

Eine neue Methode
zur Detektion ballistischen Transports
im Rastertunnelmikroskop:
Die Molekulare Nanosonde



Dissertation

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

vorgelegt von
Markus Leisegang
aus Bad Windsheim

Würzburg 2021



Eingereicht am 31.03.2021

bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Bode
 2. Gutachter: Prof. Dr. Jens Pflaum
 3. Gutachter: Prof. Dr. Axel Enders
- der Dissertation

Vorsitzender: Prof. Dr. Fakher Assaad

1. Prüfer: Prof. Dr. Matthias Bode
 2. Prüfer: Prof. Dr. Jens Pflaum
 3. Prüfer: Prof. Dr. Björn Trauzettel
- im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums: 01.12.2021

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Zusammenfassung

Verlustarmer Ladungsträgertransport ist für die Realisierung effizienter und kleiner elektronischer Bauteile von großem Interesse. Dies hilft entstehende Wärme zu minimieren und den Energieverbrauch gleichzeitig zu reduzieren. Einzelne Streuprozesse, die den Verlust bei Ladungsträgertransport bestimmen, laufen jedoch auf Längenskalen von Nano- bis Mikrometern ab. Um diese detailliert untersuchen zu können, bedarf es Messmethoden mit hoher zeitlicher oder örtlicher Auflösung. Für Letztere gibt es wenige etablierte Experimente, häufig basierend auf der Rastertunnelmikroskopie, welche jedoch verschiedenen Einschränkungen unterliegen.

Um die Möglichkeiten der Detektion von Ladungsträgertransport auf Distanzen der mittleren freien Weglänge und damit im ballistischen Regime zu verbessern, wurde im Rahmen dieser Dissertation die Molekulare Nanosonde charakterisiert und etabliert. Diese Messmethode nutzt ein einzelnes Molekül als Detektor für Ladungsträger, welche mit der Sondenspitze des Rastertunnelmikroskops (RTM) wenige Nanometer entfernt vom Molekül in das untersuchte Substrat injiziert werden. Die hohe Auflösung des RTM in Kombination mit der geringen Ausdehnung des molekularen Detektors ermöglicht dabei atomare Kontrolle von Transportpfaden über wenige Nanometer.

Der erste Teil dieser Arbeit widmet sich der Charakterisierung der Molekularen Nanosonde. Hierfür werden zunächst die elektronischen Eigenschaften dreier Phthalocyanine mittels Rastertunnelspektroskopie untersucht, welche im Folgenden zur Charakterisierung des Moleküls als Detektor Anwendung finden. Die anschließende Analyse der Potentiallandschaft der Tautomerisation von H_2Pc und HPc zeigt, dass die N-H-Streckschwinung einem effizienten Schaltprozess zu Grunde liegt. Darauf basierend wird der Einfluss der Umgebung anhand von einzelnen Adatomen sowie des Substrats selbst auf den molekularen Schalter analysiert. In beiden Fällen zeigt sich eine signifikante Änderung der Potentiallandschaft der Tautomerisation.

Anschließend wird der Einfluss geometrischer Eigenschaften des Moleküls selbst untersucht, wobei sich eine Entkopplung vom Substrat auf Grund von dreidimensionalen *tert*-Butyl-Substituenten ergibt. Zusätzlich zeigt sich bei dem Vergleich von Naphthalocyanin zu Phthalocyanin der Einfluss lateraler Ausdehnung auf die Detektionsfläche, was einen nicht-punktförmigen Detektor bestätigt.

Im letzten Abschnitt werden zwei Anwendungen der Molekularen Nanosonde präsentiert. Zunächst wird mit Phthalocyanin auf $Ag(111)$ demonstriert, dass die Interferenz von ballistischen Ladungsträgern auf Distanzen von wenigen Nanometern mit dieser Technik detektierbar ist. Im zweiten Teil zeigt sich, dass der ballistische Transport auf einer $Pd(110)$ -Oberfläche durch die anisotrope Reihenstruktur auf atomarer Skala moduliert wird.

Abstract

Low-loss charge carrier transport is of great interest for the realization of efficient and small electronic components. Improvements would minimize heat generation and reduce energy consumption at the same time. However, individual scattering processes that determine the loss in charge carrier transport occur on length scales from nanometers to micrometers. To study these in detail, measurement methods with high temporal or spatial resolution are required. For the latter, few established experiments exist, often based on scanning tunneling microscopy, which are however subject to various limitations.

In order to improve the possibilities of detecting charge carrier transport at distances of the mean free path and thus in the ballistic regime, the molecular nanoprobe was characterized and established in this dissertation. This measurement technique uses a single molecule as a detector for charge carriers, which are injected into the substrate under investigation with the scanning tunneling microscope (STM) tip a few nanometers away from the molecule. The high resolution of the STM combined with the small size of the molecular detector allows atomic control of transport paths over a few nanometers.

The first part of this work is devoted to the characterization of the molecular nanoprobe. For this purpose, the electronic properties of three phthalocyanines are first investigated by scanning tunneling spectroscopy, which will be applied in the following studies to characterize the molecular detector. The subsequent analysis of the potential landscape for tautomerization within H₂Pc and HPc reveals that the N-H stretching mode underlies an efficient switching process. Based on these findings, the influence of the direct environment on the molecular switch is analyzed by means of individual adatoms as well as the substrate itself. In both cases, a significant change in the potential landscape of the tautomerization is shown.

Subsequently, the influence of geometric properties of the molecule itself is investigated, revealing a decoupling from the substrate due to three-dimensional *tert*-butyl substituents. In addition, the comparison through naphthalocyanine to phthalocyanine reveals the influence of lateral expansion on the detection area, confirming a non-point molecular detector.

In the last section, two applications of the molecular nanoprobe are presented. First, using phthalocyanine on Ag(111), it is demonstrated that the interference of ballistic charge carriers at distances of a few nanometers is detectable with this technique. In the second part, it is shown that the anisotropic Pd(110) surface structure leads to a strong modulation of the ballistic transport on the atomic scale.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Ladungsträgertransport auf atomarer Skala	3
2.1	Heiße Ladungsträger im Metall	4
2.2	Detektion des ballistischen Transportes im Rastertunnelmikroskop	11
2.2.1	Quasiteilchen-Interferenz	12
2.2.2	Mehrsonden-Rastertunnelmikroskopie	13
2.2.3	Ferninduzierte Molekülreaktionen	13
3	Moleküle auf Oberflächen	15
3.1	Moleküldetektion im Rastertunnelmikroskop	15
3.2	Molekülschwingungen im Rastertunnelmikroskop	22
3.3	Phthalocyanin	24
4	Rastertunnelmikroskopie	29
4.1	Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie	29
4.2	Experimenteller Aufbau	34
5	Messmethoden	39
5.1	Molekulare Nanosonde	39
5.2	Aktionsspektroskopie	43
6	Probenpräparation	47
6.1	Reinigung von Einkristallen	47
6.2	Aufbringen von Molekülen auf Kristalle	48
6.3	Isolation und Manipulation einzelner Moleküle im Rastertunnelmikroskop	49
6.4	Deposition und Manipulation einzelner Ag-Adatome	53

7 Experimentelle Ergebnisse	55
7.1 Charakterisierung von metallfreien Phthalocyaninen auf Silberoberflächen	55
7.1.1 Lokale Zustandsdichte in Abhängigkeit der Deprotonierung	56
7.1.2 Energielandschaft der Tautomerisation	68
7.2 Externe Manipulation des intramolekularen Protonentransfers von Phthalocyanin	78
7.2.1 Einfluss von Adatomen	79
7.2.2 Chirale Tautomerisation induziert durch Adsorption	85
7.3 Einfluss der räumlichen Ausdehnung eines Detektormoleküls	97
7.3.1 Entkopplung durch <i>tert</i> -Butyl-Substituenten	97
7.3.2 Laterale Ausdehnung des Detektormoleküls	109
7.4 Applikationen der Molekularen Nanosonde	116
7.4.1 Interferenz von Ladungsträgern über wenige Nanometer	116
7.4.2 Anisotroper Ladungsträgertransport auf Pd(110)	124
8 Zusammenfassung und Ausblick	133
Anhang	135
Abbildungsverzeichnis	136
Tabellenverzeichnis	137
Abkürzungsverzeichnis	139
Verzeichnis eigener Publikationen	141
Literatur	143

1 Einleitung

Mit der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops von Binnig und Rohrer zu Beginn der 1980er Jahre wurde für die Festkörper- und insbesondere die Oberflächenphysik ein neues Forschungsfeld eröffnet [1, 2]. Eine bis dahin in nur wenigen Experimenten erreichbare atomare Auflösung, zu diesen zählt beispielsweise die Feldionenmikroskopie [3], ermöglicht es Oberflächen und Adsorbate mit hoher Präzision und Ortsauflösung zu untersuchen. Der dabei zu Grunde liegende quantenmechanische Tunneleffekt erlaubt es zudem, Informationen über die lokalen elektronischen Eigenschaften der untersuchten Probe zu detektieren, da Ladungsträger zur Abbildung genutzt werden. Die Kombination von Ortsauflösung zusammen mit der spektroskopischen Analyse elektronischer Zustände macht die Rastertunnelmikroskopie zu einer einzigartigen Messmethode. Darauf basierend wurden verschiedene Anwendungen entwickelt, wie beispielsweise die Quasiteilchen-Interferenz [4], inelastische Elektronen-Tunnel-Spektroskopie [5], die Lichtemissions-Rastertunnelmikroskopie [6] oder die Mehrfach-Sonden-Mikroskopie [7]. Erstere wie letztere zielen teilweise darauf ab, die Ausbreitung von Ladungsträgern in einem Substrat zu analysieren. Da Messungen im Rastertunnelmikroskop auf Längenskalen von einigen zehn bis hundert Nanometern realisiert werden, ist es möglich, Ladungsträger im Bereich ihrer mittleren freien Weglänge zu detektieren. Transport in diesem ballistischen Regime ist, bedingt durch die fortschreitende Miniaturisierung elektronischer Bauteile, ein wichtiges Forschungsfeld mit Relevanz für vielfältige Anwendungen.

Die beiden erwähnten Messmethoden der Quasiteilchen-Interferenz sowie der Mehrfach-Sonden-Mikroskopie unterliegen hierbei jedoch einigen Einschränkungen, unter anderem der komplizierten Handhabung mehrerer Sondenspitzen sowie der geschlossenen Pfade bei Rückstreuung und anschließender Interferenz. Um die Möglichkeiten des Rastertunnelmikroskops weiter ausschöpfen zu können, ist eine stete Weiterentwicklung und Verbesserung vorhandener Messmethoden von großem Interesse. Dies macht es erst möglich, verschiedene Phänomene auf atomarer Skala zu untersuchen und zu verstehen. Deshalb widmet sich diese Arbeit der Frage, wie Ladungsträger über Distanzen von wenigen Nanometern detektiert werden können.

Basierend auf vorausgehenden Untersuchungen an einzelnen Molekülen auf Metalloberflächen wird die Detektion von Ladungsträgern mittels molekularer Schalter realisiert. Dabei dienen insbesondere die grundlegende Arbeit von Liljeroth *et al.* über die Tautomerisation einzelner Naphthalocyanin-Moleküle auf isolierenden Oberflächen sowie die durch Ladungsträger fernidu-

zierte Tautomerisation von Porphycen auf Cu(111) als Inspiration [8, 9]. Beide Studien zeigen die Möglichkeit einer reversiblen Zustandsänderung innerhalb eines Moleküls und somit auf kleinstem Raum, sowie deren ferninduzierte Anregung durch Ladungsträger. Dies sind die grundlegenden Bausteine für die in dieser Arbeit entwickelten und charakterisierten Messmethode der Molekularen Nanosonde, kurz MONA (engl. Molecular Nanoprobe) genannt.

Die grundlegenden Prozesse ballistischen Transports in Metallen werden im ersten Kapitel 2 ausführlich diskutiert. Im folgenden Abschnitt ist eine Aufstellung von Vor- und Nachteilen der bereits erwähnten Messmethoden der Quasiteilchen Interferenz sowie der Mehrsonden Rastertunnelmikroskopie gegeben. Im Anschluss dazu wird die Molekulare Nanosonde eingeführt und zu den anderen Messmethoden abgegrenzt. Die grundlegenden Eigenschaften einzelner Moleküle für die Verwendung als Detektor im RTM und mögliche Einschränkungen werden in Abschnitt 3 behandelt. Anschließend wird in Kapitel 3.3 das in dieser Arbeit exemplarisch verwendete Phthalocyanin beschrieben. An diese einleitenden Kapitel schließt sich der Abschnitt 4 über den verwendeten Messaufbau des Tieftemperatursystems inklusiver der Theorie des Rastertunnelmikroskops an. Die darauf basierenden Messmethoden der Molekularen Nanosonde sowie der Aktionsspektroskopie sind in Abschnitt 5 detailliert erläutert. Die Probenpräparationen für die folgenden Experimente sind in Kapitel 6 beschrieben. Der anschließende Abschnitt der experimentellen Ergebnisse 7 gliedert sich wie folgt: Zunächst werden verschiedene metallfreie Phthalocyaninmoleküle charakterisiert, wobei ein Vergleich der elektronischen Eigenschaften zwischen den einzelnen Molekülen gezogen sowie die Energielandschaft der Tautomerisation analysiert wird. Anschließend werden externe sowie interne Einflüsse auf die Molekülautomeration betrachtet. Einerseits wird die Veränderung der Potentiallandschaft durch Adatome in der Nähe von Molekülen analysiert und der Einfluss von Substratgeometrien untersucht. Andererseits wird der Einfluss räumlicher Ausdehnung einzelner Moleküle als Detektor diskutiert. Zuletzt werden zwei Anwendungen der Molekularen Nanosonde gezeigt, wobei die Streuung von Ladungsträgern an künstlichen sowie natürlich vorkommenden Atomgeometrien genutzt wird.

2 Ladungsträgertransport auf atomarer Skala

Angeregte oder auch sogenannte heiße Ladungsträger besetzen eine Kaskade von Zuständen während sie in einem Material propagieren. Diese Kaskade beginnt bei der Anregung mit einem initialen Zustand, welcher maßgeblich durch die übertragene Energie definiert ist. In diesem initialen Zustand befindet sich der Ladungsträger auf dem maximalen Energieniveau und es findet auf Längenskalen der mittleren freien Weglänge Propagation im ballistischen Regime statt. Energieverlust durch Wechselwirkungen mit der lokalen Umgebung, wie beispielsweise Phononenstreuung und Interaktion mit weiteren Ladungsträgern, führt über verschiedene Zustände zur Thermalisierung der Ladungsträger mit dem Gitter. Auf Grund der unterschiedlichen Wechselwirkungen und Mechanismen existieren für die jeweiligen Zustände charakteristische Lebensdauern und damit auch Längenskalen welche Ladungsträger in einem Zustand zurück legen. Die Distanzen auf denen Relaxationsprozesse stattfinden liegen, je nach Material, in der Größenordnung von wenigen bis hunderten Nanometern und somit auf atomarer Skala [10, 11].

Die zugrunde liegenden Prozesse zu verstehen ist von wissenschaftlichem wie auch anwendungsbezogenem Interesse. Einerseits sind Wechselwirkungen von Ladungsträgern mit ihrer Umgebung nicht zuletzt für den Fortschritt von nahezu verlustfreiem Transport in modernen Materialien mit niederdimensionalen Kanälen an Kanten und Oberflächen relevant [12–15]. Andererseits ist in der Halbleitertechnik für beispielsweise Solarzellen das Transportverhalten von heißen Ladungsträgern, und damit im ballistischem Regime, eine wichtige Stellschraube um den Wirkungsgrad der Bauteile zu optimieren [16, 17].

Der experimentelle Zugang zu Ladungsträgerprozessen auf solchen Längenskalen ist allerdings nicht einfach. Hierfür bedarf es der Kontrolle über die Ladungsträger von Injektion über die Ausbreitungspfade bis zur Detektion, was Energie, Propagationspfade sowie Wechselwirkungen bei Anregung und Detektion beinhaltet. Zudem muss das Material im Bereich der Propagation auf atomarer Ebene definiert sein, um somit Wechselwirkungen mit Defekten kontrolliert untersuchen zu können. Ein Lösungsansatz wurde im Rahmen dieser Arbeit mit der Rastertunnelmikroskopie basierten Messmethode der Molekularen Nanosonde (MONA engl. molecular nanoprobe) erarbeitet, bei welcher heiße Ladungsträger im ballistischen Regime detektierbar sind. Diese Messmethode wurde anhand eines einfachen Probensystems für die Messungen auf wenigen Nanometern charakterisiert. Um einen detaillierteren Einblick in die Schwierigkeiten sowie Möglichkeiten der Ladungsträgerausbreitung auf atomarer Skala zu geben, werden in

den folgenden Abschnitten zunächst die Streuprozesse von Ladungsträgern bei deren Ausbreitung diskutiert. Anschließend werden Vor- und Nachteile etablierter Messmethoden sowie der MONA-Technik vorgestellt.

2.1 Heiße Ladungsträger im Metall

Für die Diskussion über die Propagation angeregter Ladungsträger in Festkörpern muss zunächst der Begriff der heißen Elektronen und Löcher definiert werden, da dieser insbesondere kein fester Begriff ist und deshalb nicht konsistent in der Literatur verwendet wird. Bei der Anregung mit der Energie E_{anr} von Elektronen oder Löchern werden diese auf ein höheres, vorher unbesetztes Energieniveau gehoben. In diesem angeregten Zustand ergibt sich auf Grund der erhöhten kinetischen Energie der Ladungsträger eine um $\Delta T_L \approx \frac{2E_{\text{anr}}}{3k_B}$ erhöhte Ladungsträgertemperatur. Deshalb werden angeregte, nicht mit dem Gitter im thermischen Gleichgewicht befindliche Ladungsträger im Folgenden als heiße Elektronen oder Löcher bezeichnet.

Ballistischer Transport

Das ballistische Regime ist definiert über den Transport auf Distanzen unterhalb der mittleren freien Weglänge ohne inelastische Streuprozesse und somit ohne Energieverluste der Ladungsträger. Die Propagation der Ladungsträgers direkt nach der Anregung wird durch die Dispersionsrelation in dem initial besetzten Zustand definiert. In diesem Zustand findet eine der Bandstruktur folgende Ausbreitung statt, welche sich mit der Näherung der effektiven Masse m^* beschreiben lässt. Dabei wird die Wechselwirkung der Ladungsträger mit dem Atomgitter und die durch den Wellenfunktionüberlapp benachbarter Atome modulierte Potentiallandschaft in eine effektive Masse des Ladungsträgers impliziert. Dies lässt das Aufstellen der bekannten Dispersionsrelation von Ladungsträgern zu:

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m^*}. \quad (2.1)$$

Sowohl Wellenvektor \vec{k} als auch die effektive Masse m^* müssen als Vektoren mit je drei Komponenten aufgefasst werden, da im Allgemeinen von anisotropen Medien und somit nicht von isotroper Dispersion in alle Raumrichtungen auszugehen ist. Mit dieser Dispersionsrelation lässt sich zunächst die Gruppengeschwindigkeit $v_G = \frac{1}{\hbar} \frac{\delta E(k)}{\delta k}$ sowie die Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ der Ladungsträger beschreiben. Hiermit sind zwar die Eigenschaften der Ladungsträger definiert, der Transport zwischen zwei Punkten kann hieraus jedoch nicht direkt abgeleitet werden.

Um den ballistischen Transport von Ladungsträgern zwischen zwei Punkten im Abstand d zu beschreiben, kann bei Vernachlässigung von Streueignissen die Ausbreitung in dem vorliegenden

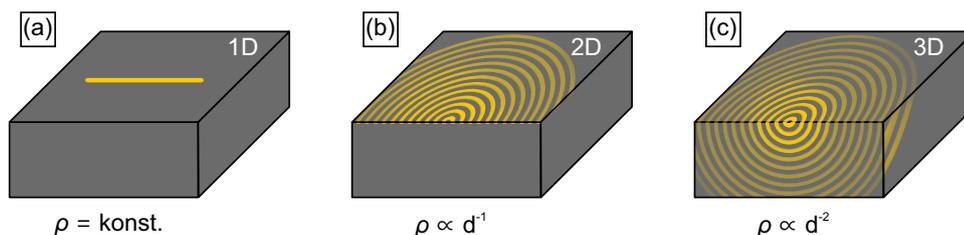


Abbildung 2.1 Dargestellt sind wechselwirkungsfreie Transportpfade mit verschiedener Dimensionalität. Der 1D Kanal in (a) führt zu einer konstanten Ladungsträgerdichte über die Distanz, wohingegen auf Grund des wachsenden Radius eine Abnahme mit d^{-1} im 2D Kanal (b) und eine Proportionalität d^{-2} in 3D (c) zu erwarten ist.

Zustand mit einem einfachen geometrischen Modell beschrieben werden. Ausgehend von einer isotropen Ausbreitung im Material ist die Teilchendichte ρ im eindimensionalen Transportkanal konstant über die Distanz, im zweidimensionalen System skaliert sie mit dem Kreisumfang und damit mit d^{-1} , in einem dreidimensionalen System verteilt sich die Ladung auf einer Kugeloberfläche und folgt somit einem d^{-2} Verhalten, wie in [Abbildung 2.1](#) gezeigt. Daraus lässt sich der Anteil an Elektronen in Abhängigkeit des Abstands d und der Dimension $D = n + 1$ schreiben als:

$$I \propto d^{-n}. \quad (2.2)$$

Dieser wechselwirkungsfreie Transport kann jedoch durch Streupotentiale wie Defekte oder anisotrope Oberflächen gestört werden, zudem müssen Elektron-Elektron-Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Die daraus resultierenden Streueignisse können in zwei Kategorien unterteilt werden. Findet kein Energieübertrag statt, werden Streueignisse als elastisch bezeichnet. Da sich hierbei nur die Ausbreitungsrichtung ändert, beeinflussen elastische Wechselwirkungen die Transporteigenschaften von Ladungsträgern entlang eines definierten Pfades im Mittel zunächst nicht. Dies kann mit einer einfachen Überlegung des mittleren Flusses durch eine Fläche erklärt werden: Ausgehend von einer spiegelsymmetrischen Dispersion ändert sich die Anzahl an Ladungsträgern die durch eine Fläche fließt auf Grund von elastischen Streuprozessen nicht, da im Mittel die gleiche Anzahl an Ladungsträgern vorwärts wie rückwärts gestreut werden.

Inelastische Streueignisse hingegen ändern nicht nur die Richtung, sondern auch die Energie der Ladungsträger. Auf Art und Auswirkung der inelastischen Streueignisse wird noch im Detail eingegangen, es handelt sich jedoch grundsätzlich um statistische Prozesse, welche mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit bei Ausbreitung über eine Distanz d auftreten. Dies erlaubt die Zusammenfassung zu einer Streuwahrscheinlichkeit und somit zu einer inelastischen freien Weglänge L_{inel} . Auf dieser charakteristischen Längenskala fällt die Zahl nicht gestreuter Ladungsträgern auf $1/e$ ab, womit sich [Gleichung 2.2](#) für ungestreuten Transport erweitern lässt zu:

$$I \propto d^{-n} \cdot \exp\left(-\frac{d}{L_{\text{inel}}}\right). \quad (2.3)$$

Diese Näherung reicht im Allgemeinen aus, um den Transport zwischen zwei Punkten zu beschreiben. Welche Längenskalen für L_{inel} für verschiedene Materialien zu erwarten sind und welche Wechselwirkungen den Streuereignissen zu Grunde liegen, wird im nächsten Abschnitt detailliert betrachtet.

Streuprozesse in Metallen

Zur Beschreibung des ballistischen Transports kann einerseits die bereits diskutierte mittlere freie Weglänge L , andererseits auch die mittlere Stoßzeit τ betrachtet werden. Über die Gruppengeschwindigkeit der Ladungsträger $v_G = \partial E / \partial k$ können diese ineinander überführt werden mit $L = \tau \cdot v_G$. Die Heisenbergsche Unschärferelation $\Delta E \Delta t = \hbar$ erlaubt es zudem einen Energierterm $\Gamma = \frac{\hbar}{\tau}$ für die Streuereignisse zu definieren. Dieser dient insbesondere der Beschreibung von Energieverbreiterungen bei spektroskopischen Analysen [18] und ermöglicht so einen Rückschluss auf die Lebensdauer von Ladungsträgern.

Basierend auf der Matthiessenschen Regel kann ein Widerstand durch die Summe einzelner Widerstände dargestellt werden. Übertragen auf den mikroskopischen Transport bedeutet dies, dass die verschiedenen Kategorien von Streuereignissen zu einem Gesamtterm wie folgt aufsummiert werden können [11]:

$$\Gamma_G = \Gamma_{e-e} + \Gamma_{e-\text{Ph}} + \Gamma_{e-\text{Def}} \quad (2.4)$$

Die drei Streubeiträge sind dabei definiert als:

- (1) Elektron-Elektron-Streuung (Γ_{e-e}): Heiße Elektronen können inelastisch mit Elektronen des Festkörpers streuen. Letztere besitzen eine Ausgangsenergie von $E_i^k \lesssim E_F$ und sind mit dem Festkörper im Gleichgewicht, weshalb sie als kalte Elektronen bezeichnet werden. Bei einem inelastischen Stoß wird die Energie ΔE vom heißen an das kalte Elektron übertragen, was für das heiße Elektron zu einer Energie $E_g^h = E_i^h - \Delta E$ und für das kalte zu einer Energie $E_g^k = E_i^k + \Delta E$ führt. Das kalte Elektron aus dem Fermibad kann jedoch nur in einen unbesetzten Zustand angeregt werden, weshalb zusätzlich die Bedingung $E_g^k > E_F$ erfüllt sein muss. Somit liegt der gestreute Zustand oberhalb des Ferminiveaus und es entsteht ein Elektron-Loch Paar, wie in Abbildung 2.2 gezeigt.

Eine Beschreibung des Streuverhaltens für freie Elektronengase in einfachen Metallen liefert die Fermi-Flüssigkeits-Theorie. Der Übergang zwischen initialem Zustand $\langle i \rangle$ und gestreutem Zustand $\langle g \rangle$ kann hierbei mit Fermis Goldener Regel $T = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle g | H | i \rangle|^2 \rho$ berechnet

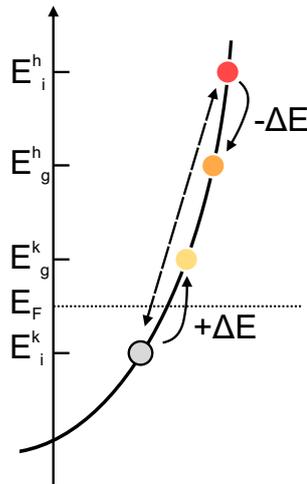


Abbildung 2.2 Elektron-Elektron Streuprozess: Ein heißes Elektron (rot) mit der initialen Energie E_i^h kann mit einem kalten Elektron (grau) unterhalb des Fermi-niveaus mit der initialen Energie E_i^k streuen. Dabei wird die Energie ΔE übertragen, was zu den gestreuten Energieniveaus von E_g^h (orange) und E_g^k (gelb) führt.

werden [19]. Für die gesamte Streuwahrscheinlichkeit muss über alle möglichen initialen und gestreuten Zustände der heißen sowie angeregten kalten Elektronen bis zur maximal übertragbaren Energie integriert werden. Die daraus resultierende Abhängigkeit für parabolische Bänder und konstante Zustandsdichten wurde bereits Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts von Quinn und Ferrell mit $\tau \propto (E_i^h - E_F)^{-2}$ beschrieben [20–22].

Diese Näherung liefert einerseits eine gute Vorhersage für einfache Metalle, bei Edell- sowie Übergangsmetallen versagt sie jedoch. Hierbei muss die komplexere Bandstruktur berücksichtigt werden. Insbesondere teilbesetzte d-Bänder unterhalb und um das Fermi-niveau haben einen signifikanten Einfluss auf die Streuwahrscheinlichkeit [23]. Dies liegt an der deutlich stärkeren Lokalisierung im Vergleich zu s- und p-artigen Bändern, woraus ein hoher Einfluss auf die Zustandsdichte in einem schmalen Energiefenster folgt.

Bei Edelmetallen beschränkt sich der Einfluss der tiefer liegenden d-Bänder auf einen zusätzlichen Abschirmeffekt, welcher die Streuwahrscheinlichkeit mit anderen Ladungsträgern verringert und somit die Lebensdauer heißer Ladungsträger erhöht [10, 11]. Dagegen bieten die nahe am Fermi-niveau liegenden d-Bänder der Übergangsmetalle zusätzliche Streukanäle, was zu einer reduzierten Lebenszeit und einer deutlichen Abweichung von dem vorher diskutierten Modell freier Elektronen führt.

Eine Beschreibung hierfür liefert der Ansatz mittels einer Greenschen Funktion. Dabei sind Wechselwirkungen eines Viel-Teilchen-Systems in der Selbstenergie Σ des einzelnen Teilchens enthalten. Diese Selbstenergie wird in der GW-Näherung durch eine abgeschirmte Coulomb Interaktion W erweitert. Deren wichtigste Eigenschaften sind: (i) es handelt sich um einen selbstkonsistenten Formalismus, der beispielsweise mit Gleichungen von Hedins

zu einer selbstkonsistenten Lösung führt; (ii) die zeitliche Entwicklung der Greenschen Funktion folgt dem Verhalten $\exp(-\Gamma t/\hbar)$, woraus sich Γ und damit τ ergibt; (iii) der Prozess ist durch die Anregung eines Elektronen-Lochpaares definiert, wobei (iv) die Interaktion zwischen Spins vernachlässigt wird, welche (v) durch eine Erweiterung zur GW+T Methode behoben wird, welche insbesondere bei ferromagnetischen Materialien wichtig ist. Eine detaillierte Beschreibung dieses Formalismus kann in [24] nachgelesen werden.

Zusammenfassend kann die Elektron-Elektron-Wechselwirkung als eine Anregung von Sekundärelektronen und -löchern betrachtet werden, deren Streuwahrscheinlichkeit stark von der Zustandsdichte um das Fermi-niveau abhängt. Daraus ergeben sich unterschiedliche Lebensdauern in einfachen Metallen, Edelmetallen und Übergangsmetallen, wie es in der Zusammenfassung von Bauer *et al.* detailliert beschrieben ist [10].

- (2) Elektron-Phonon-Streuung (Γ_{e-Ph}): Bei endlichen Temperaturen treten Gitterschwingungen, sogenannte Phononen, im Festkörper auf. Diese Schwingungen können mit einem harmonischen Oszillators genähert werden, woraus sich die quantisierten Energieeigenwerte $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ errechnen. Auf Grund von Frequenzen ω im Bereich von Terahertz ergeben sich Phononenenergien in der Größenordnung von wenigen 10 meV [10, 25]. Neben Energie besitzen diese bosonischen Quasiteilchen auch einen Quasiimpuls und können somit inelastisch mit anderen Teilchen streuen, wie beispielsweise mit Elektronen oder auch mit anderen Phononen.

Zur theoretischen Beschreibung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung wird häufig die Eliashberg-Spektralfunktion $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ verwendet, welche als Produkt der Zustandsdichte von Phononen $F(\omega)$ mit dem Quadrat des Elektron-Phonon-Kopplungsterms $\alpha(\omega)$ definiert ist [25]. Der Streuterm Γ_{e-Ph} kann mit der Eliashberg-Spektralfunktion über das Integral bis zur maximal anregbaren Frequenz ω_m berechnet werden [11]:

$$\Gamma_{e-Ph}(E) = 2\pi \int_0^{\omega_m} \alpha^2(\omega)F(\omega) [1 - f(E - \hbar\omega) + f(E + \hbar\omega) + 2n(\omega)] d\omega, \quad (2.5)$$

Die Funktionen f und n stellen die Fermi- und Boseverteilungen für Elektronen und Phononen dar. Eine einfache Näherung dieser Beschreibung ist im Debyemodell möglich, welches eine konstante Kopplung zwischen Elektronen und Phononen annimmt. Daraus ergeben sich zwei Lösungen: Eine für Elektronenenergien größer als die Phononenenergie der Debye-frequenz ω_D , sowie eine für Elektronenenergien unterhalb der Debeyefrequenz [11]

$$E < \hbar\omega_D$$

$$\Gamma_{e-Ph}(w) = \frac{(u-1)\pi\hbar\lambda\omega_D}{u} \left(\frac{\omega}{\omega_D}\right)^u \quad (2.6)$$

$$E > \hbar\omega_D$$

$$\Gamma_{e-\text{Ph}}(w) = \frac{(u-1)\pi\hbar\lambda\omega_D}{u} \quad (2.7)$$

Die Lösungen sind in Abhängigkeit der Dimension u des betrachteten Systems angegeben, λ gibt die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung wieder und kann aus der Eliashbergfunktion berechnet werden.

Aus den beschriebenen Näherungen im Debye-Modell lassen sich bereits zwei Schlussfolgerungen ableiten: Sobald die Ladungsträgerenergie die Grenzfrequenz der Phononen übersteigt, kann der Streubeitrag als konstant approximiert werden. Zudem definiert die Grenzfrequenz die maximal übertragbare Energie, welche im Bereich von wenigen 10 meV liegt. Detailliertere Berechnungen im Zwei-Temperatur-Modell und dem erweiterten Nicht-thermalisierten-Gitter-Modell sind beispielsweise in Ref. [25] gegeben.

