalisiert ist, lässt sich über eine Abmessung des Abstandes zwischen zwei Oberflächenzuständen diese Kalibrierung von k_{\parallel} präzise durchführen. Die Distanz $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ beträgt bei einer Ag(110)-Oberfläche $0,73 \text{\AA}^{-1}$ [130]. In einer 600×600 Datenpunkte umfassenden Messung lässt sich der Abstand der Oberflächenzustände $\bar{Y}\bar{Y}$ zu einer Breite von (150 ± 2) Bildpunkten bestimmen, was für die skalierten 150×150 Bildpunkte großen Karten einen Umrechnungsfaktor von $1 \text{ px} \hat{=} (0,039 \pm 0,001) \text{\AA}^{-1}$ zur Folge hat. Eine beispielhafte Messung bei einer Anregungsenergie von 72 eV ist in Abbildung 5.11 dargestellt, die relevanten Hochsymmetriepunkte der Ag(110)-Oberfläche sind darin rot beschriftet.

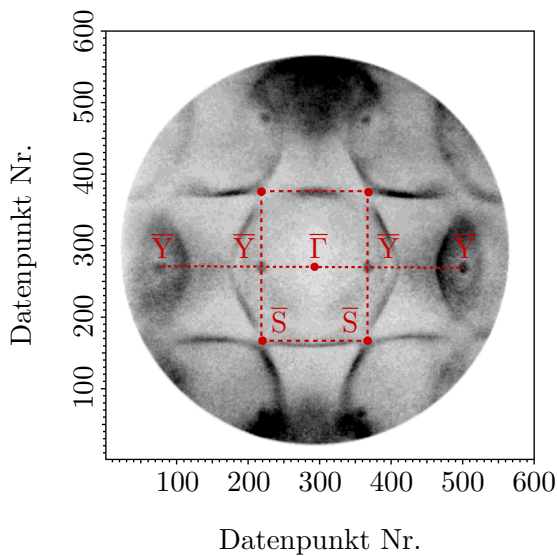


Abb. 5.11: Kalibrierung der Impulskomponente parallel zur Probenoberfläche k_{\parallel} über den Abstand der Ag(110)-Oberflächenzustände am \bar{Y} -Punkt. Zur genaueren Bestimmung des $\bar{Y}\bar{Y}$ -Abstandes wurde ein unskaliertes Datensatz mit einer Auflösung von 600×600 Bildpunkten verwendet. Als Anregungsenergie wurde $E_{\text{Ph}} = 72 \text{ eV}$ ausgewählt – hier sind die Oberflächenzustände deutlich erkenntlich und der \bar{S} -Punkt (Eckpunkt der rechteckigen Brillouinzone) kann als zusätzlicher Kontrollpunkt für die Skalierung dienen.

Der durch das Ausmessen von Hochsymmetriepunkten der ersten Brillouinzone bestimmte Skalierungsfaktor muss nicht zwangsläufig für höhere Brillouinonen seine Gültigkeit behalten. Aufgrund von Abbildungsfehlern des Mikroskops wie sphärischer Aberration kann der Skalierungsfaktor eine k_{\parallel} -Abhängigkeit aufweisen [131]. Zur Kontrolle der Datensätze auf sphärische Aberration wurden einzelne Hochsymmetriepunkte mit bekannten Werten für k_x/k_y aus der in Abbildung 5.11 dargestellten Fermikarte ausgelesen und in Abbildung 5.12 aufgetragen. Die x -Achse gibt hierbei die ausgelesenen Positionen der Signale auf dem Detektor wieder, die y -Achse den aus der Literatur entnommenen nominellen Wert für k_x . Bei einer Abwesenheit von Aberrationseffekten ergibt sich eine lineare Skalierung der Datenpunkte. Ein solches Modell wird durch die eingezeichnete blaue Linie beschrieben. Ihre Steigung steht im Einklang mit dem berechneten Skalierungsfaktor von $1 \text{ px} \hat{=} (0,039 \pm 0,001) \text{\AA}^{-1}$. Eine nichtverschwindende sphärische Aberration führt zu

zusätzlichen Termen im Skalierungsfaktor, die aus Symmetriegründen gerade sein müssen. Das einfachste Modell hierfür stellt einen aus einer Konstante plus einem quadratischen Term bestehenden Skalierungsfaktor dar. Der funktionelle Zusammenhang zwischen k_x und der Position auf dem Detektor wird folglich durch ein Polynom dritten Grades beschrieben. Passt man dieses Modell an die Messdaten an, erhält man die eingezeichnete schwarze Kurve, die sich nur für hohe Werte von k_{\parallel} nennenswert von der Geradengleichung unterscheidet. Somit kann eine Obergrenze der sphärischen Aberration von etwa 10 % ausgelesen werden. Dieser Vorgang wurde für k_y wiederholt und zeigte auch hier eine Aberration von weniger als 10 % Abweichung im Skalierungsfaktor.

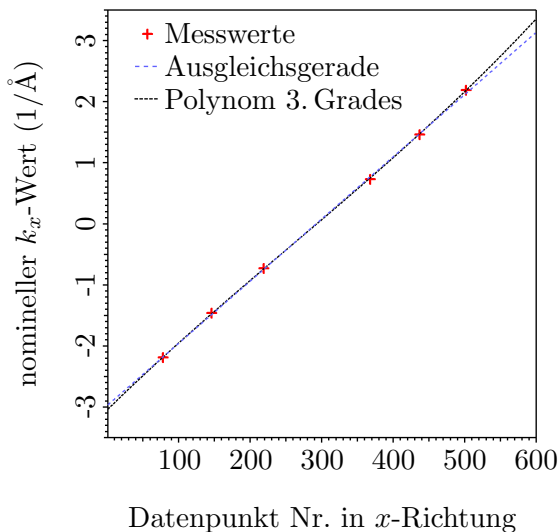


Abb. 5.12: Überprüfung des Datensatzes auf sphärische Aberration. Zur Bestimmung des Ausmaßes an Bildverzerrung wurden ausgezeichnete Hochsymmetriepunkte mit tabellierten k -Werten aus der Fermikarte in Abbildung 5.11 ausgelesen und ihre nominellen k_x -Werte über ihrer Position auf der Mikrokanalplatte aufgetragen (rote Messwerte). An die Daten wurde anschließend einmal ein lineares Modell (konstanter Skalierungsfaktor, blaue Linie) sowie einmal ein Polynom dritten Grades (quadratischer Skalierungsfaktor, schwarze Linie) angeglichen.

Da die Messdaten durch beide Modelle gut beschrieben werden, wird zur weiteren Datenauswertung ein konstanter Skalierungsfaktor verwendet. Die Hauptintensitäten der untersuchten Molekülorbitale befinden sich ohnehin in einem Bereich des Detektors, in dem sich unabhängig vom gewählten Modell die gleichen Skalierungen ergeben. Desweiteren begrenzt der Photoemissionshorizont die meisten Messungen auf k_{\parallel} -Werte mit nahezu konstanten Abständen, sodass diese Näherung eines konstanten Skalierungsfaktors als gerechtfertigt angesehen werden kann. Es sei allerdings an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass bei nicht verschwindender sphärischer Aberration zusätzlich die gemessenen Intensitäten korrigiert werden müssen: Entspricht ein Bildpunkt z. B. den tatsächlichen Ausmaßen von $0,011 \text{ \AA}^{-1} \times 0,011 \text{ \AA}^{-1}$ anstatt von $0,010 \text{ \AA}^{-1} \times 0,010 \text{ \AA}^{-1}$, so repräsentiert er einen um 21 % größeren Flächeninhalt im Impulsraum. Entsprechend erhöht sich die Anzahl an eintreffenden Photoelektronen und somit die gemessene Zählrate signifikant und muss anschließend bei einer Umskalierung mit angeglichen werden.

Zur Berechnung des Skalarproduktes $\vec{A} \cdot \vec{k}$ wird zunächst die z -Komponente des Impulsvektors über $k_z = \sqrt{(2m/\hbar^2) \cdot (E_{\text{Ph}} - \Phi - E_{\text{B}}) - k_{\parallel}^2}$ bestimmt, wobei die Komponente des

Impulsvektors parallel zur Oberfläche über $k_{\parallel} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ festgelegt ist. Der Betrag von \vec{A} wurde bereits durch die Photonenflussnormierung in Kapitel 5.2 verrechnet. Somit ergibt sich für eine Addition einer Messung mittels links-zirkular-polarisierten Lichtes mit einer Messung unter Verwendung rechts-zirkular-polarisierten Lichtes bei einer Einstrahlrichtung in negativer y -Richtung und einem Einstrahlwinkel von 65° zur Oberflächennormalen ein Normierungsfaktor von:

$$|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2 = k_x^2 + \cos^2(65^\circ) \cdot k_y^2 - 2 \cdot \cos(65^\circ) \cdot \sin(65^\circ) \cdot k_y \cdot k_z + \sin^2(65^\circ) \cdot k_z^2 . \quad (5.2)$$

Dies ist der gleiche Normierungsfaktor, der sich auch für die Addition einer Messung unter Verwendung s-polarisierten Lichtes mit einer Messung mittels p-polarisierter Strahlung ergeben würde. Die aus der Kurvenanpassung extrahierte Fläche des Molekülorbitalsignales wird nun durch den $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$ -Faktor geteilt, wobei darauf geachtet werden muss, dass dieser für das HOMO und das LUMO aufgrund der geringfügig unterschiedlichen Bindungsenergien und somit unterschiedlichen k_z -Komponenten einzeln bestimmt wird.

Abbildung 5.13 zeigt in Grün ein Profil der normierten Intensität des HOMO, aufgetragen über der Energie der anregenden Strahlung bei einem selektierten k_{\parallel} mit $(k_x/k_y) \approx (-0,3 \text{ \AA}^{-1}/-1,8 \text{ \AA}^{-1})$. Dieser Punkt wurde so gewählt, dass er bei der kleinsten Anregungsenergie von 20 eV gerade noch innerhalb des Photoemissionshorizontes liegt. Somit wird sichergestellt, dass große Teile der ansteigenden niederenergetischen Flanke des Wirkungsquerschnittes abgebildet werden, ohne dass das Profil zusätzlich durch ein Abschneideereignis des Photoemissionshorizontes modifiziert wird. Es ergibt sich ein maximaler Wirkungsquerschnitt bei einer Anregungsenergie von etwa 25 eV, was den Erwartungen aufgrund von DFT-Rechnungen entspricht [10]. Das in Blau eingezeichnete Profil des LUMO zeigt dessen normierte Intensität an der Stelle seines Hauptsignals im Impulsraum bei $(k_x/k_y) \approx (0,0 \text{ \AA}^{-1}/-1,6 \text{ \AA}^{-1})$. Sein Maximum liegt bei einer Anregungsenergie von etwa 24 eV und somit ca. 1 eV niedriger als das des HOMO, was auf die verschiedenen Bindungsenergien der beiden betrachteten Orbitale (1,9 eV für das HOMO bzw. 0,7 eV für das LUMO) zurückgeführt werden kann.

Bis zu diesem Punkt der Auswertung existieren manche Datenpunkte aufgrund der überlappenden Messreihen bei Anregungsenergien zwischen 68 eV und 74 eV immer noch zweifach. Wie aus der Auftragung über der Photonenenergie in Abbildung 5.13 ersichtlich ist, erzeugen die beiden Messreihen jedoch keine Unstetigkeit im Profil, sodass auf eine Anpassung der beiden Teilspektren aufeinander verzichtet werden kann und in der weiteren Auswertung für doppelte Datenpunkte deren Mittelwert Verwendung findet. Dies deutet auch darauf hin, dass der Bedeckungsgrad von PTCDA auf Ag(110) des ersten Ex-

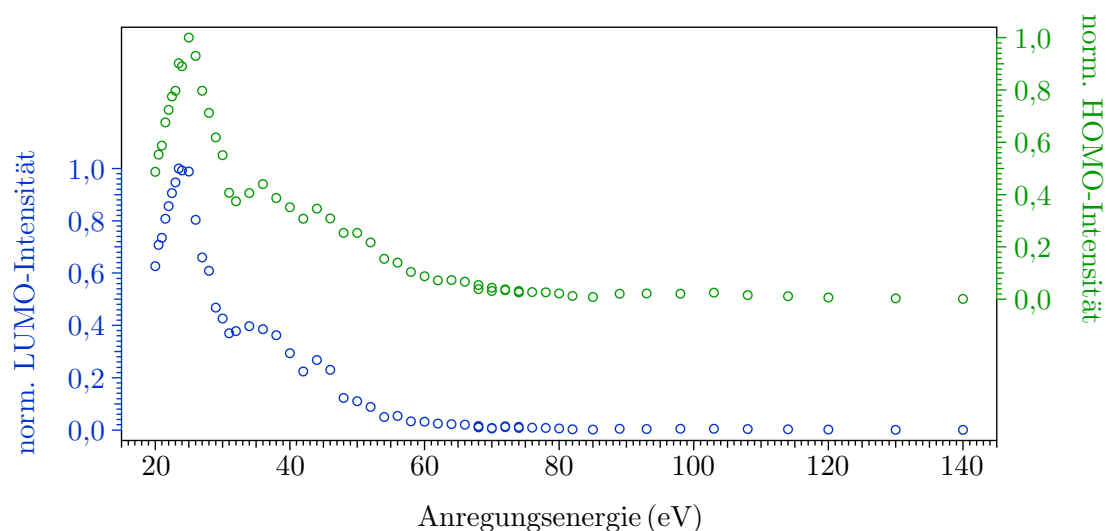


Abb. 5.13: Normierte Intensität des Organiksignals nach allen Korrekturschritten in Abhängigkeit der Anregungsenergie. Das Profil des PTCDA-HOMO (grün) wurde aus dem dreidimensionalen Datensatz bei $(k_x/k_y) \approx (-0,3 \text{ \AA}^{-1}/-1,8 \text{ \AA}^{-1})$ extrahiert, das des LUMO (blau) bei $(k_x/k_y) \approx (0,0 \text{ \AA}^{-1}/-1,6 \text{ \AA}^{-1})$. Aufgrund der hohen Werte für k_{\parallel} können hier weite Teile der ansteigenden Flanke bei niedrigen Photonenergien gemessen werden.

perimentes durch das zweite Experiment gut reproduziert wurde. Aufgrund der Vielzahl an Auswerteschritten mit teilweise nicht genau definierbaren Unsicherheiten, lassen sich Fehlerbalken für Abbildung 5.13 nicht quantitativ bestimmen. Hierbei ist beispielsweise nicht sicher, inwiefern die Photonausbeute des verwendeten Goldnetzes von den Literaturwerten abweicht. Die Oszillationen der Intensitätsprofile zwischen 32 eV und 54 eV Anregungsenergie liegen nicht zweifelsfrei außerhalb der Unsicherheit des Experimentes und sollten nicht als signifikante Signale interpretiert werden.

5.4 Rekonstruktion im Impulsraum

Noch bestehen die Datensätze für das LUMO und HOMO von PTCDA aus einer Vielzahl an zweidimensionalen Impulskarten für verschiedene Anregungsenergien. Um das Molekülorbital dreidimensional im Impulsraum zu rekonstruieren, müssen die durch den Messprozess entstandenen Projektionen der Kugelschalen auf die k_x/k_y -Ebene invertiert werden. Hierzu wird für jedes der Orbitale ein neuer $k_x/k_y/k_z$ -Datenwürfel erstellt und mittels eines Computeralgorithmus mit den zur Verfügung stehenden Messwerten gefüllt. Die hierzu notwendigen quantitativen Zusammenhänge wurden bereits im letzten Teilkapitel im Rahmen der Berechnung des Skalarproduktes $\vec{A} \cdot \vec{k}$ eingeführt.

Schneidet man einen so erhaltenen Datensatz bei einem konstanten k_z , ergibt sich eine Impulskarte, wie sie in Abbildung 5.14 a) für das PTCDA-HOMO bei $k_z = 1,84 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. in b) für das PTCDA-LUMO bei $k_z = 1,92 \text{ \AA}^{-1}$ abgebildet ist. Jeder dargestellte Kreisring entspricht einer diskreten Anregungsenergie. Da die Krümmung der Hemisphären relativ gering ist und die Rückprojektion bei der Verschiebung der Messdaten auf ganzzahlige Pixelwerte rundet, gibt es in der Mitte des Bildes einen breiten Kreisring zwischen k_{\parallel} von $0,3 \text{ \AA}^{-1}$ und $1,1 \text{ \AA}^{-1}$, innerhalb dessen die komplette Fläche durch die Messung mit der niedrigsten Anregungsenergie ($E_{\text{Ph}} = 20 \text{ eV}$) ausgefüllt wird. Bei noch kleineren Werten von k_{\parallel} existieren keine Datenpunkte mehr, da hier die Summe aus k_{\parallel}^2 und k_z^2 einen Gesamtimpulsvektor ergibt, der einer Anregungsenergie unterhalb von 20 eV entspricht.

Betrachtet man einen Schnitt bei höheren k_z -Werten, so werden diese Fehlstellen gefüllt; zu niedrigeren k_z -Werten erhöht sich der Radius des inneren Kreises ohne Datenpunkte. Dreidimensional betrachtet existiert somit im Inneren des Impulsraumdatensatzes eine Vollkugel ohne Messdaten sowie dünne Kugelschalen ohne Messwerte zwischen den einzelnen Datensätzen. Dass die Anregungsenergie des Experimentes auch nach oben hin limitiert ist, beeinflusst die Rekonstruktion hingegen nur minimal, da bei den entsprechenden Impulswerten nur schwache Molekülsignale zu erwarten sind (vgl. auch Abbildung 5.13, welche für Anregungsenergien oberhalb von 80 eV verschwindende Intensität zeigt).

Zusätzlich fehlt für eine vollständige Rekonstruktion im Impulsraum der gesamte Halbraum mit negativen k_z Werten. Mit dem derzeitigen Stand der Technik sind diese Zustände nicht spektroskopierbar. Für ein weiteres Vorgehen muss daher davon ausgegangen werden, dass der gemessene Halbraum eine geeignete Näherung für die fehlende Hälfte des Datensatzes darstellt, auch wenn feststeht, dass der Einfluss des Substrats die Symmetrie des Moleküls in k_z -Richtung aufhebt.

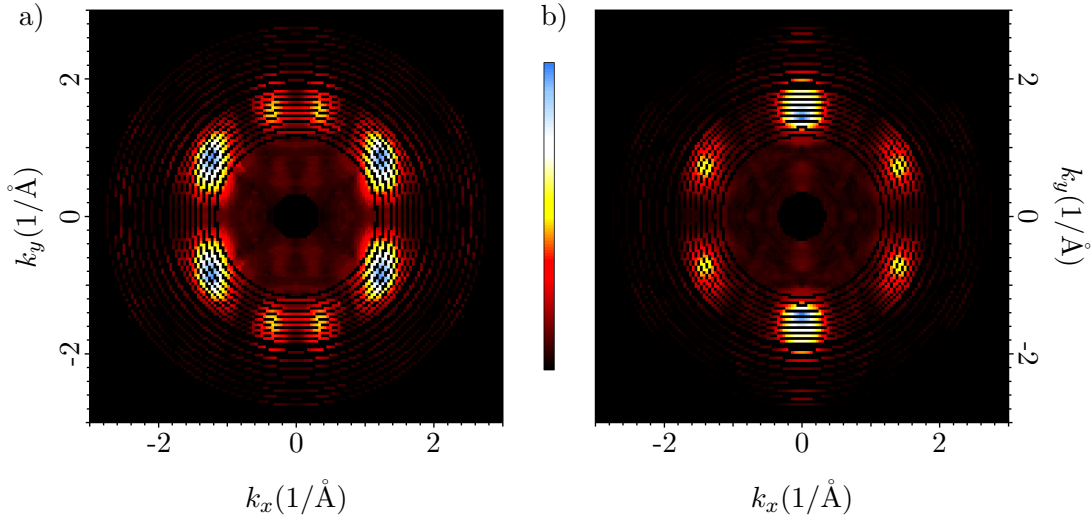


Abb. 5.14: Rückprojektion der Intensitäten auf Kugelschalen. Gezeigt sind Intensitätskarten des HOMO (a) und LUMO (b) bei einem k_z -Wert von $1,84 \text{ \AA}^{-1}$ respektive $1,92 \text{ \AA}^{-1}$. Betrachtet man solche Schnitte durch den dreidimensionalen Datensatz bei einem konstanten k_z -Wert, erhält man aufgrund der diskreten Anregungsenergien kreisförmige Bereiche, auf denen die Messdaten liegen. Schnitten bei niedrigen k_z -Werten mangelt es an Datenpunkten in der Bildmitte, da die niedrigste Anregungsenergie von 20 eV für die Bindungsenergie des HOMO einem k_{ges} von $1,89 \text{ \AA}^{-1}$ entspricht. Für das LUMO ergibt sich aufgrund der um $1,2 \text{ eV}$ kleineren Bindungsenergie ein minimaler Wert für k_{ges} von $1,97 \text{ \AA}^{-1}$.

Im nächsten Auswerteschritt werden nun die Wurzel aus der Zählrate gezogen und anschließend Lücken im Datensatz durch Interpolation der Messdaten ausgefüllt. Für fehlende Datenpunkte des PTCDA-HOMO bei Werten von $k_{\text{ges}} < 1,9 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. $k_{\text{ges}} < 2,0 \text{ \AA}^{-1}$ im Fall des PTCDA-LUMO wird von den letzten vorhandenen Messwerten aus zum Punkt $(k_x/k_y/k_z) = (0/0/0) \text{ \AA}^{-1}$ hin linear interpoliert. Hierbei wird das aus der DFT Rechnung bekannte Vorwissen verwendet, dass sich die Wellenfunktionen von HOMO und LUMO in z -Richtung antisymmetrisch zum Ursprung verhalten. Anschließend wird der erhaltene Datensatz für positive k_z an der k_x/k_y -Ebene auf negative k_z -Werte gespiegelt.

Die Betragsquadratbildung in \mathbb{C} weist mehreren Elementen der Definitionsmenge das selbe Element der Wertemenge zu und stellt folglich keine injektive Abbildung dar. Der oben erwähnte Umkehrschritt des Wurzelziehens ist daher kein eindeutiger. Im Allgemeinen kann auf eine Ausgangswellenfunktion ein beliebiger Phasenfaktor $e^{i\alpha}$ multipliziert werden, ohne das Ergebnis des Betragsquadrates dieser Wellenfunktion zu verändern. Etabliert ist allerdings eine Darstellungsform, in der Orbitalwellenfunktionen als rein reelle Größen beschrieben werden. Die komplexe Phase wird hierdurch auf ein positives oder negatives Vorzeichen der Wellenfunktion reduziert. Dies ist insofern sinnvoll, als dass nur die relativen Phasenbeziehungen, nicht aber die absoluten Werte der Phasenwinkel physikalisch von Relevanz sind.

Sofern man sich einer rein reellen Beschreibung der Orbitalwellenfunktion im Impulsraum bedient, verbleibt daher die Frage nach ihrem Vorzeichen. Um diese Phaseninformation aus den Messdaten zu rekonstruieren, kann ein sogenannter *hybrid input output* (HIO) Algorithmus verwendet werden [132]. Es wurde bereits gezeigt, dass eine derartige Phasenrekonstruktion für PTCDA auf Ag(110) für einen einzelnen Schnitt im Impulsraum die gleiche Phase generiert wie eine DFT-Rechnung für ein isoliertes PTCDA-Molekül [8]. Prinzipiell kann ein solches Verfahren nun für alle Impulskarten bei verschiedenen k_z -Werten einzeln durchgeführt werden oder aber so erweitert werden, dass es die Phase eines dreidimensionalen Datensatzes rekonstruiert. Der daraus resultierende wissenschaftliche Mehrgewinn ist angesichts der hierzu nötigen Rechenzeit (\approx Faktor 100 im Vergleich zur zweidimensionalen Rekonstruktion) allerdings fraglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher auf eine Rekonstruktion der Phase aus den experimentellen Daten verzichtet und stattdessen das Vorzeichen der experimentell bestimmten Wellenfunktion so gewählt, dass es mit dem der DFT-Wellenfunktion identisch ist. Die Wellenfunktion im Impulsraum ergibt sich somit über $\varphi(\vec{k}) = \sqrt{I} \cdot \sin(\alpha)$, wobei I die gemessene Intensität und α die aus einer Fouriertransformation der berechneten DFT-Wellenfunktion stammende Phase bezeichnet, welche die Werte $\pi/2$ oder $-\pi/2$ annimmt. Um die Auflösung der berechneten Impulsraumphase an den Datenabstand der experimentellen Magnitude anzupassen, wurde hierzu vor der Fouriertransformation die DFT-Wellenfunktion in allen Raumrichtungen bis zur gewünschten Größe des Datensatzes symmetrisch mit Nullen aufgefüllt (englisch: *zero-padding*). Die Auflösung der Fouriertransformierten Δk ergibt sich hierbei über den Zusammenhang $\Delta k_i = (2 \cdot \pi) / (2 \cdot r_{\max, i})$, mit $i \in \{x, y, z\}$. Hierbei bezeichnet $2 \cdot r_{\max, i}$ den durch den Ursprungsdatensatz abgedeckten Realraumbereich, inklusive Nullumgebung.

Der so erhaltene kombinierte Datensatz aus experimenteller Amplitude und berechneter Phase ist in Abbildung 5.15 für das PTCDA-HOMO dargestellt. Teilbild a) zeigt hierbei einen Schnitt durch den Impulsraum bei $k_z = 2,8 \text{ \AA}^{-1}$. Die Phasengrenzen passen sehr gut zu den experimentellen Amplituden, sodass die gemessenen Signale nicht geschnitten werden. Dies ist ein Indiz dafür, dass die k_{\parallel} -Kalibrierung des Experimentes korrekt vollzogen wurde. Am Ort des schwarzen Punktes im ersten Quadranten wurde aus dem Datensatz bei einem fixen (k_x/k_y) ein Profil entlang k_z extrahiert. Es ist in Teilbild b) in schwarzer Farbe dargestellt, wobei in dieser Auftragung die Amplitude auf ihr Maximum normiert ist. Zum Vergleich ist in Rot ein normiertes Profil durch den berechneten Datensatz (Fouriertransformation der DFT-Wellenfunktion) gezeigt.