- (3) Elektron-Defekt-Streuung ($\Gamma_{e-\text{Def}}$): Defekte sind Unstetigkeiten im periodischen Kristall und beeinflussen aufgrund ihrer Ladung oder der modifizierten Bindung direkt dessen elektronische und phononische Eigenschaften. Daraus resultiert ein lokales Streuzentrum für Ladungsträger. Die Wechselwirkungen können aufgrund der Vielzahl verschiedener Defekte nicht mit einer einfachen Beschreibung abgedeckt werden [26].

Einen Ansatz für Relaxationsprozesse bietet der Multiphonon-Prozess, welcher die Ankopplung an Phononen über Defekte beschreibt und somit qualitativ der Elektron-Phonon-Streuung entspricht [27]. Wechselwirkungen von Metallen mit magnetischen Störstellen können beispielsweise mit dem Kondo-Modell beschrieben werden. Hierbei handelt es sich zwar um Wechselwirkungen nahe um das Ferminiveau, diese können jedoch auch das Streuverhalten von Ladungsträgern mit dem Fermibad beeinflussen.

Eine detaillierte Behandlung dieser vielfältigen und damit komplexen Einflüsse von Defekten auf ballistischen Ladungsträgertransport in Metallen konnte nach ausgiebiger Recherche in der Literatur nicht gefunden werden. Viele Experimente zur ballistischen Ausbreitung heißer Ladungsträger beruhen jedoch auf optisch angeregten Elektronen, weshalb auf Grund der hohen Ladungsträgerenergie und der geringen Dichte von Defekten, die in Metallen realisierbar sind, von einem elastischen Beitrag der Störstellen ausgegangen wird [10, 11]. Da im Rahmen dieser Arbeit atomare Kontrolle über die untersuchten Oberflächen im Rastertunnelmikroskop gewährleistet werden kann, so dass ein wesentlicher Einfluss von Defekten auszuschließen ist, wird auf eine detailliertere Beschreibung an dieser Stelle verzichtet.

Zusammenfassend zeigt sich, dass in Metallen die Elektron-Elektron-Streuung der entscheidende Faktor für Relaxationsprozesse von heißen Ladungsträgern ist. Dabei kommt es zu einem

signifikanten Energieübertrag in einem weiten Energiebereich, was zu einer schnellen Thermalisierung führt. Der Einfluss der Bandstruktur muss hierbei jedoch beachtet werden, welcher für unterschiedliche Metalle stark variierendes Verhalten hervorruft. Die Streuung an Phononen ist auf einen kleinen Energiebereich eingeschränkt, weshalb eine Thermalisierung von hoch energetischen Ladungsträgern ($E \gg 0,1 \text{ eV}$) durch diesen Effekt im Allgemeinen nicht dominiert werden kann. Nur Elektronen nahe des Fermi-niveaus können einen signifikanten Energieanteil an Phononen abgeben. Zudem sinkt die Anzahl an Phononen mit sinkender Temperatur, woraus für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen bei tiefen Temperaturen ein reduzierter Phononenbeitrag folgt. Der Einfluss von Defekten ist variabel und im Allgemeinen nicht auf einen einfachen Mechanismus reduzierbar. Da im RTM volle Kontrolle über die Lokalisierung von Defekten auf atomarer Skala besteht, ist deren Einfluss bei MONA-Transportmessungen explizit vermeidbar.

Eine Anmerkung zu Relaxationsprozessen unter Aussendung elektromagnetischer Strahlung sei hier noch gegeben. Diese Photolumineszenz tritt auch in Metallen auf, wobei zu Grunde liegende Mechanismen in aktuellen Studien diskutiert werden und nicht abschließend geklärt sind [28–30]. Der Beitrag der Photolumineszenz zur Relaxation heißer Ladungsträger ist mit einer Quantenausbeute von etwa 10^{-10} für ausgedehnte, glatte Metalle jedoch vernachlässigbar im Vergleich zu den bereits diskutierten Streuprozessen [28], weshalb dieser Prozess im weiteren Verlauf nicht betrachtet wird.

Streukaskaden heißer Ladungsträger

Mit den beschriebenen Streuprozessen lässt sich der gesamte Relaxationsprozess heißer Ladungsträger bei tiefen Temperaturen approximieren, wie in Abbildung 2.3 dargestellt [31]:

- (i) Injizierte Elektronen oder Löcher propagieren nach Maßgabe der Dispersionsrelation, abhängig von ihrer Energie, zunächst mit einer Lebensdauer von $\tau_{e-e} \approx 10 \dots 1000 \text{ fs}$ ungestört in ihrem Ausgangszustand [10, 11]. Nach dieser Zeit findet im Mittel ein inelastischer Streuprozess mit Ladungsträgern unterhalb des Fermi-niveaus statt. Dabei wird ein signifikanter Anteil der Energie abgegeben und der Ladungsträger wird in ein niedrigeres Energieniveau gestreut. Gleichzeitig wird ein sekundäres Elektronen-Loch-Paar erzeugt, welches ebenfalls eine Kaskade an Streuprozessen durchläuft.
- (ii) Auf den ersten Streuprozess mit Elektronen folgen weitere Wechselwirkungen gleicher Art, wobei sich auf Grund der Energieabhängigkeit die mittlere Streuzeit τ für die bereits relaxierten Ladungsträger erhöht. Nachdem eine Kaskade solcher Ladungsträgerinteraktionen durchlaufen wurde, treten auf einer Zeitskala von Pikosekunden inelastische Streuer-

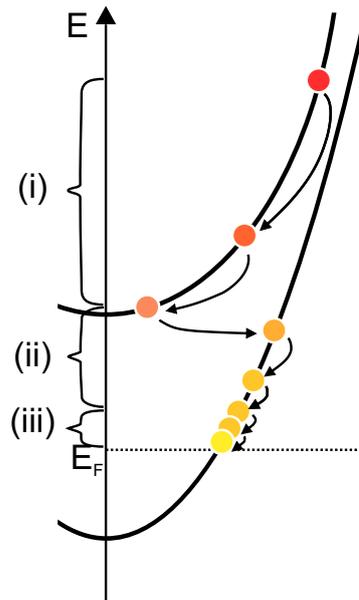


Abbildung 2.3 Streukaskade heißer Ladungsträger: (i) Ein heißes Elektron in seinem initialen Zustand (rot) gibt bei Streuprozessen mit kalten Ladungsträgern große Teile seiner Energie ab und relaxiert zum Bandminimum (orange); (ii) Ab einer Zeitskala von Pikosekunden finden neben Elektron-Elektron-Wechselwirkungen vermehrt Streuprozesse mit Phononen statt. Der übertragene Quasiimpuls kann hierbei trotz geringer Energieübertragung groß sein; (iii) Über weitere Streuprozesse relaxieren das primäre sowie sekundäre Elektronen zum Fermienergielevel (gelb).

eignisse mit Phononen auf. Hierbei kann es auch zu Interbandübergängen kommen, welche einen hohen Impulsübertrag benötigen.

- (iii) Die geringere Energieübertragung bei Phononenstreuung führt zu einer zeitlich ausge dehnten Thermalisierung mit dem Gitter im Bereich von Piko- bis Nanosekunden, an dem ebenfalls Sekundärelektronen sowie Phonon-Phonon-Streuung beteiligt sind.

2.2 Detektion des ballistischen Transportes im Rastertunnelmikroskop

Für ballistisch propagierende Ladungsträger mit den für sie charakteristischen kurzen Lebensdauern bieten sich zwei Analysemethoden an. Einerseits ermöglicht eine hohe Zeitaufösung die Analyse kurzer Lebensdauern. Beispielsweise sind Pump-Probe Messungen der Photoemissions- und der inversen Photoemissionsspektroskopie etablierte Werkzeuge zur Detektion des zeitlichen Verlaufs angeregter Ladungsträger [32–34]. Bei dieser Methode geht jedoch die Ortsauflösung im Allgemeinen verloren, da über einen Probenbereich von der Größe des einfallenden Photonen- bzw. Elektronen-Strahls gemittelt wird und damit keine Information über die untersuchte atomare Struktur vorliegt.

Dieses Problem kann andererseits mit Messmethoden mit hoher Ortsauflösung umgangen werden, welche auf Längenskalen der mittleren freien Weglänge L arbeiten. Die Rastertunnelmikroskopie eignet sich hierfür aus mehreren Gründen: (i) Diese Methode ermöglicht atomare Auflösung und arbeitet auf Längenskalen von Nanometern bis Mikrometern; (ii) es ist eine ladungsträgerbasierte Methode, welche die Abbildung der Oberfläche bei gleichzeitiger Injektion sowie Detektion von Ladungsträgern ermöglicht; (iii) die Zustandsdichte der untersuchten Probe ist über die differentielle Leitfähigkeit direkt zugänglich. Eine detailliertere Beschreibung des Rastertunnelmikroskops folgt in Abschnitt 4. Im Folgenden wird auf zwei etablierte Untersuchungsmethoden von Ladungsträgertransport im RTM eingegangen sowie die im Rahmen dieser Arbeit eingeführte Molekulare Nanosonde kurz vorgestellt, wobei insbesondere die jeweiligen Vor- und Nachteile aufgezeigt werden. Dabei ist allen Methoden gemein, dass sie den Transport von Ladungsträgern messen, welche über die Sondenspitze ins Substrat injiziert werden, wobei die Art des Detektors variiert. Ähnlich zu einem Doppelspaltexperiment ist bei diesen Messungen die Superposition aller quantenmechanisch erlaubten Pfade zwischen Injektion und Detektion zu berücksichtigen.

2.2.1 Quasiteilchen-Interferenz

Eine seit langem etablierte und ebenso erfolgreiche Messmethode stellt die Quasiteilchen-Interferenz (engl. quasi particle interference, QPI) im Rastertunnelmikroskop dar. Die an der Position der Sondenspitze injizierten Ladungsträger erfahren bei dieser Messmethode an Unstetigkeiten der Oberfläche Streuung, beispielsweise Stufenkanten oder Defekten. Die zurückgestreuten Ladungsträger interferieren, werden aber nur am Ort der Spitze detektiert. Hierfür muss jedoch Phasenkohärenz gegeben sein, weshalb nur elastisch gestreute Ladungsträger detektiert werden. Diese Interferenz führt zu einer Modulation der Zustandsdichte bei gegebener Ladungsträgerenergie $E = eU$ [4]. Da die Zustandsdichte proportional zum dI/dU -Signal ist (siehe Abschnitt 4.1), ist deren örtliche Variation durch die Interferenz bei Aufnahme einer sogenannten dI/dU -Karte direkt zugänglich. Hierbei wird die Zustandsdichte der Oberfläche über das dI/dU -Signal im Rastermodus bei einer bestimmten Energie aufgenommen, was eine Auflösung auf atomarer Skala ermöglicht. Daraus lassen sich Streuverhalten [35, 36], Abklinglängen [37, 38] und Vorzugsrichtungen [39, 40] in Transportpfaden bei einer bestimmten Ladungsträgerenergie ermitteln. Nachteile dieser Messmethode sind jedoch die Limitierung auf einen geschlossenen Pfad von der Spitze zum Streuobjekt und zurück sowie die damit verbundene Notwendigkeit eines Streueignisses.

2.2.2 Mehrsonden-Rastertunnelmikroskopie

Für die direkte Messung eines Pfades ohne Streueignis und ohne die in der vorherigen Messmethode bedingte Doppelung der Pfadlänge müssen zwei Messsonden zur Injektion und zur Detektion an der zu untersuchenden Probe angebracht sein. Eine mögliche Realisierung ist das Mehrsonden-RTM, bei welchem zwei oder mehr Sondenspitzen an eine Probe angenähert werden. Diese Sonden ermöglichen die Messung der Leitfähigkeit im Zwei- bis Vierpunkt-Modus und damit den Transport an Oberflächen [41]. Da sich die Sonden im Idealfall im Tunnelkontakt zur Probe befinden, wird die Periodizität des untersuchten Substrates nicht gestört. Damit bleiben Zustände im Allgemeinen unverändert und eine nichtinvasive Untersuchung der Probe mit direkten Transportmessungen ist möglich. Wie in einer kürzlich veröffentlichten Studie an einer Ge(001)-Oberfläche gezeigt wurde, können mit dieser Methode Strukturen bis zu einzelnen atomaren Reihen untersucht werden [42]. Dabei sind Distanzen zwischen den Sondenspitzen von $d > 30$ nm erreichbar [43]. Die laterale Ausdehnung der Sondenspitzen verhindert jedoch ein weiteres Annähern aneinander, womit kürzere Transportpfade mit dieser Methode nicht realisierbar sind. Zudem limitiert die anspruchsvolle Handhabung multipler Spitzen im Tunnelkontakt den effektiven Einsatz im Experiment.

2.2.3 Ferninduzierte Molekülreaktionen

Verschiedenen Studien haben bereits gezeigt, dass es möglich ist, mittels ferninduzierter Ladungsträger einzelne Moleküle im RTM anzuregen und in einen geänderten Zustand zu überführen. Bisher in der Literatur genannte Beispiele reichen von cis-trans Tautomerisation bis zur Desorption individueller Moleküle [44–46]. Für das Auslösen jeder dieser Zustandsänderung müssen die induzierten Ladungsträger eine Mindestenergie besitzen. Diese Anregungsschwelle definiert einen Hochpass für Ladungsträger mit einer minimalen Energie, weshalb nur das ballistische Regime oberhalb dieser Schwelle in Experimenten mit ferninduzierten Ladungsträgern detektiert wird.

Zudem sind bei allen Experimenten die Wege der detektierten Ladungsträger ähnlich, welche mit der Sondenspitze mehrere Nanometer entfernt von Molekülen direkt in das Substrat injiziert wurden. Diese Wege sehen für ein Elektron oder Loch prinzipiell wie folgt aus:

(i) Die lokale Injektion durch die Sondenspitze in das Substrat; (ii) der Ladungsträger besetzt zunächst einen initialen Zustand, (iii) in diesem Zustand breitet sich der Ladungsträger ballistisch aus, mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit findet inelastische Streuung statt; (iv) am Molekül tritt der statistische Anregungsprozess eines charakteristischen Schaltereignisses auf.

Unter der Annahme, dass die Schritte (i), (ii) und (iv) fixiert sind, ist es möglich, eine relative Aussage über (iii) bei Variation des Transportpfades zu treffen. Wird beispielsweise die Distanz

zwischen Molekül und Sondenspitze in einer Messreihe sukzessive geändert, resultiert aus dem Schaltverhalten des Moleküls das Abklingverhalten der Ladungsträger über die Distanz. Die ferninduzierte Anregung reversibler Reaktionen ermöglicht es somit prinzipiell eine Aussage über den Transportweg von der ersten Elektrode (Sondenspitze) zur zweiten Elektrode (Molekül) zu treffen. Da bei einer solchen Transportmessung die Statistik aller Prozesse inkludiert ist, muss über viele Ereignisse gemittelt werden, um einen statistisch signifikanten Wert zu erhalten. Die Vielfalt an genannten Experimenten zeigt zwar, dass der genaue Charakter der Reaktion nicht entscheidend für die Detektion von Ladungsträgern ist. Auf Grund der benötigten Statistik eignen sich für Messungen entlang des selben Pfades jedoch nur reversible Schaltprozesse von Molekülen, die wiederholt anregbar sind.

Dass diese Idee der Transportmessung experimentell umsetzbar ist, wurde in exemplarischen Studien mit Porphycene auf Cu(111) von Ladenthin *et al.* [9] sowie mit Phthalocyanin auf einer Ag(111)-Oberfläche von Kügel *et al.* [47] bereits bestätigt. In beiden Arbeiten wurde dafür die Tautomerisation eines einzelnen Moleküls durch ferninduzierte Ladungsträger genutzt. Dabei konnten beispielsweise anhand der exponentiellen Abhängigkeit zwischen Schaltereignissen und Stromänderung ein Einelektronenprozess für die Anregung der Moleküle festgestellt werden. In einer spannungsabhängigen Serie der Schaltwahrscheinlichkeit wurden die Transporteigenschaften der Cu(111)-Oberfläche im Vergleich zur lokalen Zustandsdichte von Ladenthin *et al.* untersucht. Zusätzlich nutzten Kügel *et al.* künstlich erstellte Geometrien wie Wände und Ellipsen aus einzelnen Silberatomen, um einerseits den Transport im Oberflächenzustand, andererseits die Möglichkeit der Modifikation von Transportpfaden zwischen beiden Elektroden zu demonstrieren. Diese Erkenntnisse eröffneten die Möglichkeit, Ladungsträgertransport mit einem einzelnen Molekül zu detektieren. Die einzelnen Schritte der daraus entwickelten Methode der Molekularen Nanosonde sind im Abschnitt 5.1 detailliert erläutert.

3 Moleküle auf Oberflächen

Die im vorherigen Abschnitt eingeführte Idee der Molekularen Nanosonde nutzt als Detektor ein auf der Oberfläche adsorbiertes Molekül. Neben einer stabilen Bindung muss das Molekül reversibel zwischen verschiedenen Zuständen geschaltet werden können. Diese Eigenschaften schränken einerseits die Wahl eines geeigneten Moleküls ein, andererseits muss die Wechselwirkung mit dem Substrat berücksichtigt werden, wie im Folgenden diskutiert.

3.1 Moleküldetektion im Rastertunnelmikroskop

Die stabile Bindung einzelner Atome zu einem Molekül kann mit der linearen Kombination der Atomorbitale (LCAO, engl. linear combination of atomic orbitals) beschrieben werden [48]. Diese basiert auf dem Überlapp einzelner Atomorbitale und definiert daraus resultierende Molekülorbitale. Zur Beschreibung der initialen Atomorbitale dient die Wellenfunktion der Elektronen als Lösung der Schrödinger-Gleichung, welche allerdings nur für Einelektronensysteme exakt berechenbar ist. Somit beziehen sich diese Lösungen auf Näherungen des Einelektronensystems im Wasserstoffatom. Das Betragsquadrat der resultierenden Wellenfunktion gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an, woraus in einer dreidimensionalen Darstellung die räumliche Verteilung des Atomorbitals folgt. Beispielhaft sind in Abbildung 3.1 die räumlichen Strukturen von s-, p- und d-Orbitalen in der linken Spalte gezeigt.

Kommen zwei Atome nahe aneinander, so überlappen deren Orbitale. Anschaulich bedeutet dies, dass sich die Wellenfunktionen überlagern und sich ein gemeinsames Potential für die vorhandenen Elektronen in einem Molekülorbital (MO) ausbildet. Basierend auf dem Charakter der Atomorbitale hat ein solches Molekülorbital bindende und antibindende Anteile. Im Detail ergeben sich aus Addition sowie Subtraktion der beiden Wellenfunktionen unterschiedliche Amplituden zwischen den Atomkernen. Diese definieren die energetische Lage der resultierenden Molekülorbitale. Hierbei entstehen energetisch niedriger gelegene Orbitale, welche (teilweise) gefüllt sind und somit einen bindenden Charakter haben sowie höher gelegene Orbitale, welche unbesetzt bleiben und einen antibindenden Charakter haben. Die Kombination mehrerer Atomorbitale führt zu einer ebenso großen Anzahl an Molekülorbitalen. Das höchste besetzte MO wird als HOMO (eng. highest occupied molecular orbital), das niedrigste unbesetzte als LUMO (eng. lowest unoccupied molecular orbital) bezeichnet [49]. Die Nomenklatur der Molekülorbi-

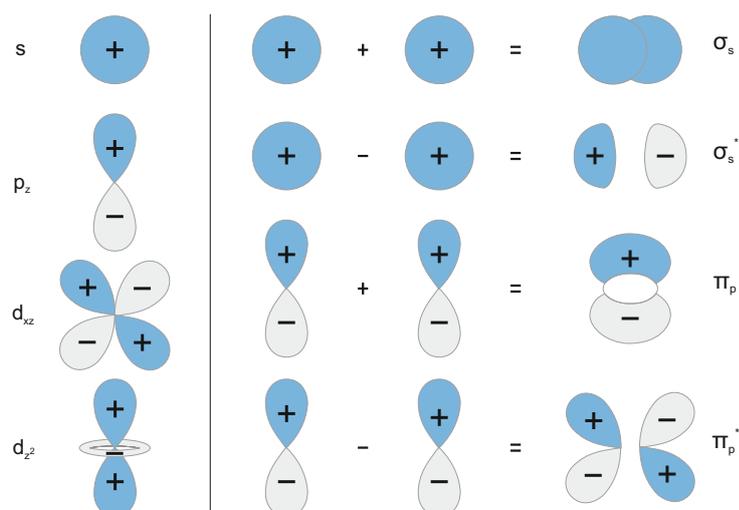


Abbildung 3.1 In der linken Spalte sind s-, p- und d-artige Atomorbitale gezeigt. In der rechten Spalte sind die Überlagerungen einzelner Atomorbitale und die daraus resultierenden bindenden und antibindenden (mit * markierten) Molekülorbitale dargestellt.

tale ist angelehnt an die Atomorbitale mit griechischen Buchstaben σ, π, \dots , welche in [Abbildung 3.1](#) in der rechten Spalte gezeigt sind. Die räumliche Ausdehnung insbesondere der π -Orbitale kann zudem zum Überlapp über mehrere Atome hinweg führen, wodurch sogenannte konjugierte Orbitale entstehen.

Für die delokalisierten π -Systeme kann eine einfache Regel zur geometrischen Abschätzung der Molekülorbitale über die Anzahl sogenannter Knoten angewandt werden. Als Knoten wird ein Vorzeichenwechsel der Wellenfunktion benachbarter Orbitale bezeichnet, welcher auf Grund des Symmetriebruchs Energie kostet. Die energetische Lage und Symmetrie so abgeschätzter Orbitale soll an zwei einfachen Beispielen diskutiert werden.

Hexatrien ist ein Kohlenwasserstoff mit drei konjugierten Doppelbindungen. In [Abbildung 3.2 \(a\)](#) sind dessen mögliche Konfigurationen der p -Orbitale gezeigt, welche das delokalisierte π -System ausbilden. Das MO mit der geringsten Energie zeigt keine Knoten, alle Atomorbitale sind gleich ausgerichtet. Mit zunehmender Anzahl an Vorzeichenwechsel steigt die Energie der Orbitale, bis maximal bei jeder Bindung ein Knoten auftritt. Die sechs verfügbaren Bindungselektronen werden zur Energieminimierung des Systems auf die energetisch niedrigsten Konfigurationen verteilt, woraus die Grenze zwischen bindenden und antibindenden MO und das markierte HOMO und LUMO dieses Moleküls folgen. Aus ebenfalls sechs Kohlenstoffatomen ist das zyklische Benzol aufgebaut, wie in [Abbildung 3.2 \(b\)](#) gezeigt. Auf Grund der Spiegelsymmetrien lassen sich hier je zwei entartete Konfigurationen für HOMO und LUMO zeichnen, weshalb insgesamt nur vier Energieniveaus existieren.

Wie an diesem einfachen Beispiel gezeigt, ist trotz äquivalenter Anzahl an Kohlenstoffen die Ausbildung der Orbitale für beide Moleküle unterschiedlich. Äquivalent dazu hat die Konfigu-

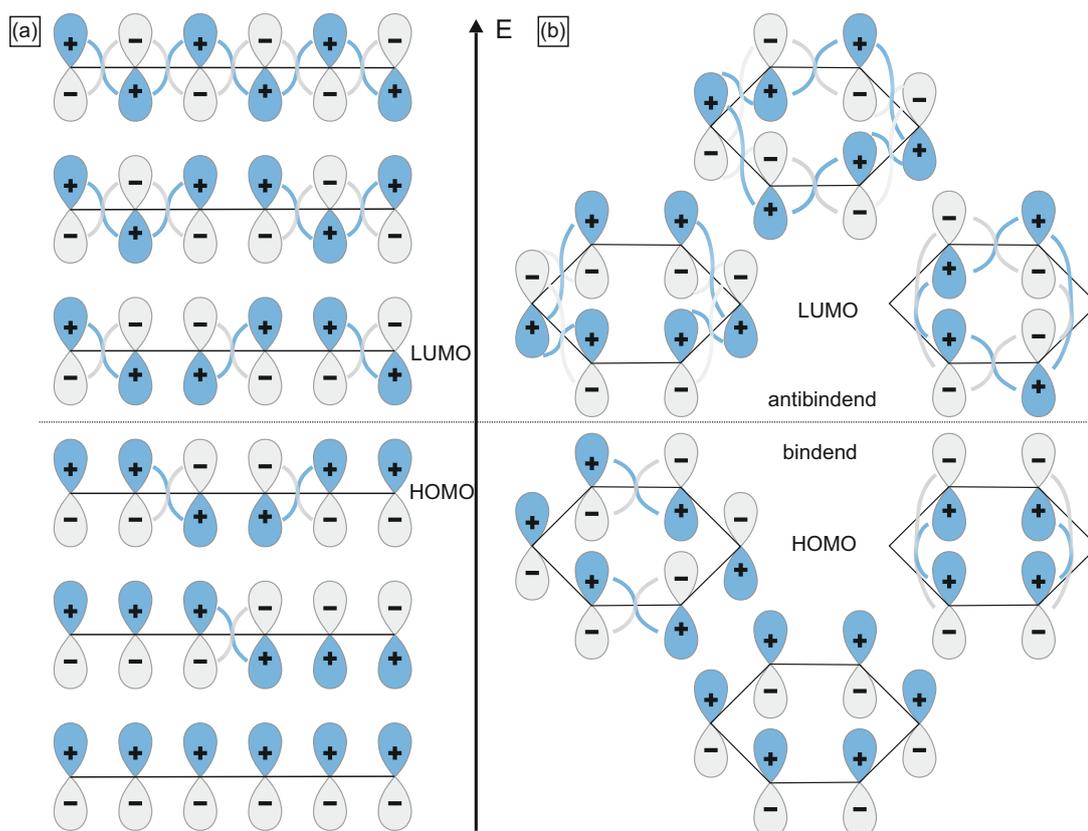


Abbildung 3.2 Die Form und energetische Lage der Molekülorbitale von Hexatrien (a) und Benzol (b) sind hier über die Anzahl der Knoten im π Bindungssystem abgeschätzt. Die Knoten sind als Kreuzungspunkte zwischen positiver und negativer Wellenfunktion der Orbitale gegeben, wie mit Verbindungslinien dargestellt. Mit der Füllung der niedrigsten Energieniveaus (zwei Ladungsträger pro Orbital) lässt sich die Lage von HOMO und LUMO bestimmen.

ration von Molekülen mit Liganden sowie die Bindung zu benachbarten Molekülen oder einem Substrat durch elektronische Wechselwirkungen Einfluss auf die Ausbildung der MO. Für Untersuchungen solcher Einflüsse im Realraum eignen sich Sondenmikroskopiemethoden, welche mit atomarer Auflösung einzigartige Einblicke in die elektronischen Strukturen einzelner Moleküle ermöglichen [50, 51].

Mit dem Rastertunnelmikroskop werden insbesondere die Grenzorbitale HOMO und LUMO um das Fermi-niveau näherungsweise detektiert. Neben der räumlichen Verteilung ermöglicht es die Rastertunnelspektroskopie auch die energetische Lage dieser Zustände lokal zu bestimmen [51]. Zur Detektion und Interaktion mit Molekülorbitalen ist die ladungsträgerbasierte Methode des Rastertunnelmikroskops deshalb prinzipiell gut geeignet. Wie in Abschnitt 4.1 diskutiert, ist es möglich unter Variation der Ladungsträgerenergie Informationen über die lokale Zustandsdichte zu ermitteln bei einem gleichzeitigen atomaren Auflösungsvermögen.

Es gibt hierbei jedoch zwei entscheidende Einschränkungen: Erstens müssen einzelne Moleküle zur Detektion im RTM auf einer Oberfläche adsorbieren, um diese stabil detektieren zu können.

Hierbei kommt es notwendigerweise zu einer Bindung zwischen Substrat und Molekül, welche die elektronische Struktur des Moleküls beeinflusst. Zweitens basiert die Abbildung im RTM auf der Wechselwirkung durch Ladungsträger und wird deshalb durch elektronische Eigenschaften dominiert. Um die Möglichkeiten des RTM und dessen Einschränkungen bei der Analyse einzelner Moleküle zu verstehen, wird die Bindung sowie die Detektion im Folgenden genauer betrachtet.

Bindung zwischen Molekülen und Oberflächen

Im Allgemeinen kann die Bindung eines Moleküls an einer Grenzfläche in drei Kategorien unterteilt werden [52]:

1. Chemisorption: Hierbei liegt eine chemische Bindung zwischen Adsorbat und Substrat vor. Damit geht eine signifikante Änderung der elektronischen Eigenschaften des Adsorbates im Vergleich zur Gasphase einher. Da bei einer chemischen Bindung ein signifikanter Überlapp der Orbitale notwendig ist, ist diese Interaktion als kurzreichweitig einzustufen. Eine weitere Unterteilung der Chemisorption erlaubt der Überlapp zu den Substratorbitalen [53]. Bei einer schwachen Chemisorption sind meist nur breite sp-Bänder des Metalls an der Bindung beteiligt. Sind dagegen d-Bänder eines Metalls an der Bindung beteiligt, so kommt es zu einer starken Variation der Bindungsstärke. Je nach Lage der d-Orbitale zum Fermi-Niveau kann es dabei zu einer partiellen oder gesamten Füllung der bindenden sowie der antibindenden MOs kommen. Daraus resultieren Interaktionen von stark attraktiv bis zu repulsiv.
2. Physisorption: Diese basiert im Allgemeinen auf van-der-Waals-Wechselwirkung (vdW-W), bei der existierende oder temporär induzierte Dipole interagieren. Hierfür ist die Bindung von Benzen auf Ag(111) ein gutes Beispiel [54]. Die schwache Bindung organischer Moleküle basiert häufig auf vdW-W, welche jedoch in DFT-Kalkulationen oft vernachlässigt wird [55].
3. Der Übergang von Bindungsverhalten (2) zu (1): Die zunächst schwächere Physisorption kann dabei zu einer Chemisorption transformiert werden, wobei zwischen den lokalen Minima beider Bindungsformen eine Energiebarriere liegt. Die relative Ausprägung der Barriere variiert dabei von schwach bis stark, was die Stabilität der beiden Zustände und die Transformation vorgibt. Hierbei ist einerseits das Zwischenspiel von intermolekularer Wechselwirkung und Molekül-Substrat-Wechselwirkung entscheidend, wie für PTCDA auf TiO_2 gezeigt [56]. Andererseits sind die explizit an der Bindung beteiligten Atome von Molekül und Substrat sowie die Distanz zwischen Adsorbat und Substrat entscheidend für

einen Übergang zwischen beiden Formen. Letzteres wurde anhand einer Studie mit einer CO-terminierten Sondenspitze auf unterschiedlichen Metallen demonstriert [52].

Eine Klassifizierung auf Grund der Bindungsstärke gibt eine grobe Einordnung: Die Chemisorption hat Bindungsstärken im Bereich von Elektronenvolt, wohingegen die Physisorption schon bei wenigen Millielektronenvolt überwunden werden kann.

Die Stabilität des Moleküls auf der Oberfläche hängt von der Art der Bindung ab. Wenn ein Molekül nur schwach mit dem Substrat wechselwirkt, ist einerseits die Adsorption bei Aufbringen von einzelnen Molekülen auf die Oberfläche erschwert oder nicht möglich. Daraus ergibt sich, ob ein Molekül überhaupt auf einer Oberfläche im RTM detektierbar ist. Zudem führt eine zu schwache Wechselwirkung zu einer hohen Mobilität der Moleküle auf der Oberfläche. Der zeitlich wechselnde Bindungsplatz macht eine aussagekräftige Messung im RTM dabei teilweise unmöglich. Andererseits ist für eine zu starke Interaktion zwischen Molekül und Substrat ein kontrolliertes Verschieben einzelner Moleküle im RTM nicht möglich. Diese Manipulation ist jedoch zur Charakterisierung der Molekülumgebung insbesondere für die in dieser Arbeit untersuchten Transportmessungen entscheidend.

Um die Interaktion zu konkretisieren wird, nach dieser groben Kategorisierung der Einflüsse, im späteren Verlauf das in dieser Arbeit verwendete Phthalocyanin auf Ag(111) detailliert betrachtet. Zuvor soll allerdings noch die Abbildung von Molekülen im RTM und die Interaktion mit der Sondenspitze diskutiert werden.

Detektion von Molekülen im Rastertunnelmikroskop

In diesem Abschnitt werden vier Aspekte der topographischen und elektronischen Abbildung von Molekülen im RTM diskutiert. Zunächst wird auf die Auswirkungen der Bindung sowie Adsorptionsgeometrie einzelner Moleküle auf Oberflächen und deren Detektion im RTM eingegangen. Neben diesen beiden Aspekten wird die Interaktion zwischen Sondenspitze und Molekül und der daraus resultierende Einfluss auf Messungen im RTM betrachtet. Daran schließt eine kurze Erläuterung der Rastertunnelspektroskopie auf Molekülen an.

Für die Messungen im Rastertunnelmikroskop bedeuten die drei im vorigen Abschnitt aufgeführten Bindungsszenarien vielfältige Auswirkungen auf die Detektion von Molekülen. Eine generelle Beschreibung ist auf Grund des komplexen Sachverhaltes im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Trotzdem werden im Folgenden einige grundlegende Aspekte aufgezeigt, die der Analyse und dem Verständnis der Moleküladsorption und -detektion im RTM dienen.

Erstens setzt sich die detektierte Höhe eines Moleküls aus der Summe der Ausdehnung des Moleküls selbst und der Bindungsdistanz zwischen Oberfläche und Molekül zusammen. Mit

Abständen von mehreren 100 pm hat die Bindungsdistanz einen signifikanten Einfluss auf die wahrgenommene vertikale Ausdehnung eines Moleküls [57, 58].

Zweitens führt Ladungsträgerwechselwirkung bei allen Formen der Adsorption sowohl im Substrat als auch im Molekül zu einer Änderung der elektronischen Eigenschaften. Dabei kommt es zu Verbreiterung sowie Verschiebung von Zuständen im Molekül [59–61] und lokal im Substrat [62].

Drittens kann durch Bindungen und Ladungsverschiebungen die Adsorptionsgeometrie beeinflusst werden. Hierunter fallen beispielsweise die Deformation von zweidimensionalen (dreidimensionalen) Molekülen in der Gasphase zu dreidimensional (zweidimensionalen) Strukturen im adsorbierten Zustand auf der Oberfläche [63–66].

Der Einfluss des Adsorptionsverhaltens und damit der Bindung auf die Detektion eines Moleküls im RTM ist folglich ein entscheidender Faktor. Die Kenntnis über die elektronischen sowie geometrischen Eigenschaften von Molekül und Oberfläche im Einzelnen reichen jedoch im Allgemeinen nicht aus, um eine verlässliche Vorhersage über die Interaktion zu treffen. Theoretische Berechnungen sind eine hilfreiche Methode zur Analyse von Wechselwirkungen, diese geraten jedoch bei komplexeren Molekülen und Strukturen mit großen Einheitszellen an ihre Grenzen [67, 68].

Ein weiterer Aspekt der Interaktion zwischen Molekül und Substrat ist die geometrische Ausrichtung der Adsorbate. Die Adsorptionsgeometrie ist dabei durch die Symmetrie beider Bindungspartner und die präferiert ausgebildeten Bindungen definiert. Beispielsweise wurde von Mugarza *et al.* für Cu-Phthalocyanin auf Ag(100) gezeigt, dass die Adsorption auf der Oberfläche eine Chiralität des Moleküls induziert [57]. Die zu Grunde liegende Rotation des Moleküls ist durch einen minimalen Ag-N-Bindungsabstand bestimmt.

Um die Anordnung einzelner Moleküle analysieren zu können, muss der Adsorptionsplatz und die Ausrichtung bezüglich des Substrates bekannt sein. Mittels Rastertunnelmikroskopie ist die Adsorptionsgeometrie einzelner Moleküle sehr genau bestimmbar, wofür verschiedene Methoden zur Verfügung stehen. Eine mögliche Realisierung ist das Aufbringen eines weiteren Moleküls als Marker, von welchem der Adsorptionsplatz bekannt ist. Mittels Extrapolation folgt daraus das Atomgitter und durch Superposition mit topographischen Aufnahmen schließlich der Adsorptionsplatz des untersuchten Moleküls [69]. Eine weitere Realisierung ist die Bestimmung der Adsorptionsgeometrie mittels Adatomreihen, welche sowohl Richtung als auch Abstände des Gitters wiedergeben [70]. Zuletzt sei noch die direkte atomare Auflösung des Substrates in der Nähe des Moleküls erwähnt [71]. Diese Methode ist jedoch nur eingeschränkt anwendbar, da im Allgemeinen hohe Tunnelströme bei kleinen Spitze-Probe-Abständen für atomare Auflösungen notwendig sind. Diese Messparameter können jedoch invasiv für das Molekül sein, weshalb die gleichzeitige lokale Detektion des Moleküls und atomare Auflösung häufig nicht möglich sind.

Die invasive Wechselwirkung zwischen Sondenspitze und Molekül ist ein Extremfall, zeigt jedoch eindrücklich, dass die Interaktion zwischen beiden nicht vernachlässigbar ist. Dafür muss auch der Einfluss des elektrischen Feldes auf ein Molekül, welches auf Grund der angelegten Spannung an der Tunnelbarriere zwischen Spitze und Probe herrscht, betrachtet werden. Dabei treten Verschiebungen und Aufspaltungen von Zuständen im Molekül auf, was unter dem Stark-Effekt bekannt ist [72]. Beispielsweise kann es zu einer Verstärkung von Dipolen in Molekülen kommen. Diese lassen sich bei vielen asymmetrischen Bindungen finden, bei denen zwei unterschiedliche Elemente an einer Bindung beteiligt sind. So induziert beispielsweise bei Amininen die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung einen Dipol. Dieser wird durch das Feld der Spitze verstärkt oder geschwächt, wie von Lei *et al.* gezeigt [73].

Ohne jegliche Wechselwirkung wäre allerdings keine Detektion des Moleküls möglich, welche im RTM über Ladungsträger stattfindet. Ein wichtiges Element ist dabei der orbitale Charakter sowohl der Sondenspitze als auch des Moleküls. Wie in der Diskussion in Abschnitt 4.1 erläutert wird, ist die Bildgebung des RTM von der Art der am Tunnelprozess beteiligten Orbitale abhängig, wobei nach Gleichung 4.4 die Zustandsdichte von Sonde und Probe im gleichen Maß beitragen. Dies lässt sich im Tunnelmatrizelement zusammenfassen, welches die Übergangswahrscheinlichkeit von Ladungsträgern von einem zum anderen Orbital vorgibt [74].

Dieses ist neben dem Charakter auch durch den Überlapp der beteiligten Orbitale definiert. Es sind demnach nur solche Orbitale des Moleküls gut detektierbar, welche einen signifikanten Beitrag in oder oberhalb der Molekülebene haben. So sind beispielsweise an π -Orbitalen beteiligte p_z -Orbitale deutlich leichter und mit einem höheren Einfluss detektierbar, wohingegen in der Ebene liegende σ -Molekülorbitale aus p_x -artigen Orbitalen räumlich einen geringeren Überlapp zur Spitze ermöglichen und somit ein geringeres Signal geben. Ein detaillierter Vergleich von Gross *et al.* einer s-artigen Kupfersonde und einer p-artigen CO-terminierten Sonde an organischen Molekülen zeigt eindrücklich das Zwischenspiel von Sonden- und Molekülorbitalen [50].

Diese Überlegung kann zu dreidimensionalen Objekten fortgeführt werden. Hierbei ist nicht nur die Art sondern auch die Lokalisierung eines Orbitals im Molekül, beispielsweise an der Oberfläche oder im Zentrum, entscheidend für eine mögliche Detektion. Da die RTM-Sonde nur über die Oberfläche eines Moleküls rastern kann, sind Orbitale im Inneren einer ausgedehnten Struktur mit dieser Methode nicht direkt erreichbar [75].

Zudem muss die energetische Lage der Orbitale berücksichtigt werden. Das Rastertunnelmikroskop wird im Allgemeinen bei Energien um das Fermi-niveau betrieben. Die dem Fermi-niveau nächsten Molekülorbitale sind das HOMO und LUMO, weshalb topographische Erscheinungen von diesen beiden Grenzorbitalen dominiert werden.

Neben der topographischen Darstellung ist die spektroskopische Detektion der Zustandsdichte ein wichtiges und wertvolles Werkzeug zur Charakterisierung von Molekülen auf Oberflächen.

Zur Analyse der Molekülorbitale dient einerseits die an einem definierten Ort aufgenommene differentielle Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Energie (siehe Abschnitt 4.1). Daraus ergibt sich direkt die lokale energieabhängige Zustandsdichte des Moleküls. In Kombination mit der hohen Ortsauflösung ermöglicht diese Methode die Kartierung von Zuständen des Moleküls. Andererseits liefert eine sogenannte Karte der differentiellen Leitfähigkeit direkt die orts aufgelöste Zustandsdichte bei einer bestimmten Ladungsträgerenergie.

Das Rastertunnelmikroskop ermöglicht es somit insbesondere die elektronischen Eigenschaften von Molekülen um das Fermi-niveau und damit die Grenzorbitale HOMO und LUMO zu untersuchen. Auf Grund der atomaren Auflösung und der Option Moleküle zu manipulieren ist es möglich, Effekte des Adsorptionsplatzes und der direkten Umgebung kontrolliert zu untersuchen.

3.2 Molekülschwingungen im Rastertunnelmikroskop

Im vorherigen Abschnitt fokussiert die Detektion von Molekülen auf elastisch tunnelnde Ladungsträgern ohne Energieübertrag. Daneben gibt es am Molekül verschiedene Optionen der Anregung mittels inelastisch streuender Elektronen. Bei solch einem Energietransfer wird das Molekül oder Teile davon in einen angeregten Zustand gebracht. Mögliche Szenarien sind dabei Anregungen in höhere elektronische Energieniveaus, die bei Relaxation häufig mit Emission von Strahlung einhergehen [76, 77]. Zudem ist die Anregung von Spins im Molekül möglich, was beispielsweise zu einem sogenannten Spinflip führt [78, 79]. Des Weiteren sind Schwingungen des Moleküls mit der entsprechenden Ladungsträgerenergie anregbar [80, 81]. Da Letzteres ein wesentlicher Teil dieser Arbeit ist, soll dieser Prozess im Folgenden näher betrachtet werden.

Einzelne Atome bewegen sich zunächst frei im dreidimensionalen Raum. Die gemeinsame Bindung zu einem Molekül beschränkt diese Freiheit in der Amplitude, ermöglicht jedoch immer noch die Bewegung in alle Richtungen. Aus den Schwingungen der einzelnen Atome im Molekülverbund lassen sich verschiedene Schwingungstypen des Gesamtsystems ableiten. Je nach Bewegungsrichtung ist dabei zwischen Streck- und Biegeschwingung zu unterscheiden, wie in Abbildung 3.3 dargestellt. Bei ersterer ändert sich die Bindungslänge, wohingegen bei zweiterer der Bindungswinkel variiert. Die Energieniveaus einer Schwingung können mit der quantenmechanischen Beschreibung des harmonischen Oszillators genähert werden. Dabei treten nur ganzzahlige Vielfache der Grundschiwingung auf, welche sich vereinfacht mit

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.1)$$

beschreiben lassen, wobei k die Bindungsstärke und μ die reduzierte Masse des Systems angeben[82].

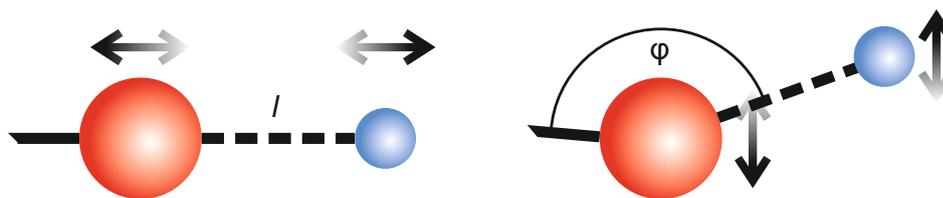


Abbildung 3.3 In rot und blau sind zwei Atome eines Molekülverbundes dargestellt, welche gegenphasig schwingen. Im linken Fall ist eine Streckschwingung dargestellt, bei der sich die Bindungslänge l ändert. Im rechten Fall ändert sich der Bindungswinkel ϕ bei einer Biegeschwingung. Die Pfeile zeigen die Bewegungsrichtung der Moleküle an.

Ein Standardverfahren zur Analyse von Molekülvibrationen stellt die Absorption von Strahlung dar, wie beispielsweise mit Infrarotspektroskopie [83–85]. Das Prinzip der Energieabsorption lässt sich jedoch auch auf ladungsträgerbasierte Anregung übertragen. Bei der bereits 1966 von Jaklevic und Lambe entwickelten Methode [86] der inelastischen Tunnelspektroskopie (IETS) wird zur Detektion von Vibrationsmoden die auf Grund der Quantisierung diskrete Anregungsschwelle genutzt [87, 88]: Befindet sich die Energie der tunnelnden Ladungsträger, welche in das Molekül injiziert werden, unterhalb der Schwelle einer Vibrationsmode, so findet ausschließlich elastisches Tunneln statt. Wird die Energie dagegen über diese Schwelle gebracht, kann es zur Anregung der Vibrationsmode kommen. Dabei streuen Ladungsträger inelastisch am Molekül und geben Energie an dieses ab. Daraus folgen zwei Kanäle für den Ladungsträgertransfer, den elastischen sowie den inelastischen. Beide tragen zum Stromfluss bei, weshalb sich dieser bei Überschreiten der Anregungsschwelle ändert. Dies lässt sich in der differentiellen Leitfähigkeit dI/dU als sprunghafter Anstieg und somit in der zweiten Ableitung d^2I/d^2U als Peak identifizieren.

Einen ähnlichen Ansatz wählt die Aktionsspektroskopie. Dabei wird die Reaktionsrate eines Moleküls in Abhängigkeit der Spannung ermittelt, woraus Informationen über die Lage und die Art der beteiligten Schwingungen gewonnen werden kann. Eine detaillierte Beschreibung dieser Methode ist in Abschnitt 5.2 gegeben.

Mit diesen beiden Methoden sind Schwingungsmoden durch Rastertunnelspektroskopie detektierbar, eine eindeutige Identifikation der einzelnen Moden ist aber nur bedingt möglich. Hierfür steht einzig die energetische Lage zur Verfügung. Zusätzlich liefert die hohe Ortsauflösung Informationen über die Lokalisierung der Schwingungsmoden, die Anregung findet in Molekülen jedoch oft delokalisiert statt [89, 90].

Eine klarere Identifizierung liefert die Substitution einzelner Atome im Molekül durch Isotope. Dadurch ändert sich primär die effektive Masse des schwingenden Systems, was nach Gleichung 3.1 dessen Energie ändert. Damit sind einzelne Atome, die an der Schwingung beteiligt sind, identifizierbar. So wurde beispielsweise durch den Vergleich von hydriertem zu deuteriertem Porphycen die Anregung der N-H-Streckschwingung verifiziert [91]. Wie weiter unten im Detail

ausgeführt ist, induziert diese Vibrationsmode zudem effektiv die Tautomerisation in diesem Molekül.

3.3 Phthalocyanin

Um die bisher diskutierten Eigenschaften von Molekülen auf Oberflächen für diese Arbeit zu konkretisieren, wird im Folgenden das primär verwendete metallfreie Phthalocyanin H_2Pc diskutiert und dessen Eigenschaften bei Adsorption genauer erläutert.

Phthalocyanin ist eine seit knapp einhundert Jahren bekannte Stoffklasse, welche sich in zahlreichen wissenschaftlichen und technologischen Anwendungen etabliert hat. Die blaue Farbe einiger Phthalocyanine, deren Ursprung noch genauer erläutert wird, macht diese bis heute als Farbstoff für industrielle Anwendungen relevant [92]. Durch die planare Anordnung, seine elektronischen Eigenschaften und die thermische Stabilität eignet es sich zudem als Modellsystem für viele wissenschaftliche Fragestellungen [93, 94]. Dieses Molekül ist zwar synthetischen Ursprungs und kommt in der Natur nicht vor, es ähnelt in seinem Aufbau jedoch dem natürlich vorkommenden Porphyrin. Letzteres ist beispielsweise als Eisenkomplex im Blut unter dem Begriff Hämoglobin oder im muskulären Myoglobin zu finden [95–97].

Wie in Abbildung 3.4 (a) an einem Strukturmodell gezeigt, besteht der Phthalocyaninkörper aus den Elementen Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (grün) und Wasserstoff (grau). Das Molekül ist aus vier äquivalenten Imino-Isoindolgruppen aufgebaut [98], welche als Arme des Moleküls bezeichnet werden. Diese sind wiederum in ein äußeres Benzen und ein inneres Azol aufgeteilt. Aus der Verbindung der vier Arme folgt zunächst eine vierfache Rotationssymmetrie C_4 der gesamten Kavität. Die Symmetrie wird jedoch durch die Bindung der beiden Wasserstoffe an gegenüber liegenden Stickstoffatomen im Zentrum des Moleküls zu einer C_2 Symmetrie reduziert. Für die Bindung der zentralen H-Atome gibt es zwei Optionen, woraus zwei Tautomere des H_2Pc folgen. Die in Abbildung 3.4 (b) dargestellte Strukturformel zeigt zudem, dass sich eine konjugierte Doppelbindung über den gesamten Molekülrahmen zieht. Im Detail handelt es sich dabei um π -Bindungen, welche durch ihre Geometrie zu einem ausgedehnten, delokalisierten Elektronensystem im Molekül führen [99].

Die Molekülorbitale dieses delokalisierten π -Systems lassen sich mit Symmetrieüberlegungen und der Knotenregel aus Abschnitt 3.1 abschätzen. Für das in Abbildung 3.4 (c) gezeigte HOMO ergeben sich die 24 Knoten damit wie folgt: Es müssen die 186 Valenzelektronen auf 93 Orbitale verteilt werden, da jedes auf Grund der Spinartung zweifach besetzbar ist. Von diesen 93 Orbitalen entfällt genau 1 für den Grundzustand, da in diesem kein Knoten existiert ist dieser nicht entartet. Für die weiteren Orbitale gibt es, äquivalent zu Benzol, auf Grund der Spiegelsymmetrie nur eine gerade Anzahl an Knoten. Basierend auf den 2 Spiegelachsen, welche das

Molekül besitzt, gibt es zudem für jedes Energieniveau 4 entartete Orbitale mit einer äquivalenten Anzahl an Knoten. Daraus lässt sich die Anzahl der Knoten für das HOMO berechnen zu:

$$\begin{aligned}
 \text{Besetzte Orbitale} &: 186/2 = 93 \\
 \text{Entartete besetzte Orbitale} &: 93 - 1 = 92 \\
 \text{Anzahl entarteter Niveaus} &: 92/4 = 23 \\
 \text{Anzahl besetzter Niveaus} &: 23 + 1 = 24
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Die 1 wird zunächst abgezogen, da das niedrigste Orbital nicht entartet ist, muss am Ende aber zur Anzahl der Niveaus wieder addiert werden. Äquivalent dazu besitzt das in Abbildung 3.4 (d) gezeigte LUMO insgesamt 26 Knoten ($26 - 1 = 25$, $25 * 4 = 100$, $100 + 1 = 101$).

Die Energiedifferenz zwischen den Grenzorbitalen liegt bei etwa $E \approx 2,2 \text{ eV}$ [100–103]. Daraus folgt, dass die Absorption elektromagnetische Strahlung bei direkten Übergängen von HOMO zu LUMO im Wellenlängenbereich von sichtbarem, roten Licht liegt. Dies führt wiederum zur Reflexion von Wellenlängen im blauen sichtbaren Bereich, woraus die beobachtete blaue Farbe einiger Phthalocyanine resultiert [104, 105].

Nach der Betrachtung des Moleküls in der Gasphase wird nun auf die Adsorption von Phthalocyanin auf einer Oberfläche eingegangen. Auf Grund der planaren Geometrie des freien Moleküls kommt es im Allgemeinen auch zu einer planaren Adsorption von Phthalocyanin auf verschiedenen Oberflächen. Daraus folgt eine Wechselwirkung zwischen dem gesamten Molekül mit der Oberfläche [93]. Wie in Abschnitt 3.1 diskutiert, kann sowohl die Substratgeometrie als auch die beteiligten Bindungspartner einen entscheidenden Einfluss auf die Ausrichtung des Moleküls auf der Oberfläche haben. Beispielsweise ergibt sich für verschiedene Übergangsmetall-Phthalocyanine auf Ag(100) eine Rotation des Moleküls zu den Hochsymmetrieachsen auf Grund von optimierten N-Ag Bindungen der vier äußeren Stickstoffatome [107]. Für metallfreies Phthalocyanin ist das Wachstum auf verschiedenen Oberflächen bekannt. Beispielsweise zeigten Rauls *et al.*, dass auf der Reihenstruktur der Au(110)-Oberfläche das intakte H₂Pc mit zwei gegenüberliegenden Phenylringen eine Bindung eingeht. Studien auf den (111)-Oberflächen von Au, Ir und Ag zeigen, dass sich die Arme des Moleküls stets entlang der Hochsymmetrierichtungen orientieren. Eine detaillierte Beschreibung dieser Interaktion ist im Folgenden mit der Bindungskombination von H₂Pc auf Ag(111) gegeben, welche als Modellsystem für die MONA-Technik in dieser Arbeit Anwendung findet.

Das Phthalocyanin besitzt eine vierfache Symmetrie, wohingegen die (111)-Oberfläche des Silbersubstrats eine hexagonale Struktur mit einer C₆-Symmetrie aufweist. Daraus ergibt sich bei Adsorption ein Symmetriebruch zwischen der C₄-Rotationssymmetrie des Pc-Käfigs und der

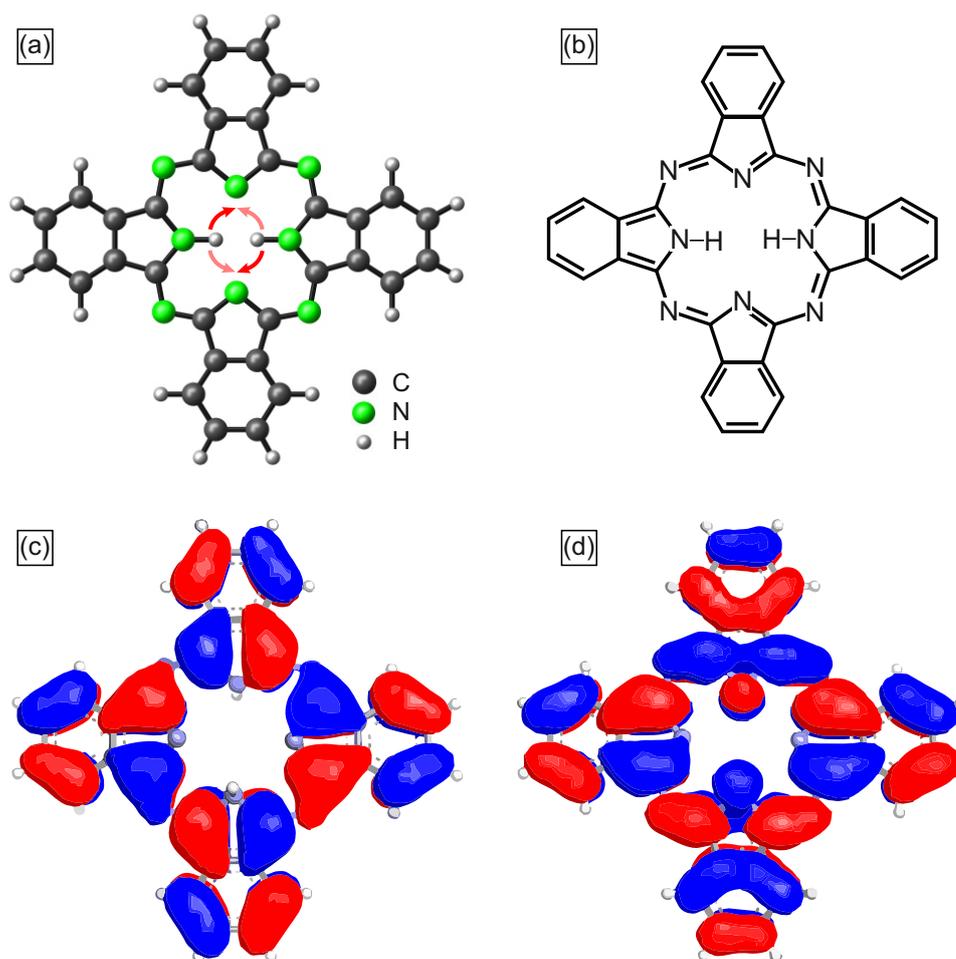


Abbildung 3.4 Die Modelle zeigen das planare Phthalocyanin mit zwei zentral gebundenen Wasserstoffatomen. In (a) ist die Zusammensetzung des Moleküls aus Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (grün), sowie Wasserstoff (grau) in einem Kugel-Stab-Modell verdeutlicht. Die roten Pfeile deuten die Tautomerisation mit Bindungswechsel der zentralen Protonen an. Die Valenzstrichformel in (b) zeigt die konjugierten π -Bindungen des Moleküls. Die Grenzorbitale HOMO (c) und LUMO (d) wurden mit ArgusLab berechnet [106].

C_6 -Symmetrie der Oberfläche. Hieraus folgt, dass die beiden 90° zueinander stehenden Molekülachsen entlang unterschiedlicher Substratachsen liegen müssen. Die Interaktion zwischen Molekül und Substrat bei dieser Bindung basiert auf einer schwachen Chemisorption [108]. Zudem zeigt eine Studie auf Ag(111) auch für H_2Pc ein durch N-Ag Bindung orientiertes Molekül [108]. Die N-Ag Bindung liefert dabei keinen dominanten Beitrag zur Bindungsenergie, definiert aber die Orientierung.

Im Experiment zeigt sich, dass sich das Molekül entlang einer der $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ - und einer der $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$ Hochsymmetrieachsen des Silbersubstrats ausrichtet [108, 109]. Von diesen Hochsymmetrieachsen gibt es je drei äquivalente, woraus drei mögliche Ausrichtungen des Moleküls mit einer Rotation um 120° zueinander folgen. Die lokal unterschiedliche Atomstruktur unter den Molekülarmen verursacht eine Verbiegung des Moleküls [109–111], wobei die Arme entlang der

$\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ -Richtung zum Substrat hin gebogen werden. Die im Modus konstantem Tunnelstroms des RTM aufgenommenen Topographien zeigen Arme mit höherer Zustandsdichte (hell) und mit niedrigerer Zustandsdichte (dunkel) des Phthalocyanins (siehe Abbildung 3.5 (a)). Die erhöhte Zustandsdichte lässt sich jedoch nicht auf die Verbiegung der Arme zurückführen, sondern gibt die Bindungsposition der zentralen Wasserstoffatome wieder. [8, 109, 112].

Wie bereits von Liljeroth *et al.* anhand von Naphthalocyanin gezeigt wurde, kann zwischen den Bindungsposition der zentralen Protonen kontrolliert im RTM gewechselt werden [8]. Diese durch Ladungsträger angeregte Tautomerisation findet sich auch bei H_2Pc auf $\text{Ag}(111)$, wie in einer detaillierten Studie von Kügel *et al.* demonstriert wurde [109]. Die Besonderheiten dieses Molekül-Substrat Systems werden hier noch einmal kurz zusammengefasst. Zunächst konnte auch für dieses Probensystem die Tautomerisation mittels in das Molekül injizierte Ladungsträger bestätigt werden. Die Anregung des Moleküls findet dabei durch inelastisch streuende Ladungsträger statt, wobei sich eine Energieschwelle für signifikante Tautomerisation von H_2Pc bei etwa $E \approx 800 \text{ meV}$ ergab. Somit findet bei hinreichender Energie der Ladungsträger ein Wechsel des Bindungsplatzes beider zentral gebundenen Protonen statt, wie mit roten Pfeilen in Abbildung 3.4 angedeutet. Topographien der beiden resultierenden Tautomere sind beispielhaft in Abbildung 3.5 (a) und (b) gezeigt. Die hellen Arme des Moleküls markieren die Bindungsposition der Wasserstoffatome im Zentrum [8, 109]. Mit einem Spannungspuls von $U > 2 \text{ V}$ mit der Spitze über einem H_2Pc ist es möglich, ein zentrales Proton zu entfernen. Das verbliebene Proton im Zentrum des resultierenden, deprotonierten Phthalocyanins (HPc) hat nun vier mögliche Bindungsplätze. Daraus ergeben sich vier Tautomere, wie in Abbildung 3.5 (c)-(f) gezeigt, zwischen welchen ebenfalls ein ladungsträgerinduzierter Bindungswechsel des Protons möglich ist. Die Schwelle für eine signifikante Tautomerisation verschiebt sich dabei zu $E \approx 400 \text{ meV}$.

Der bereits diskutierte Symmetriebruch zwischen Molekül und Oberfläche hebt zudem die Entartung der Tautomere für das intakte H_2Pc als auch für das deprotonierte HPc auf. Wie von Kügel *et al.* festgestellt, findet sich bei cryogenen Temperaturen ohne spitzeninduzierte Tautomerisation ausschließlich ein Tautomer von H_2Pc auf der Oberfläche, welche bei Raumtemperatur aufgedampft wurden. Die Protonen befinden sich dabei an den Molekülarmen entlang einer der $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ -Richtungen, was auf eine energetisch günstige Konfiguration hindeutet.

Durch einen Spannungspuls von $U > 0,8 \text{ V}$ kann das Molekül in das andere Tautomer überführt werden, welches ebenfalls unter nicht invasiven Messbedingungen bei tiefen Temperaturen stabil ist. Im Falle des deprotonierten HPc-Moleküls ergibt sich ein stärkerer Einfluss auf die Lebensdauer der einzelnen Zustände. Die beiden Bindungspositionen entlang einer der $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$ sind metastabil und gehen mit einer mittleren Lebensdauer von $\tau \approx 3,5 \text{ s}$ in eines der beiden zeitlich stabilen Tautomere über, welche wiederum entlang der $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ -Achse liegen.

Diese Studien zeigen eindrücklich, dass mittels RTM die Tautomerisation von einzelnen Mole-

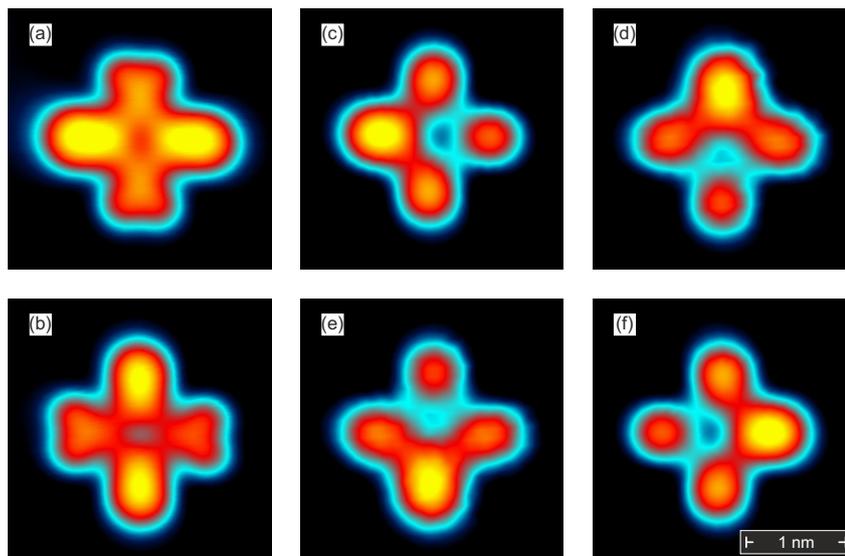


Abbildung 3.5 In Abbildung (a) und (b) sind RTM-Aufnahmen beider Tautomere des intakten Phthalocyanins gezeigt, adsorbiert auf einer Ag(111)-Oberfläche. Die hellen Arme zeigen die Bindungsposition der Wasserstoffatome im Zentrum des Moleküls an. Durch einen Spannungspuls lässt sich eines der inneren Wasserstoffatome entfernen, was zu dem deprotonierten H₂Pc in (c)-(f) führt. Die vier Abbildungen zeigen die vier möglichen Tautomere mit dem zentralen Proton, an jeweils einem der inneren Stickstoffatome gebunden. Die höhere Zustandsdichte kennzeichnet auch hier die Position des zentral gebundenen Protons. Die Topographieparameter sind $U = -0,05 \text{ V}$, $I = 0,1 \text{ nA}$.

külen steuerbar ist. Allerdings fand bei diesen Experimenten die Injektion der Ladungsträger direkt in das Molekül statt. Die Möglichkeit der nicht lokalen Anregung von H₂Pc auf Ag(111) wurde in einer weiterführenden Studie von Kügel *et al.* demonstriert [47]. Hierbei konnte nachgewiesen werden, dass sogenannte heiße Ladungsträger ferninduziert im Abstand von mehreren Nanometern zum Molekül dessen Tautomerisation anregen, wie bereits in Abschnitt 2.2.3 diskutiert.

4 Rastertunnelmikroskopie

In den folgenden Abschnitten wird zunächst die theoretische Grundlage der Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie ausführlich behandelt. Im zweiten Teil folgt die experimentelle Umsetzung des Rastertunnelmikroskops sowie der dazu gehörige experimentelle Aufbau des Vakuumsystems.

4.1 Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie

Wird eine metallische Spitze an eine metallisch leitende Oberfläche auf unter einen Nanometer angenähert, so können Ladungsträger durch die Vakuumbarriere zwischen beiden Objekten tunneln. Dieser grundlegende Aufbau der Rastertunnelmikroskopie ermöglicht hohe Auflösungen von Oberflächen auf atomarer Skala, wie anhand einer einfachen quantenmechanischen Überlegung im Folgenden demonstriert.