Trotz all der bis hierhin verwendeten Näherungsschritte ist die Übereinstimmung zwischen den beiden Graphen ausgesprochen gut. Bei $k_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$ ist ein kleiner Knick im Bereich der linearen Interpolation des experimentellen Datensatzes bei kleinen Werten für $|k_z|$ erkenntlich – hier musste in einem zusätzlichen Schritt manuell eine Schicht

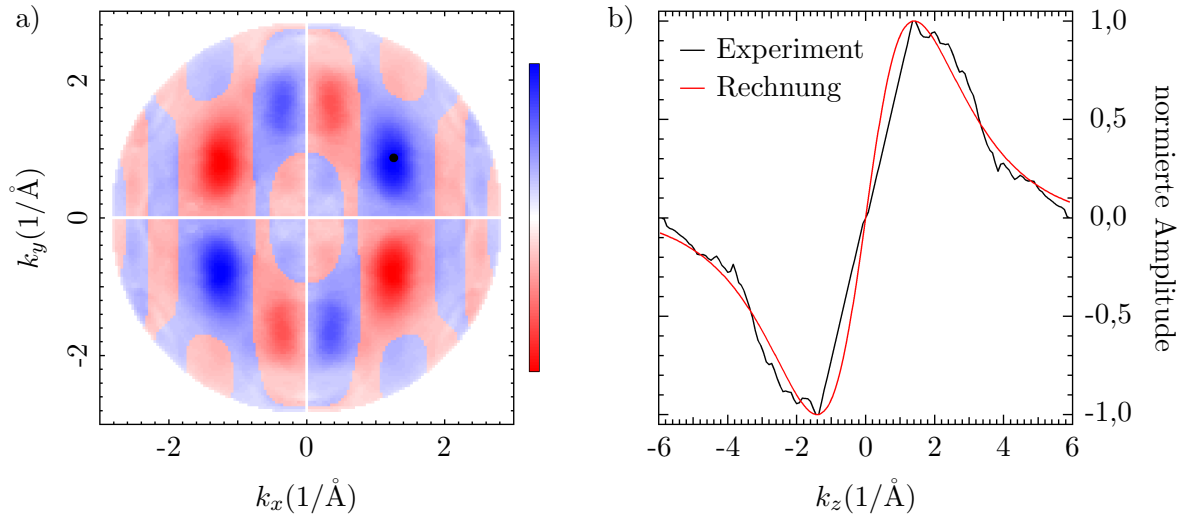


Abb. 5.15: Rekonstruierter Impulsraum des HOMO. In a) ist ein Schnitt durch den dreidimensionalen Impulsraum bei $k_z = 2,8 \text{ \AA}^{-1}$ gezeigt. Rote und blaue Farbgebung kennzeichnen Signale unterschiedlicher Phase. Teilbild b) zeigt in Schwarz ein Profil entlang k_z auf einem der Hauptsignale aus a), markiert mit einem schwarzem Punkt. Ein entsprechendes Profil aus dem berechneten Datensatz ist zum Vergleich in Rot dargestellt.

mit exakt verschwindender Intensität eingefügt werden, um Artefakte in der anschließenden Fouriertransformation in den Realraum zu vermeiden. Zusätzlich wurden im Fall des HOMO Datenpunkte bei $k_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$ und $k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$ auf eine exakt verschwindende Amplitude gesetzt. Dies folgt aus der bekannten Symmetrie der Wellenfunktion und ist in Abbildung 5.15 an dem markanten weißen Kreuz erkenntlich.

Ein analoges Schaubild für das PTCDA-LUMO ist in Abbildung 5.16 gegeben. Teilbild a) zeigt hierbei einen Schnitt durch den dreidimensionalen Impulsraum bei $k_z = 2,5 \text{ \AA}^{-1}$. Die Hauptintensitäten sind auch hier einheitlich eingefärbt, allerdings liegen die beiden intensitätsschwachen Signale bei $(k_x/k_y) = (0 \text{ \AA}^{-1} / 2,6 \text{ \AA}^{-1})$ und $(k_x/k_y) = (0 \text{ \AA}^{-1} / -2,6 \text{ \AA}^{-1})$ exakt auf den berechneten Phasengrenzen. Dies ist ein Resultat der bereits diskutierten geringfügigen sphärischen Aberration bei hohen Werten für k_{\parallel} , welche die gemessenen Signale näher in die Bildmitte rückt. Da die betroffenen Signale nur schwache Intensität aufweisen und in weiten Bereichen der Messungen mit variierender Photoenergie außerhalb des Photoemissionshorizontes liegen, sind aufgrund dieser fehlerbehafteten Phasenzuweisung allerdings keine nennenswerten Auswirkungen zu erwarten. Das LUMO besitzt in der k_x/k_y -Ebene lediglich bei $k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$ eine Knotenebene; entsprechende Datenpunkte wurden auch hier manuell auf Null gesetzt, wie an der weißen Linie erkenntlich ist. In Teilbild b) sind wieder normierte Profile der Impulsraummodelle über k_z aufgetragen. Sie wurden an der in a) schwarz markierten Position aus den dreidimensionalen Datensätzen extrahiert. Die Übereinstimmung zwischen Expe-

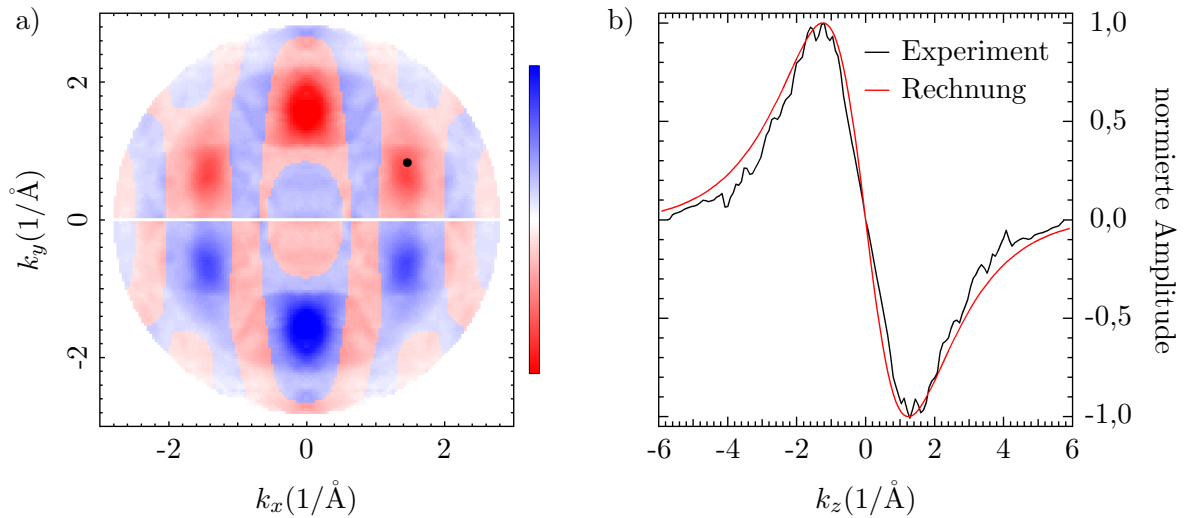


Abb. 5.16: Rekonstruierter Impulsraum des LUMO analog zu Abbildung 5.15. Teilbild a) zeigt einen Schnitt durch den dreidimensionalen Impulsraum bei konstantem $k_z = 2,5 \text{ \AA}^{-1}$. Rechts daneben sind in b) Profile der normierten Amplituden über k_z für den berechneten Datensatz (in Rot) sowie den gemessenen Datensatz (schwarz) aufgetragen.

periment (schwarze Linie) und der Fouriertransformierten des DFT-Orbitals (rote Linie) ist auf diesem Signal ausgesprochen gut.

Das k_z -Profil des gemessenen Hauptsignals bei $k_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$ zeigt eine geringere Konformität mit dem berechneten Datensatz. Hier kommt es zu einer zusätzlichen Schulter, wie bereits in einer Arbeit von Weiß *et al.* [10] berichtet, deren Ursprung nicht zweifelsfrei geklärt werden kann. Auch am $\bar{\Gamma}$ -Punkt weichen berechneter und gemessener Datensatz signifikant voneinander ab. Hier führt der in einer Veröffentlichung von Ziroff *et al.* [5] dokumentierte Hybridisierungszustand des PTCDA-Moleküls mit der Silberoberfläche zu zusätzlicher Intensität in den Messdaten, die durch die DFT-Rechnung des isolierten Moleküls nicht nachgebildet wird. Es sind jedoch gerade diese k -abhängigen Unterschiede zwischen Messdaten und Theorie, welche die Stärke des hier verwendeten Impulsmikroskopie-Ansatzes zeigen: Wäre lediglich die Intensität des Hauptmaximums experimentell bestimmt worden, so wäre der Zugang zu einer Qualität der Übereinstimmung, wie sie in Abbildung 5.16 b) gezeigt ist, verwährt geblieben.

Die kompletten dreidimensionalen Messdaten können den Abbildungen 5.17 für das HOMO sowie 5.18 für das LUMO entnommen werden. Sie stimmen größtenteils im Rahmen der durch Messung und Datenauswertung existierenden Unsicherheiten mit den Erwartungen (siehe Abbildung 5.2 b) und d) für die berechneten Impulsraumdaten) überein. Im Fall des HOMO sind Isoflächen für einen Wert von $\pm 60\%$ der Maximalwerte erstellt. Für das LUMO wurde dieser Wert auf $\pm 40\%$ reduziert, um die Form der Nebenmaxima anschaulich darzustellen.

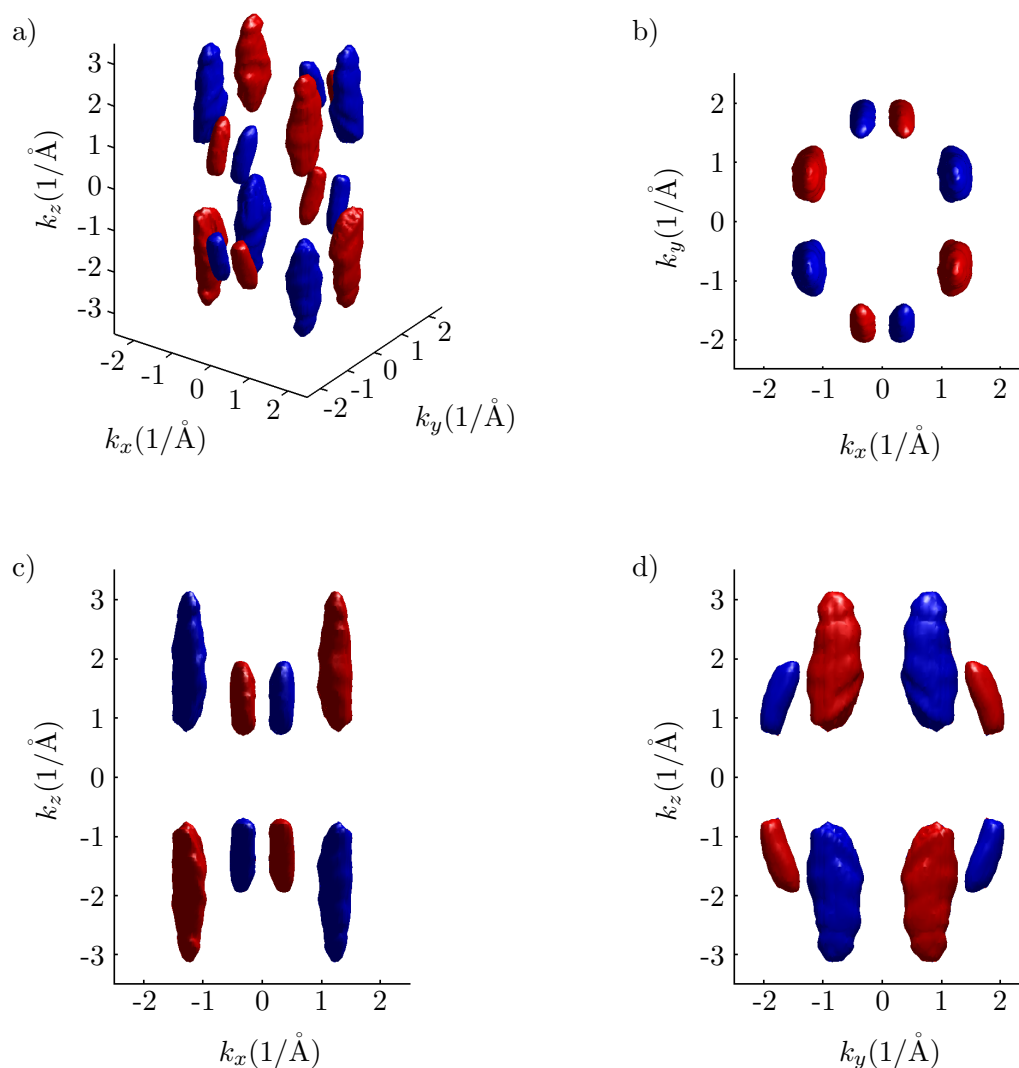


Abb. 5.17: Dreidimensionales Modell des rekonstruierten Impulsraumes für das PTCDA-HOMO. Gezeigt sind Isoflächendarstellungen mit einem Schwellenwert von $\pm 60\%$ aus unterschiedlichen Perspektiven.

Signifikante Abweichungen der experimentellen Impulsraummodelle zu den berechneten Datensätzen sind vor allem für das HOMO in Teilbild d) von Abbildung 5.17 (Blick aus positiver x -Richtung) erkenntlich: Die äußeren Signale sind hierbei nicht parallel zur k_z -Achse, sondern ihre Maxima weisen für kleine k_z größere k_y -Werte auf. Die k_x -Positionen sind hingegen nicht beeinflusst, wie aus Teilbild c) deutlich wird. Für Isoflächen mit niedrigerem Schwellenwert ist dieser Effekt kaum sichtbar. Erste noch unveröffentlichte Rechnungen für das PTCDA-HOMO mit einem IAC-Ansatz anstelle eines Ebene-Wellen-Endzustandes zeigen ein vergleichbares Verhalten, sodass diese Unterschiede zwischen gemessenem und berechnetem Impulsraum vermutlich auf einen Endzustandseffekt zurückzuführen sind. Das Hauptsignal des LUMO zeigt ein vergleichbares, wenn auch we-

niger stark ausgeprägtes Verhalten. Auch dieses Schieben der LUMO-Hauptintensität zu kleineren Werten von k_{\parallel} für wachsende Anregungsenergien wird durch IAC-Rechnungen qualitativ wiedergegeben.

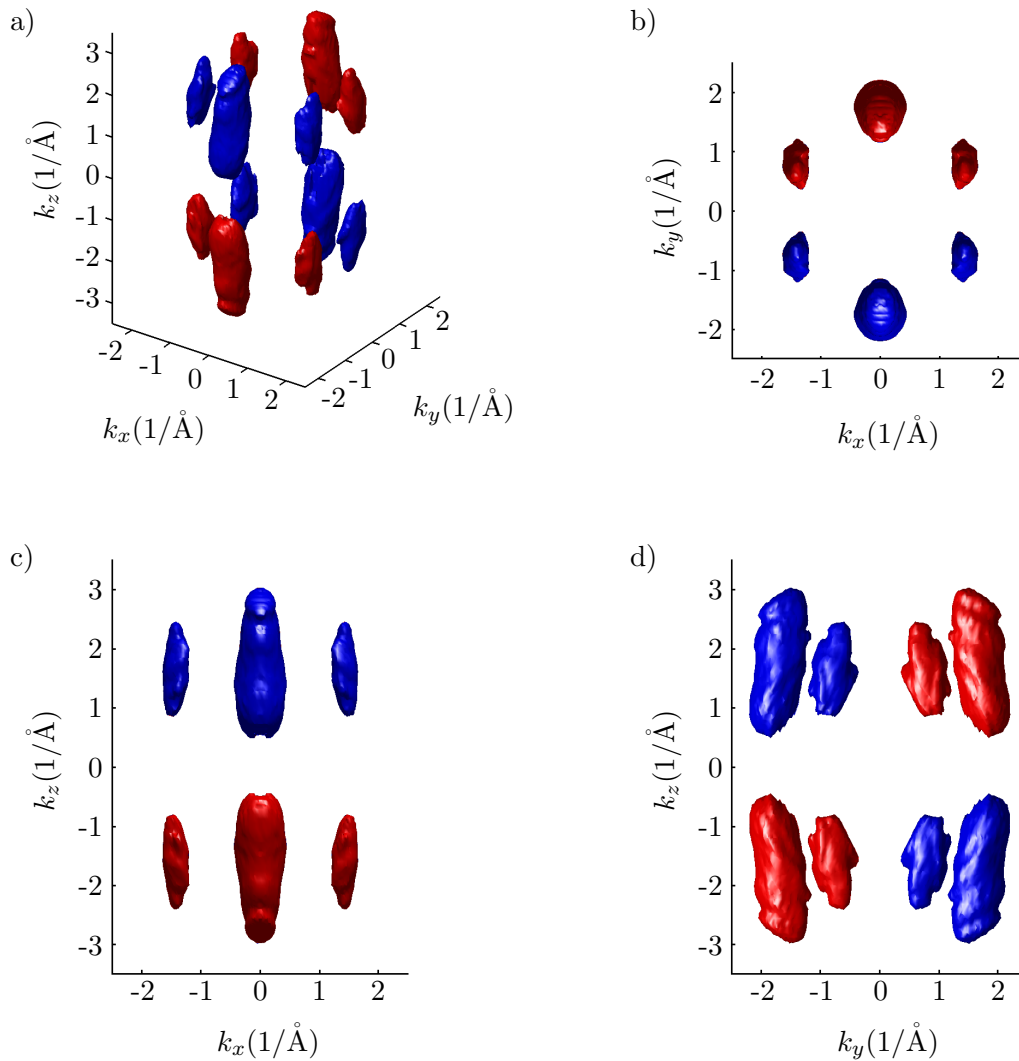


Abb. 5.18: Dreidimensionales Modell des rekonstruierten Impulsraumes für das PTCDA-LUMO analog zu Abbildung 5.17. Gezeigt sind Isoflächendarstellungen aus unterschiedlichen Perspektiven mit einem Schwellenwert von $\pm 40\%$.

5.5 Rekonstruktion im Realraum

Im letzten Schritt der Orbitalrekonstruktion führt eine dreidimensionale schnelle Fouriertransformation (*fast Fourier transform*, FFT) den Impulsraumdatensatz in den Realraum über. Hierfür wird der ursprünglich $151 \times 151 \times 298$ Messpunkte umfassende Datenwürfel mittels einer Einbettung in Nullen auf eine Größe von $1024 \times 1024 \times 1024$ erweitert. Dies legt die Auflösung der Fouriertransformierten zu $\Delta r_i = 0,154 \text{ \AA}$, $i \in \{x, y, z\}$ fest. Der berechnete Impulsraum wird mit der gleichen Prozedur in den Realraum transformiert. Dies stellt sicher, dass die Auflösung beider Datensätze identisch ist und ermöglicht 1:1 Gegenüberstellungen berechneter und gemessener Orbitale, wie sie in Abbildung 5.19 a) für das HOMO sowie in Abbildung 5.20 a) für das LUMO dargestellt sind.

Bei beiden Abbildungen handelt es sich um Schnitte durch das jeweilige dreidimensionale Realraumorbital bei $z = 0,6 \text{ \AA}$, was dem z -Wert mit maximaler Elektronendichte oberhalb der Molekülebene entspricht. Die oberen Bildhälften (positive y -Werte) zeigen die berechneten Realraumwellenfunktionen des PTCDA-HOMO respektive LUMO. In der unteren Bildhälfte sind zum direkten Vergleich die aus den experimentellen Daten rekonstruierten Wellenfunktionen abgebildet. Aufgrund der bekannten Symmetrie in y -Richtung (die xz -Ebene ist Symmetrieebene mit Vorzeichenwechsel) werden durch diese Gegenüberstellungen lediglich redundante Information ausgeblendet. Berechnete und experimentelle

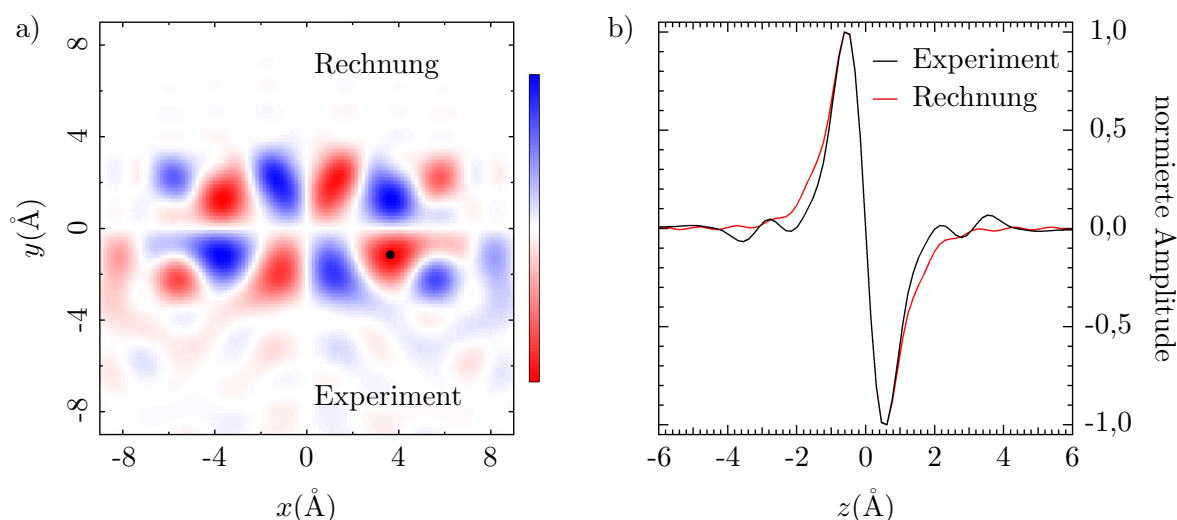


Abb. 5.19: Rekonstruierter Realraum des PTCDA-HOMO. Teilbild a) zeigt einen Schnitt durch den dreidimensionalen Realraum bei $z = 0,6 \text{ \AA}$. Die verwendete Farbgebung kennzeichnet hierbei das Vorzeichen der Wellenfunktion. In der oberen Bildhälfte (positive y -Werte) ist das berechnete, in der unteren Bildhälfte das aus den Messdaten rekonstruierte Molekülorbital abgebildet. Am schwarz markierten Punkt wurden Profile in z -Richtung extrahiert. Diese sind in Teilbild b) dargestellt, wobei der schwarze Graph das aus experimentellen Daten erstellte Profil zeigt. Der rote Graph zeigt das entsprechende Profil für den berechneten Datensatz.

Datensätze sind unabhängig voneinander jeweils auf ihr Maximum normiert. Während die berechneten Wellenfunktionen außerhalb der Region $-7 \text{ \AA} \leq x \leq 7 \text{ \AA} / -3,5 \text{ \AA} \leq y \leq 3,5 \text{ \AA}$ abrupt auf nahe Null abfallen, zeigen die aus den gemessenen Daten rekonstruierten Wellenfunktionen auch außerhalb dieser etwa der Van-der-Waals-Größe des PTCDA-Moleküls entsprechenden Fläche [8] signifikante Intensität. Dieses FFT-spezifische Artefakt rührt daher, dass aufgrund der Impulsraumbegrenzung der Messdaten durch die limitierte Größe des Elektronendetektors ein unvollständiger Impulsraumdatensatz fouriertransformiert wurde. Das Abschneiden der Signale bei großen Werten von k_{\parallel} erzeugt in der Fouriertransformierten zusätzliche Oszillationen [7]. Einzelne Bereiche der experimentellen Datensätze erscheinen durch diesen Effekt nach außen hin verzerrt. Abgesehen von derartigen Verzerrungen weisen experimentell bestimmte und berechnete Datensätze eine hohe Ähnlichkeit auf.