Dazu wird die Tunnelwahrscheinlichkeit T eines Objekts durch eine Barriere der Breite b betrachtet. Mit dem Ansatz einer ebenen Welle, welche durch eine im Vergleich zur Teilchenenergie E hohe Potentialbarriere V stark gedämpft wird, lässt sich die Tunnelwahrscheinlichkeit wie folgt definieren [113]:

$$T = \left| \frac{A_2}{A_1} \right|^2 \approx \frac{16E(V - E)}{V^2} \exp(-2b\rho_0) \quad (4.1)$$

Dabei sind $A_{2(1)}$ die Amplitude der Wellenfunktion nach (vor) der Barriere und ρ_0 die Dämpfung. Als entscheidender Zusammenhang ergibt sich hier die exponentielle Abhängigkeit zur Barrierebreite b , womit aus einer geringen Änderung der Breite eine große Änderung der Tunnelwahrscheinlichkeit resultiert. Im Falle des Rastertunnelmikroskops stellt das Vakuum zwischen Spitze und Probe die Barriere für Ladungsträger dar. Somit ist der Übergang von Elektronen und Löchern und damit auch der fließende Strom I sensitiv auf den Spitze-Probe-Abstand. Vereinfacht lässt sich daraus die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms I ableiten:

$$I \propto \exp(-2\kappa b). \quad (4.2)$$

Bei Einsetzen einer typischen Abklingkonstante von $\kappa = 100 \text{ pm}^{-1}$ [114] führt demnach eine Änderung der Distanz um $\Delta b = 100 \text{ pm}$ zu einer Änderung des Tunnelstroms I_0 von

$$I \propto \exp(-2\kappa b + \Delta b) = \exp(-2) \exp(-2\kappa b) = 0,14 I_0, \quad (4.3)$$

was einer Variation um fast eine Größenordnung bei Distanzunterschieden auf atomarer Skala entspricht. Dies zeigt anschaulich die hohe Sensitivität des Tunnelstroms für den Abstand zwischen Sondenspitze und Probe.

Um eine kontrollierte Bewegungen in alle drei Raumrichtungen und somit das Abrastern einer Probe zu ermöglichen, ist die Sondenspitze in einem Röhrenscanner befestigt (siehe Abschnitt 4.2). Die lateraler Bewegung der Sondenspitze über die Probenoberfläche ermöglicht es, in zwei Messmodi Rückschluss auf das Höhenprofil zu ziehen. Im Modus konstanter Höhe befindet sich die Spitze während der lateralen Bewegung in einem gleichbleibenden Abstand zur Probe, wobei der sich verändernde Tunnelstrom aufgezeichnet wird. Im Modus konstantem Stroms reguliert dagegen eine Regelschleife den Abstand zwischen Spitze und Probe mit Hilfe des Röhrenscanners so, dass der Tunnelstrom konstant bleibt. Der resultierende Höhenverlauf der Spitze gibt in diesem einfachen Bild der Tunnelbarriere die Topographie der Probenoberfläche wieder.

Diese stark vereinfachte Anschauung des Messprozesses demonstriert einerseits die Grundidee der Rastertunnelmikroskopie, vernachlässigt aber andererseits wichtige Aspekte des Tunnelprozesses und der beteiligten Komponenten. Eine implizite Annahme der diskutierten Näherung ist, dass Ladungsträgern von einem Kontinuum vor der Barriere in ein Kontinuum nach der Barriere tunneln, wobei Anfangs- sowie Endzustände der Ladungsträger in Spitze und Probe unberücksichtigt bleiben. Aus der quantenmechanischen Beschreibung von Atomen ist jedoch bekannt, dass Elektronen diskrete Energieniveaus besetzen, woraus Valenz- und Elektronenbänder im Festkörper resultieren. Dies wurde in einer theoretischen Näherung von Tersoff und Hamann [115], basierend auf vorausgehenden Arbeiten von Bardeen [116], mit einem einfachen Modell berücksichtigt. Bardeens Ansatz des Tunnelstroms I in zeitabhängiger Störungstheorie erster Ordnung wird hierbei mit einem kugelförmigen Potential der Spitze, sowie s-artigen Wellenfunktionen der Spitze und der Probe genähert. Der Tunnelstrom I wurde in diesem Modell nach der ersten Ordnung der Störungstheorie approximiert. Nach Näherung des Tunnelmatrixelements über die Wellenfunktionen von Spitze und Probe ergibt sich der Tunnelstrom bei hinreichend kleinen Spannungen U zu

$$\begin{aligned} I &\propto U \cdot n_s(E_F) \cdot \exp(2\kappa R) \cdot \sum_{\nu} |\Psi_{\nu}(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) \\ &= U \cdot n_s(E_F) \cdot \exp(2\kappa R) \cdot n_P(E_F, \mathbf{r}_0) \end{aligned} \quad (4.4)$$

Die angelegte Spannung U zwischen beiden definiert dabei Art und Energie $E = eU$ der tun-

nelnden Ladungsträger. Die Definition $\kappa = \hbar^{-1}\sqrt{2m\Phi}$ beinhaltet die Masse des Ladungsträgers m sowie dessen Austrittsarbeit Φ . Als geometrische Faktoren sind der Radius R des Spitzenapex sowie der Ortsvektor \vec{r}_0 zum Zentrum des Apexkreises gegeben. Die Wellenfunktion der Probe am Ort \vec{r}_0 ist als $\Psi_\nu(\vec{r}_0)$ definiert. Mit dem Energieeigenwert E_ν zu der Wellenfunktion Ψ_ν ergibt sich die Zustandsdichte der Probe am Fermienergie $n_P(E_F)$. Die Zustandsdichte der Spitze am Fermienergie ist als $n_S(E_F)$ gegeben.

Neben der bereits diskutierten Distanzabhängigkeit sowie der zu erwartenden spannungsabhängigkeit des Tunnelstroms gemäß dem Ohmschen Gesetz tauchen hier als Variablen die Zustandsdichte von Spitze und Probe auf. Diese geben gerade die energetische Verteilung der Zustände für Ladungsträger in beiden Objekten an. Unter der Annahme einer konstanten Zustandsdichte der Spitze während des Rasterns über die Probenoberfläche enthält somit der Tunnelstrom I Informationen über die Zustandsdichte der Probe n_P . Somit ist der detektierte Tunnelstrom kein direktes Maß für den Abstand zur Probe, sondern resultiert aus dem lokalen Abstand in Kombination mit der lokalen Zustandsdichte der Probe.

Die Näherung von Tersoff und Hamann gibt somit eine gute Einsicht in die physikalischen Grundlagen des RTM. Für eine realitätsnahe Beschreibung unter Messparametern sind jedoch folgende Erweiterungen zu dem Modell hinzuzufügen:

1. Effekte der Tunnelspannung müssen berücksichtigt werden, welche im normalen Messbetrieb deutlich größer Null ist. Denn solange keine Spannung an der Tunnelbarriere anliegt, sind das Fermienergie der Spitze E_{FS} und das der Probe E_{FP} äquivalent und es fließt kein Strom, wie in Abbildung 4.1 (a) gezeigt. Wird, wie in der diskutierten Näherung von Tersoff und Hamann, eine geringfügige Spannung $U \gtrsim 0$ im Bereich von wenigen μV angelegt, so kommt es zu einer geringen relativen Verschiebung der Vakuumbarriere und somit der beiden Fermienergie von Spitze und Probe um $E = eU$, wie in Abbildung 4.1 (b) gezeigt. Wie mit dem gelben Pfeil angedeutet, tunneln nun Ladungsträger von besetzten Spitzenzuständen in unbesetzte Probenzustände. Auf Grund der geringen Spannung tragen nur wenige Zustände nahe am Fermienergie der Probe zum Tunnelstrom I bei. Im tatsächlichen Messbetrieb wird jedoch eine Spannung $U \gg 0$ angelegt. Daraus ergibt sich eine Vielzahl unbesetzter Endzustände in der Probe unterhalb des Fermienergie der Spitze, in die Ladungsträger tunneln können, wie in Abbildung 4.1 (c) gezeigt. Somit muss bei höherer Tunnelspannung über das Energiefenster zwischen Proben- und Spitzenfermienergie integriert werden um den Tunnelstrom zu beschreiben, wobei der Beitrag der Zustände exponentiell mit dem Abstand zum Fermienergie der Spitze abnimmt. Dies ist für die spätere Anwendung der Molekularen Nanosonde relevant, da alle Ladungsträger oberhalb der Aktivierungsbarriere des Moleküls E_{mol} detektiert werden. Auch wenn der größte Beitrag

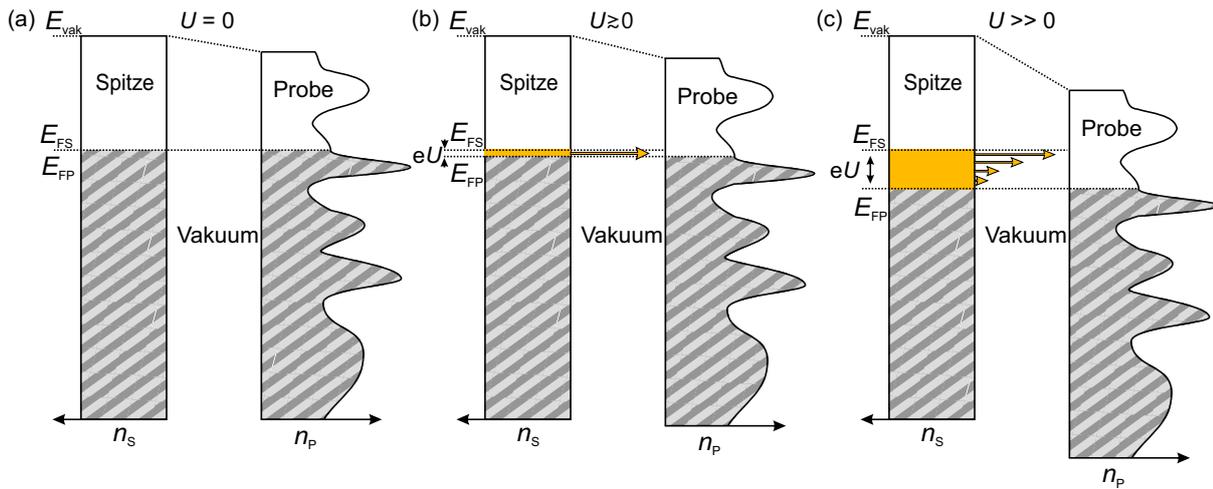


Abbildung 4.1 Dargestellt ist der Tunnelprozess von einer metallischen Spitze zu einer metallischen Probe bei verschiedenen Spannungen. In (a) liegt keine Spannung zwischen beiden Objekten an ($U = 0$ V), woraus ein äquivalentes Fermi-niveau und damit kein gerichteter Ladungsträgertransfer folgt. In (b) ist eine geringe Spannung $U \gtrsim 0$ angelegt, was zu einem Tunnelbeitrag nahe des Fermi-niveaus führt. Die Spannung $U \gg 0$ in (c) führt zu einer signifikanten Verschiebung der besetzten Zustände relativ zueinander, womit ein breites Energieband am Tunnelstrom beteiligt ist. Wie mit gelben Pfeilen angedeutet, fällt hierbei der Beitrag exponentiell mit abnehmender Energie ab.

durch Ladungsträger mit der Energie $E = eU$ entsteht, tragen Ladungsträger im Energiefenster $E_{\text{mol}} \leq E \leq eU$ zum ballistischen Transport bei.

- Die Näherung von s-artigen Spitzenzuständen ist nicht für alle Materialien gültig. Insbesondere die häufig verwendeten Spitzenmaterialien Wolfram, Platin und Iridium haben d-artige Zustände am Fermi-niveau, welche den Tunnelstrom dominieren. Daraus folgen für das Tunnelmatrixelement Orbitale mit einer nicht sphärischen Verteilung. Wird zusätzlich eine Variation der Wellenfunktionen der Probe berücksichtigt, resultieren daraus eine Vielzahl von möglichen Kombinationen [117]. Aus den berechneten Tunnelmatrixelementen ergeben sich unterschiedliche geometrische Abhängigkeiten der Leitfähigkeit. Nur im einfachsten Fall der s-artigen Zustände für Spitze und Probe resultiert die von Tersoff und Hamann beschriebene exponentielle Abhängigkeit mit dem Abstand $\exp(-2\kappa d)$. Unter Berücksichtigung nicht sphärischer Orbitale, beispielsweise p- und d-artige, resultiert für s-artige Probenzustände eine zusätzliche Winkelabhängigkeit mit $\cos^2(\theta) \cdot \exp(-2\kappa d)$ sowie $(\cos^2(\theta) - 1/3)^2 \cdot \exp(-2\kappa d)$ [118].

Die Berücksichtigung verschiedener Spitzenorbitale erlaubt zudem eine Beschreibung der atomaren Auflösung, welche mit der Abbildung von Atomgittern in vielfältigen RTM-Studien gezeigt wurde [119–123]. Aus dem schnellen Abfall des Tunnelstroms auf wenigen 10 pm aus Gleichung 4.3 und damit auf atomarer Längenskala lässt sich folgern, dass der Tunnelprozess vom vordersten Spitzenatom dominiert ist. Somit ist auch dessen orbitaler Charakter entscheidend für den Ladungsträgertransfer und das Auflösungsvermögen. Wie von Chen gezeigt [118, 124], lie-

fern Berechnungen mit einem s-artigen Spitzenzustand eine um eine Größenordnung kleinere Korrugation der Oberfläche, wie sie in Experimenten möglich ist. Werden dagegen p_z -artige und d_{z^2} -artige Spitzenzustände berücksichtigt, so entsteht auf Grund der Winkelabhängigkeit ein quadratischer bzw. ein quartischer Hochpassfilter im Vergleich zu einem s-artigen Spitzenzustand. Dies ermöglicht die Beschreibung der atomaren Auflösung im RTM für gebräuchliche Spitzenmaterialien mit d-artigen Orbitalen.

Neben der bisher diskutierten topographischen Abbildung mit atomarem Auflösungsvermögen des Mikroskops ist eine weitere Einsatzmöglichkeit die Rastertunnelspektroskopie (RTS). Wie bereits diskutiert, liefert der Tunnelstrom Informationen über die Zustandsdichte der Probe. Wird der Tunnelstrom nach der Tunnelspannung abgeleitet, kann aus der resultierenden differentiellen Leitfähigkeit dI/dU direkter Rückschluss auf die Zustandsdichte gezogen werden [74]:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dU}(U) \propto n_S(0) \cdot n_P(eU) \cdot T(eU, eU) \\ + \int_0^{eU} n_S(\pm eU \mp E) \cdot n_P(E) \cdot \frac{dT(E, eU)}{dU} dE. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Im ersten Term wird das Produkt aus der Zustandsdichte der Spitze am Fermi-Niveau $n_S(0)$, der Zustandsdichte der Probe in Abhängigkeit der angelegten Spannung $n_P(eU)$ sowie dem Transmissionskoeffizienten T dargestellt. Da der Transmissionskoeffizient T sich glatt und monoton mit der Spannung ändert, trägt dieser zu keinen scharf abgegrenzten Merkmalen in der differentiellen Leitfähigkeit bei und kann im Allgemeinen vernachlässigt werden. Daraus ergibt sich die Proportionalität der differentiellen Leitfähigkeit zur Zustandsdichte der Probe mit:

$$\frac{dI}{dU}(U) \propto n_P(eU). \quad (4.6)$$

Die hier aufgezeigten theoretischen Beschreibungen der Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie geben einen Einblick in die herausragenden Möglichkeiten dieser Messmethode. Diese ermöglicht es, elektronische Eigenschaften sowie topographische Informationen mit atomarer Auflösung in einem weiten Energiebereich von verschiedensten Probensystemen zu untersuchen und somit eine Bandbreite von physikalischen Fragestellungen zu bearbeiten.

4.2 Experimenteller Aufbau

Der folgende Abschnitt behandelt zunächst den Aufbau des verwendeten Rastertunnelmikroskops und das dazu gehörige Ultrahochvakuum (UHV)-Kammersystem. Das Tieftemperatursystem mit UHV-Kammern wurde von Jens Kügel geplant und umgesetzt, wie in seiner Arbeit [125] nachzulesen ist. Das Gesamtsystem ist in einer bearbeiteten Fotografie in [Abbildung 4.2](#) gezeigt. Die einzelnen Bauteile sind im Folgenden beschrieben.

Präparationskammer

Die in [Abbildung 4.2](#) rot markierte Kammer dient zur Präparation von Proben. Ein Ultrahochvakuum von $p \approx 10^{-10}$ mbar wird durch eine Turbomolekularpumpe, eine Ionenzerstäuberpumpe sowie eine Titansublimationspumpe erreicht und gehalten. Dieser niedrige Druck verhindert eine schnelle Bedeckung von Oberflächen durch Adsorbate aus der Gasphase und ermöglicht somit eine Umgebung für atomar definierbare Präparationen. Der Probentransfer in das UHV-System findet über eine Schleuse (hellblau) statt. Eine Transferstange (links an der Schleuse)

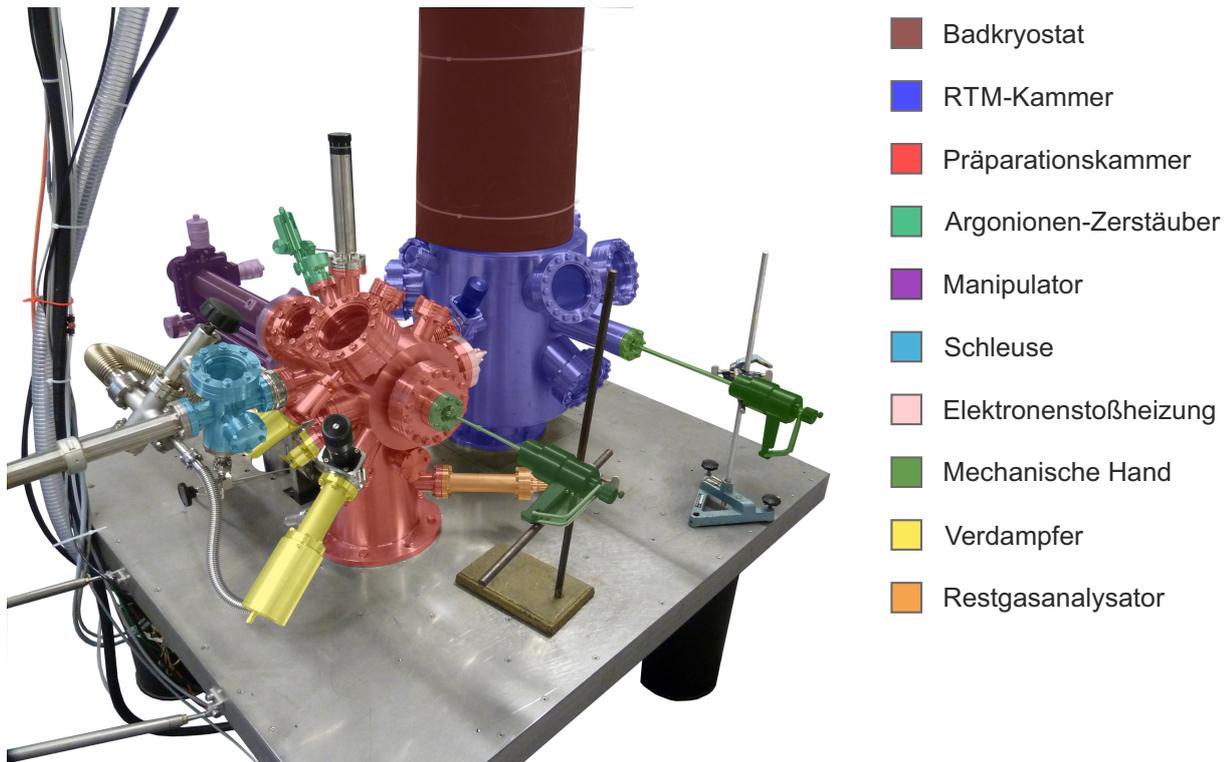


Abbildung 4.2 Die bearbeitete Aufnahme zeigt das UHV-Kammersystem auf einem beschwerten Tisch, welcher auf vier pneumatisch gedämpften Füßen steht. Das System besteht aus zwei Hauptteilen: In rot ist die Präparationskammer eingefärbt, an welche verschiedene Bauteile zur Probenpräparation angebracht sind. Diese ist über ein Ventil mit der RTM-Kammer verbunden, in welcher sich das Mikroskop befindet. Zur Kühlung des RTM ist ein darüber befindlicher Badkryostat mit Helium- und Stickstofftank angebracht. Mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [126].

ermöglicht den Probentransfer zur Präparationskammer und zur RTM-Kammer (blau). In der Präparationskammer kann mit Hilfe einer mechanischen Hand (grün) die Probe auf einem Manipulator (lila) positioniert werden. Dieser ermöglicht einerseits die genaue Positionierung zur Reinigung mit Hilfe des Argonionen-Zerstäubers (grün), sowie zum Aufbringen von Molekülen oder Metallen aus Verdampfern (gelb). Andererseits dient eine im Manipulator eingebaute Widerstandsheizung dem kontrollierten Erhitzen von Kristallen. Als weiteres Modul zum Tempern von Proben befindet sich eine Elektronenstoßheizung (rosa) an der Kammer. Zuletzt kann über einen Restgasanalysator sowohl das Vakuum selbst, als auch die Reinheit zugeführter Gase überprüft werden.

RTM-Kammer

Präparierte Proben werden über die Transferstange in die RTM-Kammer gebracht. Diese ist mit einer zusätzlichen Ionenzerstäuberpumpe sowie einer Titansublimationspumpe zum Erreichen des UHV ausgestattet. In dieser Kammer dient eine mechanische Hand zum Transfer der Proben in und aus dem Mikroskop. Zur Kühlung des Messaufbaus ist das RTM an ein Badkryostat gekoppelt, welcher einen 17 l fassenden Stickstofftank sowie einen 8 l fassenden Heliumtank beinhaltet. Das RTM erreicht hiermit eine Basistemperatur von $T \approx 4,3 \text{ K}$. Zusätzlich pumpt eine Drehschieberpumpe den Stickstofftank, um den Stickstoff bei $p < 50 \text{ mbar}$ zu gefrieren und so störende Einflüsse des siedenden Stickstoffs zu vermeiden.

Mikroskop und Sondenspitze

Der Aufbau des für die Messungen verwendeten Rastertunnelmikroskops ist in [Abbildung 4.3](#) anhand der originalen Fotografie gezeigt. Das Mikroskop befindet sich in einem Körper aus vergoldeter Phosphorbronze. Darin sind sechs Piezostapel, bestehend aus je einem zweischichtigen Piezoelement, symmetrisch um das Prisma angebracht. Im Detail sind auf drei Seiten je zwei Stapel übereinander eingeklebt, welche für eine gleichzeitige Bewegung simultan ansteuerbar sind. Diese Stapel werden als Piezomotor bezeichnet, welcher auf dem Trägheitsprinzip basiert: Um das Prisma zu verfahren, führen die Piezoaktoren eine langsame Scherbewegung in die gewünschte Fahrtrichtung aus, wobei das Prisma auf Grund der Reibung zu den Oberflächen der Piezoaktoren mitgezogen wird. Darauf folgt eine schnelle Auslenkung der Piezoaktoren in die entgegengesetzte Richtung, welcher das Prisma auf Grund von Trägheit nicht folgen kann. Die Wiederholung dieser beiden Schritte ermöglicht eine beliebige Positionierung des Prismas relativ zur Probe. Die Reibung zwischen beiden Bauelementen ist somit entscheidend für den Bewegungsmechanismus. Für eine optimale Einstellung kann der Druck auf das Prisma durch die frontal gezeigte Blattfeder reguliert werden. Die Übertragung der Kraft erfolgt dabei über

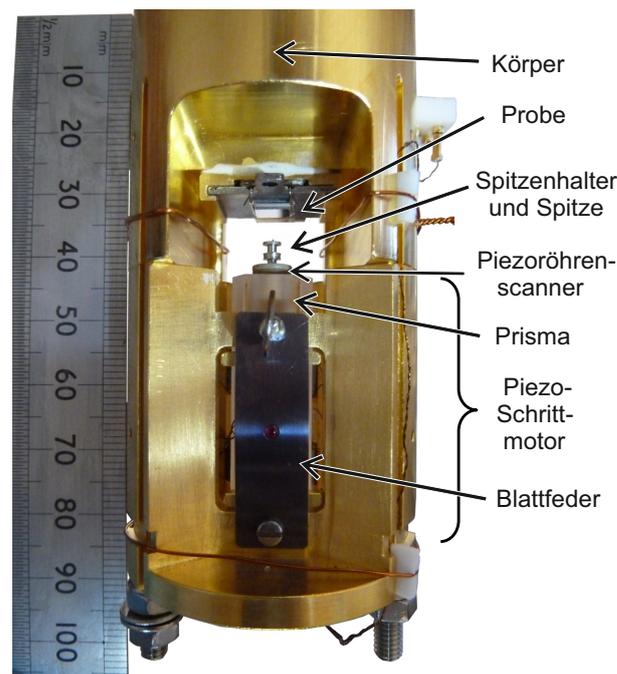


Abbildung 4.3 Die abgebildete Fotografie des Mikroskops verdeutlicht die essentiellen Bauteile: Die Piezoschrittmotoren (6×2 Piezoaktoren) können das Prisma grob verfahren. Die Kraft zwischen dem Prisma und den Aktoren kann über die frontal gezeigte Blattfeder eingestellt werden. In das Prisma eingeklebt befindet sich der Piezoröhrenscanner, welcher die Rasterbewegung des Mikroskops in x-, y- und z-Richtung ermöglicht. In dieses ist wiederum eine Feder eingeklebt, welche den Spitzenhalter mit der Spitze fest klemmt. Die Probe wird über der Spitze in zwei Nuten durch Federn fixiert. Mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [126].

einen Rubinball auf einen Steg mit zwei Aktoren, welche an dem Prisma anliegen. Zur Einstellung der Spannkraft in-situ ist eine Flügelmutter am oberen Ende der Feder angebracht. Der so konstruierte Piezomotor ermöglicht ein grobes Verfahren des Prismas relativ zur Probe.

Im Prisma ist der Röhrenscanner angebracht. Die geringfügigen Auslenkungen dieses Röhrenscanners erlauben das Rastern in x-, y- und z-Richtung über die Oberfläche mit atomarer Präzision. Die dafür verwendete Spitze mit Spitzenhalter wird in einer Feder aus Phosphorbronze festklemmt. Die zu untersuchende Probe wird, wie in [Abbildung 4.3](#) gezeigt, über der Sonden spitze in zwei Nuten positioniert, wobei die Federn die Probe durch Druck an der Position halten. Die Fotografie zeigt die reale Orientierung des Mikroskops am Kryostaten, womit die Spitze von unten an die Probenoberfläche gefahren wird. Durch die Gravitation wird hierbei die Spitze in den Halter und die Probe auf ihre Auflagefläche gedrückt, was das System insgesamt in seiner Position stabiler macht. Als Steuereinheit des Mikroskops dient eine Nanonis Elektronik der Firma Specs.

Die in dieser Arbeit verwendeten Sondenspitzen werden aus Wolframdraht (Alfa Aesar, 99,95 %) und Silberdraht (Alfa Aesar, 99,99 %) geätzt. Dabei werden kurze Stücke des Drahtes in den

Spitzenhalter eingeklemmt und in eine Ätzlösung gebracht. Für Wolfram wird eine 2 mol/l Natriumhydroxidlösung und für Silber eine Ammoniaklösung mit einer Konzentration von 10% verwendet. An den Spitzendraht sowie an eine Graphitgegenelektrode wird eine Gleichspannung von $U = 5 - 10 \text{ V}$ angelegt und so lange geätzt, bis der in der Flüssigkeit befindliche Drahtteil abreißt. Auf diese Weise entstehen scharfe Spitzen am Meniskus der Flüssigkeit. Für detaillierte Beschreibungen dieses Verfahrens und detailliertere Ausführungen sei auf weiterführende Literatur verwiesen [127–129].

5 Messmethoden

Die in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden an Molekülen, welche über die herkömmliche Rastertunnelmikroskopie- und spektroskopie hinausgehen, sind im Folgenden erläutert. Dabei wird zunächst auf das in dieser Arbeit wichtigste Element, die Molekulare Nanosonde, eingegangen. Als zweiter Teil schließt die Analyse molekularer Vibrationen mit Hilfe eines sogenannten Aktionsspektrums an.

5.1 Molekulare Nanosonde

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die molekulare Nanosonde als Messtechnik zu charakterisieren und zu etablieren. Die dafür grundlegenden Überlegungen und Messschritte sind im Folgenden Abschnitt zusammengefasst.

Die molekulare Nanosonde nutzt zur Detektion von Ladungsträgertransport zwei unterschiedliche Messsonden: (1) Die Sondenspitze des RTM dient zur Ladungsträgerinjektion in die zu untersuchende Oberfläche. (2) Die injizierten Ladungsträger werden über reversible Schaltereignisse eines Moleküls detektiert. Dieser prinzipielle Versuchsaufbau ist in Abbildung 5.1 skizziert. Die Sondenspitze (links) injiziert an einem ausgewählten Punkt Ladungsträger (gelb) in die Oberfläche. Diese propagieren mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zum Detektormolekül (rechts). Dort kann es zu einem inelastischen Streuprozess kommen, was bei hinreichendem Energieübertrag zu einer detektierbaren Zustandsänderung des Moleküls führt. Dies stellt eine Reihe statistischer Prozesse dar, deren Erwartungswerte nicht bekannt sind. Somit ist die Anregung eines Moleküls durch ferninduzierte Ladungsträger selbst ein statistischer Prozess, welcher eine Absolutmessung von Ladungsträgertransport nicht ermöglicht. Dagegen sind Relativmessungen entlang verschiedener Pfade möglich, wobei der Transport in Abhängigkeit von beispielsweise der Substratgeometrie, der Distanz zwischen Injektionspunkt und Molekül oder einzelnen Defekten untersucht werden kann. Auf Grund der Anregungsschwelle des Moleküls detektiert diese Methode das ballistische Transportregime, wie in Abschnitt 2.2.3 erläutert.

Dieses Messprinzip bedingt allerdings einige Eigenschaften des experimentellen Aufbaus. Während es ausreicht, dass Probe und Spitze leitend sind und somit den Übergang sowie die Propagation von Ladungsträgern prinzipiell ermöglichen, muss das Molekül als Detektor folgenden Anforderungen genügen:

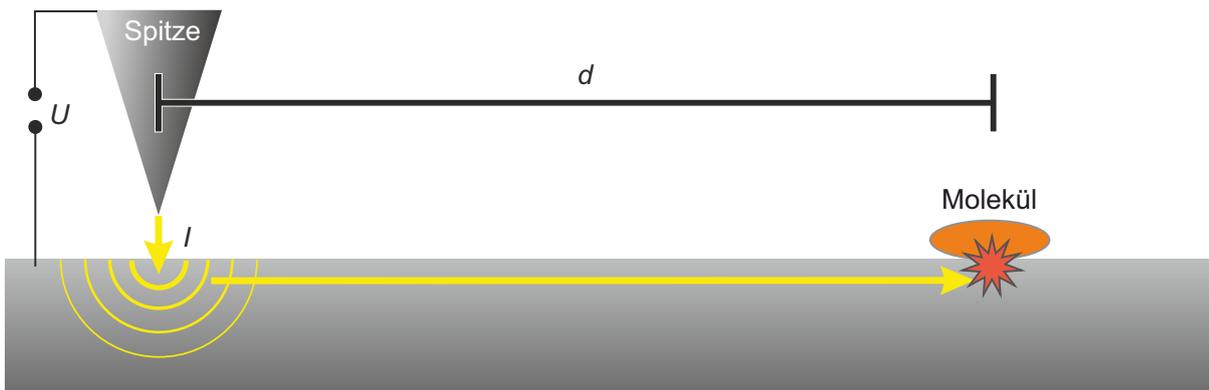


Abbildung 5.1 Das MONA-Messprinzip: Die metallische Sondenspitze (links) injiziert bei einer Tunnelspannung U einen Tunnelstrom I in die Oberfläche. Von dort breiten sich die injizierten Ladungsträger (gelb) aus und gelangen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zum im Abstand d befindlichen Detektormolekül (rechts), an welchem auf Grund eines inelastischen Streuprozesses eine Zustandsänderung induziert wird.

(i) Das Detektormolekül muss stabil auf der zu untersuchenden Oberfläche adsorbieren. Das heißt, es muss einerseits chemisch intakt bleiben, um die spezifischen Eigenschaft zu erhalten. Andererseits muss die Position auch bei einer Konformationsänderung des Moleküls an einem festen Bindungsplatz definiert sein. Dies ist wichtig, da der Ladungsträgertransport entlang vorher festgelegter, atomar definierter Pfade zwischen Sondenspitze und Molekül gemessen wird. Ein Pfad ist allerdings nur für definierte Positionen der Sonden gewährleistet, was für die kontrollierte Bewegung der Spitze möglich ist, allerdings eine feste Bindungsposition des Moleküls voraussetzt.

(ii) Die Verwendung als Detektor bedingt die Verarbeitung des Eingangssignals in die Ausgabe eines nutzbaren Signals. Das bedeutet, dass ein Molekül eine detektierbare Änderung basierend auf einer ladungsträgerinduzierten Anregung durchführen muss. Hierfür bedarf es mindestens zweier im RTM unterscheidbarer Zustände des Moleküls, welche im Rahmen der Detektionszeit stabil sind. Um den Transport entlang eines Pfades zu ermitteln, muss auf Grund der Reihe statistischer Prozesse zudem über viele Ereignisse gemittelt werden. Deshalb muss die Anregung des Moleküls reversibel und die Zustände wiederholt ineinander überführbar sein.