Auch die Ausdehnungen der Molekülorbitale in z -Richtung konnten durch das Experiment korrekt rekonstruiert werden. An den schwarz markierten Punkten in Teilbildern 5.19 a) und 5.20 a) wurden aus den dreidimensionalen Datensätzen eindimensionale Profile in z -Richtung extrahiert. Im Fall des HOMO handelt es sich um einen Ort maximaler Magnitude der Wellenfunktionen, weshalb er sich für den Vergleich anbietet. Die z -Abhängigkeit der experimentellen (schwarze Linie) sowie der berechneten Daten (ro-

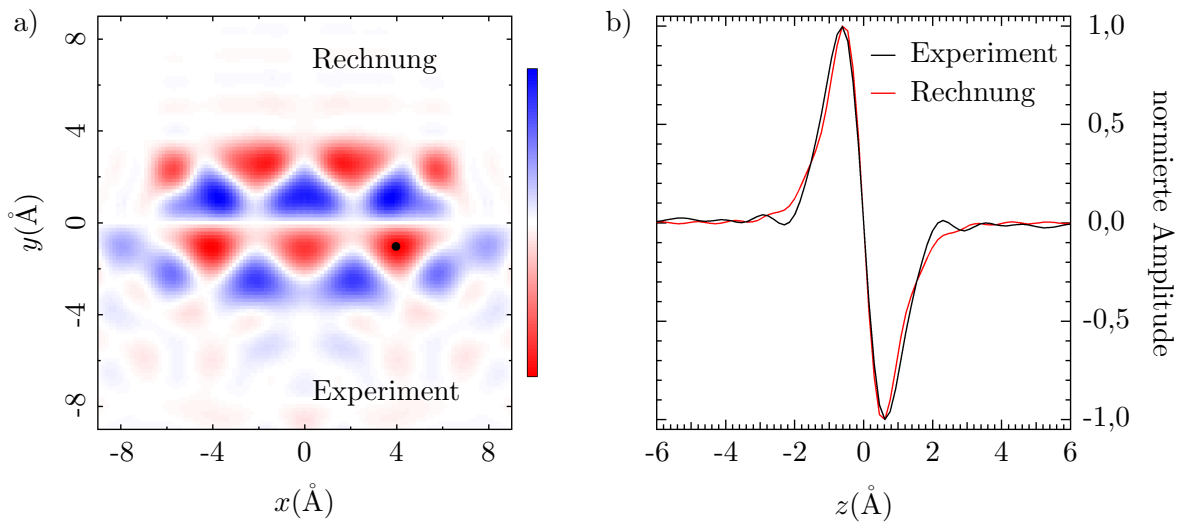


Abb. 5.20: Rekonstruierter Realraum des PTCDA-LUMO analog zu Abbildung 5.19. In Teilbild a) ist ein Schnitt durch den dreidimensionalen Realraum bei $z = 0,6 \text{ \AA}$ dargestellt. Rote und blaue Farbgebung kennzeichnen Bereiche verschiedener Phase. Die obere Bildhälfte (positive y -Werte) zeigt die berechnete, die untere Bildhälfte die aus den Messdaten rekonstruierte Wellenfunktion. Profile in z -Richtung wurden an der mit einem schwarzen Punkt markierten Stelle extrahiert. Sie wurden einzeln normiert und sind in Teilbild b) dargestellt. Die schwarze Kurve zeigt hierbei die aus den experimentellen Daten ausgelesene Realraumamplitude, die rote Kurve den zugehörigen berechneten Graph.

te Linie) ist in Abbildung 5.19 b) dargestellt. Die Positionen der Maxima beider Profile sind im Rahmen der Auflösung identisch, die Halbwertsbreiten unterschieden sich mit $\Delta_{\text{FWHM}} \approx 0,08 \text{ \AA}$ um weniger als 10 %, was ebenfalls unterhalb des Punktabstandes der FFT liegt. Beide Profile zeigen leichte artifizielle Oszillationen, die in der endlichen Größe der Ausgangsdatensätze vor der FFT in den Realraum begründet liegen. Im Fall des LUMO wurden die Profile in z -Richtung an einem Ort extrahiert, der ein Kompromiss der Amplituden beider Datensätze darstellt (99,6 % der experimentellen Maximalamplitude, 95,4 % der Maximalamplitude des berechneten Datensatzes) und anschließend auf das Maximum der eindimensionalen Datensätze normiert. Dies dient einer erhöhten Vergleichbarkeit der Halbwertsbreiten sowie Positionen der Maxima. Auch für das LUMO sind die z -Werte maximaler Amplituden im Rahmen der Auflösung identisch. Die Halbwertsbreiten unterscheiden sich um $\Delta_{\text{FWHM}} \approx 0,07 \text{ \AA}$. Während bei der Betrachtung des HOMO der berechnete Datensatz die nominell höhere Breite aufweist, zeigt das LUMO entgegengesetztes Verhalten: Hier besitzt der aus den Messdaten rekonstruierte Datensatz die nominell höhere Breite. In beiden Fällen ist der Unterschied in den Halbwertsbreiten angesichts des Punktabstandes der FFT-Ergebnisse von $\Delta r_z = 0,154 \text{ \AA}$ allerdings als insignifikant einzustufen.

Im gleichen Stil (positive y -Werte zeigen das berechnete, negative y -Werte das aus den Messdaten rekonstruierte Molekülorbital) ist in Abbildung 5.21 ein dreidimensionales Modell des HOMO von PTCDA aus unterschiedlichen Blickwinkeln gezeigt. Es handelt sich hierbei um Isoflächendarstellungen bei einem Schwellenwert von 30 % (blau) sowie -30 % (rot) des Amplitudenmaximalwertes. Das berechnete Molekülorbital erscheint in dieser Darstellungsform in z -Richtung geringfügig ausgedehnter, da sich die z -Profile von Rechnung und Experiment bei der hier gewählten Isofläche merklich unterscheiden (vgl. Abbildung 5.19 bei einem Wert der normierten Amplitude von 0,3 bzw. -0,3). Auch in x - und y -Richtung sind leichte Unterschiede in den Formen der Molekülorbitale erkenntlich. Bedenkt man allerdings die Anzahl an Auswerteschritten und Näherungen, die vollzogen wurden, um bis zu diesem Punkt zu gelangen, ist die Übereinstimmung zwischen den beiden Modellhälften ausgesprochen gut.

Analog zu Abbildung 5.21 ist in Abbildung 5.22 das dreidimensionale Realraummodell des LUMO aus unterschiedlichen Perspektiven dargestellt. Auch hier wurden die Schwellenwerte der Isoflächen zu $\pm 30 \%$ des Amplitudenmaximalwertes gewählt. Wie Abbildung 5.20 b) entnommen werden kann, ergibt sich in diesem Fall eine identische Ausdehnung in z -Richtung für den berechneten sowie den aus Messdaten rekonstruierten Datensatz. Im Gegensatz zu den Darstellungen des HOMO in Abbildung 5.21 c) und d), in denen ein klarer Unterschied in der z -Ausdehnung des berechneten sowie gemessenen Orbitals erkenntlich ist, zeigen sich solche Abweichungen nicht für das LUMO in

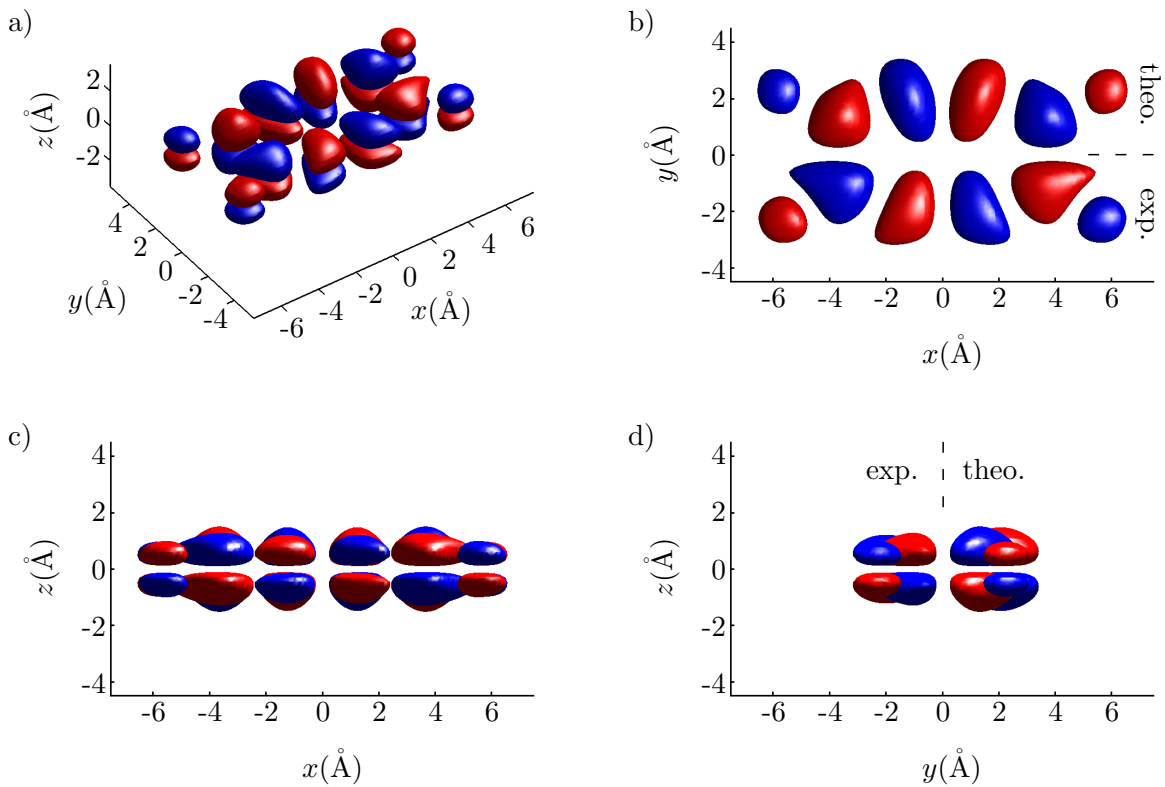


Abb. 5.21: Dreidimensionales Modell des rekonstruierten HOMO im Realraum im direkten Vergleich mit dem berechneten Molekülorbital. Wie in Abbildung 5.19 ist für positive y -Werte das berechnete Molekülorbital, für negative y -Werte das aus den Messdaten rekonstruierte Realraumorbital dargestellt. Gezeigt sind Isoflächendarstellungen bei einem Schwellenwert von $\pm 30\%$ des Maximalwertes aus unterschiedlichen Perspektiven.

Abbildung 5.22 c) und d). Dies sollte nicht als Zeichen dafür interpretiert werden, dass die z -Ausdehnung des LUMO präziser rekonstruiert wurde, sondern ist viel mehr eine zufällige Eigenschaft der gewählten Darstellungsform.

Während die rekonstruierten Impulsraummodelle aufgrund von Unsicherheiten in Experiment und Datenauswertung kantige Formen mit Unebenheiten besitzen, weisen die nach der Fouriertransformation erhaltenen Realraumorbitale glatte Konturen auf. Auch bei der Betrachtung einzelner Profile in k_z -Richtung existieren im Impulsraum Datensätze, die ein hohes Rauschen aufweisen, da der Algorithmus zum Zerlegen der Intensität in Molekül- und Untergrundanteil nicht für jedes Profil fehlerfrei konvergierte. Physikalische Effekte wie die Hybridisierung des Moleküls mit dem Substrat, die auf bestimmte Bereiche im Impulsraum konzentriert ist, sowie eine Abweichung vom Ebene-Welle-Endzustand, die bei einer bestimmten Geometrie der Messung verstärkt auftritt, erzeugen zudem tatsächliche Unterschiede zwischen den gemessenen und berechneten Datensätzen. Diese beeinflussen allerdings aufgrund ihrer lokalen Beschränktheit im Impulsraum den

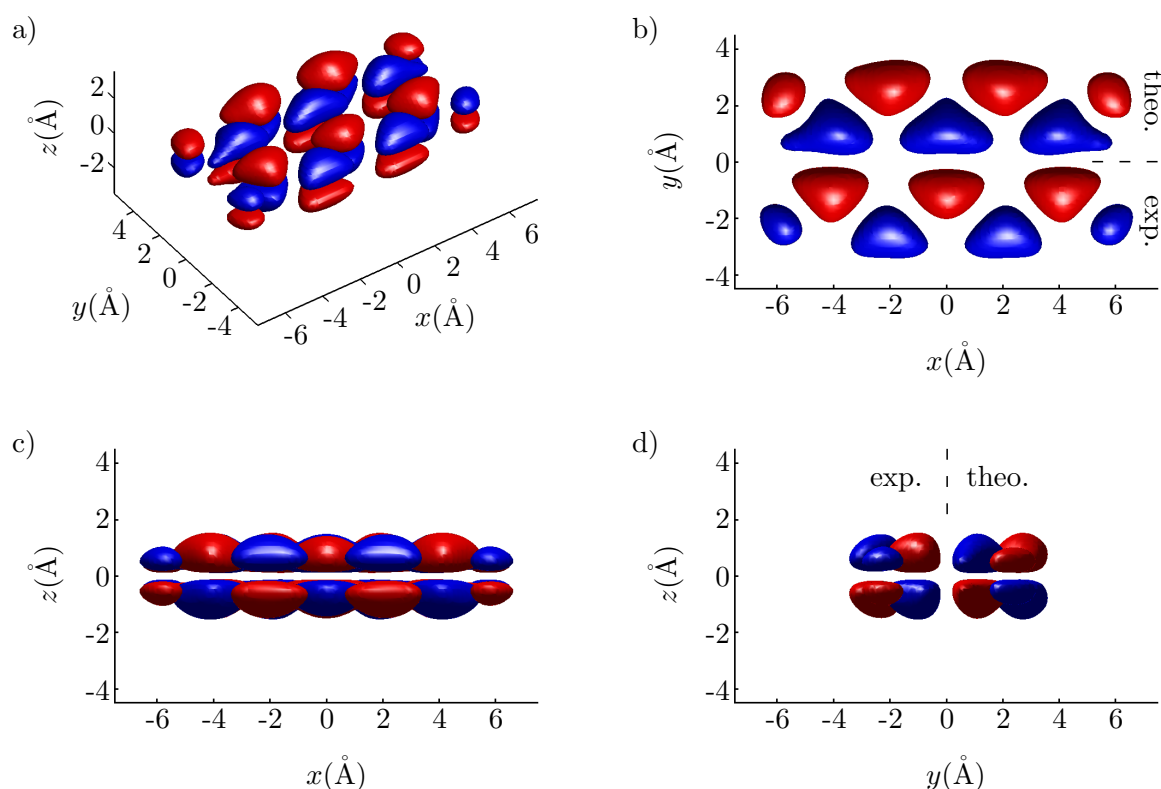


Abb. 5.22: Rekonstruiertes dreidimensionales Realraummodell des LUMO im direkten Vergleich mit dem berechneten Molekülorbital analog zu Abbildung 5.21. Positive y -Werte zeigen das berechnete, negative y -Werte das aus den experimentellen Daten rekonstruierte Realraumorbital. Dargestellt sind Isoflächendarstellungen aus verschiedenen Perspektiven mit einem Schwellenwert von $\pm 30\%$ des Maximalwertes.

Gesamtrend nur geringfügig. Die folgende Fouriertransformation in den Realraum, welche für die Berechnung eines jeden Datenpunktes des Realraumes die gesamte Datenmenge des Impulsraumes verwendet, wirkt wie eine künstliche Glättung des dreidimensionalen Gesamtdatensatzes. Profile in z -Richtung durch das Realraumorbital weisen daher eine hohe Konformität ohne Rauschen auf. Dies ist der größte Vorteil des hier verwendeten Impulsmikroskopie-Ansatzes zur dreidimensionalen Orbitalrekonstruktion: Die hohe Menge an zunächst redundant wirkenden Impulsraumdaten erzeugt durch die Robustheit der dreidimensionalen Fouriertransformation einen Realraumdatensatz, dessen Unsicherheit signifikant niedriger ist, als es bei einer eindimensionalen Fouriertransformation der Fall wäre. Die berechneten Molekülorbitale lassen sich somit präzise aus den Messdaten rekonstruieren. Im Umkehrschluss bedeutet dies jedoch, dass zur Ausarbeitung feiner Unterschiede zwischen den experimentellen und theoretischen Modellen ein Vergleich im Impulsraum angebracht sein kann, da scharfe k -abhängige Unterschiede im Impulsraum nach der Fouriertransformation in den Realraum rein optisch nicht mehr zugänglich sind.

5.6 Diskussion und Zusammenfassung

Im durchgeführten Experiment wurde die prinzipielle Erweiterbarkeit der Orbitaltomographie auf drei Raumdimensionen nachgewiesen. Als Fazit ergibt sich, dass sich das Modell des Ebene-Welle-Endzustandes der Photoemission nur eingeschränkt eignet, um den gemessenen Impulsraum in der verwendeten experimentellen Geometrie zu beschreiben, da sich insbesondere bei Winkeln nahe 90° zwischen Lichtpolarisationsebene und Photoemissionsrichtung \vec{k} gravierende Unterschiede zwischen gemessener und berechneter Elektronenverteilung aufzeigen. Dies steht allerdings im Einklang zur Theorie, welche das verwendete Verfahren streng genommen nur für eine Geometrie mit $\vec{A} \parallel \vec{k}$ vorsieht [13, 6]. Um dieser Anforderung besser Rechnung zu tragen, wurde nur die eine Hälfte des gemessenen Halbraumes mit den kleineren Werten für $\angle(\vec{A}, \vec{k})$ für die Rekonstruktion der Molekülorbitale verwendet. Zudem besitzt der Impulshalbraum mit negativen Werten für k_z keinen experimentellen Zugang. Er wurde durch den gemessenen Halbraum bei positiven k_z -Werten angenähert, was unter Umständen eine fragliche Näherung darstellt, da die Adsorption des Moleküls auf der Substratoberfläche die Symmetrie des Molekülorbitals in z -Richtung bricht. Amplituden für kleine k_z -Werte wurden zwischen dem letzten gemessenen Datenpunkt und dem Punkt verschwindender Intensität für $k_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$ linear interpoliert. Ein Vergleich mit den berechneten Modellen zeigt, dass dies nicht nur den naheliegendsten, da einfachsten, sondern auch einen qualitativ hochwertigen Interpolationsansatz darstellt. Da das Experiment ($20 \text{ eV} < E_{\text{Ph}} < 140 \text{ eV}$) bis hin zu relativ hohen Anregungsenergien vollzogen wurde, war eine Extrapolation über die höchsten gemessenen k_z -Werte hinaus nicht nötig. Aufgrund der begrenzten Größe der Multikanalplatte konnten bei Anregungsenergien oberhalb von 40 eV jedoch nicht alle Photoelektronen detektiert werden. Dieses Abschneideereignis von Signalen bei Werten für $k_{\parallel} > 2,8 \text{ \AA}^{-1}$ führt zu einer geringfügigen Modulation der rekonstruierten Realraumorbitale in x - und y -Richtung, ohne die Formen jedoch fundamental zu verändern.

Trotz oder vielmehr aufgrund all dieser wohlbegründeten Näherungs- und Interpolationsschritte gelang es, zwei ausgedehnte Molekülorbitale experimentell in allen drei Raumdimensionen mit eindrucksvoller Auflösung unterhalb von 1 \AA zu vermessen. Als besonders wichtig stellte sich hierbei die richtige Normierung des Photonenflusses, die Unterdrückung höherer Harmonischer im Synchrotronlicht sowie die Entwicklung eines robusten Algorithmus zur Trennung der Photoemissionsintensität in einen Molekül- und einen Substratanteil heraus. Eine Verbesserung des Experimentes sollte daran ansetzen, den Photonenfluss durch eine exakte Kalibration mittels einer Photodiode präziser zu bestimmen, sodass auf die Verwendung eines Referenzdatensatzes für die Gesamtelektronenausbeute des Goldnetzes verzichtet werden kann. Zudem sollte die Schrittweite der kinetischen Energie, welche in diesem Experiment 100 meV betrug, reduziert wer-

den. Dies erhöht die Anzahl an Datenpunkten und somit die Robustheit und Genauigkeit der Kurvenanpassungen zur Auftrennung der Intensität in verschiedene Einzelfunktionen für HOMO, LUMO und Substrat. Da dies auch die Messzeit verlängert, müsste die Anzahl an Monolagen-Präparationen folglich erhöht werden. Zusätzlich zur Messung der Intensität ist es prinzipiell auch möglich, die Phase im Impulsraum unabhängig von DFT-Rechnungen zu bestimmen, indem ein Computeralgorithmus verwendet wird, um die Phase iterativ aus den Messdaten zu generieren [8]. Dies wurde innerhalb dieser Studie nicht vollzogen, da es plausibel erscheint, dass dieser Algorithmus mit geringfügiger Modifikation auch für alle drei Raumdimensionen geeignet ist und die Generierung der richtigen Phase lediglich eine Frage der zur Verfügung stehenden Rechenzeit darstellt. Dies soll die fundamentale Relevanz der korrekten Phase für die dreidimensionale Fouriertransformation allerdings in keiner Weise anzweifeln. Selbst eine fehlerfreie Messung der Intensität kann keine korrekt rekonstruierten Molekülorbitale zur Folge haben, sollte eine fehlerbehaftete Phase Verwendung finden. Im Umkehrschluss erscheint es daher als legitim, zur Überprüfung der Korrektheit der gemessenen Intensitäten für die Fouriertransformation der berechneten sowie der gemessenen Impulsraumintensitäten in den Realraum eine identische Phase zu verwenden. Auf diese Weise kann man Abweichungen im Realraum eindeutig den unterschiedlichen Impulsraumintensitäten zuweisen. Für die potentielle Entwicklung eines tatsächlichen Molekültomographs wäre die Implementierung einer dreidimensionalen Phasenrekonstruktion allerdings von fundamentaler Bedeutung.

Neben diesen auf der Hand liegenden Verbesserungsmöglichkeiten gibt es eine Reihe an Effekten, die vermutlich nur einen geringen Einfluss zeigen, deren Untersuchung allerdings von prinzipiellem Interesse sein könnte:

Das PTCDA-LUMO zeigt eine signifikante Dispersion von über 200 meV. Es existieren folglich signifikante Elektronentransportmechanismen zwischen den Einzelmolekülen. Im Fall von PTCDA wird davon ausgegangen, dass dieser Transport über das zugrunde liegende Substrat vermittelt wird [101]. Die hierdurch induzierte Veränderung der Form des Molekülorbitals ist daher vermutlich in erster Linie in z -Richtung anzutreffen und kann folglich nur in einem dreidimensionalen Rekonstruktionsansatz aufgeklärt werden. Die Legitimität der Spiegelung des Datensatzes an der k_x/k_y -Ebene ist bei einer solchen Untersuchung dann allerdings nicht mehr gegeben. Andere Moleküle mit messbarer Dispersion, welche nicht über das Substrat vermittelt wird, sollten Formabweichungen der Elektronenzustandsdichte in k_{\parallel} zeigen. Auch zur Untersuchung solcher minimaler Effekte erscheint ein dreidimensionaler Ansatz sinnvoll, da nur mit ihm eine tatsächliche Karte mit konstantem k_z erzeugt werden kann. Eine einzelne Messung bei einer fixen Anregungsenergie generiert schließlich nur ein Schnittbild auf einer Halbkugelschale. Diese kann zwar auf eine Ebene projiziert werden, repräsentiert aber keine reine k_{\parallel} -Abhängigkeit der zu-

grunde liegenden Wellenfunktion. Feine Unterschiede über k_{\parallel} sind hierdurch schwieriger nachweisbar.

Bei der Normierung der Messdaten auf die Anregungsleistung bleibt fraglich, ob die Reflexion der eintreffenden elektromagnetischen Wellen am Silbersubstrat die Messung nennenswert beeinflusst. Silber weist im relevanten Energiebereich des Experimentes kein konstantes Reflexionsvermögen für elektromagnetische Strahlung auf [133]. Je nach Anregungsenergie wird also mehr oder weniger Licht am Silbersubstrat reflektiert und kann auf dem Weg zurück ins Vakuum erneut durch die Molekülschicht dringen und zu zusätzlichen Photoemissionsereignissen führen. Sollte die Genauigkeit des Experimentes weiter erhöht werden, so müsste ein solcher Effekt Berücksichtigung finden.

Eine quantenmechanische Beschreibung von Potentialbarrieren ergibt im Vergleich zu einer klassischen Beschreibung kein binäres Ergebnis in der Form von 100 % Transmission oder 100 % Reflexion. Die Austrittswahrscheinlichkeit eines Photoelektrons aus dem Adsorbatsystem sollte daher nicht stufenförmig abrupt von 0 % auf 100 % ansteigen, sobald die Anregungsenergie die Bindungsenergie des Molekülorbitals plus die Austrittsarbeit des Systems überschreitet. Vielmehr sollte die Zählrate zusätzlich mit einer Funktion moduliert sein, welche eine Abhängigkeit von der kinetischen Energie des Photoelektrons zeigt. Für eine Überprüfung dieses Zusammenhanges reicht die derzeitige Genauigkeit des Experimentes nicht aus, er könnte sich aber bei zukünftigen Fragestellungen als relevant erweisen.

Es bleibt fraglich, inwiefern das innere Potential V_0 des Kristalles einen Einfluss auf das Experiment ausübt. Bei reinen Festkörperoberflächen berechnet sich die k_z -Komponente des Photoelektrons vor dem Austritt aus dem Kristall nach dem Drei-Stufen-Modell der Photoemission über $k_{\perp, \text{innen}} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E_{\text{kin}} \cdot \cos^2\Theta + V_0)}$ und müsste demnach eine Abhängigkeit vom inneren Potential V_0 aufweisen. Im hier verwendeten Ein-Stufen-Modell findet dieser Parameter keine Verwendung. Berücksichtigte man ihn zusätzlich, würde dies die Übereinstimmung der gemessenen Daten mit dem berechneten Modell reduzieren. Während dies für sich genommen noch kein Beweis dafür ist, dass die Größe des inneren Potentials für die dreidimensionale Rekonstruktion von Molekülorbitalen vollständig irrelevant ist, gibt dieses Experiment dennoch ein Beispiel für ein System, in dem das Ein-Stufen-Modell ohne Berücksichtigung eines inneren Potentials korrekte Ergebnisse liefert.

6 Abbildung von Molekülschwingungen: Coronen auf Au(111)

Im Zuge eines Photoemissionsprozesses kann ein Teil der Energie zur Anregung von Molekülschwingungen eingesetzt werden. Elektronen, die an einem solchen Prozess beteiligt sind, werden bei einer niedrigeren kinetischen Energie detektiert und erzeugen somit in den gemessenen Energiespektren zusätzliche Signale bei höheren Bindungsenergien als jene Elektronen, die bei einem Prozess ohne Vibrationsanregung emittiert werden. Bei einer niedrigen Energieauflösung äußert sich dies in einer einseitigen Verbreiterung der Molekülsignale auf der Seite höherer Bindungsenergie und somit einer Abweichung der Signalform von einer symmetrischen Gaußglocke. Reicht die Energieauflösung des Experimentes aus, die einzelnen Signale zu trennen, ist es möglich Impulskarten der verschiedenen Vibrationszustände aufzuzeichnen. Im folgenden Kapitel wird aufgezeigt, wie eine Analyse der Form der einzelnen Impulskarten einen Rückschluss auf die am Photoemissionsprozess beteiligten Molekülschwingungen und somit die Elektron-Phonon-Kopplung im untersuchten System ermöglichen kann. Da diese die optischen und elektronischen Eigenschaften organischer Materialien mitbestimmt [117] sowie maßgeblichen Einfluss auf deren Transporteigenschaften nimmt [50, 134, 135], ist ein diesbezüglicher Erkenntnisgewinn für die Entwicklung molekularer elektronischer Bauteile von hohem Stellenwert.

Eine starke Kopplung zwischen adsorbierten Molekülen und dem zugrunde liegenden Substrat kann aufgrund von Hybridisierung von Molekül- und Substratzuständen zu einer signifikanten Linienverbreiterung der Vibrationssignale führen. Je schwächer Molekülschicht und Substrat wechselwirken, desto ausgeprägter erscheinen daher die angeregten Vibrationen als zusätzliche Signale in den Photoemissionsspektren und desto besser eignet sich das Materialsystem für die Untersuchung von Molekülschwingungen. Eine Kombination mit besonders niedriger Wechselwirkung zwischen Molekülen und Substrat liegt beim System Coronen ($C_{24}H_{12}$, auch unter dem Begriff Hexabenzobenzol geläufig) auf der (111)-Oberfläche eines Gold-Einkristalles vor. Tendenziell zeigen organische Moleküle eine abnehmende Kopplung zu Edelmetallsubstraten von Kupfer über Silber nach Gold [94, 136, 137], sowie von niedriger Symmetrie zu höherer Symmetrie der Oberfläche – von (110) (zweizählig) über (001) (vierzählig) zu (111) (sechszählig) [138].

Coronen/Au(111) zeigt eine Bindung, die stark genug ist, geordnete, orientierte Schichten auszubilden, sodass eine Impulskartierung ermöglicht wird. Zudem ist die Herstellung kommensurabler Monolagen möglich, in denen alle Coronen-Moleküle identische Adsorptionsplätze auf dem Substrat aufweisen. Folglich liegen die einzelnen Moleküle in der gleichen chemischen Umgebung vor und die über viele Moleküle gemittelten Photoemissionspektren weisen verglichen mit einer inkommensurablen Struktur eine niedrigere Linienbreite auf, was eine Trennung der einzelnen Vibrationszustände erleichtert. Gleichzeitig ist die Wechselwirkung jedoch so schwach, dass kein Elektronentransfer aus dem Substrat in das unterste unbesetzte Molekülorbital der Gasphase stattfindet, wodurch sich die durchgeführten Experimente auf die Analyse des HOMO beschränken.

6.1 Das System Coronen auf Au(111)

Ein Kugel-Stabmodell des polyzyklischen Kohlenwasserstoffs Coronen ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Hierbei handelt es sich um einen etwa $7 \text{ \AA} \times 7 \text{ \AA}$ großen planaren Ausschnitt einer Graphenlage, nach außen hin begrenzt durch Wasserstoffterminierungen, sodass sich eine Gesamtgröße von etwa $9 \text{ \AA} \times 9 \text{ \AA}$ ergibt. Alternativ lässt es sich auch als ein Benzolmolekül beschreiben, welches von einem Ring aus sechs weiteren Benzolringen umgeben ist. Eine geschlossene Schicht von Coronen-Molekülen oder von Molekülen des größeren Vertreters der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe Hexa-peri-benzocoronene ($\text{C}_{42}\text{H}_{18}$) stellt somit ein Bindeglied zwischen der Festkörperphysik des Graphen und der Molekülphysik des Benzols dar [139]. Das Molekül besitzt eine hohe Symmetrie: In der Gasphase existieren sieben Spiegelebenen, von denen eine die Molekülebene darstellt, sowie eine sechszählige Rotationssymmetrie um die Hauptdrehachse, welche senkrecht auf der Molekülebene steht. Dies klassifiziert Coronen als Element der Punktgruppe D_{6h} . Adsorbiert das Molekül auf einer Oberfläche, verliert das System die Spiegelebene senkrecht zur Hauptdrehachse – die neue Punktgruppe ist nun C_{6v} .

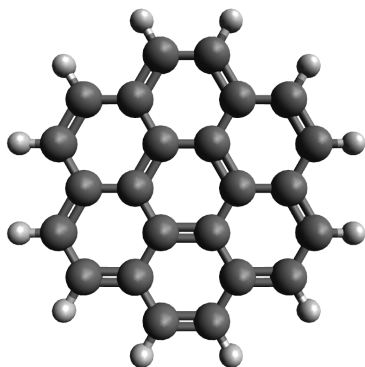


Abb. 6.1: Kugel-Stab-Modell des Aromaten Coronen. Der zentrale Benzolring ist von sechs weiteren Benzolringen ringförmig umgeben, woraus sich der Name Hexabenzobenzol ableitet. Die eingezeichneten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen stellen eine mesomere Grenzstruktur des Moleküls dar. Das in dieser Arbeit untersuchte Molekülorbital ist über das gesamte molekulare π -Elektronensystem delokalisiert. Es ist elektronisch sowie aufgrund der Sechszähligkeit der Atomanordnung geometrisch entartet.

Die hohe Symmetrie des Moleküls hat einen hohen Grad der Entartung der Molekülorbitale zur Folge. Sowohl das HOMO als auch das LUMO des Moleküls in der Gasphase sind elektronisch zweifach entartet. Da die Bindung von Coronen auf Au(111) nur schwach ist, wird allerdings keines der LUMO durch Ladungsübertrag aus dem Substrat besetzt. Realraummodelle der beiden elektronisch entarteten HOMO sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Die sechszählige Rotationssymmetrie des Moleküls bedingt, dass diese zusätzlich in gedrehten Spezies existieren, wobei der Drehwinkel ein ganzzahliges Vielfaches von 60° beträgt.

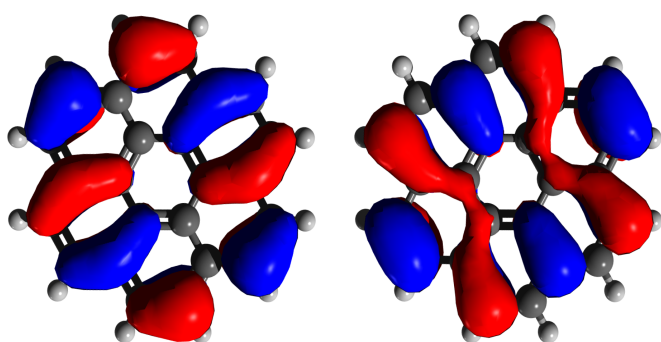


Abb. 6.2: Realraumdarstellung der beiden elektronisch entarteten HOMO des Moleküls Coronen. Zusätzlich existiert jedes der beiden Orbitale aus Rotationssymmetriegründen in einer um $+60^\circ$ sowie -60° um die Oberflächennormale gedrehten Spezies.

Zur Herstellung von Coronen-Monolagen auf Au(111) wurde zunächst das Goldsubstrat mittels Zyklen bestehend aus einem 30-minütigen Ar^+ -Ionenbeschuss und einer fünfminütigen Elektronenstrahlheizphase bei einer Temperatur von 870 K präpariert. Die Qualität der Goldoberfläche wurde anhand der Schärfe der gemessenen LEED-Reflexe sowie des Vorhandenseins der $(22 \times \sqrt{3})$ -Oberflächenrekonstruktion [140, 141] kontrolliert. Eine solche LEED-Messung der reinen Goldoberfläche bei einer Elektronenenergie von 65 eV wird in Abbildung 6.3 a) gezeigt. Die sechs LEED-Reflexe weisen hierbei eine aus mehreren Punkten bestehende Unterstruktur auf, welche durch die Rekonstruktion der Oberfläche bedingt ist [142]. Darüber hinaus wurde im Zuge des Experimentes die Fermifläche des reinen Substrats mittels Impulsmikroskopie vermessen und zeigte einen ausgeprägten Oberflächenzustand am $\bar{\Gamma}$ -Punkt, was ebenfalls als Qualitätsmerkmal der Goldoberfläche angesehen werden kann [143].

Zweifach durch Gradientensublimation aufgereinigtes Coronen-Pulver wurde anschließend mittels thermischer Evaporation auf dem Au(111)-Substrat abgeschieden. Als Ofentemperatur wurden hierzu 450 K gewählt, was einer Wachstumsgeschwindigkeit von zwei Monolagen pro Stunde entsprach. Coronen bildet zunächst bei niedrigen Bedeckungsgraden der Au(111)-Substratoberfläche eine inkommensurable $(4,3 \ 0 / 0 \ 4,3)$ -Überstruktur aus. Eine vollständig geschlossene Schicht weist hingegen eine kommensurable $(4 \ 0 / 0 \ 4)$ -Matrix auf [118]. Mittels Kontrolle des LEED-Bildes lässt sich somit der Bedeckungsgrad von Coronen auf Au(111) überprüfen und eine geschlossene Monolage aufwachsen.

Ein entsprechendes LEED-Bild für eine (4×4) -Anordnung ist in Abbildung 6.3 b) dargestellt. Zu dessen Aufnahme wurde eine Elektronenenergie von 12 eV verwendet.

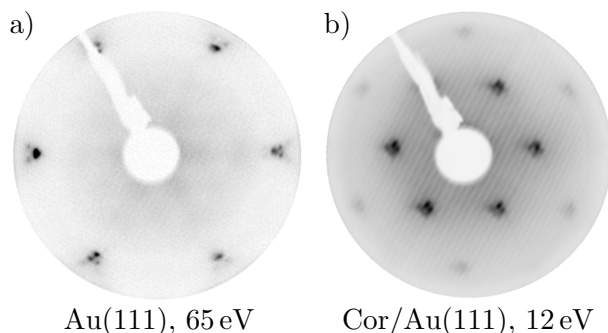


Abb. 6.3: Qualitätskontrolle mittels LEED-Messungen. Teilbild a) zeigt die LEED-Reflexe der reinen Au(111)-Oberfläche bei einer Anregungsenergie von 65 eV. Teilbild b) zeigt eine LEED-Messung der Cor/Au(111)-Monolage bei einer Elektronenenergie von 12 eV. Es bildet sich eine (4×4) -Überstruktur aus.

Über die azimutale Orientierung der Coronen-Moleküle in Bezug auf die Hochsymmetrierichtungen des darunter liegenden Substrats besteht in der Literatur Uneinigkeit. Eine 2017 veröffentlichte Studie geht von einer minimalen Verdrehung der Moleküle um 4° - 7° aus. Sie stützt sich hierbei auf STM-Messungen (7°) sowie DFT-Berechnungen (4°) [144]. Andere Studien berichten hingegen von eindomänigen Anordnungen entlang der Hochsymmetrierichtungen [118, 139]. Einigkeit besteht hingegen darin, dass die Moleküle flach auf der Au(111)-Oberfläche aufliegen [118, 139, 144].

6.2 Separate Abbildung verschiedener Schwingungsübergänge

Die präparierte Monolage Cor/Au(111) wurde bei einer Proben temperatur von etwa 15 K am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle mit einem Impulsmikroskop [63] vermessen. Hierzu wurden Impulskarten bei konstanter Bindungsenergie in einem Bereich von etwa 3 eV unterhalb der Fermienergie in energetischen Abständen von 25 meV aufgezeichnet. Als Lichtquelle wurde die 21,2 eV Spektrallinie einer unpolarisierten Heliumlampe (*Specs UVS 300*) eingesetzt. Die Integrationszeit pro Bild (15 Sekunden) wurde so eingestellt, dass während der Messung keine nennenswerte Probenalterung aufgrund von Strahlenschäden oder Restgasadsorption auftrat. Um die Modulation des Datensatzes aufgrund des $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$ -Faktors zu entfernen, wurden die Impulskarten anschließend entsprechend der Symmetrie der verwendeten Au(111)-Substratoberfläche sechsfach symmetrisiert. Anschließend wurde um eines der sechs äquivalenten Hauptsignale des HOMO bei $k_x = 1,45 \text{ \AA}^{-1}/k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$ ein kreisförmiger Bereich mit einem Radius von $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ integriert und über der Bindungsenergie aufgetragen. Die EDC ist in Form von roten

Datenpunkten in Abbildung 6.4 a) enthalten. Schwarze Datenpunkte zeigen ein Referenzspektrum für das reine Goldsubstrat, welches über den gleichen Bereich im Impulsraum integriert wurde. Für niedrige Bindungsenergien unterhalb von etwa 1 eV zeigen sich identische Kurvenverläufe für das reine Gold und die Monolage Cor/Au(111). Zwischen 1 eV und 2 eV Bindungsenergie zeigt die Messung von Cor/Au(111) ein Voigtprofil mit zwei Schultern auf der Seite höherer Bindungsenergie, während in der reinen Goldmessung in diesem Energiebereich nur die ansteigende Flanke der Au-5d-Bänder zu sehen ist. Die drei Signale sind mit roten Pfeilen markiert. Es handelt sich hierbei um das HOMO von Coronen, welches eine für Molekylvibrationen typische Unterstruktur aufweist. Abweichungen bei Bindungsenergien oberhalb von 2 eV sind auf das HOMO-1 zurückzuführen. Um nachzuweisen, dass es sich bei den markierten Stellen tatsächlich um eine Vibrationsstruktur handelt, wurde der betreffende Teil des Spektrums noch einmal mit erhöhter Statistik vermessen und ein Modell aus drei in der Bindungsenergie äquidistanten Voigtprofilen an den Datensatz angepasst. Diese Detailaufnahme inklusive der vorgenommenen Kurvenanpassung ist in Teilbild b) dargestellt.

Die einzelnen Voigtprofile sind mit (0-0), (0-1) und (0-2) betitelt. Sie repräsentieren Elektronen, die nicht an der Anregung einer Molekylvibration beteiligt sind (0-0), jene, welche das Molekül im ersten angeregten Vibrationsniveau zurücklassen (0-1) sowie jene, bei denen der Endzustand des Moleküls das zweite angeregte Vibrationsniveau dar-

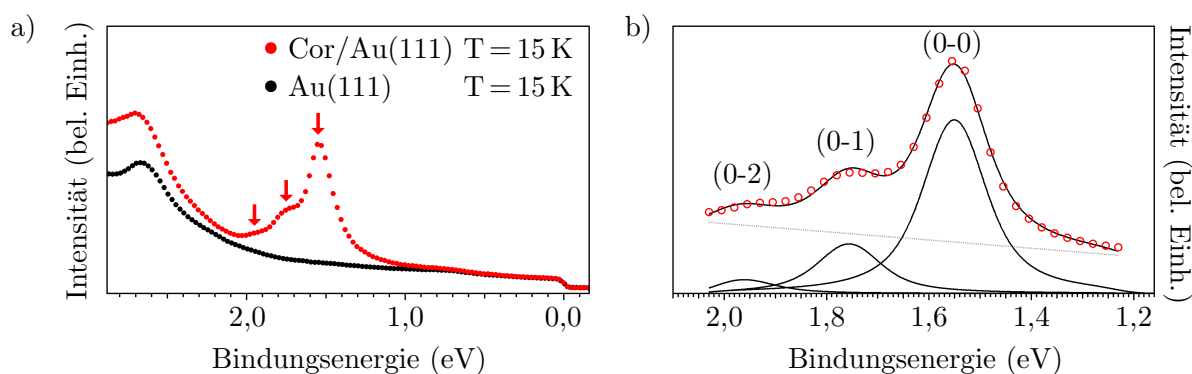


Abb. 6.4: Winkelintegrierte EDC einer Monolage Cor/Au(111) bei einer Proben temperatur von 15 K. Teilbild a) zeigt in Rot die Messdaten der präparierten Coronen-Schicht auf Au(111). In Schwarz ist zum Vergleich eine an der reinen Goldoberfläche gemessene EDC dargestellt. Zwischen 1,0 eV und 2,0 eV Bindungsenergie zeigt das HOMO des Coronen ein Signal mit zwei ausgeprägten Schultern auf der Seite zu höherer Bindungsenergie. Diese Positionen sind mit roten Pfeilen markiert. Teilbild b) zeigt eine Nahaufnahme des relevanten Energiebereichs. An die Messdaten (rote Datenpunkte) wurde ein Modell, bestehend aus drei äquidistanten Voigtprofilen gleicher Linienbreiten sowie einem linearen Untergrund, angepasst. Die resultierende Kurve beschreibt die experimentellen Daten gut, sodass diese mit hoher Wahrscheinlichkeit als Vibrations signale interpretiert werden können. Die entsprechenden Übergänge sind mit (0-0), (0-1) und (0-2) betitelt (siehe Text).

stellt (0-2). Auch diese Detailaufnahme wurde bei einer Proben­temperatur von 15 K aufgezeichnet. Die Energieauflösung des Experimentes beträgt etwa 20 meV.

Da die Messung bei einer Temperatur von 15 K durchgeführt wurde, kann davon ausgegangen werden, dass vor der Anregung alle Moleküle bezüglich der hier auflösbaren Vibrationen im Grundzustand vorliegen. Bei der verwendeten Nomenklatur ($n - m$), wobei n den Vibrationszustand vor der Anregung und m den Vibrationszustand nach der Anregung bezeichnen, sind daher nur Signale mit $n = 0$ im Spektrum sichtbar. Die Wahrscheinlichkeit der Anregung höherer Vibrationsniveaus wird aufgrund des Franck-Condon-Prinzips mit wachsendem m kleiner; die Intensität der zugeordneten Voigtprofile nimmt daher ab. Der energetische Abstand der Signale ist identisch zur Energie der angeregten Vibrationsmode. Im Rahmen einer harmonischen Näherung muss dieser daher konstant sein. Ein Modell, bestehend aus drei äquidistanten Voigtprofilen identischer Linienbreite und einem linearen Untergrund, lässt sich sehr gut an das gemessene Spektrum anpassen, was darauf hindeutet, dass die beobachtete asymmetrische Linienform des HOMO tatsächlich durch die Anregung molekularer Vibrationen zustande kommt. Die vorgenommene Kurvenanpassung liefert eine Modenenergie von (206 ± 10) meV sowie Gauss- und Lorentzbreiten von (79 ± 25) meV respektive (106 ± 25) meV.

An den drei energetischen Positionen der Voigtprofile wurden aus dem gemessenen Datensatz Impulskarten extrahiert. Abbildung 6.5 zeigt diese für eine Bindungsenergie von 1,55 eV (a), 1,75 eV (b) und 1,95 eV (c). Da sich die Intensitäten der Signale stark unterscheiden, wurden die Farbskalen der drei Bilder jeweils so eingestellt, dass die individuellen Formen gut zur Geltung kommen. Sie sind für jede Impulskarte einzeln angegeben.

Obwohl die drei Impulskarten die gleichen Molekülorbitale beschreiben, unterscheidet sich die Gestalt der Signale deutlich: In Teilbild a) nehmen sie eine Brillen-ähnliche Form

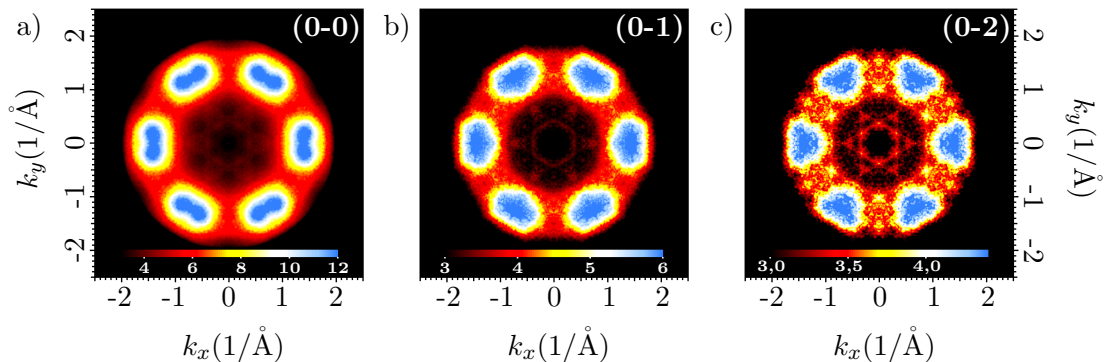


Abb. 6.5: Impulskarten von Cor/Au(111) bei verschiedenen Bindungsenergien. Teilbild a) zeigt den (0-0)-Übergang, b) und c) Übergänge in das erste respektive zweite vibronische Niveau. Die zu den gemessenen Intensitäten gehörigen Farbskalen sind für jede Karte einzeln angegeben.

zweier sich berührender Kreise an. In Teilbild c) hingegen ähneln ihre Formen viel mehr der von Dreiecken. Teilbild b) in der Mitte der Abbildung wirkt wie ein Übergangsbild der in a) dargestellten Form hin zu c).

Berechnet man die Impulsverteilung des die Anregung beschreibenden Dysonorbitals für ein ruhendes Coronen-Molekül, erhält man die in Abbildung 6.6 a) dargestellte Karte. Offensichtlich steht keine der drei gemessenen Signale hiermit im Einklang. Entsprechend den in Kapitel 4 durchgeführten Auswertungen kann man versuchen, die in Abbildung 6.5 a) dargestellte Brillenform durch eine Superposition zweier gegeneinander verdrehter berechneter Karten nachzubilden. Um dies präzise durchzuführen, wurde die Intensität der gemessenen als auch der berechnete Karte zwischen den in Abbildung 6.6 a) eingezeichneten, gestrichelten schwarzen Linien in radialer Richtung integriert.

In Abbildung 6.6 b) ist die aufintegrierte Intensität der gemessenen Karte für den (0-0)-Übergang in Form von roten Datenpunkten über dem Azimutwinkel ϕ aufgetragen. Deutlich erkennt man hier den Abfall der Intensität im Zentrum der Signale, bei $\phi_N = (30 + N \cdot 60)^\circ$, $N \in \{0,1,2,3,4,5\}$. Der Abstand der beiden Maxima, welche die einzelnen Zentren umschließen, lässt sich am besten durch zwei um $\pm 6^\circ$ gegeneinander rotierte Moleküle beschreiben. Die entsprechenden aufintegrierten berechneten Intensitäten sind in Form von gestrichelten schwarzen Linien im unteren Teil der Abbildung dargestellt. Addiert man diese beiden jedoch auf, erhält man aufgrund der hohen Halbwertsbreite der Einzelsignale ein Gesamtsignal (schwarze durchgezogene Linie), welches in dessen Zentrum maximale Intensität aufweist.

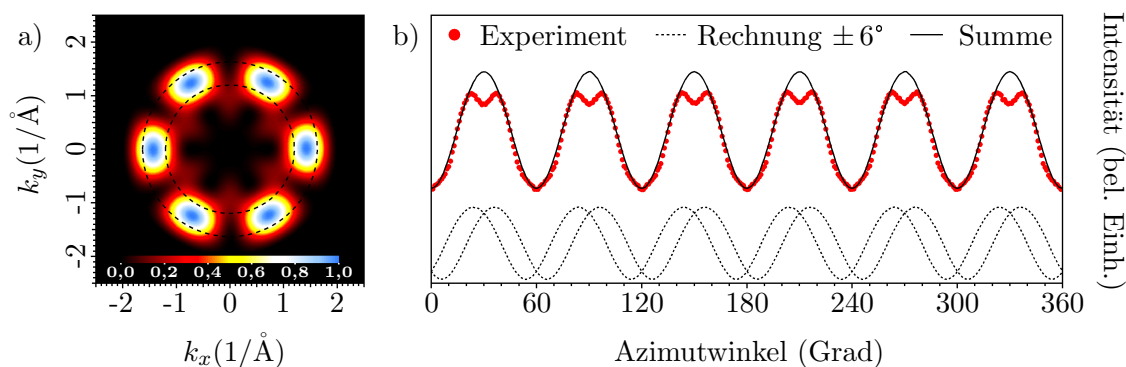


Abb. 6.6: Vergleich des gemessenen (0-0)-Übergangs mit der Theorie. Für die beiden entarteten höchsten Molekülorbitale des Coronen wurde das Dysonorbital berechnet und fouriertransformiert. Teilbild a) zeigt die sechsfachsymmetrisierte berechnete Impulskarte des HOMO. Zwischen den gestrichelten schwarzen Linien wurde die Intensität der berechneten sowie der gemessenen Karte in radialer Richtung integriert. Teilbild b) zeigt die integrierte Intensität des gemessenen (0-0)-Übergangs, aufgetragen über dem Azimutwinkel, in Form roter Datenpunkte. Der Intensitätsabfall im Zentrum der sechs 60° -periodischen Signale kann auch mit Hilfe einer Superposition zweier gegeneinander verdrehter Moleküle (schwarze Linie) nicht reproduziert werden.

Die beobachtete Brillenform lässt sich somit nicht durch das Vorhandensein mehrerer Moleküldomänen erklären. Um ihren Ursprung zu veranschaulichen, muss viel mehr ein Blick auf die molekulare Dispersion des Systems geworfen werden. Wendet man die oben beschriebene, aus drei Voigtprofilen und einem linearen Untergrund bestehende Kurvenanpassung auf jeden einzelnen Bildpunkt der Messung an, statt ein winkelintegriertes Spektrum zu analysieren, lässt sich die energetische Position des (0-0)-Übergangs in Abhängigkeit von k_x und k_y extrahieren. Sie ist in Abbildung 6.7 a) dargestellt. Der Farbverlauf zeigt hierbei eine Variation der Bindungsenergie des (0-0)-Signals in einer Größenordnung von ± 10 meV. Tatsächlich ergibt sich in einer derartigen Auftragung ebenfalls ein aus zwei Kreisen bestehendes Muster an den Stellen des Impulsraumes, an denen die maximalen Beiträge der untersuchten Molekülorbitale erwartet werden. Für die bei einer konstanten Bindungsenergie erstellten Impulskarten in Abbildung 6.5 bedeutet dies, dass in diesen Graphen abhängig von den Impulsraumkoordinaten k_x/k_y nicht einheitlich das Maximum der Intensität des Molekülsignales abgebildet wird. Die gemessene Intensität wird somit zusätzlich durch eine Funktion der molekularen Dispersion moduliert. Dies erzeugt aus der erwarteten ovalen Form, wie sie in Abbildung 6.6 gezeigt ist, die Brillenform von Abbildung 6.5 a).

Das Erscheinungsbild der zum (0-0)-Übergang gehörigen Karte ist somit verstanden. Es verbleibt die Frage, weshalb die beiden übrigen Übergänge andere Impulsverteilungen aufweisen. Eine Möglichkeit besteht darinnen, dass das der Coronenschicht zugrunde liegende Substrat im relevanten Energiebereich signifikante Unterschiede aufweisen könnte. Tatsächlich sind in Abbildung 6.5 c) markante Signale, wie der sechszackige Stern in der

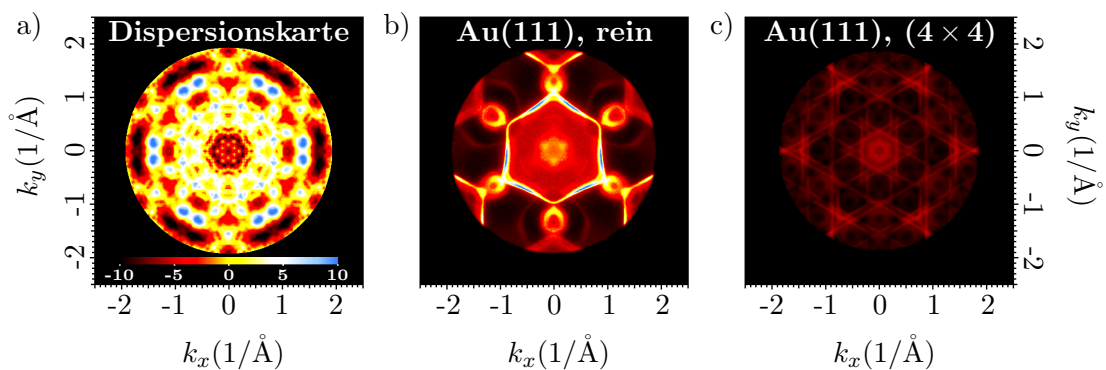


Abb. 6.7: Dispersionkarte von Cor/Au(111) sowie Impulskarten des Goldsubstrats. In Teilbild a) ist die energetische Position des (0-0)-Übergangs des HOMO von Coronen auf Au(111) über dem Photoelektronenimpuls aufgetragen. Die Farbskala quantifiziert Abweichungen vom Mittelwert in Höhe von ± 10 meV. Teilbild b) zeigt eine Impulskarte der reinen Au(111)-Oberfläche an der energetischen Position des in Abbildung 6.5 dargestellten (0-2)-Übergangs. Berücksichtigt man die (4×4) -Überstruktur durch die Adsorption von Coronen, indem man die Goldbänder entsprechend rückfaltet, erhält man die in c) abgebildete Impulskarte.