Die ladungsträgerinduzierte Zustandsänderung (Tautomerisation, Rotation) geht bei den in dieser Arbeit verwendeten Molekülen mit einer Änderung der Topographie einher. Die einzelnen Zustände sind demnach mit einer Topographieaufnahme detektierbar und voneinander unterscheidbar. Um zu überprüfen, ob injizierte Ladungsträger das Detektormolekül geschaltet haben, d.h. den Zustand geändert haben, muss vor Beginn der Ladungsträgerinjektion und nach einer gewissen Zeit t_{arr} der Ladungsträgerinjektion eine Topographie des Moleküls aufgenommen werden. Somit ergibt sich für die Molekulare Nanosonde folgendes Messschema:

1. Topographieaufnahme des Moleküls bei nicht invasiven Parametern U_{topo} und I_{topo}

2. Injektion der Ladungsträger bei Anregungsparametern U_{anr} und I_{anr} für die Zeit t_{anr} in die Oberfläche im Abstand d vom Molekül
3. Topographieaufnahme des Moleküls bei nicht invasiven Parametern U_{topo} und I_{topo}

Um eine Anregung des Moleküls während der Topographieaufnahme zu vermeiden, sind die Parameter U_{topo} und I_{topo} so zu wählen, dass diese deutlich unter der Anregungsschwelle des Moleküls für eine Zustandsänderung liegen. Die Kombination der Parameter für ferninduzierte Ladungsträgerinjektion U_{anr} , I_{anr} , t_{anr} sollte dagegen so gewählt sein, dass einerseits eine signifikante Schaltwahrscheinlichkeit pro Injektionsschritt $n > 0$ resultiert. Dies erlaubt eine begrenzte Messdauer um eine hinreichende Anzahl an detektierten Schaltereignissen zu erreichen. Andererseits muss die Schaltwahrscheinlichkeit pro Injektionsschritt deutlich unter dem maximal detektierbaren Wert liegen. Dieser ist für ein System mit zwei Zuständen bei $n = 50\%$ und für vier Zustände bei $n = 75\%$. Die minimale und maximale Schaltwahrscheinlichkeit sind durch die Statistik der Schaltrate gegeben, basierend auf der Reihe statistischer Prozesse von Transport bis zur Anregung. Um diese Grenzen abschätzen zu können, wird die statistische Verteilung und der daraus resultierende Fehler von MONA-Messwerten im Folgenden diskutiert.

Nach einem Anregungsschritt des Moleküls gibt es zwei mögliche, detektierbare Ergebnisse: Ein Schaltereignis oder kein Schaltereignis. Da jeder Versuch unabhängig vom vorherigen ist, entspricht diese Messung dem statistischen Prozess eines Bernoulli-Experiments mit genau zwei Ausgängen. Eine Beschreibung der Zufallsverteilung hierfür liefert die Binomialverteilung mit der Wahrscheinlichkeit n für ein Schaltereignis, der Gegenwahrscheinlichkeit $1 - n$ für ein nicht-Schaltereignis, der Anzahl an Durchführungen N sowie der detektierten Schaltereignisse S . Die Verteilungsfunktion ergibt sich damit zu

$$P = \sum_S \binom{N}{S} n^S (1 - n)^{N-S}. \quad (5.1)$$

Aus den Experimenten ergibt sich zunächst die Anzahl der Schaltereignisse S . Daraus lässt sich über die Anzahl der Durchführungen N die Schaltwahrscheinlichkeit $n = \frac{S}{N}$ berechnen. Die Standardabweichung der gemessenen Schaltereignisse errechnet sich mit $\sigma_S = \sqrt{N \cdot n \cdot (1 - n)}$. Dies kann wiederum in die Standardabweichung der Schaltwahrscheinlichkeit umgerechnet werden:

$$\sigma_n = \frac{\sigma_S}{N} = \sqrt{\frac{n \cdot (1 - n)}{N}}. \quad (5.2)$$

Hierbei ist klar ersichtlich, dass der Fehler mit der Anzahl an Messungen N skaliert. Der relative Fehler $\frac{\sigma_n}{n} = \frac{\sigma_S}{S}$ skaliert wiederum mit der Anzahl an Schaltereignissen.

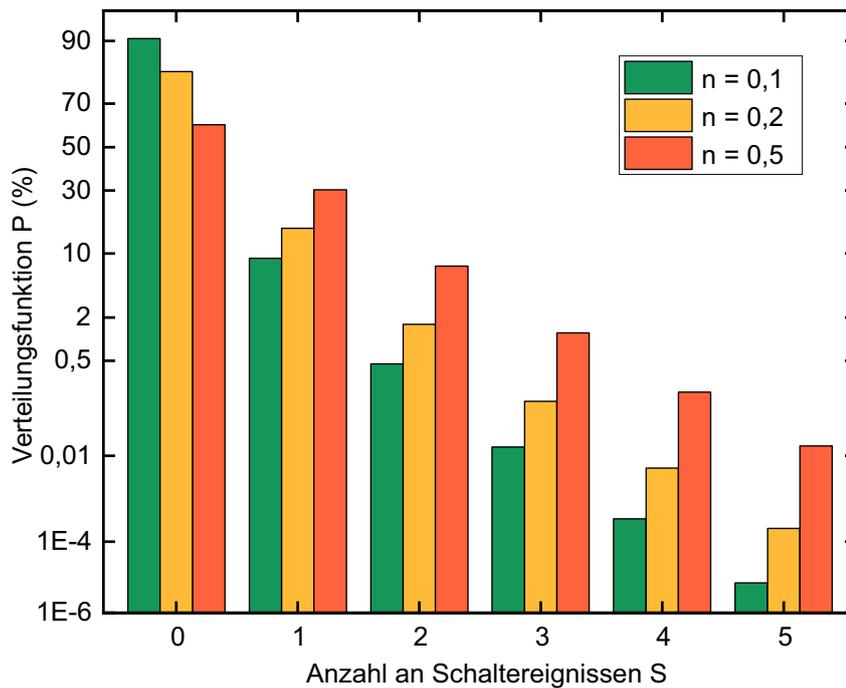


Abbildung 5.2 Als Balkendiagramm ist die Verteilungsfunktion nach Gleichung 5.1 für $N = 10^{10}$ Elektronen in einem Anregungsschritt bei Wahrscheinlichkeiten von $n = 0,1 \cdot 10^{-10}$, $n = 0,2 \cdot 10^{-10}$ sowie $n = 0,5 \cdot 10^{-10}$ pro Elektron und damit $n = 0,1$ (grün) $n = 0,2$ (gelb) und $n = 0,5$ pro Injektionsschritt aufgetragen.

Eine weitere Fehlerquelle stellt die Abstraktion des Anregungsprozesses dar: Die Injektion von etwa $1,6 \cdot 10^{10}$ Ladungsträgern pro Sekunde wird zu einem Injektionsschritt zusammengefasst. Damit werden in der vorher diskutierten Binomialverteilung $N \approx 10^{10}$ Messungen mit multiplen Resultaten, welche vielfache Schaltprozesse des Moleküls darstellen, auf eine Messung mit zwei möglichen Ergebnissen reduziert. Diese Approximation ist nur dann legitim, wenn für die Betrachtung einzelner Ladungsträger $P(X < 2) \gg P(X \geq 2)$ gilt. Die Wahrscheinlichkeit keiner oder einer Anregung muss also deutlich größer sein als die Wahrscheinlichkeit von zwei oder mehr Anregungen. Dies hängt direkt von der Wahrscheinlichkeit der Anregung während eines Pulses ab. Um eine quantitative Abschätzung geben zu können, sind für einen Puls mit 10^{10} Elektronen die Verteilungsfunktionen P für $n = 0,1$ (grün), $n = 0,2$ (gelb) und $n = 0,5$ (orange) in Abbildung 5.2 gezeigt. Hierbei wird deutlich, dass bei niedriger Schaltwahrscheinlichkeit n die Funktion schnell abklingt, wohingegen für hohe n auch mehrere Schaltereignisse eine signifikante Wahrscheinlichkeit liefern. Kumuliert ergeben sich bei $n = 0,1$ die Werte $P(S < 2) \approx 99,5\%$ und $P(S \geq 2) \approx 0,5\%$ und für $n = 0,5$ die Werte $P(S < 2) \approx 91\%$ und $P(S \geq 2) \approx 9\%$. Daraus folgt, dass nur für hinreichend niedrige Schaltwahrscheinlichkeiten von $n \approx 0,1$ pro Injektionsschritt der Fehler auf Grund von Mehrfachanregungen vernachlässigbar ist.

Die beiden diskutierten Fehlerquellen sind in der praktischen Anwendung limitiert durch eine endliche, sinnvolle Messdauer für einen Datenpunkt und damit eine begrenzte Anzahl an Wieder-

holungen N . Um den relativen Fehler $\frac{\sigma_n}{n}$ eines Datenpunktes zu minimieren, müssen genügend Schaltereignisse in dem vorgegebenen Zeitrahmen erreicht werden. Dies bedingt eine hinreichend hohe Schaltwahrscheinlichkeit n . Im Gegensatz dazu darf die Schaltwahrscheinlichkeit zur Vermeidung von Mehrfachereignissen nicht zu hoch sein. Zur Minimierung beider Effekte werden Schaltwahrscheinlichkeiten pro Injektionsschritt im Bereich von $0,05 < n < 0,2$ angestrebt.

Um gleichzeitig eine hinreichende Statistik für einen Datenpunkt, das heißt einen Transportpfad bei festgelegten Parametern U_{anr} und I_{anr} , zu erhalten, wird das oben beschriebene Messschema bis zu 5000 mal aufeinander folgend angewendet. Dabei sind die Schritte 1. und 3. redundant, da zwischen diesen Topographieaufnahmen keine Anregung stattfindet und diese somit äquivalente Informationen liefern. Deshalb lässt sich die Messung zu einer Abfolge von 1, 2, 1, 2, 1, 2,... reduzieren. Die detektierten Schaltereignisse werden für jeden Datenpunkt zu S aufsummiert. Als Messgröße kann daraus einerseits die Schaltwahrscheinlichkeit n in Prozent berechnet werden, wobei durch die Anzahl der Injektionen geteilt wird, also $n = \frac{S}{N} \cdot 100$. Andererseits kann die Elektronenausbeute q bei Division durch die Gesamtzahl der injizierten Ladungsträger ($L = I \cdot t/e$) errechnet werden, welche sich somit als $q = \frac{S}{L}$ ergibt. Die so erhaltenen Werte geben Auskunft über relative Häufigkeiten einer durch Ladungsträger angeregten Zustandsänderung des Moleküls. Diese ist somit proportional zum injizierten Strom und gibt Auskunft über das relative Propagationsverhalten an interessanten Oberflächen oder Strukturen.

Die Nutzung des Moleküls als fixe Sonde und die gezielt auf der Oberfläche positionierbare Spitze ermöglichen die Messung beliebiger Pfade zwischen den beiden Sonden. Zudem besitzen die verwendeten Moleküle eine Ausdehnung von etwa einem Nanometer. Distanzen zwischen beiden sind demnach auch auf wenige Nanometer reduzierbar. Diese Charakteristiken heben die MONA-Technik von anderen, etablierten Transportmessungen mit atomarer Kontrolle im RTM ab. Hierunter fallen die beiden Messmethoden der Mehrsonden-RTM-Messung sowie die Quasiteilcheninterferenz (QPI), wie in Abschnitt 2.2 diskutiert.

5.2 Aktionsspektroskopie

Als Aktionsspektroskopie wird die energie- und damit spannungsabhängige Messung der Reaktionsrate bei inelastischem Tunneln am Molekül, gemessen mittels RTM, bezeichnet. Diesen Begriff prägte die Forschungsgruppe um Kawai, weshalb sich diese Messmethode an deren Schema orientiert [130]. Zur Anregung werden Ladungsträger mit der Sondenspitze direkt auf dem zu untersuchenden Molekül injiziert. Im Allgemeinen geht mit der Reaktion eines Moleküls eine Konformationsänderung einher. Befindet sich die Sondenspitze außerhalb von Symmetriezentren des Moleküls, kann die bei der Reaktion lokal veränderte Struktur des Moleküls durch einen klaren Übergang zwischen definierten Niveaus im Tunnelstrom oder entsprechend der relativen

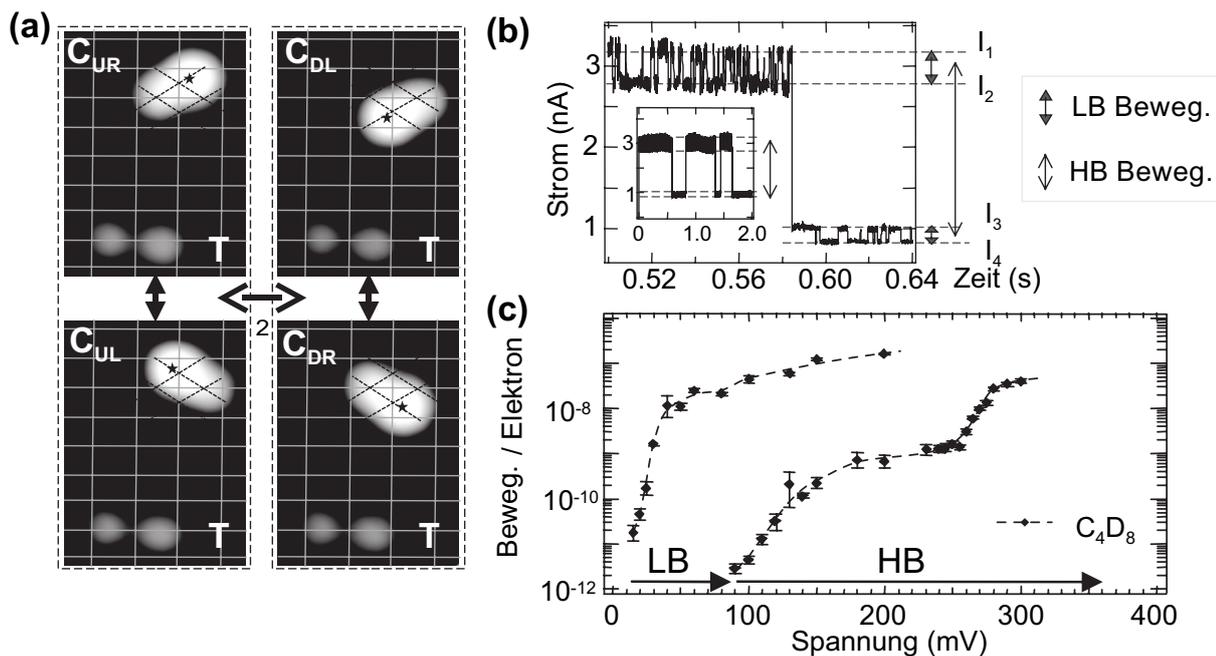


Abbildung 5.3 Die modifizierten Topographien der vier detektierbaren Zustände von cis-2-Buten (oben, hell) auf Pd(110) sind in (a) gezeigt. An einem der mit einem schwarzen Stern markierten Punkte wurde das in (b) gezeigte Telegraphenrauschen aufgenommen, in diesem Fall der Tunnelstrom über die Zeit, wobei die vier definierten Niveaus $I_1 - I_4$ den vier Zuständen aus (a) zugeordnet werden können. Zudem können die Übergänge zwischen den Zuständen anhand der Höhendifferenzen identifiziert werden, wie mit den Pfeilen in (a) und (b) markiert. Aus so aufgenommenem Telegraphenrauschen von deuteriertem cis-2-Buten bei verschiedenen Spannungen wurden die Molekülbewegungen pro Elektron extrahiert. Diese sind als sogenanntes Aktionsspektrum gegen die angelegte Tunnelspannung in (c) aufgetragen. Hierbei wird zwischen den beiden Bewegungen LB und HB, welche in (b) markiert sind, unterschieden. Die Abbildungen sind mit Genehmigung aus [131] entnommen und wurden zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

Sondenhöhe erkannt werden. Diese spontane sprunghafte Änderung im Signal wird als Telegraphenrauschen bezeichnet. Dessen Aufnahme ermöglicht einerseits die Detektion von Übergängen zwischen verschiedenen Molekülzuständen, andererseits lassen sich die detektierten Niveaus eindeutig einem Zustand zuordnen, durch beispielsweise den Vergleich mit der jeweils vorliegenden Topographie. Die Aufnahme eines Telegraphenrauschens und die korrespondierenden Zustände sind beispielhaft für die induzierte Rotation von cis-2-Buten auf Pd(110) in Abbildung 5.3 (a) und (b) gezeigt.

Die mittels Telegraphenrauschen detektierten und aufaddierten Molekülreaktionen ergeben bei Division durch die Messzeit oder die Anzahl induzierter Ladungsträger die Schaltrate in $1/s$, oder die Ausbeute pro Ladung in $1/\mu C$. Aus den spannungsabhängigen Messreihen ergibt sich ein charakteristischer Verlauf, wie anhand des Beispiels von cis-2-Buten in Abbildung 5.3 (c) zu sehen ist. Dabei zeigt die Elektronenausbeute einen stufenförmigen Anstieg bei steigender Spannung. Der Ansatz jeder Stufe kann hierbei dem Einsetzen eines neuen Kanals für inelastisches Streuen zugewiesen werden. Diese sind im Allgemeinen an die Anregung von Schwingungsmo-

den oder elektronischer Zustände gekoppelt [132], welche die Reaktion des Moleküls induziert. Die Energieschwelle der Anregung kann aus dem Verlauf grob am Ansatzpunkt abgelesen werden, detaillierte Auskunft gibt dagegen eine Anpassung der Daten. Diese richtet sich nach einer Beschreibung von Motabayashi *et al.* [133] wie folgt.

Wird das Aktionsspektrum $Y(V)$ als Ausbeute pro Ladung betrachtet, ermöglicht dies eine Beschreibung als Quotient der inelastisch gestreuten Ladungsträger I_{in} zum gesamt induzierten Strom I_{tot} . Unter Berücksichtigung der Effektivität pro Ladungsträger, das heißt die Anzahl der Elektronen n die an einem Prozess beteiligt sind, ergibt sich eine direkte Abhängigkeit zwischen dem Aktionsspektrum und dem Tunnelstrom der Form $Y \propto I^n$ [80]. Ein temperaturabhängiger Vorfaktor k berücksichtigt externe Einflüsse auf die Reaktionspfade sowie Depopulation angeregter Zustände. Somit ergibt sich das Aktionsspektrum zu

$$Y(V) = k \frac{(I_{\text{in}}(V)/e)^n}{I_{\text{tot}}(V)/e}. \quad (5.3)$$

Für den inelastischen Anteil können folgende Annahmen getätigt werden: Als erste Approximation ist dieser nur größer Null, sobald die Anregungsenergie von Ω erreicht wird und steigt anschließend linear mit der inelastischen Leitfähigkeit σ_{in} an. Diesen scharfen Übergang glättet die intrinsische Dämpfung, thermische sowie instrumentelle Verbreiterung. Eine direkte Beschreibung des Terms ist jedoch schwierig.

Als Näherung liefern hierfür Ueba *et al.* [134] die Berechnung über die Vibrationszustandsdichte ρ_{ph} . Dabei wird zur Detektion von Vibrationszuständen, äquivalent zu einem herkömmlichen inelastischen Tunnelspektrum (IETS), die zweite Ableitung des Stroms nach der Spannung verwendet. Auf Grund der direkten Proportionalität $\frac{d^2 I_{\text{in}}}{dV^2} \propto \rho_{\text{ph}}$ errechnet sich I_{in} aus zweifacher Integration der Vibrationszustandsdichte.

Darauf basierend wird die effektive Zustandsdichte in Referenz [133] als Gaußfunktion approximiert, wobei die Halbwertsbreite γ als Verbreiterung durch die angesprochenen Einflüsse definiert ist. Diese lässt sich zweimal nach der Spannung zu folgender Funktion integrieren

$$f(V, \Omega, \gamma) = \frac{\gamma}{4\sqrt{\pi \log(2)}} \exp\left(\frac{4 \log(2)(V - \Omega/e)^2}{\gamma^2}\right) + \frac{V - \Omega/e}{2} \left(1 + \text{erf}\left(-\frac{2\sqrt{\log(2)}(V - \Omega/e)}{\gamma}\right)\right), \quad (5.4)$$

wobei die Fehlerfunktion definiert ist als

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt. \quad (5.5)$$

Anschließend ergibt sich der inelastische Tunnelstrom durch Multiplikation mit der inelastischen Leitfähigkeit σ_{in} zu

$$I_{\text{in}}(V) = \sigma_{\text{in}} \cdot f(V, \Omega, \gamma). \quad (5.6)$$

Der Gesamtstrom ist definiert als $I_{\text{tot}}(V) = \sigma_0 V + (\sigma_{\text{el}} + \sigma_{\text{in}})f(V, \Omega, \gamma)$. Hierbei sind die Leitfähigkeiten der Reihenfolge nach: ohne Kopplung an Vibrationsmoden, mit elastischer Streuung durch Elektron-Phononen Kopplung sowie der inelastischen Streuung. Der dominierende Term ist hierbei σ_0 , womit $I_{\text{tot}}(V) \approx \sigma_0 V$ gilt. Die somit erhaltenen Terme für den Gesamtstrom und den inelastischen Anteil können in Gleichung 5.3 eingesetzt werden, womit sich das Aktionsspektrum als

$$Y(V) = K \frac{f(V, \Omega, \gamma)^n}{V} \quad (5.7)$$

schreiben lässt, wobei $K = k \cdot \frac{\sigma_{\text{in}}}{\sigma_0} \cdot \left(\frac{\sigma_{\text{in}}}{e}\right)^{n-1}$ durch die Leitfähigkeiten sowie den temperaturabhängigen Koeffizienten gegeben ist. Das so aufgestellte Aktionsspektrum berücksichtigt zunächst nur eine Mode, welche angeregt wird. In einem über einen weiteren Spannungsbereich aufgenommenen Aktionsspektrum tragen jedoch verschiedene Moden zur Reaktionsrate und damit zum Aktionsspektrum bei. Diese sind zunächst als unabhängig voneinander anzusehen und liefern dementsprechend unterschiedliche Parameter, womit das gesamte Aktionsspektrum durch Aufsummierung einzelner Aktionsspektren gegeben ist als

$$Y(V)_{\text{tot}} = \sum_i K_i \frac{f(V, \Omega_i, \gamma_i)^{n_i}}{V}. \quad (5.8)$$

6 Probenpräparation

In den folgenden Abschnitten werden zwei Arten der Probenpräparation diskutiert. Einerseits ist die Reinigung von Einkristallen im UHV und das Aufbringen von Molekülen beschrieben, andererseits die Manipulation von Molekülen und Atomen auf Oberflächen mit Hilfe der Sonden spitze. Beides dient der Gewährleistung einer möglichst kontrollierten und reproduzierbaren Umgebung für weitere Messungen.

6.1 Reinigung von Einkristallen

Um atomar saubere Metalloberflächen zu garantieren, müssen zum einen Einkristalle von Adsorbaten auf der Oberfläche gereinigt werden. Zum anderen treffen auch unter UHV-Bedingungen etwa $10^{13} - 10^{15}$ Teilchen pro Stunde auf eine Fläche von $A = 1 \text{ cm}^2$, womit eine signifikante Verunreinigung innerhalb einiger Stunden die Reinigung des Kristalls nötig macht.

Das Argonionen-Ätzen findet Anwendung zur Reinigung der Kristalloberflächen. Dabei wird Argongas ionisiert und bei einer Spannung von $U = 0,5 - 1 \text{ kV}$ zur Probenoberfläche beschleunigt. Durch die hohe kinetische Energie schlagen Argonionen sowohl Adsorbate als auch Atome des Substrats aus der Oberfläche.

Aufgrund der statistischen Natur des Bombardements mit Ar^+ -Ionen geht der Sputter-Prozess unvermeidlich mit einer Aufrauung der Oberfläche einher. Um diese wieder auszugleichen, wird das Material anschließend auf eine Zieltemperatur geheizt, bei welcher die Mobilität der Atome in den oberen Substratschichten hoch genug ist, um eine möglichst homogene Oberfläche zu gewährleisten. Gleichzeitig trägt das Heizen dazu bei, dass im Kristall gebundene Fremdatome an der Oberfläche segregieren und zu einer erneuten Verunreinigung an der Grenzfläche führen. Deshalb ist eine Optimierung der Temperatur und der Dauer des Heizschrittes wichtig.

Das Reinigungsschema für die in dieser Arbeit verwendeten Ag(111)- sowie Ag(001)-Kristalle ist eine einfache Abfolge von Argonionen-Ätzen und Substratheizen (Temperatur auf dem Manipulator gemessen), welche für eine hinreichende Reinheit mehrmals wiederholt wird. Hierbei wurden folgende Parameter verwendet:

- 1 Argonionen-Ätzen: $U_{\text{beschl}} = 0,5 \text{ kV}$, $p_{\text{Ar}} = (3 \times 10^{-6}) \text{ mbar}$, $t_{\text{ätzen}} = 20 \text{ min}$
- 2 Heizen: $T_{\text{heiz}} \approx 400^\circ\text{C}$, $t_{\text{heiz}} = 20 \text{ min}$

Dagegen ist das Reinigungsschema für den verwendeten Pd(110)-Kristall deutlich aufwendiger. Da keine Literatur mit Details zur Säuberung der Pd(110)-Oberfläche vorlag, musste zunächst ein Reinigungsschema entwickelt werden. Die einzelnen Schritte dazu sind in der Arbeit von Robert Schindhelm detailliert beschrieben [135]. Im Folgenden sind nur die abschließenden Schritte des Reinigungsverfahrens aufgelistet:

- 1 Vorheizen (Manipulator): $T_{heiz} \approx 240^\circ\text{C}$, $t_{heiz} = 10$ min
- 2 Argonionen-Ätzen (geheizte Probe): $U_{beschl.} = 0,5$ kV , $p_{Ar} = (3 \times 10^{-6})$ mbar, $t_{ätzen} = 10$ min, $T_{end} \approx 300^\circ\text{C}$
- 3 Heizen (Elektronenstoßheizung): $T_{heiz} = 484^\circ\text{C}$, $t_{heiz} = 10$ min

Eine beispielhafte Topographiaufnahme eines so gereinigten Kristalls ist in Abbildung 6.2 (a) gezeigt. Hierbei ist ersichtlich, dass die Oberfläche auf großen lateralen Längenskalen von 100×100 nm² Defekte, wie beispielsweise Argoneinschlüsse, aufweisen. Lokal existieren jedoch defektfreie und wohlgeordnete Bereiche von 20×20 nm². Ein Problem der Reinigung ist das Zusammenspiel von Argoneinlagerungen, welche als große helle Bereiche erscheinen und den kleineren, hellen Punktdefekten. Erstere desorbieren erst bei hinreichend hohen Temperaturen, Zweitere treten bei diesen Temperaturen vermehrt auf. Somit musste ein Kompromiss aus beiden gefunden werden, welcher die Reinheit der Oberfläche letztlich limitiert.

6.2 Aufbringen von Molekülen auf Kristalle

Die Untersuchungen fokussieren in dieser Arbeit auf die Anwendung einzelner Moleküle als Detektoren für induzierte Ladungsträger. Um diese Moleküle mit einer submonolagen Bedeckung auf eine Oberfläche zu bringen, werden zwei Verfahren angewendet.

Zum einen werden bei Raumtemperatur kristalline Moleküle, in dieser Arbeit ausschließlich Phthalocyanine, mit Hilfe von selbst gebauten Verdampfern im Vakuum verdampft und auf eine bei Raumtemperatur befindliche Oberfläche deponiert. Die Verdampfer sind dabei so aufgebaut, dass ein mit Molekülen befüllter Quarztiegel an seiner Unterseite durch ein Filament (50/100 W Filament einer Glühlampe) beheizt wird. Für eine reproduzierbare Präparation hat sich eine Vorheizzeit von 15 min bewährt, um eine konstante Temperatur und damit Aufdampftrate zu erzielen. Das anschließende Aufdampfen der Moleküle auf die Probe dauert zwischen 20 – 90 s. Um die Depositionszeit zu kontrollieren, wird die auf dem Manipulator befindliche Probe während der Vorheizzeit vom Verdampfer weggedreht und für die definierte Aufdampfzeit in den Molekülstrahl rotiert.

Zusätzlich wird das bei Raumtemperatur gasförmige cis-2-Buten über ein Feindosierventil in-situ aufgebracht. Dabei befindet sich die Probe in der Messposition im RTM und ist durch den

angekoppelten Badkryostaten auf etwa 4,3 K gekühlt. Das Aufbringen auf eine kalte Oberfläche ist notwendig, da die Bindung von cis-2-Buten zum Substrat bei Raumtemperatur nicht für eine stabile Adsorption ausreicht. Für eine kontrollierte Aufdampftrate sind die Schilde des Stickstoff- und des Heliumtanks, welche den Gasstrom abschirmen, nur für eine definierte Zeit ($t \approx 5$ s) bei einem Kammerdruck von $p \approx 1 \times 10^{-9}$ mbar geöffnet. Dabei erhöht sich die Probenoberflächentemperatur kurzzeitig auf etwa 10 K.

6.3 Isolation und Manipulation einzelner Moleküle im Rastertunnelmikroskop

Das Aufdampfen der Moleküle ist ein statistischer Prozess, so dass die Adsorptionsposition der einzelnen Moleküle nicht vorbestimmbar ist. Somit ist es möglich, dass mehrere Moleküle auch bei einer Bedeckung von deutlich unter einer Monolage Gruppierungen ausbilden oder an Defekten des Substrates auf der Oberfläche adsorbieren. Da das Ziel der Molekularen Nanosonde die Untersuchung definierter Pfade für den Ladungsträgertransport ist, muss die unterliegende Struktur sowie die Umgebung eines Detektormoleküls möglichst kontrolliert ausgewählt werden. Eine Möglichkeit hierfür bietet die in-situ-Manipulation einzelner Moleküle mit Hilfe der Sondenspitze. Diese findet für Phthalocyanin Anwendung, wofür im Folgenden die laterale Manipulation sowie die Deprotonierung einzelner Moleküle diskutiert wird. Als alternative Möglichkeit kann die Probenoberfläche vor der Moleküldeposition untersucht werden, um so Informationen über die Struktur und möglicherweise existierende Defekte zu erhalten. Dies wird für cis-2-Buten durchgeführt. Beide Verfahren sind im Folgenden genauer erläutert.

Manipulation mit einer Sondenspitze

Adsorbierte Moleküle können lateral auf der Oberfläche mit Hilfe der Sondenspitze manipuliert werden. In Tabelle 6.1 sind Erfahrungswerte der Manipulationsparameter für die in dieser Arbeit verwendeten Phthalocyanine auf einer Ag(111)-Oberfläche aufgeführt. Die Manipulation findet jeweils im konstant Strommodus statt. Dabei gibt es zwei unterschiedliche Verfahren, um einzelne Moleküle lateral zu verschieben.

Zum einen ist es möglich, mit Rastern über das Molekül eine laterale Verschiebung zu induzieren. Dafür wird der normale Modus zur Aufnahme von Topographien mit entsprechenden Parametern verwendet. Die Geschwindigkeit der Sonde und die Dichte der Linien sind so gewählt, dass eine Interaktion mit dem Molekül und eine daraus folgende Verschiebung mit hoher Wahrscheinlichkeit stattfindet. Dabei lassen sich eine Rastergeschwindigkeit von ≈ 30 nm/s bei einer Rahmengröße von ≈ 3 nm Breite und ≈ 10 nm Höhe mit ≈ 128 Punkten auf ≈ 80 Linien als grobe Parameter angeben.

Molekül	Tunnelstrom (nA)	Spannung (abs.) (mV)
H ₂ Pc	5 – 50	10 – 30
HPc	5 – 50	10 – 30
H ₂ Nc	1 – 10	1000 – 1500
HNc	5 – 50	10 – 30
ttbPc	5 – 50	10 – 30
d-ttbPc	5 – 50	10 – 30

Tabelle 6.1 Tunnelparameter zur lateralen Manipulation der drei Pthahlocyaninmoleküle sowie deren erste Deprotonierungsstufe auf einer Ag(111)-Oberfläche. Die Spannung ist als Absolutwert angegeben.

Eine damit durchgeführte Manipulation ist in Abbildung 6.1 von (a) nach (c) gezeigt. Die sprunghafte Bewegung des Moleküls während der Manipulation ist in einer währenddessen aufgenommenen Topographie in (b) zu sehen. Das Molekül folgt dabei der langsamen Rasterrichtung, welche zeilenweise von oben nach unten geht. Auf diese Art wurden drei Moleküle verschoben, wie in (a) mit weißen Pfeilen markiert. Die resultierende Topographie nach der Manipulation ist in (c) gezeigt.

Diese Manipulationsmethode hat den Vorteil, dass größere Distanzen kontrolliert überbrückt werden können, wobei durch die gleichzeitig aufgenommene Topographie kontinuierlich Informationen über die Position des Moleküls verfügbar sind. Die Gefahr der Adsorption des Moleküls an der Sondenspitze wird minimiert, da die Manipulation zunächst über das Rastern automatisch abläuft und somit Parameter schnell änderbar sind. Nachteilig ist jedoch, dass weder die Bewegungsrichtung noch der Zeitpunkt detailliert kontrolliert werden können. Damit ist die letztliche Adsorptionsposition mit dieser Methode nur grob definierbar.

Eine präzisere Positionierung kann mit dem zweiten Manipulationsverfahren erreicht werden. Hierbei wird die Spitze mit den Parametern aus Tabelle 6.1 zwischen zwei definierten Punkten über das Molekül bewegt, wobei die expliziten Bahnen entscheidend sind. So lässt sich eine Interaktion meist zentral am Molekül feststellen, wobei der Punkt auf dem Molekül, an dem eine Verschiebung stattfindet, stark von der mikroskopischen Spitze abhängt. Die erfolgreiche Manipulation ist an einer steil ansteigenden Flanke des Höhenverlaufs der Sondenspitze und des Tunnelstroms zu erkennen, da im Allgemeinen das Molekül mit sprunghaften Änderungen der Bewegungsrichtung der Sondenspitze folgt. Hiermit lässt sich eine Manipulation mit einer Genauigkeit deutlich unter einem Nanometer erreichen, ähnlich zur Atommanipulation auf Metalloberflächen [136].