Bildmitte, erkenntlich, die eher an Substratbänder als an Beiträge von Molekülorbitalen erinnern, da letztere keine derart niedrigen Linienbreiten in k aufweisen. Bei genauer Betrachtung der Impulskarten lässt sich dieser Stern auch schon in den Teilbildern a) und b) der Abbildung erkennen, wenn auch weniger stark ausgeprägt. Dies liegt hauptsächlich an den unterschiedlich gewählten Kontrasteinstellungen der Bilder, aber auch in geringem Maße an der Dispersion dieser Goldbänder. Um die Beiträge des Substrats zu den gemessenen Impulskarten genau identifizieren zu können, wurde eine reine Goldoberfläche bei den entsprechenden kinetischen Energien der Cor/Au(111)-Impulskarten untersucht. Abbildung 6.7 b) zeigt eine derartige Impulskarte bei der zum (0-2)-Übergang zugehörigen kinetischen Energie. Diese Karte kann zunächst noch nicht als Referenz verwendet werden, da die (4×4) -Überstruktur der Molekülschicht die Bandstruktur des Substrats massiv beeinflusst: Die Vergrößerung der Wigner-Seitz-Zelle des Gesamtsystems führt zu einer Verkleinerung der Brillouinzone im Impulsraum. Diese Umklappprozesse müssen zusätzlich berücksichtigt werden. Sie wurden simuliert, indem das gemessene reine Goldspektrum um $1/4$, $2/4$ und $3/4$ der $\bar{\Gamma} - \bar{\Gamma}$ -Distanz in Richtung der sechs umliegenden Brillouinzone verschoben wurde. Anschließend wurden die Intensitäten der so erhaltenen Karten gemittelt. Hierdurch erhält man die in Abbildung 6.7 c) dargestellte Impulskarte, welche nun die scharfen Signale aus der (0-2)-Karte, wie den sechszackigen Stern in der Bildmitte, enthält. Diese Substratmessung mit simulierter (4×4) -Rekonstruktion wurde auch für das bereits gezeigte Goldspektrum in Abbildung 6.4 a) verwendet. Auch wenn hiermit viele der markanten Formen in Abbildung 6.5 c) erklärt werden können, verbleibt die Frage, weshalb sich das Hauptsignal des Coronen von einer ovalen Form hin zu einer dreieckigen Form verändert. Dies lässt sich auch durch einen Vergleich mit der Simulation der rückgefalteten Goldoberfläche nicht erklären.

Da der energetische Abstand zwischen den in Abbildung 6.5 a) und c) dargestellten Messungen 400 meV beträgt, was eine Größenordnung über der beobachteten Dispersion liegt, kann auch Dispersion als Ursache der Formänderung ausgeschlossen werden. Als nächstes soll daher untersucht werden, inwiefern eine Änderung der Elektronenwellenfunktion für die Unterschiede in den Impulskarten verantwortlich sein kann. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, liefert die Impulsmikroskopie keine Impulsraumbilder der Grundzustandsorbitale, sondern vielmehr der Dysonorbitale des Systems, welche als Projektionen des $(N-1)$ Elektronen enthaltenden, geladenen Endzustandes $\Psi^+(N-1)$ auf den Grundzustand $\Psi_0(N)$ mit N Elektronen definiert sind. Sofern während des Messprozesses keine Relaxationsprozesse stattfinden (*frozen orbital approximation*) und das Photoelektron nach der Anregung instantan vom Restsystem entkoppelt wird (*sudden approximation*), lässt sich das Dyson-Orbital durch das Grundzustandsorbital nähern. Diese Bedingungen sind im vorliegenden Fall allerdings nicht erfüllt: Ein Photoelektron, welches in den (0-1)-Übergang oder (0-2)-Übergang involviert ist, erfährt über die Kopplung an die molekulare Schwin-

gung die Änderung im Endzustand des Moleküls. Je nach angeregter Schwingungsmode werden die Atomkerne des Coronens in eine andere Position ausgelenkt, wodurch sich ein anderer elektronischer Endzustand des Systems ergibt. Somit nehmen auch die Dysonorbitale je nach Vibrationsmode unterschiedliche Gestalt an. Die Frage, die sich stellt, lautet folglich: „Gibt es im relevanten Energiebereich von (206 ± 10) meV eine Vibrationsmode des einfach positiv geladenen Coronen⁺ Moleküls, welche ein Dysonorbital mit sechs dreieckigen Hauptsignalen aufweist?“ Um dies zu untersuchen wurden zunächst mit Hilfe der Frequenzanalysefunktion des Gaussian09-Rechenprogrammes alle relevanten Schwingungsmoden von Coronen⁺ mit Modenenergien zwischen 185 meV und 250 meV berechnet. Hierfür wurde ein PBE-Funktional sowie ein 6-31G(d,p) Basisset gewählt. Die erhaltenen Modenenergien wurden keiner zusätzlichen Skalierung unterzogen. Die Rechnung liefert insgesamt 102 Schwingungsmoden ($3 \cdot N_{\text{Kern}} - 6, N_{\text{Kern}} = 36$), von denen neun im Energiebereich zwischen 185 meV und 250 meV liegen. Bei letzteren handelt es sich um Moden, die sich durch C-C-Streckschwingungen in der Molekülebene auszeichnen, welche Deformationsschwingungen der C-H-Terminierungen involvieren. Sie sind in Tabelle 6.1 zusammen mit ihrer Symmetrieklasse aufgelistet. Zu höheren Energien hin folgen H-H-Streckschwingungen. Diese besitzen allerdings etwa die doppelte Modenenergie und können somit ausgeschlossen werden. Schwingungen aus der Ebene des Moleküls heraus besitzen um ein Vielfaches kleinere Vibrationsenergien als die beobachtete Mode mit (206 ± 10) meV. Sie kommen daher ebenfalls nicht in Frage. Alleine diese energetische Betrachtung liefert somit schon Informationen über die Art der an die Photoemission ankoppelnden Schwingung.

Tabelle 6.1: Modenenergie und Symmetrie der Vibrationsmoden von Coronen⁺ mit Energien zwischen 185 meV und 250 meV. Bei allen Moden handelt es sich um Schwingungen in der Molekülebene; Schwingungen aus der Ebene heraus besitzen um ein Vielfaches niedrigere Modenenergien. Die aufgeführten Schwingungen zeichnen sich durch C-C-Streckbewegungen sowie C-H-Rotationsbewegungen aus. Es folgen C-H-Streckschwingungen bei etwa der doppelten Modenenergie.

Modenenergie	Symmetrie
185 meV	B _{1u}
187 meV	B _{2u}
189 meV	B _{3g}
190 meV	B _{1u}
191 meV	B _{3g}
195 meV	B _{2u}
196 meV	A _g
198 meV	B _{1u}
200 meV	A _g

Interessant ist nun, ob ein Abgleich der gemessenen Impulskarten mit Dysonorbitalen der verschiedenen Vibrationsanregungsprozesse Übereinstimmungen ergibt. Hierfür wurde das geladene Coronen⁺ in je eine der neun verschiedenen berechneten Richtungen ausgelenkt. Als mittlere Auslenkungsamplitude wurden diverse Werte bis zu $0,15 \text{ \AA}$ getestet. Anschließend wurde das Dysonorbital als Überlapp der Wellenfunktion des ausgelenkten Coronen⁺ mit der Wellenfunktion des Coronen-Moleküls im Grundzustand berechnet,

in den Impulsraum fouriertransformiert und sechsfach symmetrisiert. Diese Berechnungen der Dysonorbitale wurden durch Dr. Matthias Dauth (ehemals Lehrstuhl für Theoretische Physik IV, Universität Bayreuth) durchgeführt. Hierfür wurde die in Bayreuth entwickelte Version [145] von PARSEC (*pseudopotential algorithm for real-space electronic calculations*) [146] verwendet. Eine detaillierte Vorgehensweise zur Berechnung der Dysonorbitale ist in der Literatur zu finden [40]. Die sich hieraus ergebenden Impulskarten sind in Abbildung 6.8 gegenübergestellt.

Tatsächlich zeigen bei der hier gewählten mittleren Amplitude der Auslenkung von $0,15 \text{ \AA}$ der Großteil der simulierten Impulskarten große Abweichungen zum in Abbildung 6.6 a) gezeigten Dysonorbital für ein Molekül ohne Vibration im Endzustand. Darunter befinden sich auch zwei Karten, die große Ähnlichkeit mit der gemessenen Impulskarte für den (0-2)-Übergang aufweisen, namentlich Teilbild f) und g) mit Modenenergien von 195 meV und 196 meV . Die sechs Hauptsignale nehmen hier eine dreieckige Gestalt an. Ihre Vibrationsenergie passt zur beobachteten Energie von $(206 \pm 10) \text{ meV}$. Dieser Trend hin zu einer dreieckigen Form ist etwa ab einer Amplitude von $0,08 \text{ \AA}$ erkenntlich. Die anderen berechneten Schwingungen zeigen auch bei kleineren Auslenkungsamplituden keine dreieckigen Signale, sodass davon ausgegangen werden kann, dass eine Anregung der 195 meV oder der 196 meV Mode für die Formänderung in den Photoemissionskarten verantwortlich ist.

Bei einem Blick auf die in Tabelle 6.1 aufgeführten Symmetrieklassen der Schwingungen fällt auf, dass diese sich für die beiden in Frage kommenden Vibrationen stark unterscheiden. Während die 195 meV Mode eine B_{2u} -Symmetrie aufweist, gehört die 196 meV Schwingung der A_g -Symmetrieklasse an. Die Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen möglichen Vibrationsanregungen werden für gewöhnlich in einem Franck-Condon-Bild mit senkrechtem Übergang zwischen den Kernwellenfunktionen beschrieben (siehe Kapitel 2.3). Eine Anregung gilt dann als wahrscheinlich, wenn die Grundzustandskernwellenfunktion des Moleküls in der Ruhelage mit der Kernwellenfunktion des ausgelenkten Endzustandes ein großes Überlappintegral aufweist. Falls sich die Ruhekoordinaten des ionisierten Moleküls mit denen des neutralen Moleküls im Grundzustand decken, so ist der (0-0)-Übergang ohne Vibrationsanregung der wahrscheinlichste. Ändern sich die Gleichgewichtspositionen des Moleküls durch die Ionisierung und hält man dennoch am Modell eines senkrechten Übergangs (keine Bewegung der Atomkerne) fest, so müssen die ursprünglichen Gleichgewichtspositionen der Atomkerne im Grundzustand nun ausgelenkten Positionen des Moleküls im angeregten Zustand entsprechen. Die Anregung einer individuellen Vibrationsmode ist in diesem Bild daher umso wahrscheinlicher, je mehr sich die Änderungen der molekularen Gleichgewichtspositionen aufgrund der Ionisierung und die Schwingungsbewegungen der Atomkerne ähneln.

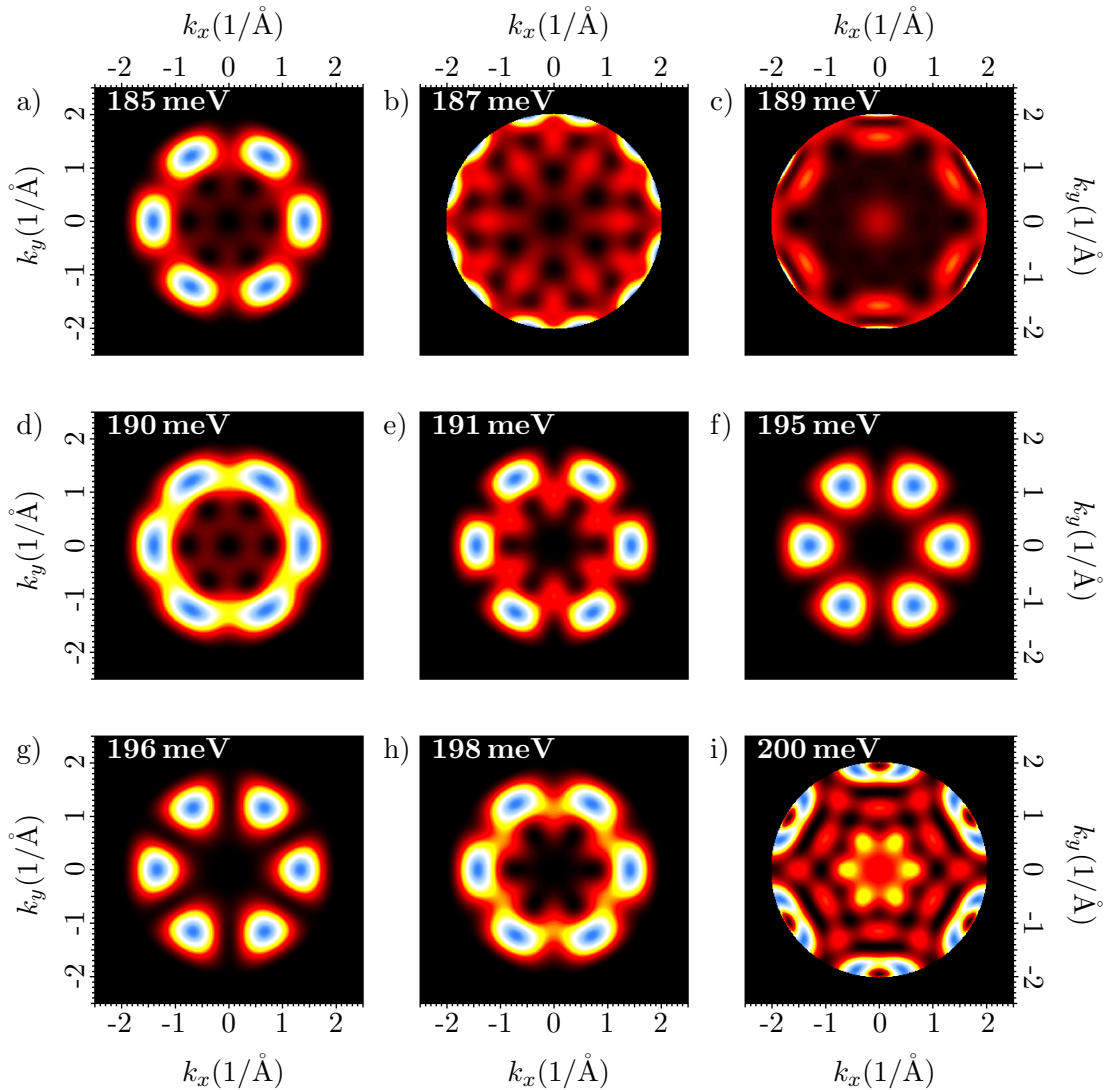


Abb. 6.8: Mittels Dysonformalismus simulierte Impulskarten für das HOMO von Coronen⁺. Für die einzelnen Bilder wurde das Dysonorbital aus dem ruhenden Coronen-Molekül im Grundzustand und Coronen⁺ in einem ausgelenkten Zustand berechnet. Für den jeweiligen Endzustand wurden die neun verschiedenen in Tabelle 6.1 gelisteten Vibrationsmoden mit einer durchschnittlichen Amplitude der Auslenkung von 0,15 Å verwendet. Anschließend wurden die Karten sechsfach symmetrisiert. Unabhängig von der verwendeten Auslenkungsamplitude können nur die beiden in Teilbild f) und g) dargestellten Vibrationsmoden mit einer Energie von 195 meV respektive 196 meV das Molekül derartig verzerren, dass die resultierende Impulskarte dieckige Signale enthält.

Vergleicht man die Gleichgewichtspositionen des neutralen Coronen-Moleküls mit denen des einfach ionisierten Coronen⁺, ergibt sich eine Änderung der Punktgruppe des Moleküls von D_{6h} im Grundzustand zu D_{2h} in der ionisierten Spezies. Dies hat nebenbei bemerkt auch zur Folge, dass die im Grundzustand existierende elektronische Entartung des HOMO im angeregten Zustand aufgehoben wird. Die Änderung der Gleichgewichts-

ordinaten aufgrund der Ionisation sind in Abbildung 6.9 a) mit roten Pfeilen eingetragen. Sie sind in der Darstellung zum Zweck besserer Sichtbarkeit um den Faktor 50 gestreckt. Die Relaxationsbewegung des Moleküls fällt somit in die A_g -Symmetrieklasse. Die relevanten Spiegelebenen sind mit gestrichelten schwarzen Linien markiert. Eine Vibration in Form der B_{2u} -symmetrischen 195 meV Mode ist hiermit inkompatibel, da es sich um eine ungerade Symmetrie der Schwingung handelt. Plausibler erscheint eine Anregung der 196 meV Mode, welche der gleichen Symmetriegruppe angehört. Sie ist in Abbildung 6.9 b) dargestellt. Das Bild zeigt in Dunkelgrau das Molekül in Ruhelage, darunter in Hellgrau ein in Richtung der 196 meV Mode ausgelenktes Molekül. Die Richtungen der Kraftvektoren sind auch hier mit gestreckten roten Pfeilen markiert. Die Symmetrieebenen der Schwingung sind identisch zu denen des Ionisationsprozesses.

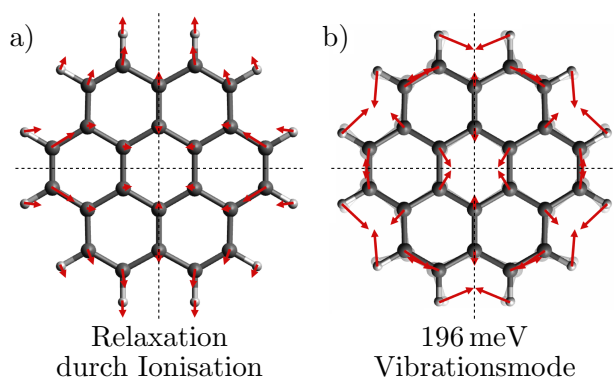


Abb. 6.9: Symmetriebetrachtung. Ionisation des Coronen-Moleküls ändert dessen Punktgruppe von D_{6h} zu D_{2h} . Die Änderung der Gleichgewichtspositionen sind in Teilbild a) mit verlängerten roten Pfeilen dargestellt. Teilbild b) zeigt die Kernbewegungen der 196 meV Mode. Die Symmetrieebenen (gestrichelte schwarze Linien) sind für beide Bewegungen identisch. Sie gehören der A_g -Symmetrieklasse an.

Somit kann eine Anregung der A_g -symmetrischen Vibrationsmode mit einer Modenenergie von 196 meV als die plausibelste Ursache der in Abbildung 6.5 dargestellten Formänderungen in den Photoemissionskarten angesehen werden. Bild 6.5 b) zeigt einen Übergang in das erste Vibrationsniveau des angeregten Zustandes. Die Schwingungsamplitude dieses Niveaus ist noch zu klein, um eine ausgeprägte dreieckige Form der Hauptsignale zu erzeugen. Ein Übergang in das zweite Vibrationsniveau, wie er in Teilbild 6.5 c) dargestellt ist, ist mit einer höheren Amplitude der Molekülschwingung verbunden und erzeugt schließlich eine Impulskarte mit hoher Ähnlichkeit zum berechneten Impulsraum-Dysonorbital in Abbildung 6.8 g). Impulsmikroskopie mit hoher Energieauflösung könnte somit in Zukunft dafür verwendet werden, die in elektronischen Anregungsprozessen von Molekülen beteiligten Schwingungsmoden zu identifizieren, da über die reine Energieinformation hinaus die Winkelinformation der Photoelektronen als Ausschlusskriterium herangezogen werden kann.

6.3 Diskussion und Zusammenfassung

In der hier dargelegten Studie wird die Behauptung aufgestellt, dass die zusätzliche Anregung einer molekularen Vibration bei einem Photoemissionsprozess nicht nur zusätzliche Signale in den winkelintegrierten Energiespektren bewirkt, sondern unter Umständen auch einen Einfluss auf das Erscheinungsbild der Impulskarten nehmen kann. Diese Hypothese ist nicht neu: Abweichungen in den winkelabhängigen Intensitätsverteilungen wurden bereits für das Molekül Pentacen [147] sowie für diverse Metall-Phthalocyanine ($X\text{-Pc}$, $X \in \{\text{OTi}, \text{OV}, \text{ClAl}, \text{Pb}, \text{Cu}, \text{H}_2\}$) gemessen und berichtet [50, 148]. Der fundamental neue Ansatz liegt viel mehr darin, die gemessenen Formänderungen mit Rechnungen von Dysonorbitalen zu vergleichen, wobei als angeregter Zustand das Molekül in einer aus der Ruheposition ausgelenkten Geometrie verwendet wird. Hierzu werden Rechnungen für jede in Frage kommende Schwingung durchgeführt, wobei die Kernpositionen des angeregten Zustandes für jede abzuklärende Vibration individuell eingestellt werden. Anschließend werden die berechneten Impulskarten mit den Messdaten verglichen und nach Übereinstimmungen gesucht. Im günstigsten Fall erlaubt der Abgleich die Identifikation einer einzigen dominierenden Mode, was wiederum detaillierte Rückschlüsse auf die Elektron-Phonon-Kopplung des untersuchten Systems ermöglicht.

Der gewählte Ansatz wirft mehrere Fragen auf. Im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung [49] lässt sich die Kernwellenfunktion eines molekularen Systems von seiner elektronischen Wellenfunktion entkoppeln, wodurch die Gesamtwellenfunktion als Produktansatz ausgedrückt werden kann. Gerechtfertigt wird dies durch den großen Massenquotienten $m_{\text{Kern}}/m_e \geq 1836$, welcher erwarten lässt, dass die Atomkerne sich wesentlich langsamer als die Elektronen bewegen. Wenn das Photoelektron jedoch den Detektor des Experimentes schon erreicht, bevor sich die Kerne des Moleküls bewegen, wie kann diese Bewegung dann gemessen werden? Um diese Frage zu beantworten, muss sich zunächst ein grober Überblick über die relevanten Zeitskalen des Experimentes verschafft werden.

Auf der einen Seite steht die Zeitskala der Messung. Diese könnte durch die Flugdauer der Elektronen von der Probe zum Detektor vorgegeben sein. Tatsächlich wird sie allerdings durch die Lebenszeit des Photoloches bestimmt: Spätestens sobald der angeregte Zustand des Systems relaxiert, geht die Kohärenz zwischen dem $(N-1)$ -Elektronenzustand des Moleküls und dem Photoelektron verloren. Letzteres trägt somit keinerlei Informationen über eine Zeitentwicklung des $(N-1)$ -Elektronenzustandes nach der erfolgten Relaxation. Die Lebenszeit des Photoloches liegt für gewöhnlich in organischen Materialien in der Größenordnung von Femtosekunden [50, 147]. Sie lässt sich im vorliegenden Experiment über die Lorentzlinienbreite des Photoemissionsspektrums abschätzen. Bei einer Lorentzbreite γ von (106 ± 25) meV ergibt sich über den Ansatz $\gamma \cdot \tau \approx \hbar/2$ eine mittlere Lebenszeit τ von etwa 3 fs.

Die zweite relevante Zeitskala wird über die Periode der angeregten Vibration festgelegt. Bei einer bekannten Modenenergie lässt sich die Frequenz der Vibration über $E = h \cdot \nu$ bestimmen. Die gemessene Mode der Energie 206 meV besitzt demnach eine Frequenz von ca. 48 THz, das zweite Vibrationsniveau entsprechend die doppelte Frequenz. Die maximale Auslenkung des Moleküls liegt zum Zeitpunkt $T/4$ vor, was für das erste Vibrationsniveau 5,0 fs und für das zweite 2,5 fs bedeutet. Die beiden relevanten Zeitskalen sind also durchaus vergleichbar. Bis der angeregte Zustand relaxiert, kann es zu einer nennenswerten Auslenkung des Moleküls kommen.

Die durchgeführte Zeitbetrachtung ergibt, dass der hier vorliegende Photoemissionsprozess nicht als instantan angesehen werden kann, sondern viel mehr auf einer nicht vernachlässigbaren Zeitskala beschrieben werden muss. Übergänge in einem Franck-Condon-Diagramm sind daher nicht mehr zwangsweise als vertikale Anregungen aufzufassen. Viel mehr kommt es zu einer Bewegung der Atomkerne während des Photoemissionsprozesses. Das oben aufgeführte Argument, welches die Anregbarkeit von Schwingungsmoden immer dann als hoch einstuft, wenn die Änderung der Gleichgewichtskordinaten aufgrund der Ionisation hohe Ähnlichkeit mit der Änderung der Momentankordinaten durch die Vibrationsbewegung besitzt, ist daher kein rigoroses. Davon unbeeinflusst sollte das Symmetrieargument allerdings weiterhin seine Gültigkeit behalten, da die Symmetrien beider Prozesse zu jedem Zeitpunkt A_g betragen, auch wenn sich die Positionen der Atomkerne mit der Zeit verändern.

Zusätzlich stellt sich die Frage nach der Amplitude der angeregten Vibration. Berechnet man mittels DFT die Federkonstanten der beteiligten chemischen Bindungen, so ergibt sich für das isolierte, neutrale Coronen-Molekül bei der gemessenen Modenenergie für das zweite Vibrationsniveau unter Annahme eines harmonischen Oszillatormodells eine durchschnittliche Auslenkung der Atome um etwa 0,02 Å. Dieser Wert kann für das ionisierte Molekül geringfügig abweichen, auch kann die Adsorption des Moleküls auf der Goldoberfläche diesen Wert beeinflussen. Die tatsächliche Schwingungsamplitude kann daher nicht exakt bestimmt werden. Eine dreieckige Form der Dysonorbitale zeigt sich erst für Amplituden der 196 meV Mode oberhalb von 0,08 Å, also dem Vierfachen des berechneten Wertes. Verwendet man hingegen eine Auslenkung von lediglich 0,02 Å, so weisen die Impulskarten des Dysonorbitals für die Übergänge (0-0), (0-1) und (0-0) ein kaum unterscheidbares Muster auf. Dies ist ein berechtigter Kritikpunkt der hier vollzogenen Interpretation der Messdaten. Es ist nicht auszuschließen, dass stattdessen ein weiterer, hier noch nicht berücksichtigter Effekt für die Änderungen in den Impulskarten verantwortlich ist.

Das Coronen-Molekül ist hinsichtlich seiner elektronischen Struktur ein Sonderfall, da das höchste besetzte Molekülorbital energetisch entartet ist. Es existieren zwei unterschiedliche, zweifachsymmetrische Elektronenwellenfunktionen (siehe Abbildung 6.2) bei der gleichen Bindungsenergie. Da das Molekül im neutralen Zustand allerdings eine sechszählige Symmetrie aufweist, sind diese Orbitale zusätzlich geometrisch entartet. Dies bedeutet, dass sie ebenfalls in ihrer um $+60^\circ$ sowie -60° rotierten Spezies existieren. Für eine eventuelle Berücksichtigung kohärenter Emission benachbarter Moleküle muss daher eine Vielzahl von Kombinationsmöglichkeiten der verschiedenen beteiligten Orbitale in Betracht gezogen werden [144]. Da im Rahmen der Messgenauigkeit nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Coronen-Moleküle um wenige Grad gegenüber dem Goldsubstrat rotiert aufwachsen, muss eventuell zusätzlich die Existenz mehrerer Domänen in die Überlegung mit einbezogen werden. Dies führt nicht nur zu einer Verdopplung der Kombinationsmöglichkeiten, sondern könnte zusätzlich die Entartung des Moleküls im Grundzustand aufheben, wie es in Kapitel 4.4 für das Molekül FePc ausführlich beschrieben wurde. Alle diese Effekte können einen Einfluss auf das Erscheinungsbild der Impulskarten nehmen.

Die hier gezeigte Doppelstruktur im (0-0)-Signal des HOMO von Cor/Au(111) wurde ebenfalls für Coronen auf Ag(111) berichtet [144]. Die Studie demonstriert, dass eine kohärente Emission mehrerer benachbarter Moleküle zu Signalen niedrigerer Halbwertsbreite im Impulsraum führt, was in einer derartigen Brillenform resultieren kann. Anordnungen benachbarter Molekülorbitale mit alternierender Phase weisen hierbei eine niedrigere Bindungsenergie auf als jene mit identisch orientierten Molekülorbitalen. Diese Differenz in der Bindungsenergie resultiert in einer intermolekularen Dispersion in Höhe von etwa 30 meV [144], vergleichbar mit der in dieser Arbeit gemessenen Dispersion des HOMO von Cor/Au(111) von circa 20 meV [149]. Die Autoren zeigen darüber hinaus drei simulierte Impulskarten für eine unendlich ausgedehnte Monolage Coronen auf Ag(111): Für die Bindungsenergie des HOMO sowie bei 100 meV höherer und 100 meV niedrigerer Bindungsenergie. Der Anfangszustand der Photoemission besteht hierbei in einer Superposition aller möglicher Phasenbeziehungen der Wellenfunktionen beider entarteter HOMO der Einzelmoleküle, wodurch sich die Simulation zur Beschreibung von intermolekularer Dispersion eignet. Sowohl die simulierte Impulskarten als auch zugehörige experimentelle Daten zeigen für niedrigere Bindungsenergien ein Wandern der Hauptintensität zu kleineren Werten von k_{\parallel} [144]. Im Vergleich zur referenzierten Studie zeigen die in dieser Arbeit präsentierten Daten ein gegenteiliges Verhalten: Von Signal (0-2) bei der höchsten Bindungsenergie zu (0-0) bei circa 400 meV niedrigerer Bindungsenergie rückt die Photoemissionsintensität zu höheren Werten von k_{\parallel} . Die hier gezeigten Unterschiede in den Impulskarten, passend zu den Übergängen (0-0), (0-1) und (0-2), können demnach nicht alleinig durch intermolekulare Dispersion beschrieben werden.

Die plausibelste Erklärung der Formänderungen in den Impulskarten bleibt daher die Messung verschiedener Vibrationsübergänge. Der Endzustand der Systems ist davon abhängig, ob das Molekül in einen ruhenden oder schwingenden Zustand angeregt wird. Da das Experiment den Überlapp aus Anfangszustand und Endzustand, also das entsprechende Dysonorbital abbildet, unterscheiden sich somit die gemessenen Impulskarten der einzelnen Übergänge. Während auf optischer Spektroskopie [150], Röntgenabsorptionsspektroskopie [151] oder Elektronenenergieverlustspektroskopie [152] basierende Experimente sich lediglich dazu eignen, die Modenenergien der angeregten Vibrationen zu bestimmen, liefert das hier beschriebene Photoemissionsexperiment zusätzliche Informationen über die schwingungsbedingten Formänderungen des Molekülgerüsts. Möglich wird dies durch eine vollständige Kartierung des Photoelektronenimpulses. Dies erlaubt eine zusätzliche Differenzierung zwischen Vibrationen ähnlicher Modenenergie.

7 Ein Überblick über aktuelle und zukünftige Anwendungen

In den vorangegangenen drei Kapiteln wurden verschiedene aktuelle Anwendungsfelder der Orbitaltomographie vorgestellt. Sie sollen hier noch einmal kurz zusammengefasst und in das wissenschaftliche Umfeld eingeordnet werden.

Am Beispiel von Monolagen des Moleküls TCNQ auf Cu(001) und Ag(001), Mischschichten aus TNCQ und Manganatomen auf Ag(001) sowie einzelnen Lagen des Moleküls FePc auf Ag(100), Ag(110) und Ag(111) wurde gezeigt, dass mittels einer Kombination aus LEED und Impulsmikroskopie die Realraumadsorptionsgeometrien dieser Molekül/Metall-Systeme entschlüsselt werden können. Teile dieser Forschungsergebnisse wurden bereits zwischen 2013 [153] und 2015 [154] in Kooperation mit Wissenschaftlern der NanoESCA-Strahlführung am Elettra-Synchrotron in Italien veröffentlicht. Etwa zeitgleich wurde die Anwendbarkeit der Methode für CuPc auf Au(110) durch Lüftner *et al.* gezeigt [155]. Diese Arbeiten basieren auf zuvor erschienenen Veröffentlichungen von Puschnig *et al.*, in denen die Methode der Orbitaltomographie für die Moleküle Pentacen und p-Sexiphenyl [6] sowie PTCDA [156] zunächst für eindomänige Schichten mit Orientierung der Moleküle parallel zu den Hochsymmetrierichtungen des Substrats vorgestellt wurde. Bereits bei den ersten Experimenten mit FePc auf Ag(110) im Rahmen dieser Arbeit im Jahr 2013 konnte im Labor an der Universität Würzburg eine Doppelstruktur in der EDC des LUMO festgestellt werden (siehe Abbildung 4.22 in Kapitel 4.4). Die Energieauflösung des NanoESCA-Impulsmikroskops am ELETTRA-Synchrotron reichte zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht aus, den gesamten Impulsraum dieser Orbitalsignale einzeln abzubilden. Dies gelang schließlich im Jahr 2015 durch Experimente am Impulsmikroskop des Max-Planck-Instituts für Mikrostrukturphysik in Halle an der Saale und konnte später dank einer inzwischen erhöhten Energieauflösung des NanoESCA am Elettra-Synchrotron erfolgreich reproduziert werden. Diese Ergebnisse sind zur Veröffentlichung in einer Fachzeitschrift eingereicht [106]. Eine ähnliche Studie für CuPc/Ag(110) wurde im Jahr 2016 durch Schönauer *et al.* veröffentlicht [116]. Auch im Fall von CuPc kommt es bei einer Adsorption auf Ag(110) zu einer Reduzierung der Symmetrie, verbunden mit einer Aufhebung der Entartung der beiden LUMO. Im Gegensatz zu FePc/Ag(110) wird

allerdings eines der beiden LUMO energetisch über die Fermienergie gehoben, sodass dieses nicht durch klassische Photoelektronenspektroskopie abbildbar ist. Hierdurch ist ein direkter Vergleich zwischen den beiden Orbitalen nicht möglich.

Erste Experimente zur dreidimensionalen Rekonstruktion von Molekülorbitalen mittels Orbitaltomographie wurden bereits zum Beginn dieser Arbeit im Jahr 2013 durchgeführt und erste Ergebnisse 2014 durch Pascal Nigge veröffentlicht [9]. Hierbei stellte sich die Normierung der einzelnen zweidimensionalen Schnittbilder auf die Intensität der Anregungsstrahlung als Auswerteschritt mit der größten Unsicherheit heraus, da der exakte photonenergieabhängige Fluss der verwendeten NanoESCA-Strahllinie nicht bekannt ist. Zudem zeigte sich bei kleinen Anregungsenergien in der verwendeten Synchrotronstrahlung ein signifikanter Beitrag höherer Harmonischer, was eine exakte Auswertung der Daten erschwerte. Diese Problematik wurde durch Weiß *et al.* [10] umgangen, indem Experimente an der exakt charakterisierten Strahllinie der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Berlin durchgeführt wurden. Hiermit konnte 2015 in einer Veröffentlichung erstmalig mittels Orbitaltomographie ein Profil durch ein Molekülorbital entlang der dritten Raumrichtung (senkrecht zur Probenoberfläche) präsentiert werden. In der Bestrebung, ein Molekülorbital in einem ganzheitlichen Ansatz dreidimensional abzubilden, wurden die 2013 mit p-polarisierter Strahlung durchgeführten Experimente 2015 mit zirkular-polarisiertem Licht am Elettra-Synchrotron wiederholt. Dies stellte eine räumliche Trennung der verschiedenen Strahlharmonischen sicher, sodass die untersuchten Moleküle lediglich durch Licht der ersten Harmonischen angeregt wurden. Hiermit gelang es schließlich nicht nur, wie vorher bereits durch Weiß *et al.* gezeigt, ein Intensitätsprofil durch das Molekülorbital senkrecht zur Probenoberfläche zu erstellen, sondern den gesamten Impulshalbraum oberhalb der Probe anregungsenergieabhängig zu vermessen und in einem aufwendigen Verfahren zu einem dreidimensionalen Modell zusammzusetzen. Bei der hier vorliegenden Arbeit handelt es sich um die Erstveröffentlichung dieser Ergebnisse.

2005 veröffentlichten Yamane *et al.* [147] eine Studie über Elektron-Phonon-Kopplung in Dünnschichten aus Pentacen auf hochgeordnetem pyrolytischem Graphit. Sie stellten fest, dass die relativen Intensitäten der einzelnen Vibrationsübergänge in den gemessenen EDC eine Abhängigkeit vom Polarwinkel aufweisen. Aus diesen Messergebnissen folgerten sie, dass das Franck-Condon-Prinzip in diesem System keine strikte Gültigkeit besitzt. Auf dieser Erkenntnis aufbauend wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit im Jahr 2014 am Impulsmikroskop des Max-Planck-Instituts in Halle das Adsorbatsystem Coronen auf Au(111) untersucht. Für das Materialsystem existierten zu diesem Zeitpunkt bereits vielversprechende Studien zur Elektron-Phonon-Kopplung durch Wießner *et al.* [157], die ausgeprägte Vibrationsübergänge in den Energiespektren zeigten. Beim Vermessen des Photoelektronen-Impulsraumes zeigten sich schließlich wie in der Veröffentlichung von

Yamane *et al.* unterschiedliche relative Intensitäten der einzelnen Schwingungsübergänge, mit dem entscheidenden Unterschied, dass die neuen Datensätze den gesamten Impulsraum oberhalb der Probe abbildeten. In einer Kooperation mit dem Lehrstuhl für Theoretische Physik IV der Universität Bayreuth konnte durch einen Vergleich der Messdaten mit Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen ein Konzept erarbeitet werden, welches es ermöglicht, aus den Unterschieden in den relativen Intensitäten zusätzliche Informationen über die beim Photoemissionsprozess beteiligten Vibrationsmoden zu gewinnen. Diese Ergebnisse wurden im Jahr 2016 in den *Physical Review Letters* veröffentlicht [149].

Zum Abschluss dieser Abhandlung soll in einem kurzen Ausblick dargelegt werden, in welchen Bereichen die Methode der Orbitaltomographie in Zukunft zusätzlich Verwendung finden könnte.

Die in Kapitel 4 für adsorbierte Monolagen vorgestellten Methoden eignen sich auch für die Untersuchung von Doppellagen. Sofern sich die Bindungsenergien der Molekülorbitale in der ersten und zweiten Lage signifikant unterscheiden, lassen sich somit die Orientierungen der Moleküle beider Schichten getrennt voneinander analysieren. Eine solche Bindungsenergie-differenz kann aufgrund zweierlei Voraussetzungen vorliegen: Zum einen können im System verschiedene chemische Umgebungen der gleichen Adsorbatmoleküle existieren, z. B. da sich die erste Lage im direkten Kontakt mit dem Substrat befindet, die zweite jedoch nicht [90]. Zum anderen kann es sich um eine heterogene Doppellage handeln, welche aus Einzelschichten verschiedener Moleküle aufgebaut ist [158, 159]. Zusätzlich bieten heteromolekulare Schichten mit verschiedenen Molekülsorten in derselben Lage interessante Fragestellungen [160].

In dieser Arbeit wurde das dreidimensionale Orbitalrekonstruktionsverfahren anhand einer Monolage aus flach auf dem Substrat liegenden PTCDA-Molekülen präsentiert. PTCDA auf Ag(110) stellt eines der am besten untersuchten Adsorbatsysteme von organischen Molekülen auf Metalloberflächen dar. Es zeichnet sich durch mehrere vorteilhafte Eigenschaften wie eindomäniges Wachstum und hohe Strahlungsresistenz aus, weshalb es für einen solchen reinen Machbarkeitsnachweis der Methode prädestiniert ist. Der wissenschaftliche Mehrwert, der sich aus einer dreidimensionalen Untersuchung dieses Systems ergibt, ist aufgrund des zweidimensionalen Charakters der dünnen Schicht jedoch gering. Eine Anwendung des Verfahrens auf Lagen, deren Moleküle senkrecht auf der Metalloberfläche stehen, ist folglich ein naheliegender nächster Schritt.

Darüber hinaus kommt eine Ausweitung des Anwendungsbereiches der Orbitaltomographie auf andere Themenkomplexe wie z. B. der Biophysik in Frage. Eisen-Porphyrin stellt wie Eisen-Phthalocyanin eine Komplexverbindung dar, die sich aus einem organischen Liganden und einem Eisenatom im Zentrum zusammensetzt. Im Form von Häm, einem Bestandteil der roten Blutkörperchen, spielt es eine Schlüsselrolle im menschlichen

Stoffwechsel [161]. Der für die Photosynthese verantwortliche grüne Farbstoff Chlorophyll wiederum ist ein Derivat des Komplexes Magnesium-Porphyrin [162]. Eine Untersuchung dieser beiden Verbindungen mittels Orbitaltomographie könnte nicht nur Antworten auf biologische, sondern auch auf technische Fragestellungen liefern, da Eisen-Porphyrin als Katalysator für die Reduktion von Kohlenstoffdioxid [163], Magnesium-Porphyrin hingegen als Material für Anwendungen auf dem Gebiet der organischen Photovoltaik [164] Verwendung finden kann. Aber auch abseits der organischen Chemie bieten sich in anorganischen Systemen interessante Anwendungsmöglichkeiten, wie die Abbildung lokalisierter Störstellen in Oxidkristallen [165] oder der Orbitale von Metall-Clustern [166].

Auch auf der technischen Seite könnte es in den nächsten Jahren rasante Entwicklungen geben: Moderne, auf dem Laufzeitverfahren basierende Detektoren (englisch *time of flight*, TOF) ermöglichen Experimente mit einer Zeitauflösung, die die Abbildung chemischer Reaktionen in Echtzeit gestattet [167, 168]. Mittels Anregungs-Abfrage-Experimenten (englisch *pump-probe*) können unbesetzte elektronische Zustände zunächst gefüllt und anschließend spektroskopiert werden [169]. Eine Kombination von TOF-Impulsmikroskopen mit modernen Filtern zur zusätzlichen Bestimmung des Photoelektronenspins wurde kürzlich als mögliche Realisierung des „perfekten“ bzw. „kompletten“ Photoemissionsexperimentes gehandelt, welches die maximale Information über das untersuchte System zur Verfügung stellt [170]. All diese Techniken befinden sich in einer Phase der steten Weiterentwicklung, sodass Orbitaltomographie schon bald zur Beantwortung von Fragen dienen wird, die sich heute noch nicht einmal stellen.

Anhang: Bestimmung des linearen Polarisationsgrades von Synchrotronstrahlung anhand des Cu(001)-Tamm-Zustandes

In Kapitel 4.4 wurde für eine möglichst präzise Simulation der Impulskarten eine Aussage über den linearen Polarisationsgrad der im zugehörigen Experiment verwendeten Synchrotronstrahlung benötigt, da der Polarisationsvektor \vec{A} über den $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$ -Modulationsfaktor in die Rechnung einfließt. Zur exakten Bestimmung des Polarisationsgrades von Synchrotronstrahlung wird für gewöhnlich eine Anordnung aus Polarisatoren und Analysatoren verwendet. Der Anteil an s-polarisierter Strahlung bei vorwiegend p-polarisiertem Licht lässt sich jedoch auch mittels eines Photoemissionsexperimentes an einem Cu(001)-Einkristall abschätzen, ohne dass ein Polarimeter in den Strahlgang eingebaut werden muss.

Hierzu wird die Intensität der Cu(001)-Tamm-Zustände bei einer Bindungsenergie von etwa 1,8 eV einmal für s-polarisierte und einmal für p-polarisierte Anregungsstrahlung vermessen. Da die Tamm-Zustände hauptsächlich von atomaren d_{xy} -Orbitalen abgeleitet sind [110], besitzen sie eine ungerade Symmetrie in Bezug auf die Lichteinfallsebene des Experimentes (yz -Ebene, siehe auch Abbildung 2.1). Der Endzustand der Photoemission weist hingegen eine gerade Symmetrie auf [171], sodass das Matrixelement bei einem Störoperator mit ebenfalls gerader Symmetrie für Emission in der Lichteinfallsebene verschwindet. Dies lässt sich deutlich in den beiden gemessenen Impulskarten (Photonenenergie $h\nu = 30$ eV) in Abbildung A.1 bei $k_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$, $k_y = \pm 1,75 \text{ \AA}^{-1}$ erkennen. Im Fall von Abbildung A.1 a) wurde s-polarisierte Strahlung zur Anregung verwendet. Die beiden Tamm-Zustände an den \bar{M} -Punkten bei $k_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$ weisen eine hohe Intensität auf, die beiden anderen Zustände, welche sich bei $k_x = \pm 1,75 \text{ \AA}^{-1}$, $k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$ befinden, sind hingegen kaum sichtbar. Für eine Messung mit p-polarisiertem Licht, wie sie in Abbildung A.1 b) dargestellt ist, ergibt sich ein gegenteiliges Verhalten: Die beiden Zustände bei $k_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$ verschwinden fast gänzlich, die Zustände bei $k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$ sind hingegen

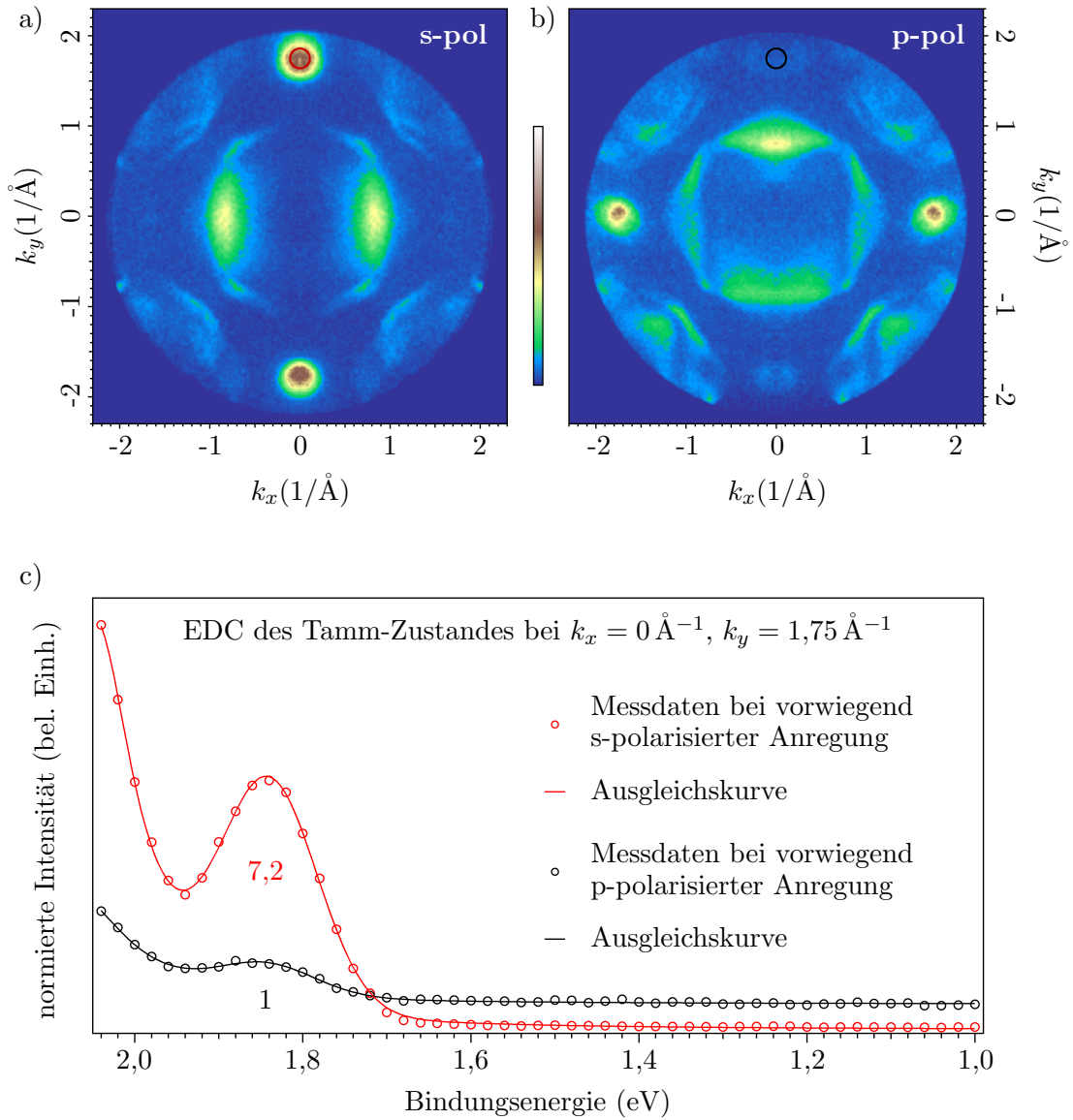


Abb. A.1: Bestimmung des Anteils linearer Fremdpolariation für die NanoESCA-Strahlführung am Elettra-Synchrotron. Impulskarten einer Cu(001)-Oberfläche bei einer Bindungsenergie von etwa 1,8 eV für vorwiegend s-polarisierte (a) sowie vorwiegend p-polarisierte (b) Anregungsstrahlung zeigen deutliche Intensitätsunterschiede der Tamm-Zustände an den \bar{M} -Punkten. Teilbild c) zeigt zwei EDCs, integriert über die in a) rot und b) schwarz eingekreisten Regionen im Impulsraum. Wird ein Modell, bestehend aus einer Gaußfunktion für das Signal des Tamm-Zustandes sowie einer Lorentzfunktion für die den Untergrund bildenden Kupfer-3d-Bänder, an die Messdaten angepasst, lässt sich ein Verhältnis der Gaußflächen von 7,2:1 quantifizieren. Dies entspricht einer Fremdpolariation in Höhe von 12% der eingestrahnten Intensität.

deutlich ausgeprägt. Der Grund hierfür liegt in den unterschiedlichen Symmetrien des Störoperators, da der Lichtpolarisationsvektor im Fall von s-polarisiertem Licht senkrecht auf der yz -Ebene, im Fall von p-polarisiertem Licht hingegen in der yz -Ebene liegt.

Integriert man das Photoemissionssignal über die in a) rot markierte bzw. die in b) schwarz markierte Region im Impulsraum, lässt sich dennoch in beiden EDCs (c) bei etwa 1,8 eV Bindungsenergie das Signal des Cu-Tamm-Zustandes erkennen. Im Fall der Messung mit hauptsächlich p-polarisierter Anregungsstrahlung wird dieses Signal durch einen geringen Anteil von Fremdpolariation bewirkt. Das Intensitätsverhältnis der Tamm-Signale beider Messungen birgt somit Informationen über den Prozentsatz an s-polarisiertem Licht in der vorwiegend p-polarisierten Strahlung.

Da sich der Photonenfluss des Synchrotronstrahls für die beiden gewählten Lichtpolarisationen unterscheiden kann, müssen die Messdaten für eine quantitative Analyse zunächst auf die Anzahl an eintreffenden Photonen pro Zeiteinheit normiert werden. Hierfür ist ein polykristallines Goldnetz am Ort des Experimentes fest in den Strahlengang installiert. Bei identischer Photonenenergie verhält sich der im Goldnetz entstehende Photostrom unabhängig von der Polarisation der Anregungsstrahlung proportional zu dessen Fluss. Er wird über die an einem Referenzwiderstand abfallende Spannung gemessen und um einen dem Dunkelstrom entsprechenden Spannungswert korrigiert. Des Weiteren werden die Spektren den in Kapitel 3.5 ausführlich diskutierten Korrekturen unterzogen sowie links/rechts-symmetrisiert.