Neben der lateralen Manipulation ist es zudem möglich, einzelne Protonen aus dem Zentrum der Phthalocyaninmoleküle zu entfernen. Dazu wird die Sondenspitze auf dem Molekül platziert, die exakte Position ist nicht entscheidend, und eine Spannung von $U > 2\text{ V}$ angelegt. Die Detektion eines signifikanten Höhenunterschiedes, welcher deutlich über den hier ebenfalls auf-

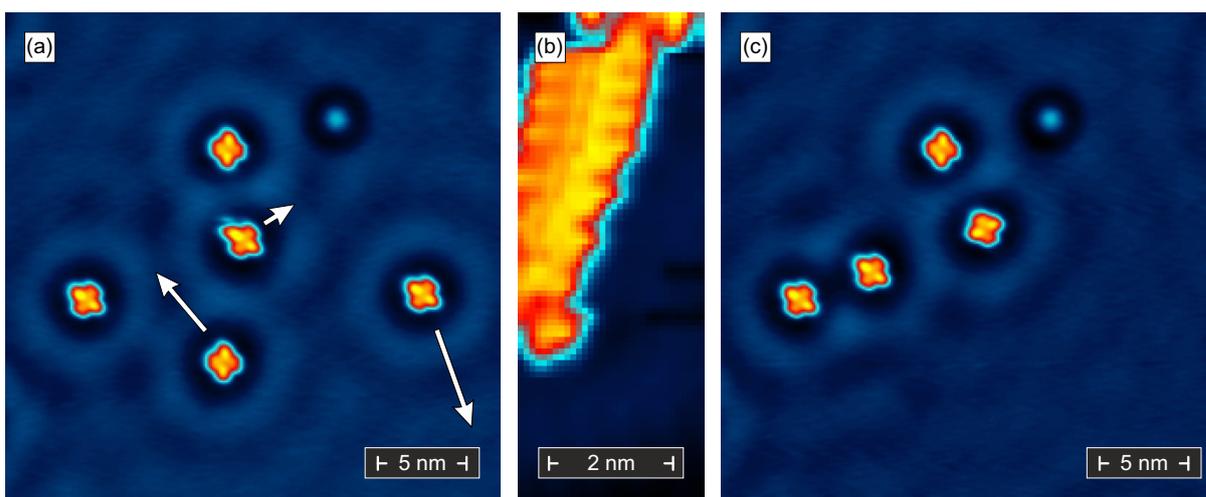


Abbildung 6.1 Die Topographie in (a) zeigt H_2Pc auf einer $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche vor der lateralen Manipulation mit der Sondenspitze. Die Bewegungsrichtung der Moleküle ist mit weißen Pfeilen markiert. Beispielhaft ist ein sprunghaftes, der Sondenspitze folgendes Molekül in der Topographie in (b) gezeigt. Die Topographie in (c) zeigt den gleichen Oberflächenausschnitt wie in (a) nach der Molekülmanipulation. Die Topographieparameter sind $U = -0,05 \text{ V}$, $I = 0,1 \text{ nA}$ für (a) und (c), $U = 0,02 \text{ V}$, $I = 35 \text{ nA}$ für (b).

tretenden Tautomerisationsereignissen liegt, deutet das Entfernen eines einzelnen Protons aus dem Zentrum des Moleküls an. Die erfolgreiche Deprotonierung zu einem einfach deprotonierten Phthalocyanin kann wie folgt überprüft werden. Wie in Kapitel 7.1.2 genauer erläutert wird, sollte vor der Deprotonierung eine signifikante Tautomerisation erst ab $U > 0,8 \text{ V}$ auftreten, wobei zwei Isomere detektiert werden. Nach der Deprotonierung steigt die Tautomerisationsrate bereits ab $U > 0,4 \text{ V}$, zudem sind nun vier unterscheidbare Zustände detektierbar. Ein zweiter Spannungspuls auf dem Molekül mit $U > 2,3 \text{ V}$ führt zu einer zweifachen Deprotonierung, womit kein Proton im Zentrum des Moleküls übrig bleibt. Die Entfernung beider Protonen aus dem Zentrum des Moleküls lässt sich durch das Ausbleiben der Tautomerisation verifizieren.

Identifikation freier Flächen auf $\text{Pd}(110)$

Für das adsorbierte cis-2-Buten auf $\text{Pd}(110)$ war im Rahmen der hier durchgeführten Experimente keine laterale Manipulation der Moleküle möglich. Dies kann einerseits an einer stärkeren Bindung im Vergleich zu Phthalocyanin auf Silber liegen, andererseits können durch größere Atomabstände auf der Oberfläche und damit weitere Distanzen zur nächsten Bindungsposition die Energiebarrieren für eine Bewegung auf der Oberfläche höher sein. Um trotzdem eine defektfreie Umgebung für einzelne cis-2-Buten Moleküle zu garantieren, wird folgendes Verfahren angewendet.

Eine zunächst aufgenommene Übersicht der Größe $400 \times 400 \text{ nm}^2$ mit einer geringen Auflösung von etwa 512 Punkten bei 32 Linien dient lediglich der Orientierung auf dem Substrat anhand von

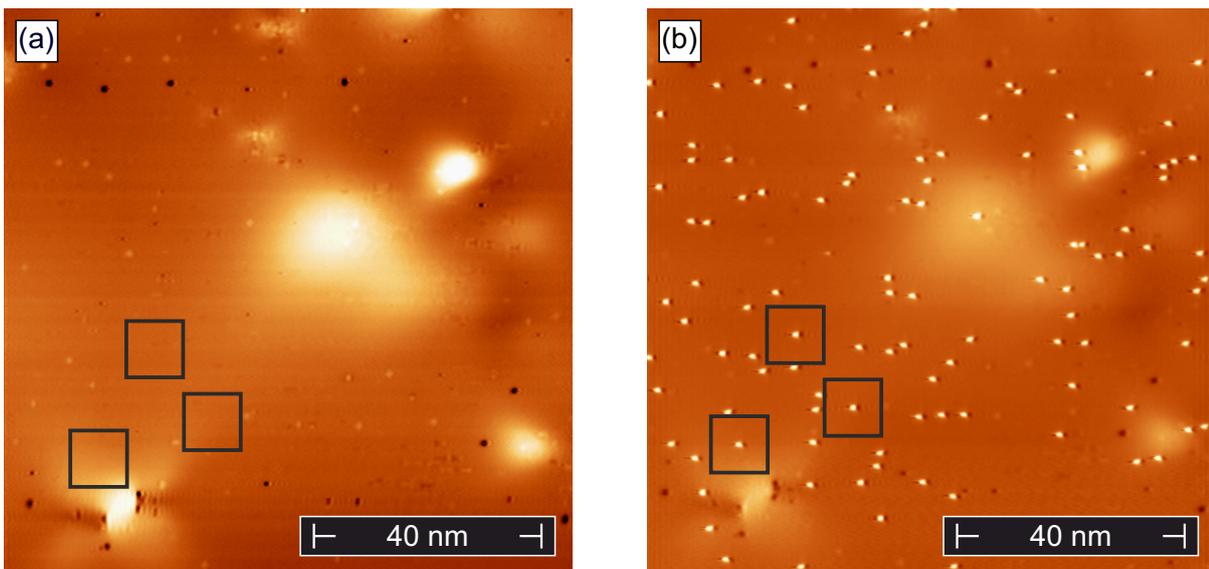


Abbildung 6.2 Die Topographie in (a) zeigt eine gereinigte Pd(110)-Oberfläche mit charakteristischen Defekten. In (b) ist der gleiche Oberflächenausschnitt wie in (a) nach der Deposition von cis-2-Buten Molekülen in-situ gezeigt. Die mit schwarzen Rechtecken markierten Bereiche sind nach (a) defektfreie Umgebungen für einzelne c2b-Moleküle. Die Topographieparameter sind $U = 0,02 \text{ V}$ und $I = 1 \text{ nA}$ (a)/ $I = 0,02 \text{ nA}$ (b). Mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [135]

Stufenkanten, um den Bereich nach dem Aufbringen der Moleküle wieder zu finden. Anschließend wird ein möglichst defektfreier Bereich innerhalb der Übersicht mit einer Größe von $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ausgewählt, welcher mit einer Auflösung von $1024 \times 1024 \text{ px}$ bei Parametern von $U = 20 \text{ mV}$ und $I = 1 \text{ nA}$ aufgenommen wird. Eine solche Topographie ist in Abbildung 6.2 (a) gezeigt, welche eine exakte Lokalisierung einzelner Defekte erlaubt.

Im nächsten Schritt werden cis-2-Buten Moleküle in-situ auf die Oberfläche aufgebracht. Dazu wird zunächst die Spitze etwa 10000 Schritte (entspricht mehreren mm) zurück gezogen, womit einerseits das Schattieren der Probe durch die Spitze verhindert wird. Andererseits könnte auf Grund von thermischen Drift die Sondenspitze in Kontakt mit der Probe kommen und somit den Messbereich lokal zerstören. Anschließend werden cis-2-Buten Moleküle in-situ auf die Oberfläche aufgebracht. An die bedampfte Probe wird die Spitze erneut angenähert und mit Hilfe der vorher aufgenommenen großen Übersicht der bereits mit hoher Auflösung detektierte Bereich lokalisiert. An diesem wird eine zweite Topographie mit hoher Auflösung ($100 \times 100 \text{ nm}^2$ mit $1024 \times 1024 \text{ px}$) aufgenommen, wie beispielhaft in (b) gezeigt. Hierin lassen sich die aufgebrachten cis-2-Buten Moleküle als Erhebungen (hell) identifizieren. Der Vergleich mit der Topographie vor dem Aufdampfen (a) ermöglicht es nun, isolierte Moleküle in lokal defektfreien Bereichen zu ermitteln, wie es hier anhand der schwarzen Quadrate mit einer Kantenlänge von 10 nm beispielhaft gezeigt ist.

6.4 Deposition und Manipulation einzelner Ag-Adatome

In einigen Experimenten dieser Arbeit werden einzelne Ag-Adatome als Streuzentren für Ladungsträger verwendet. Um diese kontrolliert auf die Oberfläche zu bringen und zu manipulieren, findet ein Verfahren Anwendung, welches in einer dieser Arbeit vorausgehenden Masterarbeit entwickelt wurde [137] und sich nach Referenz [138] richtet. Dieses ist hier kurz skizziert.

Einzelne Ag-Atome können von der Sondenspitze durch Annähern an die Probe abgeladen werden. Um zu garantieren, dass es sich dabei um Silberatome handelt, kann neben den Silbereinkristallen auch eine Sondenspitze aus Ag verwendet werden. Der Depositionsprozess beinhaltet dabei folgende Schritte (aus [137] übernommen):

1. Stabilisieren der Spitze
2. Rückkopplungsschleife ausschalten
3. Abstand zwischen Spitze und Probe verringern um: $-z_i = z_0 + i \times z_s$
4. Abstand vergrößern um: $+z_i$
5. Rückkopplungsschleife anschalten
6. Überprüfen ob z-Position um mehr als Schwellwert z_{th} geändert
 - a) Wenn nein: wieder bei 1. beginnen
 - b) Wenn ja: Spitze um 2 nm lateral versetzen

Diese Schritte werden von einem LabView-Programm ausgeführt und erlauben es, Reihen aus Ag-Adatomen zu erzeugen, welche bis zu 80 % aus Einzelatomen bestehen. Daneben bilden sich Dimere, Trimere und größere Cluster aus Silberatomen.

So deponierte Atome können anschließend mit der Sondenspitze lateral auf der Oberfläche verschoben werden. Hierzu wird auf einem Adatom bei einer Spannung von $U = 100$ mV die Rückkopplungsschleife ausgeschaltet und die Spitze um $\Delta z = 200$ pm an die Probe angenähert. Daraus resultiert ein Tunnelstrom von $I \approx 1,25 \mu\text{A}$. Nach dem Annähern folgt das Atom der Bewegung der Spitze, bis an dem gewünschten Zielpunkt durch Anschalten der Rückkopplungsschleife die Spitze zurückgezogen wird. Dieses Verfahren ermöglicht es, einzelne Silberatome präzise auf gewünschte Adsorptionsplätze zu manipulieren.

7 Experimentelle Ergebnisse

Der folgende Abschnitt beinhaltet die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente sowie deren Diskussion. Dabei liegt die Etablierung der MONA-Technik und deren experimentelle Realisierung im Fokus. Hierfür wird zunächst Phthalocyanin als Detektormolekül diskutiert und intrinsische Eigenschaften sowie extrinsische Einflüsse auf das Molekül untersucht. Die damit gewonnenen Erkenntnisse dienen als Basis zur Anwendung einzelner Moleküle für die Detektion ferninduzierter Ladungsträger im Rahmen von MONA-Messungen. Die Anwendung der MONA-Technik und die Möglichkeiten zur Detektion ballistischen Transports wird anhand zweier Beispiele verdeutlicht, in welchen die Interaktion an künstlichen und intrinsischen Atomstrukturen auf Oberflächen untersucht werden.

7.1 Charakterisierung von metallfreien Phthalocyaninen auf Silberoberflächen

Die Adsorption von Molekülen auf einer Oberfläche bedingt eine Interaktion zwischen beiden, womit sich die elektronischen Eigenschaften des Moleküls im Vergleich zur Gasphase ändern. Die Bindung hängt dabei von der geometrischen sowie elektronischen Struktur des jeweiligen Moleküls ab. Diese beiden Eigenschaften können wiederum durch einzelne Substituenten am Molekül beeinflusst werden.

Um den Effekt verschiedener Substituenten zu untersuchen, werden im Folgenden die elektronischen Eigenschaften von drei unterschiedlich substituierten Phthalocyaninmolekülen, adsorbiert auf einer Ag(111)-Oberfläche, diskutiert. Zudem lassen sich verschiedene Protonierungsstufen der einzelnen Moleküle in RTM-Messungen erzielen, wie bereits in vorausgegangenen Arbeiten gezeigt [109, 139]. Im ersten Abschnitt wird deshalb neben den verschiedenen Substituenten auch der Einfluss dreier Deprotonierungsstufen auf die Zustandsdichte einzelner adsorbierter Moleküle diskutiert.

Anschließend wird am Beispiel von H₂Pc die Potentiallandschaft der Tautomerisation von metallfreien Phthalocyaninen untersucht. Hierbei liegt sowohl die Auswirkung der Adsorption sowie der einfachen Deprotonierung im Fokus. Im darauf folgenden Abschnitt wird deutlich gemacht, dass die Tautomerisation durch Adsorbate in der Nähe des untersuchten Moleküls beeinflusst wird. Hierbei wird ebenfalls als Beispielmolekül H₂Pc verwendet. Im letzten Teil dieses Ab-

schnittes wird die Bedeutung des Substrats für die Tautomerisation erläutert. Anhand zweier Molekül-Substrat-Kombinationen wird gezeigt, dass die Interaktion und insbesondere eine asymmetrische Bindung des Moleküls auf dem Substrat einen gerichteten Protonentransfer induzieren kann.

7.1.1 Lokale Zustandsdichte in Abhängigkeit der Deprotonierung

Bei Adsorption eines Moleküls auf einer Oberfläche kommt es zu einer Interaktion zwischen beiden, welche auf elektronische Wechselwirkung zurückzuführen ist. Dabei ändern sich dessen elektronische wie geometrische Eigenschaften. Zudem können Substituenten und Modifikationen wie Deprotonierung die Adsorption sowie intrinsische Eigenschaften eines Moleküls beeinflussen. Diese Faktoren sind, wie im weiteren Verlauf der Arbeit noch detailliert gezeigt, für die Verwendung als molekularer Detektor in MONA-Messungen entscheidend. Um den Einfluss der verschiedenen Faktoren abgrenzen zu können, wird zunächst die elektronische Charakterisierung der drei in dieser Arbeit verwendeten Phthalocyanine vorgestellt.

Zur Analyse der elektronischen Eigenschaften mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie wurden die drei in dieser Arbeit verwendeten Phthalocyanine Phthalocyanin (H_2Pc), Naphthalocyanin (H_2Nc) und tetra-*tert*-Butyl-Phthalocyanin (*ttbPc*) nacheinander auf ein und denselben Silber-Einkristall mit einer (111)-Oberflächenorientierung bei Raumtemperatur aufgedampft. Die drei Molekülarten sind eindeutig in ihrer topographischen Erscheinung im Konstantstrommodus zu unterscheiden, wie in Abbildung 7.1(a) ersichtlich wird: Die insgesamt vier *ttbPc*s (weiße Pfeile) zeichnen sich durch eine vergleichsweise hohe Topographie aus. Sowohl H_2Pc (gelbe Pfeile) als auch H_2Nc (grüne Pfeile) erscheinen kreuzförmig, weisen jedoch eine unterschiedliche Ausdehnung auf. Wie ebenfalls in Abbildung 7.1(a) zu sehen ist, sind zwar alle Moleküle einzeln identifizierbar, *ttbPc* tendiert jedoch dazu, mit weiteren Molekülen Gruppierungen aus drei oder mehr Molekülen zu bilden. Dies deutet auf eine erhöhte Mobilität und damit schwächere Bindung von *ttbPc* auf Ag(111) hin.

Vergrößerte Aufnahmen der einzelnen Phthalocyanine sind in Abbildung 7.1(b)-(d) mit dem jeweiligen Sturkturmodell darunter gezeigt. Das kreuzförmige H_2Pc (b) wird auch mit dieser Geometrie mittels RTM abgebildet. Eine erhöhte Zustandsdichte an den Armen, in dieser Aufnahme hell dargestellt, zeigt die Bindungspositionen der Protonen im Zentrum an, wie bereits in vorausgehenden Arbeiten beschrieben [109, 112, 139]. H_2Nc wird mit einer äquivalenten Geometrie detektiert, wie in Abbildung 7.1(c) zu sehen. Die zusätzlichen Benzolringe an den Armen des Phthalocyaningerüsts verbreitern die detektierte Struktur, wie im Vergleich zur RTM-Topographie von H_2Pc deutlich wird. Bei *ttbPc* befindet sich je eine Butylgruppe an jedem der vier Benzolringe. Für diese vier Substituenten gibt es verschiedene Bindungspositionen, wie in Abschnitt 7.3.1 im Detail diskutiert. Auf Grund der tetraedalen Geometrie bilden die Butylreste

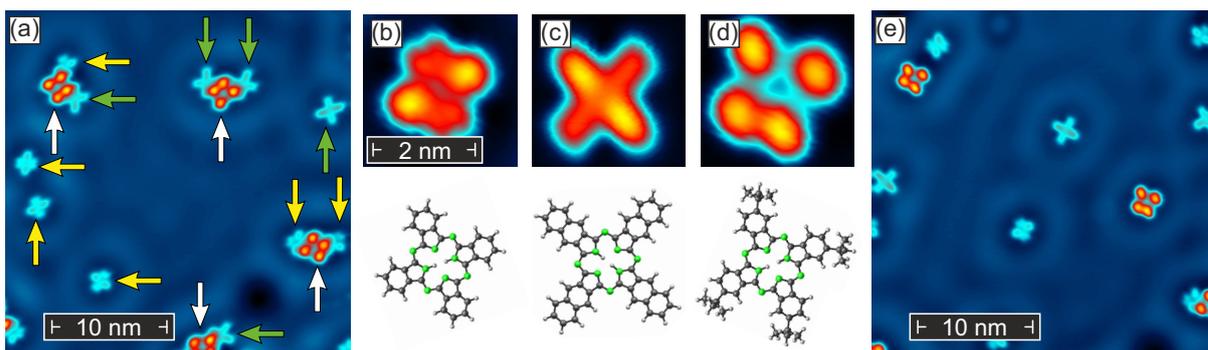


Abbildung 7.1 In (a) ist die Topographie von H_2Pc (gelb), H_2Nc (grün) sowie ttbPc (weiß) Molekülen aufgedampft auf einer $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche zu sehen. Die drei Moleküle sind in dieser Reihenfolge von (b)-(d) vergrößert gezeigt, wobei die korrespondierende Molekülstruktur darunter zu sehen ist. Die Topographie in (e) zeigt die Fläche von (a) nach der Molekülmanipulation. Die Topographieparameter sind $U = -0,05 \text{ V}$, $I = 0,1 \text{ nA}$.

eine dreidimensionale Struktur am sonst flachen Molekül aus. Dies führt zu einer erhöhten Topographie, weshalb ttbPc einerseits topographisch höher als die anderen beiden Phthalocyanine erscheint und andererseits die Kreuzform des Phthalocyaningrundkörpers von den vier dominanten Erhöhungen der Butylreste überlagert wird.

Wie in Abschnitt 6.3 erläutert, können einzelne Moleküle mit Hilfe der Rastersonde lateral auf der Oberfläche bewegt werden. Diese Technik wird hier genutzt, um Moleküle in defektfreie Bereiche zu bewegen und diese gleichzeitig von anderen Molekülen zu separieren. Somit können externe Einflüsse minimiert und das isolierte Molekül untersucht werden. Von Abbildung 7.1(a) ausgehend werden Moleküle in mehreren Schritten verschoben, um wie in Abbildung 7.1(e) gezeigt je ein Exemplar der drei Phthalocyanine zu positionieren. Der intermolekulare Abstand beträgt dabei mindestens 9 nm . Im Folgenden werden die elektronischen Eigenschaften der separierten Moleküle anhand von Spektroskopien und dI/dU -Karten diskutiert.

Obgleich die Messungen mit mikroskopisch unterschiedlichen Spitzen an verschiedenen Proben durchgeführt wurden, sind qualitative Vergleiche möglich. Die drei Molekülarten werden nacheinander diskutiert, wobei für jedes die drei Protonierungsstufen vom intakten bis zum zweifach deprotonierten Molekül betrachtet werden. Die Deprotonierung wird dabei, wie in Abschnitt 6.3 beschrieben, durch Spannungen $U > 2 \text{ V}$ mit der über dem Molekül positionierten Spitze durchgeführt. Detektiert wird dabei ein Sprung in dem gemessenen Spitzenabstand zur Probe, welcher das Entfernen eines Protons andeutet. Dieses Verfahren ist konsistent für alle drei Molekülarten.

Gemessen wurden für jedes Molekül Spektroskopien an drei Punkten: zunächst im Zentrum des Moleküls, zudem am Rand eines Arms und zwischen zwei Molekülarmen. Diese drei Messpunkte sind beispielhaft in den Abbildungen 7.2(b), 7.3(b) sowie 7.4(b) mit einem schwarzen, roten sowie blauen Kreuz markiert. Die Wahl der Messpunkte richtet sich dabei nach der erwarteten Position der Molekülorbitale, wie sie bereits für das intakte H_2Pc gemessen wurden [109] und welche

sich in den folgenden Messungen anhand von dI/dU -Karten bestätigen. Hierbei ist die exakte Position im Rahmen der Spektroskopie nicht entscheidend, da die elektronischen Strukturen einerseits über mehrere 10 pm bis 100 pm ausgedehnt sind. Andererseits existieren auf Grund der Symmetrien der Moleküle äquivalente Messpunkte, welche ein qualitativ gleiches Signal geben.

Es sei hier noch erwähnt, dass die Bestimmung der lokalen Zustandsdichte und insbesondere der Molekülorbitale den Grenzen der Messtechnik unterliegen, wie in Abschnitt 3.1 genauer erläutert. Dabei ist einerseits die mikroskopische Sondenspitze entscheidend. Diese definiert sowohl die räumliche Auflösung als auch die Art der detektierbaren Zustände durch ihre Zustandsdichte, da der Ladungsträgerübergang vom Tunnelmatrixelement und damit vom Überlapp der Wellenfunktionen abhängt. Andererseits ist die quasi zweidimensionale Messtechnik nicht gleichermaßen sensitiv für alle Zustände eines dreidimensionalen Moleküls. Somit unterliegen die detektierten Zustände Unsicherheiten, welche eine eindeutige Zuweisung zu spezifischen Orbitalen, wie sie für Moleküle in der Gasphase oftmals vorgenommen wird, nicht zulassen.

Spektroskopien auf Phthalocyanin

Für H_2Pc wurde ein Spektrum im Zentrum des Moleküls sowie ein Spektrum auf einem Arm des Moleküls in einem Spannungsbereich von $-1,5\text{ V} < U < 1,5\text{ V}$ aufgenommen. Diese sind als schwarze und rote Kurven in Abbildung 7.2(a) dargestellt. Ein markantes Merkmal dieser Spektroskopie ist der Peak nahe des Fermi-niveaus. Dieser ist auch bei Vergleichsspektren auf der Silberoberfläche mit dieser Spitze zu sehen (hier nicht dargestellt) und entsteht vermutlich durch eine sehr scharf definierte Zustandsdichte der Spitze bei Überschreiten des Ansatzes des Oberflächenbandes bei etwa $U \approx -60\text{ mV}$. Der Peak ist zudem auf Grund des höheren Einflusses des Substrats am Rand des Moleküls (rot) dominanter als in dessen Zentrum (schwarz).

Auf dem Arm des Moleküls (rot) lässt sich bei negativer Spannung ein Maximum feststellen, welches sich mittels einer Gaußkurve anpassen lässt [51]. Das damit ermittelte Zentrum liegt bei $U = -1,25\text{ V}$. Eine bei dieser Spannung aufgenommene dI/dU -Karte zeigt acht klar abgegrenzte Bereiche mit erhöhter Zustandsdichte. Diese liegen symmetrisch an den Enden der Benzolringe des Moleküls, wie sich bei einem Vergleich mit der Topographie [siehe Abb. 7.2(b) links oben] feststellen lässt. Hierbei handelt es sich um das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO, eng. highest occupied molecular orbital), was in Energie und Geometrie in guter Übereinstimmung mit vorherigen Studien ist [109].

Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO, eng. lowest unoccupied molecular orbital) wird bei etwa $U = 0,7\text{ V}$ oberhalb des Fermi-niveaus erwartet [109]. Bei dieser Energie lässt sich kein markanter Zustand in den Spektren erkennen. Die bei $U = 0,4\text{ V}$ und $U = 0,7\text{ V}$ aufgenommenen dI/dU -Karten zeigen jedoch eine zentrale Erhöhung. Diese könnte das LUMO

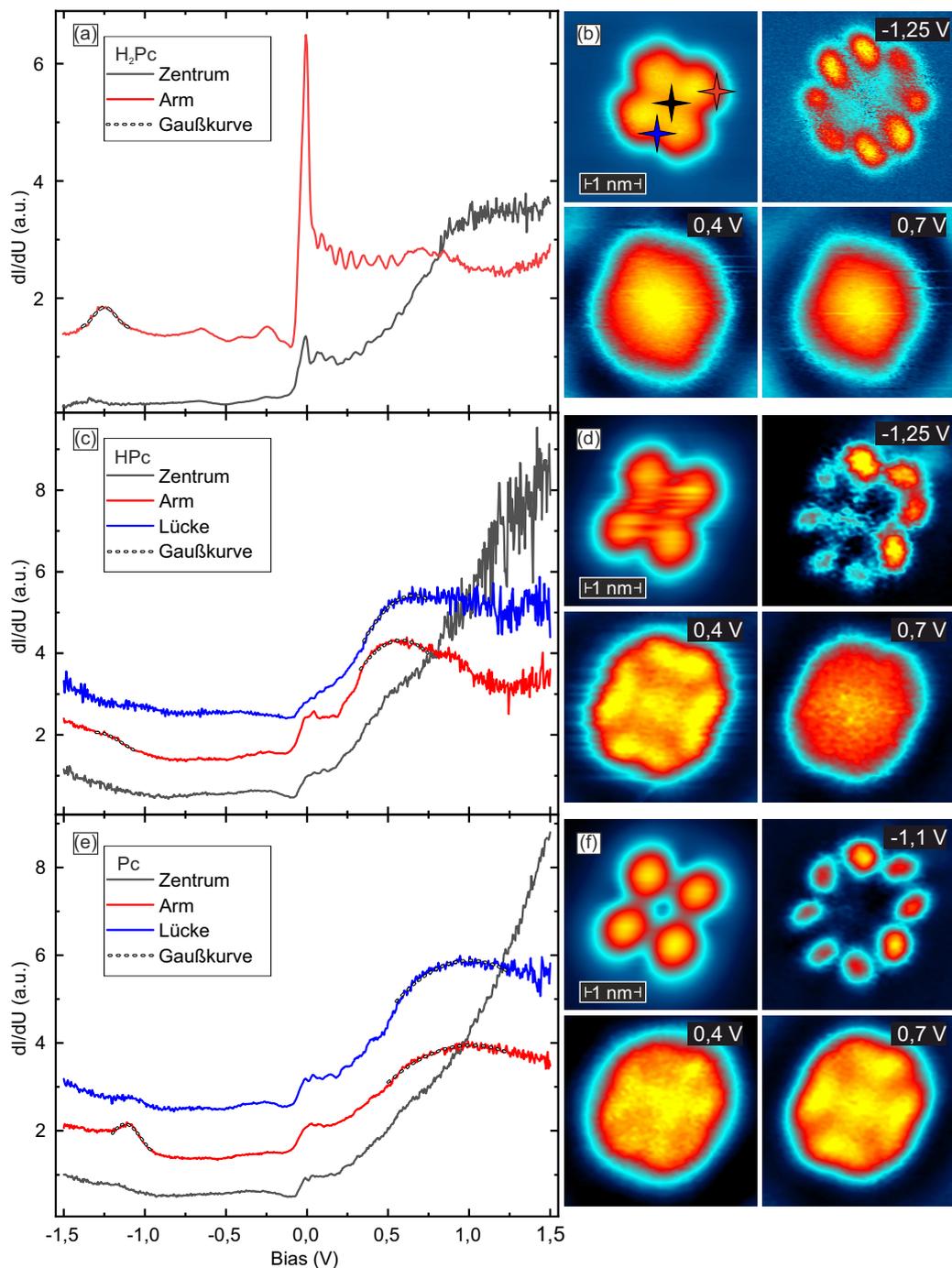


Abbildung 7.2 In (a), (c) und (e) sind Spektroskopiekurven auf dem intakten (H_2Pc), einfach deprotonierten (HPc) und zweifach deprotonierten (Pc) Phthalocyaninmolekül gezeigt. Dabei sind die schwarzen Kurven im Zentrum, rot an den Armen und blau zwischen den Armen des Moleküls aufgenommen, wie mit den farblich kodierten Kreuzen in Abbildung (b) markiert. An die vermutete Position von HOMO und LUMO sind jeweils Gaußkurven angepasst (schwarz gestrichelt). In den Viererblöcken auf der rechten Seite sind jeweils die Topographie (links oben) sowie drei dI/dU -Karten für H_2Pc (b), HPc (d) sowie Pc (f), aufgenommen bei den angegebenen Spannungen, gezeigt. Die Spektroskopieparameter sind: $-1,5 \text{ V} \leq U \leq 1,5 \text{ V}$; $U_{\text{stab}} = -1,5 \text{ V}$; $I_{\text{stab}} = 1 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 10 \text{ mV}$. Die Parameter für dI/dU -Karten sind: $I = 1 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 15 \text{ mV}$.

darstellen, welches im Zentrum lokalisiert und energetisch verbreitert ist, was so auch bereits von Kügel *et al.* angenommen wurde [109]. Allerdings ist bei den folgenden Deprotonierungsschritten zu erkennen, dass diese zentral erhöhte Zustandsdichte verschwindet und eine andere Geometrie sichtbar wird. Somit liegt die Schlussfolgerung nahe, dass dieses Artefakt durch die Zustandsdichte der zentralen Wasserstoffatome hervorgerufen wird und keine Eigenschaft der Kavität aufzeigt.

Zuletzt sei noch eine Änderung der Spektroskopiekurve im positiven Spannungsbereich angemerkt. Es ändern sich sowohl die Steigung als auch das Rauschen beider Spektren oberhalb von etwa $U = 0,8 \text{ V}$. Diese Energie entspricht der Anregungsschwelle signifikanter Tautomerisation auf H_2Pc , weshalb die Änderungen in der Spektroskopie auf den Bindungswechsel der Protonen im Molekül zurückzuführen ist. Wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch gezeigt wird, ist dieser Schwellwert in guter Übereinstimmung mit der Anregung der N-H-Streckschwingung.

Im nächsten Schritt wurde ein Proton aus dem Zentrum des Phthalocyanins entfernt. Die Spektren für das Molekülzentrum, Arm sowie zwischen zwei Armen (Lücke) sind für das deprotonierte Phthalocyanin (HPc) in Abbildung 7.2(c) dargestellt. Es sei gleich zu Beginn erwähnt, dass diese Spektren mit einer mikroskopisch geänderten Spitze aufgenommen wurden.

Zunächst zeigt sich, dass kein ausgeprägtes Maximum im negativen Spannungsbereich des Spektrums an den Armen (rot) zu erkennen ist. Trotzdem lässt sich die kleeblattartige Struktur des LUMO, wie sie für H_2Pc gemessen werden konnte, in der dI/dU -Karte bei $U = -1,25 \text{ V}$ auflösen, wie in Abbildung 7.2(d) sichtbar. Es gibt zwei mögliche Gründe, weshalb ein dazugehöriges Maximum nicht detektiert wird. Einerseits ist im Vergleich zu H_2Pc eine erhöhte Schaltrate bei gleicher Energie festzustellen, weshalb die Spektroskopie bei hohen Energien stärker beeinflusst werden kann, was die Detektion eines Maximums möglicherweise unterdrückt. Andererseits kann es zu einer energetischen Verbreiterung des Zustandes kommen, weshalb dieser nicht mehr als klares Signal zu detektieren ist. Da die charakteristische Struktur in der dI/dU -Karte bei gleicher Energie wie für H_2Pc erkennbar ist, kann eine signifikante Verschiebung allerdings ausgeschlossen werden.