An die beiden extrahierten EDC werden anschließend Ausgleichskurven angepasst. Als Modell eignet sich die Summe einer Gaußfunktion für das Signal des Tamm-Zustandes mit einer Lorentzfunktion, die den Untergrund (Cu-3d-Bänder) beschreibt. Hierdurch lässt sich das reine Tamm-Signal aus den Spektren extrahieren. Ein Vergleich der beiden Gaußflächen ergibt somit das Verhältnis $I_{\text{Tamm}}^{\text{s-pol}} : I_{\text{Tamm}}^{\text{p-pol}} = 7,2 : 1$ für den betrachteten Tamm-Zustand bei $k_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$, $k_y = 1,75 \text{ \AA}^{-1}$. Im Fall von Spektren mit niedrigem Signal-Rausch-Verhältnis kann zusätzlich der äquivalente Tamm-Zustand bei $k_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$, $k_y = -1,75 \text{ \AA}^{-1}$ analysiert werden und durch Mittelwertbildung die statistische Unsicherheit dieses Analyseschrittes reduziert werden. In den gezeigten Messungen liegt die dominierende Fehlerquelle jedoch in der begrenzten Genauigkeit der Bestimmung des Photonenflusses über den am Goldnetz entstehenden Photostrom, welche durch die Analyse des zusätzlichen Punktes im Impulsraum nicht erhöht werden kann.

Das gewonnene Verhältnis der extrahierten Gaußflächen ist über die Formel

$$I_{\text{Tamm}}^{\text{s-pol}} : I_{\text{Tamm}}^{\text{p-pol}} = \frac{1-x}{x} \quad (\text{A.1})$$

mit dem Anteil x von Fremdpolari- sation an der Gesamtstrahlung verknüpft. Dieser Gleichung liegt die Annahme zu Grunde, dass nominell s-polarisiertes Licht in etwa gleicher Höhe p-polarisierte Strahlung enthält, wie dies umgekehrt für nominell p-polarisiertes Licht der Fall ist. Da das Signal des Tamm-Zustandes auf der k_y -Achse lediglich mit der Intensität des s-polarisierten Lichtes skaliert, ist es somit im Fall der in Abbildung A.1 a) dargestellten Impulskarte proportional zu $(1-x)$, im Fall von Karte b) hingegen proportional zu x . Für das berechnete Verhältnis von 7,2:1 ergibt sich somit ein Fremdpolari- sationsanteil x in Höhe von etwa 12 %.

Dieser Wert besitzt eine experimentelle Unsicherheit von etwa zwei Prozentpunkten, bedingt durch die limitierte Genauigkeit der Photonenflussbestimmung. Darüber hinaus basiert das zu Grunde liegende theoretische Modell auf einigen Annahmen, die nur näherungsweise erfüllt sind, wie ein reiner d_{xy} -Charakter des Tamm-Zustandes sowie eine Beschränkung auf die linear polarisierten Anteile der verwendeten Synchrotronstrahlung. Das beschriebene Photoemissionsexperiment am Tamm-Zustand von Cu(001) stellt daher keine zur Ellipsometrie gleichwertige Methode zur exakten Bestimmung des Polarisati- onsgrades dar, sondern liefert nur die Größenordnung der linearen Fremdpolari- sation, was für die Simulation der Impulskarten in Kapitel 4.4 jedoch vollkommen ausreicht. Zur Ge- nerierung des $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$ -Modulationsfaktors wird daher mit 90 % p-Polarisation und 10 % s-Polarisation des nominell p-polarisierten Lichtes gerechnet.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Stowasser and R. Hoffmann, “What do the Kohn-Sham Orbitals and Eigenvalues mean?,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 121, no. 14, pp. 3414–3420, 1999.
- [2] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pépin, J. Kieffer, P. Corkum, and D. Villeneuve, “Tomographic imaging of molecular orbitals,” *Nature*, vol. 432, no. 7019, pp. 867–871, 2004.
- [3] W. Schwarz, “Measuring orbitals: Provocation or reality?,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, no. 10, pp. 1508–1517, 2006.
- [4] J. Repp, G. Meyer, S. Stojković, A. Gourdon, and C. Joachim, “Molecules on insulating films: Scanning-tunneling microscopy imaging of individual molecular orbitals,” *Physical Review Letters*, vol. 94, no. 2, p. 026803, 2005.
- [5] J. Ziroff, F. Forster, A. Schöll, P. Puschnig, and F. Reinert, “Hybridization of organic molecular orbitals with substrate states at interfaces: PTCDA on silver,” *Physical Review Letters*, vol. 104, no. 23, p. 233004, 2010.
- [6] P. Puschnig, S. Berkebile, A. J. Fleming, G. Koller, K. Emtsev, T. Seyller, J. D. Riley, C. Ambrosch-Draxl, F. P. Netzer, and M. Ramsey, “Reconstruction of molecular orbital densities from photoemission data,” *Science*, vol. 326, no. 5953, pp. 702–706, 2009.
- [7] M. Wießner, D. Hauschild, C. Sauer, V. Feyer, A. Schöll, and F. Reinert, “Complete determination of molecular orbitals by measurement of phase symmetry and electron density,” *Nature Communications*, vol. 5, 2014.
- [8] D. Lüftner, T. Ules, E. M. Reinisch, G. Koller, S. Soubatch, F. S. Tautz, M. G. Ramsey, and P. Puschnig, “Imaging the wave functions of adsorbed molecules,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 111, no. 2, pp. 605–610, 2014.
- [9] P. Nigge, “Dreidimensionale Abbildung von Molekülorbitalen mit sub-molekularer Auflösung mittels Photoemission,” *Masterarbeit, Universität Würzburg*, 2014.

- [10] S. Weiß, D. Lüftner, T. Ules, E. Reinisch, H. Kaser, A. Gottwald, M. Richter, S. Soubatch, G. Koller, M. Ramsey, F. Tautz, and P. Puschnig, “Exploring three-dimensional orbital imaging with energy-dependent photoemission tomography,” *Nature Communications*, vol. 6, 2015.
- [11] J. Gadzuk, “Surface molecules and chemisorption. II. Photoemission angular distributions,” *Physical Review B*, vol. 10, no. 12, p. 5030, 1974.
- [12] N. Smith, M. Traum, J. Knapp, J. Anderson, and G. Lapeyre, “Polarization effects in angle-resolved photoemission using synchrotron radiation,” *Physical Review B*, vol. 13, no. 10, p. 4462, 1976.
- [13] S. Goldberg, C. Fadley, and S. Kono, “Photoelectric cross-sections for fixed-orientation atomic orbitals: Relationship to the plane-wave final state approximation and angle-resolved photoemission,” *Solid State Communications*, vol. 28, no. 6, pp. 459–463, 1978.
- [14] T. Permien, R. Engelhardt, C. Feldmann, and E. Koch, “Angle-resolved photoemission from oriented films of lead phthalocyanine on a Cu(100) surface,” *Chemical Physics Letters*, vol. 98, no. 6, pp. 527–530, 1983.
- [15] N. Richardson, “Comments on angle-resolved photoemission from oriented films of lead phthalocyanine on a Cu(100) surface,” *Chemical Physics Letters*, vol. 102, no. 4, pp. 390–391, 1983.
- [16] M. Dauth, M. Graus, I. Schelter, M. Wießner, A. Schöll, F. Reinert, and S. Kümmel, “Perpendicular emission, dichroism, and energy dependence in angle-resolved photoemission: The importance of the final state,” *Physical Review Letters*, vol. 117, no. 18, p. 183001, 2016.
- [17] G. Maccaferri and J.-C. Lacaille, “Interneuron diversity series: Hippocampal interneuron classifications—making things as simple as possible, not simpler,” *Trends in Neurosciences*, vol. 26, no. 10, pp. 564–571, 2003.
- [18] H. P. Bonzel and C. Kleint, “On the history of photoemission,” *Progress in Surface Science*, vol. 49, no. 2, pp. 107–153, 1995.
- [19] M. Planck, “Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum,” *Annalen der Physik*, vol. 309, no. 3, pp. 553–563, 1901.
- [20] A. Einstein, “Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt,” *Annalen der Physik*, vol. 322, no. 6, pp. 132–148, 1905.
- [21] H. Hertz, “Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung,” *Annalen der Physik*, vol. 267, no. 8, pp. 983–1000, 1887.

- [22] W. Hallwachs, “Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper,” *Annalen der Physik*, vol. 269, no. 2, pp. 301–312, 1888.
- [23] F. Reinert and S. Hüfner, “Photoemission spectroscopy—from early days to recent applications,” *New Journal of Physics*, vol. 7, no. 1, p. 97, 2005.
- [24] E. Wiechert, “Experimentelle Untersuchungen über die Geschwindigkeit und die magnetische Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen,” *Annalen der Physik*, vol. 305, no. 12, pp. 739–766, 1899.
- [25] J. J. Thomson, “XL. Cathode rays,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 44, no. 269, pp. 293–316, 1897.
- [26] A. Einstein, “How I created the theory of relativity,” *Physics Today*, vol. 35, no. 8, pp. 45–47, 1982.
- [27] C. Mariani and G. Stefani, “Photoemission Spectroscopy: Fundamental Aspects,” in *Synchrotron Radiation*, pp. 275–317, Springer, 2015.
- [28] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [29] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, “Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 75, no. 2, p. 473, 2003.
- [30] B. Feuerbacher and R. Willis, “Photoemission and electron states at clean surfaces,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 9, no. 2, p. 169, 1976.
- [31] R. A. Millikan, “A direct photoelectric determination of Planck’s ‘h’,” *Physical Review*, vol. 7, no. 3, p. 355, 1916.
- [32] Y. Park, V. Choong, Y. Gao, B. R. Hsieh, and C. W. Tang, “Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 68, no. 19, pp. 2699–2701, 1996.
- [33] P. Norton, J. Goodale, and E. Selkirk, “Adsorption of CO on Pt(111) studied by photoemission, thermal desorption spectroscopy and high resolution dynamic measurements of work function,” *Surface Science*, vol. 83, no. 1, pp. 189–227, 1979.
- [34] C. Brundle and D. Turner, “Studies on the photoionisation of the linear triatomic molecules: N₂O, COS, CS₂ and CO₂ using high-resolution photoelectron spectroscopy,” *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, vol. 2, no. 3, pp. 195–220, 1969.

- [35] U. Gelius, P. Heden, J. Hedman, B. Lindberg, R. Manne, R. Nordberg, C. Nordling, and K. Siegbahn, "Molecular spectroscopy by means of ESCA III. Carbon compounds," *Physica Scripta*, vol. 2, no. 1-2, p. 70, 1970.
- [36] F. Reinert and S. Hüfner, "Photoemission spectroscopy with very high energy resolution: Studying the influence of electronic correlations on the millielectronvolt scale," *Lect. Notes Phys.*, vol. 715, pp. 13–53, 2007.
- [37] L. Hedin and J. Lee, "Sudden approximation in photoemission and beyond," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 124, no. 2, pp. 289–315, 2002.
- [38] M. Dauth, "Predicting photoemission: From the single-particle interpretation to the many-electron picture," *Dissertation, Universität Bayreuth*, 2016.
- [39] M. Walter and H. Häkkinen, "Photoelectron spectra from first principles: From the many-body to the single-particle picture," *New Journal of Physics*, vol. 10, no. 4, p. 043018, 2008.
- [40] M. Dauth, M. Wiessner, V. Feyer, A. Schöll, P. Puschnig, F. Reinert, and S. Kümmel, "Angle resolved photoemission from organic semiconductors: Orbital imaging beyond the molecular orbital interpretation," *New Journal of Physics*, vol. 16, no. 10, p. 103005, 2014.
- [41] S. Berkebile, P. Puschnig, G. Koller, M. Oehzelt, F. Netzer, C. Ambrosch-Draxl, and M. Ramsey, "Electronic band structure of pentacene: An experimental and theoretical study," *Physical Review B*, vol. 77, no. 11, p. 115312, 2008.
- [42] M. Dauth, T. Körzdörfer, S. Kümmel, J. Ziroff, M. Wiessner, A. Schöll, F. Reinert, M. Arita, and K. Shimada, "Orbital density reconstruction for molecules," *Physical Review Letters*, vol. 107, no. 19, p. 193002, 2011.
- [43] W. D. Grobman, "Angle-resolved photoemission from molecules in the independent-atomic-center approximation," *Physical Review B*, vol. 17, no. 12, p. 4573, 1978.
- [44] P. Puschnig, S. Berkebile, A. J. Fleming, G. Koller, K. Emtsev, T. Seyller, J. D. Riley, C. Ambrosch-Draxl, F. P. Netzer, and M. Ramsey, "Supplemental material linked to: Reconstruction of molecular orbital densities from photoemission data," *Science*, vol. 326, no. 5953, pp. 702–706, 2009.
- [45] R. N. Bracewell and R. N. Bracewell, *The Fourier transform and its applications*, vol. 31999. McGraw-Hill New York, 1986.
- [46] A. Bradshaw and D. Woodruff, "Molecular orbital tomography for adsorbed molecules: Is a correct description of the final state really unimportant?," *New Journal of Physics*, vol. 17, no. 1, p. 013033, 2015.

- [47] J. Franck and E. Dymond, "Elementary processes of photochemical reactions," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 21, no. February, pp. 536–542, 1926.
- [48] E. U. Condon, "Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules," *Physical Review*, vol. 32, no. 6, p. 858, 1928.
- [49] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [50] S. Kera, H. Yamane, and N. Ueno, "First-principles measurements of charge mobility in organic semiconductors: Valence hole-vibration coupling in organic ultrathin films," *Progress in Surface Science*, vol. 84, no. 5, pp. 135–154, 2009.
- [51] N. Ueno and S. Kera, "Electron spectroscopy of functional organic thin films: Deep insights into valence electronic structure in relation to charge transport property," *Progress in Surface Science*, vol. 83, no. 10, pp. 490–557, 2008.
- [52] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J.-L. Brédas, "Charge transport in organic semiconductors," *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 4, pp. 926–952, 2007.
- [53] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, and J. Cornil, "Charge-transfer and energy-transfer processes in π -conjugated oligomers and polymers: A molecular picture," *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 11, pp. 4971–5004, 2004.
- [54] V. Podzorov, E. Menard, A. Borissov, V. Kiryukhin, J. Rogers, and M. Gershenson, "Intrinsic charge transport on the surface of organic semiconductors," *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 8, p. 086602, 2004.
- [55] S. W. Hell and J. Wichmann, "Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: Stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy," *Optics Letters*, vol. 19, no. 11, pp. 780–782, 1994.
- [56] T. A. Klar and S. W. Hell, "Subdiffraction resolution in far-field fluorescence microscopy," *Optics Letters*, vol. 24, no. 14, pp. 954–956, 1999.
- [57] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, "Tunneling through a controllable vacuum gap," *Applied Physics Letters*, vol. 40, no. 2, pp. 178–180, 1982.
- [58] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, "Atomic force microscope," *Physical Review Letters*, vol. 56, no. 9, p. 930, 1986.
- [59] M. Knoll and E. Ruska, "Das Elektronenmikroskop," *Zeitschrift für Physik A*, vol. 78, no. 5-6, pp. 318–317, 1932.
- [60] K. Siegbahn and C. Nordling, "ESCA, atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy," *Nov. Act. Uppsaliensis*, 1967.

- [61] L. Wlegmann, "The photo-emission electron microscope: Its technique and applications," *Journal of Microscopy*, vol. 96, no. 1, pp. 1–23, 1972.
- [62] M. Escher, N. Weber, M. Merkel, C. Ziethen, P. Bernhard, G. Schönhense, S. Schmidt, F. Forster, F. Reinert, B. Krömker, and D. Funnemann, "NanoESCA: a novel energy filter for imaging x-ray photoemission spectroscopy," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 17, no. 16, p. S1329, 2005.
- [63] C. Tusche, A. Krasnyuk, and J. Kirschner, "Spin resolved bandstructure imaging with a high resolution momentum microscope," *Ultramicroscopy*, vol. 159, pp. 520–529, 2015.
- [64] W. Lau, L. Huang, I. Bello, Y. Yiu, and S.-T. Lee, "Modification of surface band bending of diamond by low energy argon and carbon ion bombardment," *Journal of Applied Physics*, vol. 75, no. 7, pp. 3385–3391, 1994.
- [65] S. R. Bare, K. Griffiths, W. Lennard, and H. Tang, "Generation of atomic oxygen on Ag(111) and Ag(110) using NO₂: A TPD, LEED, HREELS, XPS and NRA study," *Surface Science*, vol. 342, no. 1-3, pp. 185–198, 1995.
- [66] W. P. Davey, "Precision measurements of the lattice constants of twelve common metals," *Physical Review*, vol. 25, no. 6, p. 753, 1925.
- [67] P. A. Lee, *Optical and electrical properties*, vol. 4. Springer Science & Business Media, 2012.
- [68] A. Locatelli, A. Bianco, D. Cocco, S. Cherifi, S. Heun, M. Marsi, M. Pasqualetto, and E. Bauer, "High lateral resolution spectroscopic imaging of surfaces: The undulator beamline "nanospectroscopy" at Elettra," in *Journal de Physique IV (Proceedings)*, vol. 104, pp. 99–102, EDP sciences, 2003.
- [69] S. Sasaki, "Analyses for a planar variably-polarizing undulator," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 347, no. 1-3, pp. 83–86, 1994.
- [70] D. Cocco, M. Marsi, M. Kiskinova, K. C. Prince, T. Schmidt, S. Heun, and E. Bauer, "Microfocussing VLS grating-based beamline for advanced microscopy," in *Proc. SPIE*, vol. 3767, pp. 271–279, 1999.
- [71] B. Diviacco, R. Bracco, D. Millo, D. Zangrando, and R. Walker, "Construction of elliptical undulators for ELETTRA," in *EPAC*, vol. 98, p. 2216, 1998.
- [72] G. Dattoli and P. L. Ottaviani, "Storage ring free electron laser: Operation with two undulators having opposite circular polarizations," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 479, no. 2, pp. 668–673, 2002.

- [73] K. D. Osborn and T. A. Callcott, "Two new optical designs for soft X-ray spectrometers using variable-line-space gratings," *Review of Scientific Instruments*, vol. 66, no. 5, pp. 3131–3136, 1995.
- [74] T. Sarapatka, "Palladium-induced charge transports with palladium/alumina/aluminum interface formation," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, no. 43, pp. 11274–11277, 1993.
- [75] A. Bianco, G. Sostero, and D. Cocco, "Kirkpatrick-Baez elliptical bendable mirrors at the nanospectroscopy beamline: Metrological results and X-rays performance," in *Proc. of SPIE Vol*, vol. 4782, p. 75, 2002.
- [76] C. Wiemann, M. Patt, I. P. Krug, N. B. Weber, M. Escher, M. Merkel, and C. M. Schneider, "A new nanospectroscopy tool with synchrotron radiation: NanoESCA@Elettra," *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, vol. 9, pp. 395–399, 2011.
- [77] B. Krömker, M. Escher, D. Funnemann, D. Hartung, H. Engelhard, and J. Kirschner, "Development of a momentum microscope for time resolved band structure imaging," *Review of Scientific Instruments*, vol. 79, no. 5, p. 053702, 2008.
- [78] G. Dongping, Y. Yingguo, L. Shuhu, H. Caihao, and G. Xingyu, "An efficient monochromatic electron source designed for inverse photoemission spectroscopy," *arXiv:1401.2255*, 2014.
- [79] A. Winkelmann, C. Tusche, A. A. Ünal, M. Ellguth, J. Henk, and J. Kirschner, "Analysis of the electronic structure of copper via two-dimensional photoelectron momentum distribution patterns," *New Journal of Physics*, vol. 14, no. 4, p. 043009, 2012.
- [80] H. Kroemer, "Quasi-electric fields and band offsets: Teaching electrons new tricks (nobel lecture)," *Chem Phys Chem*, vol. 2, no. 8-9, pp. 490–499, 2001.
- [81] J. Ferraris, D. Cowan, V. Walatka, and J. Perlstein, "Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 95, no. 3, pp. 948–949, 1973.
- [82] N. A. Zaidi, S. Giblin, I. Terry, and A. Monkman, "Room temperature magnetic order in an organic magnet derived from polyaniline," *Polymer*, vol. 45, no. 16, pp. 5683–5689, 2004.
- [83] R. Jain, K. Kabir, J. B. Gilroy, K. A. Mitchell, K.-c. Wong, and R. G. Hicks, "High-temperature metal-organic magnets," *Nature*, vol. 445, no. 7125, pp. 291–294, 2007.
- [84] J. Giergiel, S. Wells, T. Land, and J. C. Hemminger, "Growth and chemistry of TCNQ films on nickel(111)," *Surface Science*, vol. 255, no. 1-2, pp. 31–40, 1991.

- [85] W. Erley and H. Ibach, "Vibrational spectra of tetracyanoquinodimethane (TCNQ) adsorbed on the Cu(111) surface," *Surface Science*, vol. 178, no. 1-3, pp. 565–577, 1986.
- [86] T.-C. Tseng, C. Urban, Y. Wang, R. Otero, S. L. Tait, M. Alcamí, D. Écija, M. Trelka, J. M. Gallego, N. Lin, M. Konuma, U. Starke, A. Nefedov, A. Langner, C. Wöll, M. Herranz, F. Martín, N. Martín, K. Kern, and R. Miranda, "Charge-transfer-induced structural rearrangements at both sides of organic/metal interfaces," *Nature Chemistry*, vol. 2, no. 5, pp. 374–379, 2010.
- [87] X. Gonze, J. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. Rignanesse, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J. Raty, and D. Allan, "First-principles computation of material properties: The ABINIT software project," *Computational Materials Science*, vol. 25, no. 3, pp. 478–492, 2002.
- [88] X. Gonze, "A brief introduction to the ABINIT software package," *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, vol. 220, no. 5/6, pp. 558–562, 2005.
- [89] X. Gonze, B. Amadon, P. Anglade, J. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, P. Ghosez, M. Giantomassi, S. Geodecker, D. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G. Rignanesse, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M. Verstraete, G. Zerah, and J. Zwanziger, "Abinit: First-principles approach to material and nanosystem properties," *Computer Physics Communications*, vol. 180, no. 12, pp. 2582–2615, 2009.
- [90] M. Wießner, D. Hauschild, A. Schöll, F. Reinert, V. Feyer, K. Winkler, and B. Krömer, "Electronic and geometric structure of the PTCDA/Ag(110) interface probed by angle-resolved photoemission," *Physical Review B*, vol. 86, no. 4, p. 045417, 2012.
- [91] T.-C. Tseng, N. Abdurakhmanova, S. Stepanow, and K. Kern, "Hierarchical assembly and reticulation of two-dimensional Mn- and Ni-TCNQ x ($x=1, 2, 4$) coordination structures on a metal surface," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 20, pp. 10211–10217, 2011.
- [92] P. Krüger and A. Kotani, "Calculation of core-level photoemission spectra of Mn films on Ag(001)," *Physical Review B*, vol. 68, no. 3, p. 035407, 2003.
- [93] P. Schieffer, C. Krembel, M. Hanf, and G. Gewinner, "Growth of a flat Mn monolayer on Ag(001)," *Physical Review B*, vol. 57, no. 2, p. 1141, 1998.
- [94] J. M. Gottfried, "Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines," *Surface Science Reports*, vol. 70, no. 3, pp. 259–379, 2015.

- [95] F. Sedona, M. Di Marino, D. Forrer, A. Vittadini, M. Casarin, A. Cossaro, L. Floreano, A. Verdini, and M. Sambì, “Tuning the catalytic activity of Ag(110)-supported Fe phthalocyanine in the oxygen reduction reaction,” *Nature Materials*, vol. 11, no. 11, pp. 970–977, 2012.
- [96] R. De Boer, A. Stassen, M. Craciun, C. Mulder, A. Molinari, S. Rogge, and A. Morpurgo, “Ambipolar Cu- and Fe-phthalocyanine single-crystal field-effect transistors,” *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 26, p. 262109, 2005.
- [97] J. R. Miles, M. R. Willis, and R. P. Jones, “Photoconduction properties of some monomeric phthalocyanines and dibromoanthrone,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 15, no. 1, pp. 61–72, 2012.
- [98] Y. Cai, S. Xu, X. Qiao, L. Wang, Y. Liu, T. Wang, and X. Xu, “Chirality control of nonplanar lead phthalocyanine (PbPc) and its potential application in high-density storage: a theoretical investigation,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 36, pp. 23651–23656, 2015.
- [99] B. Stadtmüller, “Study of intermolecular interactions in hetero-organic thin films,” *Dissertation, Forschungszentrum Jülich*, 2013.
- [100] M. Wießner, J. Kübert, V. Feyer, P. Puschnig, A. Schöll, and F. Reinert, “Lateral band formation and hybridization in molecular monolayers: NTCDA on Ag(110) and Cu(100),” *Physical Review B*, vol. 88, no. 7, p. 075437, 2013.
- [101] M. Wießner, J. Ziroff, F. Forster, M. Arita, K. Shimada, P. Puschnig, A. Schöll, and F. Reinert, “Substrate-mediated band-dispersion of adsorbate molecular states,” *Nature Communications*, vol. 4, p. 1514, 2013.
- [102] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals,” *Physical Review B*, vol. 47, no. 1, p. 558, 1993.
- [103] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Computational Materials Science*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, 1996.
- [104] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Physical Review B*, vol. 59, no. 3, p. 1758, 1999.
- [105] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Physical Review B*, vol. 50, no. 24, p. 17953, 1994.
- [106] M. Graus, C. Metzger, M. Grimm, V. Feyer, P. Puschnig, A. Schöll, and F. Reinert, “Degeneracy lifting of adsorbate orbitals imaged by high-resolution momentum microscopy,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 87, no. 6, p. 061009, 2018.