Für positive Spannungen lassen sich sowohl bei den Spektroskopiekurven auf dem Arm als auch in der Lücke zwischen zwei Armen erhöhte Zustandsdichten feststellen, wie in Abbildung 7.2(c) zu sehen ist. Bei der Anpassung mittels einer Gaußkurve ergeben sich die Maxima zu $U = 0,58 \text{ V}$ (rot) und $U = 0,66 \text{ V}$ (blau). Dieses Signal kann dem LUMO zugeschrieben werden, welches auch in den dI/dU -Karten in Abbildung 7.2(d) zu sehen ist. Die Aufnahme bei $U = 0,4 \text{ V}$ zeigt eine deutliche vierfache Symmetrie, wie sie bereits für das LUMO von Phthalocyanin detektiert wurde [140]. Im Detail lässt sich eine erhöhte Zustandsdichten im Zentrum des Moleküls sowie zwischen den Armen feststellen. Diese Geometrie verschwindet zu hohen Energien wieder, bei der dI/dU -Karte für $U = 0,7 \text{ V}$ ist nur noch eine zentrale Erhöhung festzustellen.

Die Diskrepanz der Maxima zwischen den beiden Spektroskopiekurven im Positiven sowie zu den aufgenommenen dI/dU -Karten kann auch hier mit einer Überlagerung der Tautomerisation des Moleküls erklärt werden. Dies erschwert die Bestimmung des exakten Maximums und kann zugleich das Signal in der dI/dU -Karte überlagern.

Bei dieser Spektroskopie sei zuletzt noch das Einsetzen der Tautomerisation für HPc erwähnt. Dieses lässt sich wiederum, wie bei H₂Pc, anhand einer geänderten Steigung und Rauheit im Verlauf des dI/dU -Signals erkennen. Insbesondere in der Detektion im Zentrum des Moleküls lässt sich hier bereits unterhalb von $U = 0,5\text{ V}$ eine Änderung feststellen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Einsetzen einer signifikanten Schaltrate des HPc Moleküls, wie sich auch in Kapitel 7.1.2 bestätigt.

Im letzten Schritt wird das zweite zentrale Proton entfernt. Für das so erzeugte Pc lassen sich naturgemäß keine Tautomerisationsereignisse mehr detektieren. Die Spektroskopiekurven sind in Abbildung 7.2(e) dargestellt. Die Kurve am Arm des Moleküls zeigt im negativen Spannungsbereich erneut ein klar definiertes Maximum bei $U = -1,1\text{ V}$, wie mittels Gaußkurve bestimmt. Die dI/dU -Karte in Abbildung 7.2(f) zeigt bei dieser Energie das bekannte Kleeblattmuster, weshalb beides dem HOMO zuzuordnen ist. Im positiven Energiebereich lassen sich sowohl auf dem Arm als auch zwischen den Armen je ein breites Maximum feststellen, deren Zentren bei $U = 0,8\text{ V}$ (blau) und $U = 1,0\text{ V}$ (rot) liegen. Die dI/dU -Karten bei $U = 0,4\text{ V}$ und $U = 0,7\text{ V}$ in Abbildung 7.2(f) bestätigen, dass diese dem LUMO des Moleküls zugeschrieben werden können. Die kreuzförmige Struktur zeigt sich in diesem Fall sehr deutlich bei der höheren Spannung, wohingegen bei $U = 0,4\text{ V}$ die Zustandsdichte noch weitestgehend homogen über dem Molekül verteilt ist.

Das Phthalocyaninmolekül besitzt somit für alle Deprotonierungen ähnliche Strukturen der beiden Orbitale HOMO und LUMO. Diese verschieben sich in der Energie mit der Deprotonierung, jedoch kann über die exakte Lage auf Grund der zentralen Protonen und der eintretenden Tautomerisation keine Aussage getroffen werden.

Spektroskopien auf Naphthalocyanin

Für H₂Nc wird ähnlich vorgegangen wie für H₂Pc. Zunächst werden Spektren auf dem intakten Molekül am Arm, im Zentrum und in der Lücke zwischen zwei Armen aufgenommen, welche in Abbildung 7.3(a) gezeigt sind. Auf Grund der Mobilität des Moleküls bei höheren Spannungen wird der Messbereich auf $-1,4\text{ V} < U < 1\text{ V}$ eingeschränkt. Äquivalent zu den Messungen auf H₂Pc findet sich auch hier ein Peak um das Fermi-niveau herum, da mit derselben mikroskopischen Spitze gemessen wurde.

Wird in besetzte Zustände getunnelt, so lässt sich kein klares Maximum auf dem Molekül ausmachen. In der Lücke zwischen zwei Armen lässt sich eine leichte Erhöhung feststellen, welche

ihr Zentrum bei etwa $U = -1,0\text{ V}$ besitzt. Dies kann dem HOMO zugeschrieben werden. Hier findet sich auch eine gute Übereinstimmung mit der in Abbildung 7.3(b) gezeigten dI/dU -Karte bei $U = -0,9\text{ V}$, welche das auftretende HOMO-Muster von H_2Pc Molekülen reproduziert.

Bei positiven Spannungen lässt sich ein klares Maximum für alle drei Spektren bei $U \approx 0,25\text{ V}$ erkennen. Bei dieser Energie zeigt auch die dI/dU -Karte eine ausgeprägte Geometrie. Diese ist, wie bei H_2Pc , kreuzförmig und um 45° zu der Molekülstruktur verkippt. Daraus lässt sich schließen, dass es sich um das LUMO handelt. Bei höheren Spannungen verschwindet dieses Muster, wie für die Zustandsdichte bei $U = 0,45\text{ V}$ zu sehen ist.

Mit einer mikroskopisch anderen Spitze wurden die Spektren für das einfach deprotonierte HNc aufgenommen, wie sie in Abbildung 7.3 (c) dargestellt sind. Auf dem Arm des Moleküls deutet sich ein Maximum bei $U \approx -1\text{ V}$ an. Die dI/dU -Karte bei $U = -1,1\text{ V}$ in Abbildung 7.3(d) zeigt erneut das Kleeblattmuster, weshalb auch hier das HOMO zu vermuten ist. Im positiven Bereich ist —wie schon auf dem intakten Molekül— ein Maxima zu erkennen, welches jedoch schwächer ausgeprägt und energetisch leicht zu höheren Energien $U = 0,26\text{ V}$ verschoben ist. In den dI/dU -Karten ist bei $U = 0,4\text{ V}$ die korrespondierende kreuzförmige Struktur schwach sichtbar, welche bei $U = 0,7\text{ V}$ nicht mehr zu erkennen ist.

Der zweite Deprotonierungsschritt zu Nc konnte mit der gleichen Spitze fortgesetzt werden. Die gemessenen Spektren sind in Abbildung 7.3(e) aufgetragen. Bei negativer Spannung lässt sich nun auf dem Arm ein deutliches Maximum feststellen, welches mittels einer Gaußkurve bei $U = -0,86\text{ V}$ lokalisiert werden kann. Eine dI/dU -Karte bei $U = -0,85\text{ V}$ ist in Abbildung 7.3(f) gezeigt. Hier sind sehr klar die einzelnen Maxima der Zustandsdichte des HOMO zu sehen. Bei positiven Spannungen lässt sich kein klares Maximum erkennen. Wie in Abbildung 7.3 (f) zu sehen ist, zeigen die dI/dU -Karten bei niedrigen Energien keine eindeutige Struktur. Bei $U = 0,7\text{ V}$ lässt sich die vorher beobachtete Kreuzform wiederfinden, welche jedoch erneut schwach ausgeprägt ist.

Zusammenfassend lassen sich für Naphthalocyanin ähnliche Strukturen wie für Phthalocyanin beobachten, die Lage der Grenzorbitale verschiebt sich jedoch teilweise. Für die intakten Moleküle ist die Lage des HOMO zwar nahezu identisch, das LUMO ist für H_2Nc mit $U = 0,25\text{ V}$ jedoch $\Delta U \approx 0,5\text{ V}$ näher am Fermi-niveau. Bei einfacher Deprotonierung verschiebt sich das HOMO für H_2Nc weiter in Richtung Fermi-niveau, wohingegen das LUMO unverändert liegt. Nach zweifacher Deprotonierung ist eine deutliche Verschiebung beider Orbitale hin zu höheren Spannungen erkennbar. Somit ist auch die Bandlücke zwischen beiden Orbitalen für Naphthalocyanin für alle Protonierungsstufen kleiner als es für Phthalocyanin detektiert wurde.

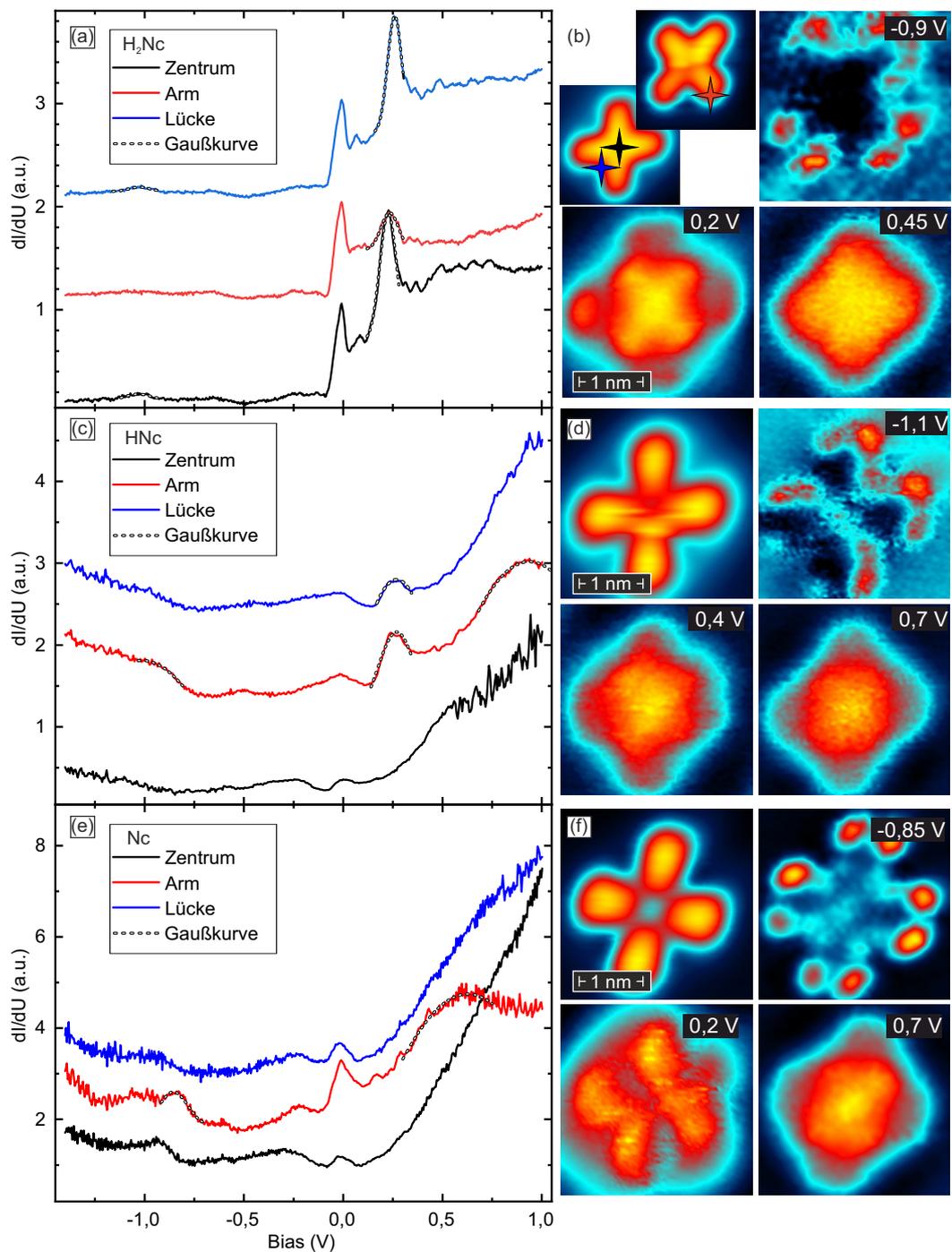


Abbildung 7.3 In (a), (c) und (e) sind Spektroskopiekurven auf dem intakten (H_2Nc), einfach deprotonierten (HNc) und zweifach deprotonierten (Nc) Naphthalocyaninmolekül gezeigt. Dabei sind die schwarzen Kurven im Zentrum, rot an den Armen und blau zwischen den Armen des Moleküls aufgenommen, wie mit den farbig kodierten Kreuzen in Abbildung (b) markiert. An die vermutete Position von HOMO und LUMO sind jeweils Gaußkurven angepasst (schwarz gestrichelt). In den Viererblöcken auf der rechten Seite sind jeweils die Topographie (links oben) sowie drei dI/dU -Karten für H_2Nc (b), HNc (d) sowie Nc (f), aufgenommen bei den angegebenen Spannungen, gezeigt. Die Spektroskopieparameter sind: $-1,45 \text{ V} \leq U \leq 1 \text{ V}$; $U_{\text{stab}} = -1,4 \text{ V}$; $I_{\text{stab}} = 0,2 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 15 \text{ mV}$. Die Parameter für dI/dU -Karten sind: $I = 0,2 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 15 \text{ mV}$.

Spektroskopien auf tetra-*tert*-Butyl-Phthalocyanin

Das letzte hier untersuchte Molekül ist ttbPc. Für alle drei Deprotonierungsstufen konnte in dieser Messung die gleiche mikroskopische Sondenspitze verwendet werden. Die Spektroskopiekurven für das intakte Molekül sind in Abbildung 7.4 (a) gezeigt. Bei negativen Spannungen findet sich erneut ein Maximum ($U = -1,3 \text{ V}$). Dieses befindet sich energetisch in guter Übereinstimmung mit den bisher detektierten Positionen des HOMO der anderen Molekülararten. Dagegen weicht die bei dieser Spannung gemessene dI/dU -Karte deutlich von der sonst detektierten räumlichen Verteilung der lokalen Zustandsdichte des HOMO ab, wie in Abbildung 7.4 (b) zu sehen ist. Es können nur noch vier statt sonst acht definierte Maxima detektiert werden, welche an den Enden der Molekülarne lokalisiert sind. Der Ladungsschwerpunkt ist zwar in guter Übereinstimmung mit den vorher beobachteten Kleeblattstrukturen, allerdings bildet das HOMO nun breite Maxima an den Armen aus. Als Ursache kann von einem Einfluss der Butylgruppen ausgegangen werden, welche durch ihre dreidimensionale Ausdehnung auch das dI/dU -Signal dominieren.

Im positiven Bereich lässt sich eine maximale Zustandsdichte zwischen den Armen bei einer Energie von $U = 0,55 \text{ V}$ in der Spektroskopiekurve messen. In den dI/dU -Karten lässt sich bei einer Spannung von $U = 0,4 \text{ V}$ eine schwache kreuzförmige Struktur zwischen den Armen erkennen, wie in Abbildung 7.4 (b) zu sehen ist. Bei höheren Energien ist diese Struktur nicht mehr erkennbar, wie die Aufnahme bei $U = 0,7 \text{ V}$ zeigt. Die schwache Signatur kann auch hier mit einer Überlagerung der Ladungsdichte der Protonen im Zentrum begründet werden. Bedingt durch die Übereinstimmung mit den vorherigen Messungen kann dies als LUMO angenommen werden. Die Änderung der Rauheit oberhalb von $U = 0,8 \text{ V}$, insbesondere bei der zentralen Spektroskopie, spiegelt erneut das Einsetzen einer signifikanten Tautomerisationsrate wider.

Wird ein Proton entfernt, ist ein ähnliches Szenario wie bei den beiden Molekülen zuvor zu beobachten. Das für das intakte Molekül detektierte HOMO an den Armen lässt sich nicht mehr eindeutig in der Spektroskopie identifizieren, wie in Abbildung 7.4 (c) zu sehen ist. Eine leichte Erhöhung bei $U \approx -1,35 \text{ V}$ ist zwar zu erkennen, geht aber in dem starken spannungsabhängigen Anstieg in diesem Bereich nahezu unter. Dies könnte an der erhöhten Schaltrate des deprotonierten ttbPcs liegen, oder das HOMO wird energetisch verbreitert, womit seine Signalstärke schwächer werden kann. In der dI/dU -Karte bei $U \approx -1,25 \text{ V}$ in Abbildung 7.4 (d) tauchen erneut nur vier markante Maxima auf. Bei positiven Spannungen lässt sich je ein deutliches Maximum auf dem Arm sowie zwischen zwei Armen (Lücke) erkennen. Diese liegen energetisch mit $U = 0,51 \text{ V}$ (blau) und $U = 0,47 \text{ V}$ (rot) nahe beieinander. Die dI/dU -Karte bei $U = 0,4 \text{ V}$ in Abbildung 7.4 (d) zeigt ein kreuzförmiges Muster zwischen den Molekülarne sowie Maxima an den Armen. Somit können die Maxima der Spektroskopie der Lage des LUMO zugeschrieben

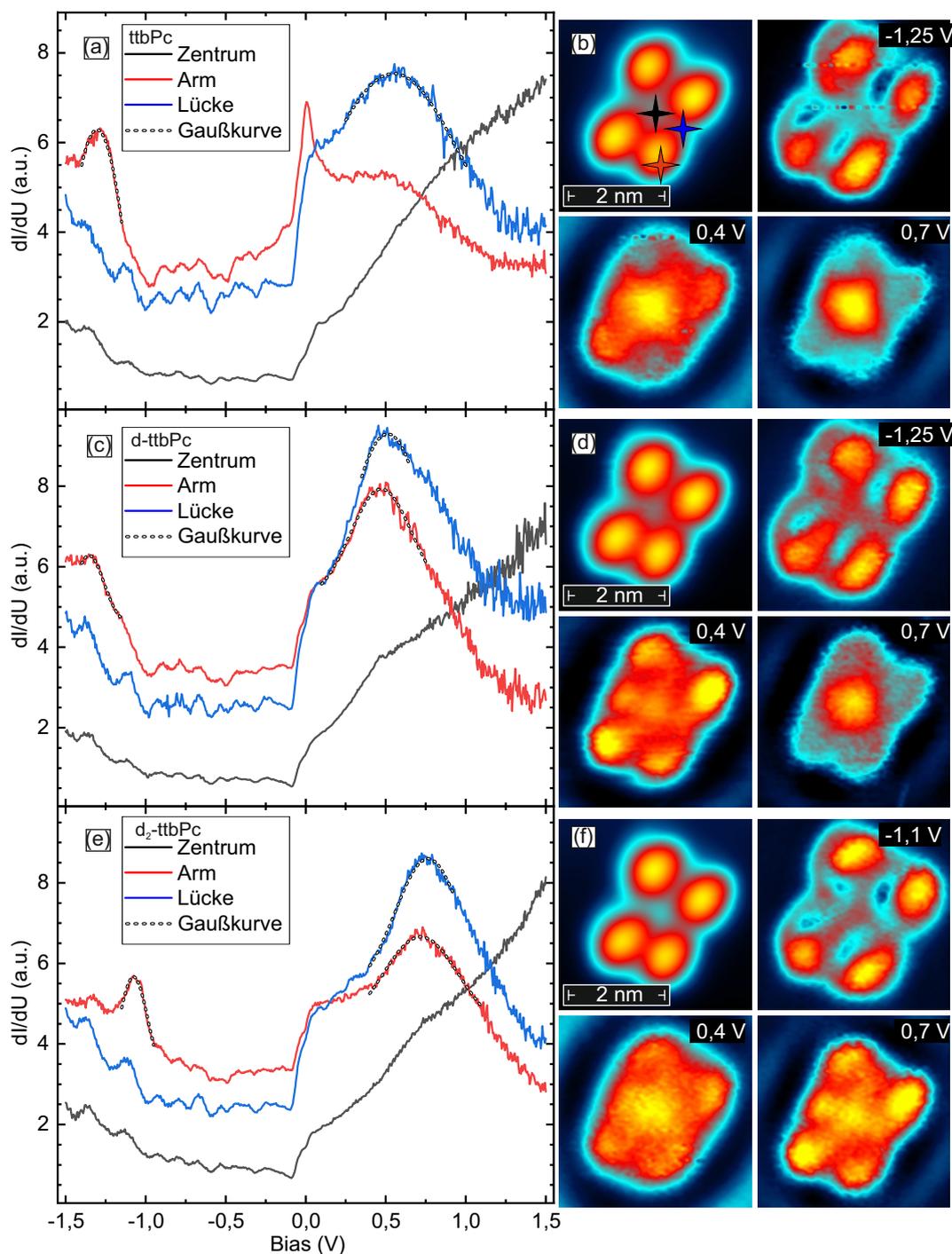


Abbildung 7.4 In (a), (c) und (e) sind Spektroskopiekurven auf dem intakten (ttbPc), einfach deprotonierten (d-ttbPc) und zweifach deprotonierten (d_2 -ttbPc) tetra-*tert*-Butyl-Phthalocyanin gezeigt. Dabei sind die schwarzen Kurven im Zentrum, rot an den Armen und blau zwischen den Armen des Moleküls aufgenommen, wie mit den farbig kodierten Kreuzen in Abbildung (b) markiert. An die vermutete Position von HOMO und LUMO sind jeweils Gaußkurven angepasst (schwarz gestrichelt). In den Viererblöcken auf der rechten Seite sind jeweils die Topographie (links oben) sowie drei dI/dU -Karten für ttbPc (b), d-ttbPc (d) sowie d_2 ttbPc (f), aufgenommen bei den angegebenen Spannungen, gezeigt. Die Spektroskopieparameter sind: $-1,5 \text{ V} \leq U \leq 1,5 \text{ V}$; $U_{\text{stab}} = -1,5 \text{ V}$; $I_{\text{stab}} = 1 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 10 \text{ mV}$. Die Parameter für dI/dU -Karten sind: $I = 1 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 15 \text{ mV}$.

werden. Das Verschwinden dieser Struktur bei höheren Spannungen, wie beispielhaft mit der dI/dU -Karte bei $U = 0,7\text{ V}$ gezeigt, bestätigt diese Annahme.

Auch die zweite Deprotonierung von ttbPc bestätigt die Beobachtungen für H_2Pc und H_2Nc . Bei negativen Spannungen bildet sich nun wieder ein markantes Maximum in der Spektroskopie an den Armen aus, wie in Abbildung 7.4 (e) an der roten Kurve zu sehen ist. Dieses ist mit $U = -1,1\text{ V}$ im Vergleich zum intakten ttbPc um $\Delta U = 0,2\text{ V}$ in Richtung des Fermi-niveaus verschoben. Die dI/dU -Karte bei $U = -1,1\text{ V}$ in Abbildung 7.4 (f) bestätigt erneut nur vier ausgeprägte Maxima als HOMO. Bei positiven Spannungen lässt sich erneut je ein Maximum auf den Armen und in der Lücke detektieren. Der Vergleich mit dem einfach deprotonierten ttbPc zeigt, dass diese mit $U = 0,76\text{ V}$ (blau) und $U = 0,73\text{ V}$ (rot) um etwa $\Delta U = 0,2\text{ V}$ weiter entfernt vom Fermi-niveau liegen. Die kreuzförmige Signatur ist bei $U = 0,7\text{ V}$ deutlich in der dI/dU -Karte in Abbildung 7.4 (f) zu erkennen, wohingegen bei $U = 0,4\text{ V}$ ein homogeneres Bild detektiert wird. Dies bestätigt die Verschiebung des LUMOs hin zu höheren Energien.

Zusammenfassend lassen sich einige Gemeinsamkeiten der drei Phthalocyaninvarianten feststellen. Der relative Abstand der Molekülorbitale ist mit $E \approx 2\text{ eV}$ in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert von $E \approx 2,2\text{ eV}$ aus Abschnitt 3.3. Die Lage der Molekülorbitale befindet sich in charakteristischen Energiebereichen, für das HOMO im Bereich von $-1,4 < U < -0,8\text{ V}$ sowie für LUMO bei $0,2 < U < 0,8\text{ V}$. Zudem ist die jeweils bei der Deprotonierung auftretende sukzessive energetische Verschiebung für alle Molekülararten nicht nur qualitativ gleich sondern auch quantitativ sehr ähnlich. Für die einfache Deprotonierung ist keine klare Aussage über die Position des HOMO möglich, bei zweifacher Deprotonierung wandert dieses Orbital bei allen Molekülen näher an das Fermi-niveau. Die Detektion des LUMO ist bei den intakten Molekülen nicht eindeutig, bei Deprotonierung wandert dieses MO allerdings hin zu höheren, positiven Spannungen. Dies zeichnet eine Gesamtverschiebung der Zustände bei zweifacher Deprotonierung relativ zum Fermi-niveau hin zu positiven Spannungen ab. Diese Verschiebung ist wie folgt erklärbar. Auf Grund der einen bzw. beiden entfernten Bindungen im Molekül verändert sich die Zahl und Verteilung der Ladungsträger im Molekül. Die Ankopplung an den Elektronensee des Metalls kompensiert diese Veränderung partiell und verhindert so die Ausbildung eines geladenen Radikals. Die unterschiedliche Bindungsstruktur der drei Protonierungsstufen legt allerdings auch einen unterschiedlichen Ladungsträgerausgleich nahe, woraus eine relative Verschiebung der Molekülorbitale folgt. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass sich zwar für unterschiedliche Substituenten die energetische Lage und die räumliche Verteilung von HOMO und LUMO verändern, das Gesamtbild der Zustandsdichte jedoch von der zentralen Phthalocyaninstruktur dominiert wird.

Die Symmetrien der beobachteten Molekülorbitale entsprechen nur in grober Näherung der in Abschnitt 3.3 diskutierten räumlichen Verteilung. Zwar lassen sich für das HOMO die acht Er-

hebungen in einer Kleeblattstruktur wiederfinden, für das LUMO ist jedoch keine äquivalente Struktur erkennbar. Die Muster sind in Übereinstimmung mit Phthalocyanin auf Metalloberflächen [141], finden sich jedoch nur partiell auf isolierenden Substraten wieder [8]. Dies kann einerseits daran liegen, dass die berechnete Struktur nur eine grobe Näherung des Moleküls in der Gasphase darstellt und somit die Interaktion mit dem Substrat komplett vernachlässigt. Andererseits ist die Ortsauflösung des Experiments limitiert, womit einzelne Bereiche hoher Zustandsdichte nicht auflösbar sind.

7.1.2 Energielandschaft der Tautomerisation

Die im vorherigen Abschnitt beobachteten Änderungen im spektroskopischen Signal ab Schwellwerten von $U = 0,4\text{ V}$ und $U = 0,8\text{ V}$, welche sich aus geänderter Steigung und einem erhöhten Rauschen zusammensetzen, deuten auf eine Anregung der Phthalocyanine hin. Diese Energiewerte sind in Übereinstimmung mit dem beobachteten Schwellwerten einer signifikanten Tautomerisation von Kügel *et al.* [109]. Ob und wie eine Anregung des Moleküls mit daraus resultierender Tautomerisation stattfindet, lässt sich aus den Spektroskopiedaten jedoch nicht direkt bestimmen.

Um den Anregungsprozess detaillierter zu analysieren, wird in diesem Abschnitt die energieabhängige Tautomerisation untersucht. Hieraus lassen sich die beteiligten Moden des Moleküls bestimmen und die Potentiallandschaft der Tautomerisation ableiten. Wie bereits im vorherigen Kapitel angedeutet, beschränken sich die intrinsischen Eigenschaften der Tautomerisation primär auf die zentrale Kavität des Moleküls. Deshalb werden diese Untersuchungen ausschließlich am Phthalocyanin (H_2Pc) Molekül durchgeführt. Die dabei gewonnen Erkenntnisse sind aber auf andere Phthalocyaninarten weitestgehend übertragbar, wie im weiteren Verlauf der Arbeit noch gezeigt wird.

In Abbildung 7.5(a)-(c) sind zwei Schritte der Molekülmanipulation von H_2Pc auf einer Silberoberfläche gezeigt, welche für die Untersuchung des intakten sowie des einfach deprotonierten Phthalocyanins notwendig sind. Von Abbildung 7.5(a) nach (b) wird ein einzelnes Molekül in eine defektfreie Fläche lateral bewegt, wie mit einem gelben Pfeil markiert. Zudem werden benachbarte Moleküle, welche sich in einem Abstand von weniger als 10 nm zum untersuchten Molekül befinden, lateral entfernt (roter Pfeil). Somit ist eine störungsfreie Umgebung für das H_2Pc von etwa $10 \times 10\text{ nm}^2$ gewährleistet, welche reproduzierbare Messungen mit Ladungsträgerinjektionen auf dem intakten Molekül ermöglichen. Eine Deprotonierung des so isolierten Moleküls kann mit einer Spannung von $U > 2\text{ V}$ bei direktem Tunneln in das Molekül durchgeführt werden, was zu einem messbereiten HPc Molekül führt, wie in Abbildung 7.5 (c) gezeigt. Im unteren Bildrand von Abbildung 7.5 (b) ist ein einzelnes Ag-Adatom zu sehen, welches absichtlich mit der Spitze an dieser Stelle deponiert wurde. Die Verwendung dieses Ag-Adatoms und dessen Einfluss auf die Tautomerisation wird in Kapitel 7.2.1 genauer erläutert.

Für die Analyse der Energielandschaft der Tautomerisation wird das Schaltverhalten bei Ladungsträgertunneln von der Sondenspitze direkt in ein Molekül untersucht. Ein hierbei induzierter Bindungswechsel der zentralen Protonen geht mit einer Änderung der mittels Konstantstromtechnik aufgenommenen Topographie einher, wie in Abb. 7.5 (d) für H_2Pc gezeigt. Somit kann, bei geeigneter Wahl des Injektionspunktes auf dem Molekül, an dem sich die Topographien der einzelnen Isomere signifikant unterscheiden, zeitgleich die Tautomerisation angeregt

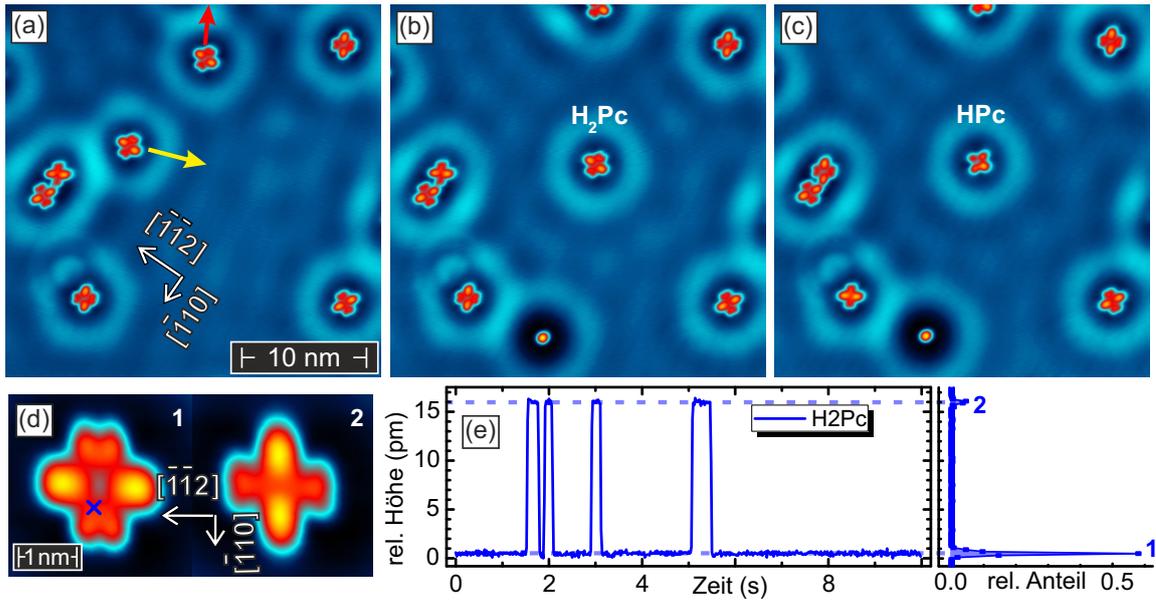


Abbildung 7.5 Die laterale Manipulation einzelner Phthalocyaninmoleküle mittels RTM-Spitze ist von (a) (vorher) nach (b) (nachher) gezeigt, wobei die Bewegungsrichtung zweier H_2Pc mit Pfeilen in (a) angedeutet ist. Das isolierte, zentrale H_2Pc wurde zudem von (b) nach (c) deprotoniert. Ein durch Probenkontakt von der Spitze deponiertes Ag-Atom ist im unteren Bildrand von (b) und (c) zu sehen. Die induzierte Tautomerisation eines intakten Moleküls ist mit beiden Isomeren in (d) gezeigt, welche zudem im Telegraphenrauschen (e) an einer ausgewählten Spitzenposition (blaues Kreuz in (d)) unterscheidbar sind. Die zeitlichen Anteile beider Zustände des Telegraphenrauschens sind in (f) aufsummiert. Die Parameter für (a)-(d) sind $U = -50 \text{ mV}$, $I = 100 \text{ pA}$; sowie (e): $U = -0,84 \text{ V}$, $I = 1,0 \text{ nA}$. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [142] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

und mittels Telegraphenrauschen der Bindungsplatz des Protons detektiert werden.