- [107] G. Rosenbaum, B. Feuerbacher, R. P. Godwin, and M. Skibowski, "Measurement of the polarization of extreme ultraviolet synchrotron radiation with a reflecting polarimeter," *Applied Optics*, vol. 7, no. 10, pp. 1917–1919, 1968.
- [108] W. Westerveld, K. Becker, P. Zetner, J. Corr, and J. McConkey, "Production and measurement of circular polarization in the VUV," *Applied Optics*, vol. 24, no. 14, pp. 2256–2262, 1985.
- [109] S. Zuccon, M.-G. Pelizzo, P. Nicolosi, A. Giglia, N. Mahne, S. Nannarone, and V. V. Emilia, "Euv polarimetry with single multilayer optical element," in *Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering*, pp. 70771R–1, Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 2008.
- [110] P. Heimann, J. Hermanson, H. Miosga, and H. Neddermeyer, "d-like surface-state bands on Cu(100) and Cu(111) observed in angle-resolved photoemission spectroscopy," *Physical Review B*, vol. 20, no. 8, p. 3059, 1979.
- [111] S. Kevan and D. Shirley, "High-resolution angle-resolved-photoemission studies of the \bar{M} -point surface state on Cu(001)," *Physical Review B*, vol. 22, no. 2, p. 542, 1980.
- [112] B. Watts and H. Ade, "A simple method for determining linear polarization and energy calibration of focused soft X-ray beams," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 162, no. 2, pp. 49–55, 2008.
- [113] H. Kimura, M. Yamamoto, M. Yanagihara, T. Maehara, and T. Namioka, "Full polarization measurement of synchrotron radiation with use of soft X-ray multilayers," *Review of Scientific Instruments*, vol. 63, no. 1, pp. 1379–1382, 1992.
- [114] A. Derossi, F. Lama, M. Piacentini, T. Prosperi, and N. Zema, "High flux and high resolution beamline for elliptically polarized radiation in the vacuum ultraviolet and soft X-ray regions," *Review of Scientific Instruments*, vol. 66, no. 2, pp. 1718–1720, 1995.
- [115] C. Westphal, J. Bansmann, M. Getzlaff, G. Schönhense, N. Cherepkov, M. Braunsstem, V. McKoy, and R. Dubs, "Circular dichroism in photoemission from oriented molecules at surfaces," *Surface Science*, vol. 253, no. 1-3, pp. 205–219, 1991.
- [116] K. Schönauer, S. Weiss, V. Feyer, D. Lüftner, B. Stadtmüller, D. Schwarz, T. Sueyoshi, C. Kumpf, P. Puschnig, M. Ramsey, F. Tautz, and S. Soubatch, "Charge transfer and symmetry reduction at the CuPc/Ag(110) interface studied by photoemission tomography," *Physical Review B*, vol. 94, no. 20, p. 205144, 2016.

- [117] A. Mugarza, R. Robles, C. Krull, R. Korytár, N. Lorente, and P. Gambardella, “Electronic and magnetic properties of molecule-metal interfaces: Transition-metal phthalocyanines adsorbed on Ag(100),” *Physical Review B*, vol. 85, no. 15, p. 155437, 2012.
- [118] C. Seidel, C. Awater, X. Liu, R. Ellerbrake, and H. Fuchs, “A combined STM, LEED and molecular modelling study of PTCDA grown on Ag(110),” *Surface Science*, vol. 371, no. 1, pp. 123–130, 1997.
- [119] K. Glöckler, C. Seidel, A. Soukopp, M. Sokolowski, E. Umbach, M. Böhringer, R. Berndt, and W.-D. Schneider, “Highly ordered structures and submolecular scanning tunnelling microscopy contrast of PTCDA and DM-PBDCI monolayers on Ag(111) and Ag(110),” *Surface Science*, vol. 405, no. 1, pp. 1–20, 1998.
- [120] M. Böhringer, W.-D. Schneider, K. Glöckler, E. Umbach, and R. Berndt, “Adsorption site determination of PTCDA on Ag(110) by manipulation of adatoms,” *Surface Science*, vol. 419, no. 1, pp. L95–L99, 1998.
- [121] F. Tautz, S. Sloboshanin, J. Schaefer, R. Scholz, V. Shklover, M. Sokolowski, and E. Umbach, “Vibrational properties of ultrathin PTCDA films on Ag(110),” *Physical Review B*, vol. 61, no. 24, p. 16933, 2000.
- [122] V. Shklover, F. Tautz, R. Scholz, S. Sloboshanin, M. Sokolowski, J. Schaefer, and E. Umbach, “Differences in vibronic and electronic excitations of PTCDA on Ag(111) and Ag(110),” *Surface Science*, vol. 454, pp. 60–66, 2000.
- [123] Y. Zou, L. Kilian, A. Schöll, T. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach, “Chemical bonding of PTCDA on Ag surfaces and the formation of interface states,” *Surface Science*, vol. 600, no. 6, pp. 1240–1251, 2006.
- [124] H.-J. Hagemann, W. Gudat, and C. Kunz, “Optical constants from the far infrared to the X-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al₂O₃,” *JOSA*, vol. 65, no. 6, pp. 742–744, 1975.
- [125] B. Henke, J. Davis, E. Gullikson, and R. Perera, “A preliminary report on X-ray photoabsorption coefficients and atomic scattering factors for 92 elements in the 10–10,000 eV region,” *Lawrence Berkeley National Laboratory*, 1988.
- [126] P. Jaeglé and G. Missoni, “Coefficient d’absorption massique de lor dans la region de longueur d’onde de 26 a 120 Å,” *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l’Academie des Sciences Serie B*, vol. 262, no. 1, p. 71, 1966.
- [127] R. Ritchie, F. Garber, M. Nakai, and R. Birkhoff, “Low energy electron mean free paths in solids,” *Advances in Radiation Biology*, vol. 3, pp. 1–28, 1969.

- [128] A. Owens, S. Bayliss, G. Fraser, and S. Gurman, “On the relationship between total electron photoyield and X-ray absorption coefficient,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 385, no. 3, pp. 556–558, 1997.
- [129] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, “X-ray interactions: Photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E = 50 - 30,000$ eV, $Z = 1-92$,” *Atomic data and nuclear data tables*, vol. 54, no. 2, pp. 181–342, 1993.
- [130] A. Gerlach, G. Meister, R. Matzdorf, and A. Goldmann, “High-resolution photoemission study of the \bar{Y} surface state on Ag(110),” *Surface Science*, vol. 443, no. 3, pp. 221–226, 1999.
- [131] R. Tromp, “Selected-area diffraction and spectroscopy in LEEM and PEEM,” *Ultramicroscopy*, vol. 120, pp. 73–77, 2012.
- [132] P. Kliuiev, T. Latychevskaia, J. Osterwalder, M. Hengsberger, and L. Castiglioni, “Application of iterative phase-retrieval algorithms to ARPES orbital tomography,” *New Journal of Physics*, vol. 18, no. 9, p. 093041, 2016.
- [133] W. S. Werner, K. Glantschnig, and C. Ambrosch-Draxl, “Optical constants and inelastic electron-scattering data for 17 elemental metals,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 38, no. 4, pp. 1013–1092, 2009.
- [134] J.-L. Brédas, J. P. Calbert, D. da Silva Filho, and J. Cornil, “Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 99, no. 9, pp. 5804–5809, 2002.
- [135] J. Sukegawa, C. Schubert, X. Zhu, H. Tsuji, D. M. Guldi, and E. Nakamura, “Electron transfer through rigid organic molecular wires enhanced by electronic and electron–vibration coupling,” *Nature Chemistry*, vol. 6, no. 10, pp. 899–905, 2014.
- [136] I. Kröger, B. Stadtmüller, C. Stadler, J. Ziroff, M. Kochler, A. Stahl, F. Pollinger, T.-L. Lee, J. Zegenhagen, F. Reinert, and C. Kumpf, “Submonolayer growth of copper-phthalocyanine on Ag(111),” *New Journal of Physics*, vol. 12, no. 8, p. 083038, 2010.
- [137] B. Stadtmüller, I. Kröger, F. Reinert, and C. Kumpf, “Submonolayer growth of CuPc on noble metal surfaces,” *Physical Review B*, vol. 83, no. 8, p. 085416, 2011.
- [138] V. Feyer, M. Graus, P. Nigge, M. Wießner, R. Acres, C. Wiemann, C. Schneider, A. Schöll, and F. Reinert, “Adsorption geometry and electronic structure of iron phthalocyanine on Ag surfaces: A LEED and photoelectron momentum mapping study,” *Surface Science*, vol. 621, pp. 64–68, 2014.

- [139] M. Wießner, N. R. Lastra, J. Ziroff, F. Forster, P. Puschnig, L. Dössel, K. Müllen, A. Schöll, and F. Reinert, “Different views on the electronic structure of nanoscale graphene: Aromatic molecule versus quantum dot,” *New Journal of Physics*, vol. 14, no. 11, p. 113008, 2012.
- [140] J. Barth, H. Brune, G. Ertl, and R. Behm, “Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects,” *Physical Review B*, vol. 42, no. 15, p. 9307, 1990.
- [141] R. Paniago, R. Matzdorf, and A. Goldmann, “Localization of d-like surface resonances on reconstructed Au(111),” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 26, no. 1, p. 63, 1994.
- [142] U. Harten, A. Lahee, J. P. Toennies, and C. Wöll, “Observation of a soliton reconstruction of Au(111) by high-resolution helium-atom diffraction,” *Physical Review Letters*, vol. 54, no. 24, p. 2619, 1985.
- [143] J. Ziroff, P. Gold, A. Bendounan, F. Forster, and F. Reinert, “Adsorption energy and geometry of physisorbed organic molecules on Au(111) probed by surface-state photoemission,” *Surface Science*, vol. 603, no. 2, pp. 354–358, 2009.
- [144] C. Udhardt, F. Otto, C. Kern, D. Lüftner, T. Huempfer, T. Kirchhübel, F. Sojka, M. Meissner, B. Schröter, R. Forker, P. Puschnig, and T. Fritz, “Influence of film and substrate structure on photoelectron momentum maps of coronene thin films on Ag(111),” *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017.
- [145] M. Mundt and S. Kümmel, “Photoelectron spectra of anionic sodium clusters from time-dependent density-functional theory in real time,” *Physical Review B*, vol. 76, no. 3, p. 035413, 2007.
- [146] L. Kronik, A. Makmal, M. L. Tiago, M. Alemany, M. Jain, X. Huang, Y. Saad, and J. R. Chelikowsky, “PARSEC—the pseudopotential algorithm for real-space electronic structure calculations: Recent advances and novel applications to nanostructures,” *Physica Status Solidi (b)*, vol. 243, no. 5, pp. 1063–1079, 2006.
- [147] H. Yamane, S. Nagamatsu, H. Fukagawa, S. Kera, R. Friedlein, K. Okudaira, and N. Ueno, “Hole-vibration coupling of the highest occupied state in pentacene thin films,” *Physical Review B*, vol. 72, no. 15, p. 153412, 2005.
- [148] N. Ueno, S. Kera, K. Sakamoto, and K. K. Okudaira, “Energy band and electron-vibration coupling in organic thin films: Photoelectron spectroscopy as a powerful tool for studying the charge transport,” *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 92, no. 3, pp. 495–504, 2008.

- [149] M. Graus, M. Grimm, C. Metzger, M. Dauth, C. Tusche, J. Kirschner, S. Kümmer, A. Schöll, and F. Reinert, “Electron-vibration coupling in molecular materials: Assignment of vibronic modes from photoelectron momentum mapping,” *Physical Review Letters*, vol. 116, no. 14, p. 147601, 2016.
- [150] D. Hudgins and L. J. Allamandola, “Infrared spectroscopy of matrix-isolated polycyclic aromatic hydrocarbon cations. 2. The members of the thermodynamically most favorable series through coronene,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 10, pp. 3033–3046, 1995.
- [151] A. Schöll, Y. Zou, L. Kilian, D. Hübner, D. Gador, C. Jung, S. Urquhart, T. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach, “Electron-vibron coupling in high-resolution X-ray absorption spectra of organic materials: NTCDA on Ag(111),” *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 14, p. 146406, 2004.
- [152] B. Koel, J. Crowell, C. Mate, and G. Somorjai, “A high-resolution electron energy loss spectroscopy study of the surface structure of benzene adsorbed on the rhodium(111) crystal face,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 88, no. 10, pp. 1988–1996, 1984.
- [153] V. Feyer, M. Graus, P. Nigge, M. Wießner, R. Acres, C. Wiemann, C. Schneider, A. Schöll, and F. Reinert, “Adsorption geometry and electronic structure of iron phthalocyanine on Ag surfaces: A LEED and photoelectron momentum mapping study,” *arXiv*, vol. arXiv:1309.3476, 2013.
- [154] V. Feyer, M. Graus, P. Nigge, G. Zamborlini, R. Acres, A. Schöll, F. Reinert, and C. Schneider, “The geometric and electronic structure of TCNQ and TCNQ+ Mn on Ag(001) and Cu(001) surfaces,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 204, pp. 125–131, 2015.
- [155] D. Lüftner, M. Milko, S. Huppmann, M. Scholz, N. Ngyuen, M. Wießner, A. Schöll, F. Reinert, and P. Puschnig, “Cupc/Au(110): Determination of the azimuthal alignment by a combination of angle-resolved photoemission and density functional theory,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 195, pp. 293–300, 2014.
- [156] P. Puschnig, E. Reinisch, T. Ules, G. Koller, S. Soubatch, M. Ostler, L. Romaner, F. S. Tautz, C. Ambrosch-Draxl, and M. Ramsey, “Orbital tomography: Deconvoluting photoemission spectra of organic molecules,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 23, p. 235427, 2011.
- [157] M. Wießner, “Isolierte Moleküle und delokalisierte Zustände: Einblick in die elektronische Struktur organischer Adsorbate mittels winkelaufgelöster Photoemission,” *Dissertation, Universität Würzburg*, 2013.

- [158] M. Häming, M. Greif, C. Sauer, A. Schöll, and F. Reinert, “Electronic structure of ultrathin heteromolecular organic-metal interfaces: SnPc/PTCDA/Ag(111) and SnPc/Ag(111),” *Physical Review B*, vol. 82, no. 23, p. 235432, 2010.
- [159] M. Gruenewald, C. Sauer, J. Peuker, M. Meissner, F. Sojka, A. Schöll, F. Reinert, R. Forker, and T. Fritz, “Commensurism at electronically weakly interacting phthalocyanine/PTCDA heterointerfaces,” *Physical Review B*, vol. 91, no. 15, p. 155432, 2015.
- [160] B. Stadtmüller, D. Lüftner, M. Willenbockel, E. Reinisch, T. Sueyoshi, G. Koller, S. Soubatch, M. Ramsey, P. Puschnig, F. Tautz, and C. Kumpf, “Unexpected interplay of bonding height and energy level alignment at heteromolecular hybrid interfaces,” *Nature Communications*, vol. 5, p. 3685, 2014.
- [161] C. Rovira, K. Kunc, J. Hutter, P. Ballone, and M. Parrinello, “Equilibrium geometries and electronic structure of iron- porphyrin complexes: A density functional study,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 101, no. 47, pp. 8914–8925, 1997.
- [162] M. Rubio, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, and M. Merchán, “Theoretical study of the electronic spectrum of magnesium-porphyrin,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, no. 15, pp. 7202–7209, 1999.
- [163] R. B. Ambre, Q. Daniel, T. Fan, H. Chen, B. Zhang, L. Wang, M. S. Ahlquist, L. Duan, and L. Sun, “Molecular engineering for efficient and selective iron porphyrin catalysts for electrochemical reduction of CO₂ to CO,” *Chemical Communications*, vol. 52, no. 100, pp. 14478–14481, 2016.
- [164] T. Ichiki, Y. Matsuo, and E. Nakamura, “Photostability of a dyad of magnesium porphyrin and fullerene and its application to photocurrent conversion,” *Chemical Communications*, vol. 49, no. 3, pp. 279–281, 2013.
- [165] R. Schaub, E. Wahlström, A. Rønnau, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher, “Oxygen-mediated diffusion of oxygen vacancies on the TiO₂(110) surface,” *Science*, vol. 299, no. 5605, pp. 377–379, 2003.
- [166] M. Walter, J. Akola, O. Lopez-Acevedo, P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, R. L. Whetten, H. Grönbeck, and H. Häkkinen, “A unified view of ligand-protected gold clusters as superatom complexes,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 105, no. 27, pp. 9157–9162, 2008.
- [167] A. Oelsner, O. Schmidt, M. Schicketanz, M. Klais, G. Schönhense, V. Mergel, O. Jagtzki, and H. Schmidt-Böcking, “Microspectroscopy and imaging using a delay line detector in time-of-flight photoemission microscopy,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 72, no. 10, pp. 3968–3974, 2001.

-
- [168] G. Schönhense, A. Oelsner, O. Schmidt, G. Fecher, V. Mergel, O. Jagutzki, and H. Schmidt-Böcking, “Time-of-flight photoemission electron microscopy—a new way to chemical surface analysis,” *Surface Science*, vol. 480, no. 3, pp. 180–187, 2001.
- [169] K. Fukumoto, M. Boutchich, H. Arezki, K. Sakurai, D. Di Felice, Y. J. Dappe, K. Onda, and S.-y. Koshihara, “Ultrafast electron dynamics in twisted graphene by femtosecond photoemission electron microscopy,” *Carbon*, vol. 124, pp. 49–56, 2017.
- [170] G. Schönhense, K. Medjanik, S. Chernov, D. Kutnyakhov, O. Fedchenko, M. Ellguth, D. Vasilyev, A. Zaporozhchenko-Zymaková, D. Panzer, A. Oelsner, C. Tusche, B. Schönhense, J. Braun, J. Minár, H. Ebert, J. Viefhaus, W. Wurth, and H. Elmers, “Spin-filtered time-of-flight k-space microscopy of Ir – towards the “complete” photoemission experiment,” *Ultramicroscopy*, 2017.
- [171] J. Hermanson, “Final-state symmetry and polarization effects in angle-resolved photoemission spectroscopy,” *Solid State Communications*, vol. 22, no. 1, pp. 9–11, 1977.

Eigene Publikationen

1. **M. Graus**, C. Metzger, M. Grimm, V. Feyer, A. Schöll, and F. Reinert, „Degeneracy lifting of adsorbate orbitals imaged by high-resolution momentum microscopy,“ *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 87, no. 6, p. 061009, 2018.
2. M. Dauth, **M. Graus**, I. Schelter, M. Wießner, A. Schöll, F. Reinert, and S. Kümmel, „Perpendicular emission, dichroism, and energy dependence in angle-resolved photoemission: The importance of the final state,“ *Physical Review Letters*, vol. 117, no. 18, p. 183001, 2016.
3. **M. Graus**, M. Grimm, C. Metzger, M. Dauth, C. Tusche, J. Kirschner, S. Kümmel, A. Schöll, and F. Reinert, „Electron-vibration coupling in molecular materials: Assignment of vibronic modes from photoelectron momentum mapping,“ *Physical Review Letters*, vol. 116, no. 14, p. 147601, 2016.
4. V. Feyer, **M. Graus**, P. Nigge, G. Zamborlini, R. Acres, A. Schöll, F. Reinert, and C. Schneider, „The geometric and electronic structure of TCNQ and TCNQ+ Mn on Ag(001) and Cu(001) surfaces,“ *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 204, pp. 125-131, 2015.
5. V. Feyer, **M. Graus**, P. Nigge, M. Wießner, R. Acres, C. Wiemann, C. Schneider, A. Schöll, and F. Reinert, „Adsorption geometry and electronic structure of iron phthalocyanine on Ag surfaces: A LEED and photoelectron momentum mapping study,“ *Surface Science*, vol. 621, pp. 64-68, 2014.

Danksagung

Am 27. Juni 2016 verstarb Carlo Pedersoli, besser bekannt unter seinem Künstlernamen Bud Spencer. Sein letztes Wort war laut seinem Sohn „Grazie!“, also „Danke!“. Wenn man seine Filme kennt – und jeder an unserem Lehrstuhl kennt seine Filme, denn die waren fester Bestandteil unserer „Kulturabende“ – und weiß, dass Bud Spencer kein ausgebildeter Schauspieler war, sondern die gutherzige Art, die er in seinen Rollen verkörperte, auch privat inne hatte, dann wird einem selbst warm ums Herz. Vermutlich gibt es kein passenderes Wort am Ende eines ereignisreichen und erfüllten Lebens so wie es auch keine passenderen Worte nach vier Jahren abwechslungsreicher und spannender, aber auch anstrengender und frustrierender Forschungsarbeit gibt, als all jenen Danke zu sagen, die im großen und kleinen Maße zum Gelingen beigetragen haben.

Das größte Danke geht an meinen Betreuer, Priv. Doz. Dr. Achim Schöll, der mir stets mehr zutraute als ich mir selbst und mich so im bestmöglichen Sinne gefordert und gefördert hat. So erinnere ich mich noch an seinen Satz „Versuche es, aber wenn es nicht funktioniert, dann lass es sein, bevor du frustriert verzweifelst.“ Wenn mich jetzt jemand fragen würde: „Welches ist der beste Tipp, den du mir für das Gelingen meiner Promotion in experimenteller Physik geben kannst?“, dann würde ich antworten: „Versuch es. Versuch es einfach immer wieder. Und wenn es 100 Mal nicht klappt, dann versuch es zum 101. Mal. Aber wenn du das Gefühl hast, dass nichts funktioniert und dass du soweit bist, alles hinzuwerfen, weil du nur noch am Verzweifeln bist, dann nimm dir eine Woche Urlaub, komm auf andere Gedanken, lege dich irgendwo mit Freunden in die Sonne und die Woche darauf – du wirst sehen – funktioniert es bei Anlauf Nummer 102.“ Danke für das mir entgegengebrachte Vertrauen und für die Chance an so vielen Orten zu forschen und zu lernen: Eine Vielzahl an Messzeiten am Elektronenspeicherring BESSY II in Berlin, vier Messzeiten am Elektronenspeicherring Elettra in Triest, Italien, zwei Forschungsaufenthalte am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle, dazu Tagungen unter anderem in San Sebastian, Spanien und Tucson, USA. Wer mich kennt, weiß, dass ich ein sehr heimatverbundener Mensch bin, aber gerade deshalb war diese Phase meines Lebens eine schöne Abwechslung und Gelegenheit, Weitblick zu gewinnen.

Ein großes Danke auch an Prof. Dr. Friedrich Reinert, für die Möglichkeit an seinem Lehrstuhl zu forschen und dafür, mich schon während des Grundstudiums durch seine Vorlesungen der Atom- und Molekülphysik für diesen Teilbereich der Physik zu begeistern. Vielen Dank für längere Diskussionen zu Entwürfen von Veröffentlichungen als auch für kurze Gespräche in der Mittagspause über physikalische Probleme jeglicher Natur oder auch über die uns beide inne wohnende Begeisterung für Musik. Danke für die gute Arbeitsatmosphäre am Lehrstuhl für Experimentelle Physik VII.

Ein riesiges Dankeschön an Prof. Dr. Bert Hecht für die Bereitschaft, das Zweitgutachten für diese Dissertation zu erstellen. Als Dekan der Fakultät können Sie sich sicherlich nicht über zu wenig Auslastung beklagen, vielen Dank, dass Sie dennoch Zeit für meine Arbeit finden.

Danke an alle Kooperationspartner außerhalb der Experimentellen Physik VII: Dr. Vitaliy Feyer und Giovanni Zamborlini an der NanoESCA-Strahlführung am Elettra-Synchrotron für die erfolgreiche und immer freundliche Zusammenarbeit; Prof. Dr. Jürgen Kirschner und Dr. Christian Tusche für die Möglichkeit am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik an einer Anlage forschen zu dürfen, die zu dieser Zeit zu den besten weltweit gehörte; Dr. Stephan Krause und Dr. Stephan Pohl für ihre Unterstützung bei zahlreichen Messzeiten an der Strahlführung UE52-PGM an BESSY II. Des Weiteren ein herzliches Dankeschön für die Unterstützung von theoretischer Seite durch Prof. Dr. Peter Puschnig (Karl-Franzens-Universität Graz) und Prof. Dr. Stephan Kümmerl sowie Dr. Matthias Dauth (Universität Bayreuth). Ein extra Dankeschön an Matthias, dafür dass er mir immer wieder per E-Mail und telefonisch die Welt der theoretischen Quantenmechanik und Dichtefunktionaltheorie nahe gebracht hat und bei jeglichen Fragen mit Rat und Tat zur Verfügung stand. Danke auch für unseren spontanen Road-Trip durch den Mittleren Westen mit Highlight Grand Canyon im Anschluss an die ESPMI-Konferenz in Tucson. Danke auch an Prof. Dr. Leeor Kronik vom Weizmann Institut in Rehovot, Israel, für Vorträge über Dichtefunktionaltheorie, die ihresgleichen suchen, und für allerlei Ratschläge rund um die Berechnung von Molekülorbitalen.

Danke an alle ehemaligen und aktuellen Mitarbeiter des Lehrstuhls für Experimentelle Physik VII, insbesondere jene, die mich auf Messzeiten begleitet haben: Pascal Nigge, mit dem ich über zehn Wochen lang in BESSY II und Elettra die unterschiedlichsten Moleküle Tag und Nacht gemessen habe; Dr. Michael Wießner, der mir die Grundlagen der Photoemissionsspektroskopie beigebracht hat und dessen Experimente mitunter die Grundlage für diese Arbeit bilden; Dr. Christoph Sauer, für seine detaillierte Einweisung in Strahlführung UE52-PGM und für seine sympathische Art von Ironie und Humor.

Christian Metzger und Manuel Grimm gilt mein expliziter Dank für unsere gemeinsamen Experimente in Berlin, Triest und Halle sowie für die Arbeiten im Labor in Würzburg. Ihnen sowie Peter Lutz und Sebastian Fiedler danke ich des Weiteren für die angenehme Arbeitsatmosphäre in unserem Büro. Danke an Dr. Henriette Maass, Dr. Andreas Benkert, Patrick Bayersdorfer, Dr. Dirk Hauschild, Dr. Frank Meyer und Dr. Christoph Seibel für Hilfe bei allerlei Kleinigkeiten und das tolle Arbeitsklima an unserem Lehrstuhl.

Danke auch an die Mitarbeiter der Mechanik- und Elektronikwerkstatt der Physik sowie der Heliumverflüssigung. Ohne sie wäre ein reibungsfreier Laborbetrieb nicht vorstellbar. Zuletzt möchte ich allen anderen danken, die mir außerhalb der Physik eine Stütze sind: Meine Familie und meine besten Freunde Andreas, Gerold und Simon.