Der für H_2Pc und HPc gewählte Anregungspunkt ist in Abb. 7.5 (d) mit einem blauen Kreuz markiert. Dieser befindet sich um $\Delta_{[110]} = 375 \text{ pm}$ und $\Delta_{[112]} = 50 \text{ pm}$ aus dem Molekülzentrum versetzt, was die Unterscheidung aller Zustände sowohl bei H_2Pc als auch bei HPc ermöglicht. Ein für das intakte Molekül an dieser Position beispielhaft aufgenommenes Telegraphenrauschen ist in Abb. 7.5 (e) gezeigt. Hierbei können zwei definierte Niveaus mit einer Höhendifferenz von $\Delta \approx 16 \text{ pm}$ detektiert werden, wobei das untere Plateau Isomer 1 und das obere Isomer 2 nach Abb. 7.5 (d) widerspiegeln.

Die Übergänge sind klar identifizierbar und ermöglichen es, die Schaltrate f aus dem Telegraphenrauschen zu extrahieren. Hierfür wird die Gesamtzahl der Niveauübergänge gezählt und durch die Messdauer geteilt. Die Aufsummierung der Zeitanteile beider Plateaus ist am rechten Rand der Abbildung 7.5 (d) dargestellt und zeigt einen signifikanten Unterschied in der Besetzungswahrscheinlichkeit beider Isomere, was auf die in Kapitel 3.3 diskutierte Anisotropie des adsorbierten Moleküls zurückzuführen ist.

Die energieabhängige Tautomerisation wird mit der Variation der Spannung, welche an der Tunnelbarriere anliegt, ermittelt, da diese nach $E = e \cdot U$ äquivalent zur Energie der tunnelnden

Ladungsträger ist. Zunächst wurde die Schaltrate f für das intakte sowie deprotonierte Molekül in einem weiten Spannungsbereich aufgenommen. Dieser Messbereich ist bei niedrigen Energien beschränkt durch die Anregungsschwelle, ab welcher Tautomerisation detektiert werden kann, sowie bei hohen Energien durch eine mögliche Deprotonierung des Moleküls. Daraus folgen in $\Delta U = 0,1 \text{ V}$ Schritten die Spannungsbereiche $-2 \dots -0,5 \text{ V}$ sowie $0,5 \dots 1,5 \text{ V}$ für H_2Pc und $-2 \dots -0,1 \text{ V}$ sowie $0,1 \dots 1,2 \text{ V}$ für HPc , jeweils bei einem Tunnelstrom von $I = 1,0 \text{ nA}$ gemessen. Wie in Abbildung 7.6(a) zu sehen ist, nimmt die Schaltrate mit dem Betrag der an die Tunnelbarriere angelegten Spannung zu. Auf Grund der weiten Variation der Schaltrate pro Zeit über den Spannungsbereich wurden zur Detektion einer hinreichenden Anzahl an Schaltereignissen die Aufnahmezeiten des Telegraphenrauschens für die jeweiligen Spannungen angepasst. Daraus resultieren Messdauern von wenigen Minuten für die maximalen Spannungswerte, da hier eine hohe Schaltrate detektiert wird, sowie bis zu 24 Stunden für die niedrigsten Anregungsspannungen, da in diesem Fall die Wahrscheinlichkeit zur Anregung um mehrere Größenordnungen geringer ist.

Der qualitativ symmetrische Verlauf um das Fermi-niveau in Abbildung 7.6(a) deutet auf ein ladungsträgerinduziertes Schalten wie folgt hin: Ein Elektron kann, unabhängig davon ob es von der Sondenspitze durch das Molekül in das Substrat oder umgekehrt vom Substrat durch das Molekül zur Spitze tunnelt, das Molekül anregen. Dagegen wäre bei einem feldinduzierten Prozess eine Asymmetrie um das Fermi-niveau zu erwarten, da ein molekularer Dipol eine Vorzugsrichtung aufweisen würde. Dies deutet auf eine Molekülanregung durch inelastische Elektronenstreuungsprozesse hin, wie er bereits für andere Molekülsysteme beobachtet wurde [91, 139, 143].

Bei genauerer Betrachtung der Verläufe in Abbildung 7.6(a) fällt jedoch eine geringfügige Asymmetrie der Schaltrate zwischen positiven und negativen Spannungen auf. Diese kann mit resonantem Tunneln an Molekülorbitalen folgendermaßen begründet werden: Die Rate steigt für unbesetzte Zustände steiler an, hier konnte das LUMO bei einer Spannung von $U \approx 0,7 \text{ V}$ im vorherigen Abschnitt detektiert werden. Dagegen liegt das HOMO weiter entfernt vom Fermi-niveau bei etwa $U \approx -1,2 \text{ V}$. Zudem ist das LUMO energetisch verbreitert, wohingegen das HOMO in einem engeren Energiefenster lokalisiert werden kann. Somit kann der Beitrag durch resonantes Tunneln am LUMO zu einem steileren Anstieg der Schaltrate im positiven Spannungsbereich führen.

Wie eindeutig zu sehen ist, geschieht der Anstieg in beide Polarisationsrichtungen mit steigender Spannung jedoch nicht kontinuierlich, sondern es können vereinzelte Diskontinuitäten in Form von steilen Flanken beobachtet werden. Diese erscheinen einerseits für die beiden Molekülarten an unterschiedlichen Positionen, welche schwarz gestrichelt markiert sind, andererseits zeichnet sich ein qualitativ ähnlicher Verlauf mit Anstiegen bei $|U| = 0,4 \text{ V}$ sowie $|U| = 0,8 \text{ V}$ ab. Im Detail

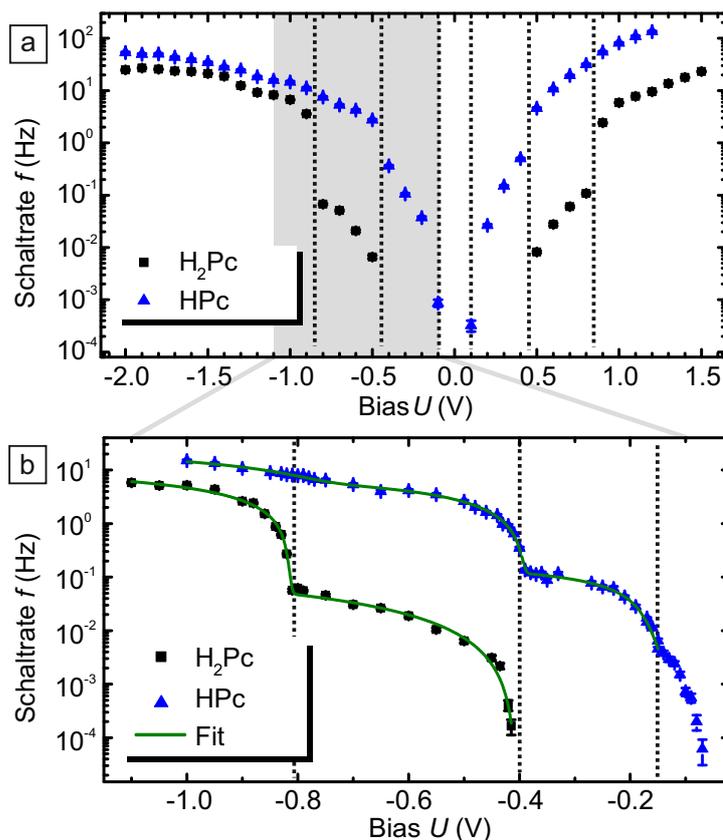


Abbildung 7.6 In (a) sowie (b) sind spannungsabhängige Schaltraten des intakten (schwarz) sowie deprotonierten (blau) Phthalocyaninmoleküls gezeigt. Diese wurden bei direktem Tunneln der Ladungsträger ($I = 1,0$ nA) in das Molekül aus einem gleichzeitig aufgenommenen Telegraphenrauschen ermittelt. Die Messdauern der einzelnen Datenpunkte variieren von wenigen Minuten für hohe Raten, bis zu einigen Stunden bei niedrigen Raten. In (b) ist die grüne Kurve an die Datenpunkte angepasst auf Basis einer Vibrationsanregung bei inelastischem Tunneln, wie in Abschnitt 5.2 diskutiert. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [142] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

ist für das intakte Molekül H_2Pc ein sprunghafter Anstieg zwischen $|U| = 0,8$ V und $|U| = 0,9$ V zu erkennen. In diesem Energiebereich zeigt HPc einen kontinuierlichen Verlauf. Im Gegensatz dazu ist zwischen $|U| = 0,4$ V und $|U| = 0,5$ V bei beiden Graphen eine Änderung zu sehen. H_2Pc erreicht hier eine signifikante Schaltrate und für HPc kann ein sprunghafter Anstieg verzeichnet werden. Zuletzt sei noch das Einsetzen der Schaltrate von HPc bei $|U| \approx 0,1$ V erwähnt, was sich deutlich unterhalb des Schwellwerts für H_2Pc befindet.

Die beobachteten steilen Anstiege werden im Folgenden genauer analysiert. Hierfür wurden Messungen mit einer erhöhten Datenpunktdichte insbesondere im Bereich der Diskontinuitäten gemessen. Aufgrund der zuvor beschriebenen Symmetrie und um einen Einfluss von HOMO ($\approx -1,3$ V) sowie LUMO ($\approx 0,7$ V) auszuschließen, beschränken sich die Anregungsparameter auf negative Spannungswerte zwischen $U = -0,07$ V und $U = -1,1$ V, ebenfalls bei einem Tunnelstrom von $I = 1$ nA. Die resultierenden Schaltraten für H_2Pc und HPc sind in schwarz respektive blau in Abbildung 7.6 (b) gezeigt. Hierbei bestätigt sich das Bild von steilen Flanken

Molekül	E_{IPB} (meV)	E_{S1} (meV)	E_{S2} (meV)
H ₂ Pc		406 ± 8	816 ± 4
HPc	159 ± 6	392 ± 7	754 ± 35

Tabelle 7.1 Aus den spannungsabhängigen Schaltraten in Abbildung 7.6(b) extrahierte Schwellwerte der Schwingungsmoden der N-H-Streckschwingung (S1 und S2) sowie der N-H-Biegeschwingung (IPB).

um etwa $|U| = 0,4 \text{ V}$ sowie $|U| = 0,8 \text{ V}$, sowie die deutlich reduzierte Anregungsbarriere für das deprotonierte Molekül.

Für eine detaillierte Analyse der Anregung wird je eine Funktion, wie in Abschnitt 5.2 diskutiert, an den spannungsabhängigen Tautomerisationsverlauf von HPc und H₂Pc angepasst. Hieraus kann der Energieschwellwert einzelner Moden, welche als Variable in der Funktion 5.7 auftaucht, extrahiert werden. Für das intakte Molekül ist die Summation zweier Moden in der Funktion ausreichend um den Verlauf zu rekonstruieren. Die resultierenden Schwellwerte werden als E_{S1} sowie E_{S2} bezeichnet und sind in Tabelle 7.1 aufgeführt. Diese beiden Moden sind auch für das deprotonierte HPc zu finden, welches zusätzlich noch einen niedrigeren Schwellwert E_{IPB} aufzeigt.

Die energetische Lage dieser drei Moden ist in guter Übereinstimmung mit den Bewegungen der zentralen N-H-Verbindungen [144]. Hierbei repräsentieren E_{S1} und E_{S2} die erste sowie die zweite Harmonische der Wasserstoff-Stickstoff-Streckschwingung, welche für das freie Molekül eine Energie von $E_{\text{S1}} = 406 \text{ meV}$ sowie $E_{\text{S2}} = 812 \text{ meV}$ besitzen [144]. Die niedrigste identifizierbare Mode für HPc ist die N-H- Biegeschwingung in der Molekülebene, deren Position gut mit der Schwingung für das freie Molekül bei $E_{\text{IPB}} = 155 \text{ meV}$ übereinstimmt [144]. Unterhalb dieser Energie kann der Verlauf nicht mehr mit hinreichend guter Konfidenz einzelnen Moden zugeschrieben werden. In diesem Energiebereich werden Beiträge von mehreren Schwingungen erwartet, darunter die Biegeschwingung aus der Molekülebene der N-H-Bindung ($E_{\text{OPB}} = 93 \text{ meV}$) sowie die C-N-Biegeschwinung in der Molekülebene ($E_{\text{CNIPB}} = 125 \text{ meV}$). Deshalb ist eine detailliertere Analyse auf Basis der vorliegenden Daten in diesem Bereich nicht möglich.

Für HPc setzt eine signifikante Tautomerisation demnach ab einem deutlich niedrigeren Schwellwert ein als es für das intakte H₂Pc der Fall ist. Das Entfernen eines Protons aus dem Zentrum erniedrigt also die Energiebarriere für eine Tautomerisation. Dies kann durch mehrere Effekte erklärt werden: Für H₂Pc lässt sich nur die trans-Konfiguration der inneren Protonen detektieren, weshalb bei einer Tautomerisation immer beide Protonen den Bindungsplatz wechseln müssen. Bei HPc wird hingegen nur die Position des einzig zentralen Protons an ein benachbartes Stickstoffatom geändert. Dies bedeutet im einfachsten Fall, dass die Energie für einen Bindungswechsel für H₂Pc doppelt so hoch ist wie für HPc.

Dieses einfache Bild einer doppelten Anregungsbarriere ist aus mehreren Gründen jedoch nicht

plausibel: (i) Es ist davon auszugehen, dass sich zwei Protonen im Zentrum des Phthalocyanins auf Grund von Coulombinteraktion gegenseitig beeinflussen, was für ein einzelnes nicht der Fall ist. (ii) Die Ladungsverteilung im Molekül ändert sich bei Deprotonierung, wie in Abschnitt 7.1.1 gezeigt. (iii) Bereits bei $E < 200$ meV ist eine signifikante Tautomerisation von HPc detektierbar, wohingegen diese erst ab $E \approx 400$ meV für H₂Pc einsetzt. Leider ist auf Grund der diskreten Anregungsniveaus ein direkter Zugang zur absoluten Barrierenhöhe nicht möglich.

Allerdings kann mit Hilfe der spannungsabhängigen Messreihe eine Aussage über die relative Lage der Moden zur Potentialbarriere der Tautomerisation getroffen werden. Hierfür wird der relative Anstieg bei Anregung einer Mode betrachtet um daraus Rückschluss auf den Übergangsprozess des Protons zu ziehen. Wie im späteren Verlauf an einem vereinfachten Modell erklärt wird, führt die Potentialänderung zu einem Übergang vom Tunnelprozess des Protons durch die Barriere im Falle des intakten Moleküls zu einer Anregung über die Barriere für das deprotonierte Phthalocyanin.

Die energieabhängige Tautomerisation zeigt klare Schwellwerte, welche sich mittels Gleichung 5.8 anpassen lassen. Dabei wurde bisher der Exponent auf einen Wert von $n = 1$ festgelegt, wodurch die Anregung über einen Einelektronenprozess impliziert wurde. Dies ist in guter Übereinstimmung mit vorherigen Studien [8, 91, 139]. Um diese Annahme im Rahmen dieser Arbeit zu überprüfen, wurden stromabhängige Messungen für verschiedene Spannungswerte auf dem intakten sowie dem deprotonierten Molekül durchgeführt. Die Messprozedur bei direkter Molekülanregung ist dabei äquivalent zu der vorher beschriebenen, wobei nun bei einem fixierten Spannungswert der Tunnelstrom variiert wird.

Dazu wurde für jede der vorher charakterisierten Schwingungsmoden eine stromabhängige Messserie bei einem fixierten Spannungswert für beide Molekülararten aufgenommen. Im Detail wurde sowohl für H₂Pc als auch für HPc bei jeweils $U = -0,9$ V sowie $U = -0,5$ V eine stromabhängige Messserie zur Analyse der zweiten sowie der ersten Harmonischen der N-H-Streckschwingung aufgenommen. Zusätzlich wurde für HPc bei $U = -0,2$ V eine Serie für die Biegeschwingung in der Molekülebene aufgenommen. Die resultierenden Schaltraten sind in Abb. 7.7 in einer doppellogarithmischen Auftragung gezeigt.

Diese Datensätze können mit einem Potenzgesetz der grundlegenden Form

$$f(I) = \sum_i a_i^{n_i} \cdot I^{n_i} \quad (7.1)$$

angepasst werden, wobei der Exponent n definiert, wie sich die Schaltrate mit steigendem Strom ändert. Die resultierenden Exponenten sind in Tabelle 7.2 angegeben. Die Annahme des Einelektronenprozesses bestätigt sich für fast alle Messkurven mit einem Potenzgesetz der Form $f(I) = a \cdot I^1$, das im Rahmen des Fehlers einen linearen Anstieg der Schaltrate mit steigendem

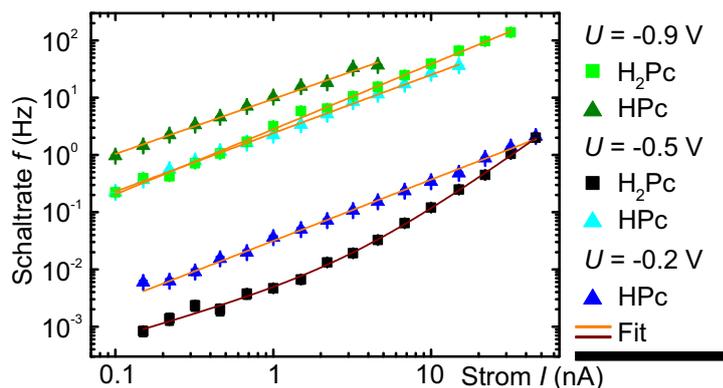


Abbildung 7.7 Für das intakte (deprotonierte) Phthalocyanin auf Ag(111) wurde bei zwei (drei) Spannungen die Abhängigkeit der Schaltrate mit steigendem Tunnelstrom direkt auf dem Molekül ermittelt. Die orangenen/schwarzen Geraden stellen an die Datenpunkte angepasste Potenzgesetze dar. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [142] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

Molekül	$U = -0,2 \text{ V}$	$U = -0,5 \text{ V}$	$U = -0,9 \text{ V}$
H ₂ Pc		$0,79 \pm 0,10 / 1,97 \pm 0,08$	$1,14 \pm 0,05$
HPc	$1,06 \pm 0,06$	$1,02 \pm 0,03$	$0,96 \pm 0,07$

Tabelle 7.2 Exponent n aus der stromabhängigen Messreihe in Abb. 7.7 für das intakte sowie deprotonierte Phthalocyanin bei Anregung der ersten ($U = -0,5 \text{ V}$) sowie der zweiten Harmonischen ($U = -0,9 \text{ V}$). Für HPc ist zusätzlich der Exponent für die N-H-Biegeschwingung in der Molekülebene angegeben ($U = -0,2 \text{ V}$).

Strom anzeigt.

Lediglich für das intakte H₂Pc bei einer Spannung von $U = -0,5 \text{ V}$ lässt der Einelektronenprozess keine hinreichende Anpassung zu. Wie zu erkennen ist, folgen die Daten einem nicht linearen, steileren Anstieg. Dies bedeutet, dass die Effektivität pro Elektron mit steigendem Strom zunimmt. Da sich dieser Verlauf mit einem Potenzgesetz der Form $f(I) = (a_1 \cdot I)^{n_1} + (a_2 \cdot I)^{n_2}$ nähern lässt, kann von einem Beitrag durch einen Mehrelektronenprozess ausgegangen werden. Die Exponenten $n_1 \approx 0,8$ und $n_2 \approx 2$ legen nahe, dass es sich um eine Überlagerung eines Einelektronen- sowie eines Zweielektronenprozesses handelt.

Im Allgemeinen reicht somit ein Elektron aus, um eine Tautomerisation des Phthalocyaninmoleküls anzuregen. Im Spannungsbereich $0,4 \text{ V} < |U| < 0,8 \text{ V}$ regt also ein Elektron die erste Harmonische der N-H-Streckschwingung an. Wohingegen ein Elektron bei $U > 0,8 \text{ V}$ die zweite Harmonische der N-H-Streckschwingung anregen kann. Für das intakte Molekül lässt sich jedoch auch ein Zweielektronenprozess bei $U = -0,5 \text{ V}$ feststellen. Hierbei wird das Molekül durch einen zweifachen inelastischen Streuprozess angeregt, wobei die Summe der beiden Anregungen zur Tautomerisation führt. Somit muss eine zweite Anregung innerhalb der Lebenszeit der Schwingung, welche in der Größenordnung von einigen Pikosekunden liegt [145], oder eines angeregten Zustandes, dessen Lebenszeit nicht bekannt ist, stattfinden. Die Effizienz dieses Vor-

gangs kann zudem mit der Anregung der zweiten Harmonischen verglichen werden. Der deutliche Unterschied in der Schaltrate, die direkte Anregung der höheren Harmonischen führt signifikant häufiger zu einer Tautomerisation, erscheint angesichts der Wahrscheinlichkeit der Anregung eines einzelnen Elektrons zwischen 10^{-9} und 10^{-14} in Kombination mit den Lebenszeiten jedoch plausibel.

Sowohl für H₂Pc bei $U = -0,9$ V als auch für HPc bei $U = -0,5$ V und $U = -0,9$ V lässt sich kein Hinweis auf einen Zweielektronenprozess finden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem im Folgenden präsentierten Modell der Potentialbarriere der Tautomerisation, welche in diesen drei Fällen bereits überwunden ist und somit eine zweifache Anregung die Effektivität des Prozesses nicht signifikant steigert. Für HPc bei $U = -0,2$ V könnte jedoch ein Zwei-Elektronen-Prozess beobachtet werden, falls sich diese Anregung unterhalb der Barriere befindet. Dies ist jedoch unwahrscheinlich, da auch bei der spannungsabhängigen Schaltrate kein signifikanter Anstieg bei einer potentiellen Anregung der zweiten Harmonischen der N-H-Biegeschwingung in der Molekülebene zu erkennen ist, welche in Abbildung 7.6 bei $U \approx 0,36$ V zu erwarten wäre. Dies ist in Übereinstimmung mit einem nicht beobachteten Zweielektronenprozess für $U = -0,2$ V und legt demnach bereits eine Anregung über die Barriere bei dieser niedrigen Spannung nahe. Es sei hier noch angemerkt, dass trotz des detektierten Zweielektronenprozesses für H₂Pc bei $U = -0,5$ V die Annahme des Einelektronenprozesses für die Datenanpassung in Abbildung 7.6 sinnvoll ist. Der für die Spannungsabhängigkeit gewählte Tunnelstrom liegt mit $I = 1,0$ nA in dem Bereich der Stromabhängigkeit, in welchem die lineare Potenz dominant ist.

Die mit beiden Messreihen gewonnenen Erkenntnisse können in einem qualitativen Modell der Potentiallandschaft für die Tautomerisation beider Moleküle zusammengefasst werden, wie in Abb. 7.8 dargestellt. Für das Phthalocyanin Molekül mit vier Bindungsplätzen der zentralen Protonen gibt es vier zugehörige Barrieren, die jedoch eine geschlossene Kurve bilden und somit in einer zweidimensionalen Darstellung eine unendliche Aneinanderreihung sich wiederholender Zustände ergibt. Da jedoch Barrieren auf Grund der Molekül-Substrat-Symmetrie als äquivalent angesehen werden können, beschränkt sich die Skizze auf eine Tautomerisationsbarriere, da dies zur Erklärung genügt. Die schwarze Kurve stellt die gesamte Potentiallandschaft für die Tautomerisation dar, wohingegen die rot eingezeichnete Parabel die N-H-Streckschwingung abstrahiert, da nicht klar ist, ob noch andere Moden an diesen Anregungsprozess gekoppelt sind. Im Zentrum dieser Analyse steht jedoch der unterschiedliche Übergang von der ersten Harmonischen zur zweiten Harmonischen N-H-Streckschwingung bei den beiden Protonierungsstufen des Phthalocyaninmoleküls, weshalb diese Abstraktion genügt.

Die in Abbildung 7.8 gezeigte Potentiallandschaft ändert sich dabei von H₂Pc zu HPc wie folgt: Für H₂Pc erreicht die Tautomerisation bei Anregung der ersten Harmonischen ν_1 nur eine niedrige Rate, da die Energie noch unterhalb des Potentialwallmaximums liegt und somit der Proto-

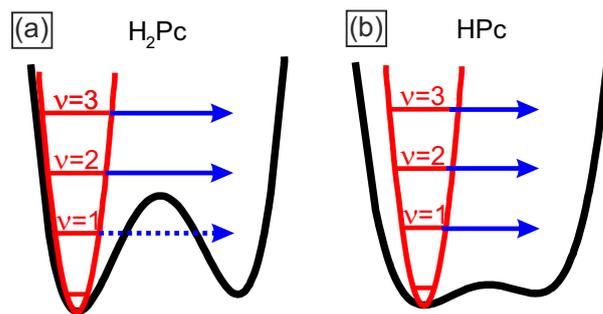


Abbildung 7.8 Das vereinfachte Potentialmodell für H₂Pc (a) und HPc (b) beinhaltet die Potentiallandschaft der Tautomerisation (schwarz) sowie der N-H-Streckschwingung (rot) mit den Energieniveaus der höheren Harmonischen. Mit blauen Pfeilen ist der Übergang der Protonen angedeutet. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [142] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

nenwechsel auf den quantenmechanischen Tunneleffekt zurückzuführen ist. Bei einer Anregung der zweiten Harmonischen ν_2 ist in Abbildung 7.6(b) ein signifikanter Anstieg um einen Faktor von $\frac{f_{-1V}}{f_{-0,6V}} = 322 \pm 20$ zu beobachten, was mit einer energetischen Anhebung des Systems über die Potentialbarriere erklärt werden kann. Daraus resultiert ein direkter Übergang, welcher eine deutlich erhöhte Effizienz gegenüber dem quantenmechanischen Prozess aufweist.

Für HPc ergibt sich aus Abbildung 7.6(b) hingegen ein um zwei Größenordnungen kleinerer Faktor von $\frac{f_{-1V}}{f_{-0,6V}} = 3,46 \pm 0,15$ beim Übergang von der ersten zur zweiten Harmonischen. Diese geringe Effizienzsteigerung und die bereits bei Energien von $E < 0,8 \text{ eV}$ hohe Schaltrate zeigen, dass bereits bei Anregung der ersten Harmonischen die Potentialbarriere überkommen wird. Somit kann von einer deutlich reduzierten Potentialbarriere auf Grund der Deprotonierung zu HPc ausgegangen werden. Die geringe Steigerung der Schaltrate oberhalb von $U > 0,8 \text{ V}$ ist auf das Öffnen eines weiteren Anregungskanals zurückzuführen.

Diese Annahme bestätigt sich zudem bei der Analyse des Übergangs zur dritten Harmonischen für das intakte Molekül. Dieser ergibt einen Faktor von $\frac{f_{-1V}}{f_{-0,6V}} = 3,05 \pm 0,13$, welcher in guter Übereinstimmung mit dem ersten Übergang für das deprotonierte Molekül ist. Somit kann auch hier von einem äquivalenten Prozess oberhalb der Barriere mit zusätzlichem Anregungskanal in Form einer höheren Harmonischen Anregung ausgegangen werden.

Die Annahme der beiden Übergänge von Protonen in Phthalocyanin, sowohl quantenmechanisches Tunneln als auch die Anregung über die Barriere, wird einerseits durch Studien an ähnlichen Systemen, wie Porphycen auf verschiedenen Oberflächen [146, 147] und Naphthalocyanine auf Ag(111) [148], andererseits durch eine im Folgenden diskutierte modifizierte Potentiallandschaft (siehe Abschnitt 7.2.1) untermauert. Trotzdem kann ein thermisch aktivierter Prozess nicht ausgeschlossen werden, wie er für H₂Nc auf Ag(111) bei höheren Temperaturen ($T > 100 \text{ K}$) als dominante Anregung identifiziert wurde. Die hier durchgeführten Experimente finden jedoch bei einer Temperatur von $T \approx 4,3 \text{ K}$ statt. Die thermischen Energie $E \approx 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ ist somit

um etwa zwei Größenordnungen geringer als die hier gemessenen Schwellwerte der Tautomerisation von mindestens $E \approx 7 \cdot 10^{-2}$ eV. Weitere Erkenntnisse würden eine Substitution der inneren Wasserstoffatome mit Deuterium liefern, wie es für Porphycen von Koche *et al.* durchgeführt wurde [146].

Ein bisher nicht diskutiertes Szenario ist der zweistufige Tautomerisationsprozess, wie er für Porphycen [146] beobachtet und für Naphthalocyanin vermutet wurde [148]. Äquivalent dazu würde im Falle von Phthalocyanin zunächst ein Proton zu einem benachbarten Stickstoffbindungsplatz schalten, was eine 90° Bindung beider Protonen zur Folge hätte. Dieser Zwischenzustand könnte entweder zurück in die Ausgangsposition relaxieren oder bei Bindungswechsel des anderen Protons zu einer Tautomerisation führen. Da ein solcher Zwischenzustand nie beobachtet werden konnte, muss dieser, sofern er existiert, eine Lebenszeit unterhalb der Zeitauflösung des beschriebenen Experimentes haben, was in etwa einer Millisekunde entspricht. Dieser Prozess könnte jedoch ebenfalls die beobachteten unterschiedlichen Schwellwerte für H_2Pc und HPc wie folgt erklären.

Im Rahmen dieses Modells wird davon ausgegangen, dass die Anregung der ersten Harmonischen bereits für den Bindungswechsel eines einzelnen Protons reicht, was zur Tautomerisation bei HPc führt. Für das intakte Phthalocyanin muss hingegen Energie für zwei Bindungswechsel aufgebracht werden. Dies hat zur Folge, dass im Fall von H_2Pc bei Anregung der ersten Harmonischen der *cis*-Zwischenzustand zunächst angeregt wird, dieser jedoch auf Grund einer fehlenden zweiten Anregung häufig wieder in den Ausgangszustand relaxiert. Erst mit Einsetzen der zweiten Harmonischen ist genügend Energie für den zweiten Schritt vorhanden und die Schaltrate steigt signifikant an. Konsistent dazu zeigt die Stromabhängigkeit einen Beitrag eines Zweielektronenprozesses ausschließlich für das intakte Molekül bei Anregung der ersten Harmonischen. Im Falle eines zweistufigen Prozesses wäre die Zeitspanne zwischen zwei anregenden Elektronen kurz genug, um während der Lebenszeit des Zwischenzustands eine erneute Anregung zu induzieren. In diesem Punkt muss jedoch eine genauere Unterscheidung gemacht werden.

Davon ausgehend, dass das Proton im Zwischenzustand ein lokales Minimum besetzt und ähnlich zu dem Ausgangszustand gebunden ist, können in beiden Zuständen äquivalente Schwingungsmoden angeregt werden. Somit könnte eine Anregung für das Proton im Zwischenzustand ähnlich wahrscheinlich wie für das noch im Ausgangszustand befindliche sein. Damit wäre unter einer zweiten Anregung eine Tautomerisation nur mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 50% beobachtbar und der Exponent der stromabhängigen Schaltrate sollte $n < 2$ betragen. Liegt dagegen eine geänderte Bindungsform für den angeregten Zustand vor, kann diese Annahme so nicht getroffen werden und eine Anregung würde gegebenenfalls nur das im Ausgangszustand befindliche Proton schalten. Dies würde zu dem beobachteten Exponenten von $n \approx 2$ passen.

Zudem sollte in ersterem Fall ein verändertes Verhalten für HPc bei hohen Strömen beobachtbar sein. Unter der Annahme, dass sowohl eine erneute N-H-Bindung sowie ein Zwischenzustand mit einem Zweielektronenprozess anregbar sind, sollte es zu einer erhöhten Anzahl an Mehrfachanregungen kommen. Auf Grund der kurzen Lebenszeiten angeregter Zustände muss von einem Zeitrahmen des Zweielektronenprozesses unterhalb der möglichen Detektionszeit im RTM ausgegangen werden. Eine direkte Detektion sowie eine Unterscheidung zwischen Mehrfachanregung und direkt aufeinanderfolgender Einfachanregung bei einzelnen Ereignissen sind somit nicht möglich. Jedoch ist die Schaltrate niedrig genug, dass die mittlere Zeit zwischen einzelnen Ereignissen um mindestens einen Faktor 10 größer ist als die für diese Experimente mögliche Zeitauflösung. Würden dennoch doppelte Schaltereignisse unterhalb der Detektionszeit in einer statistisch signifikanten Abweichung zur Schaltrate für Einzelereignisse detektiert, wäre dies ein starkes Indiz für eine Zweifachanregung. Leider ermöglicht die Datenlage auf Grund der nicht optimierten Rückkopplungsschleife des Systems und der damit nicht optimierten Zeitauflösung keine genauere Analyse. Um die doppelten Übergänge detaillierter zu untersuchen, müsste deshalb die Messung gegebenenfalls im Konstanthöhenmodus durchgeführt werden.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die zu Grunde liegenden Schwingungsmoden der Tautomerisationsanregung eindeutig als N-H-Streckschwingung sowie als N-H-Biegeschwingung identifiziert werden können. Die bei Deprotonierung des Moleküls signifikant veränderte Schaltwahrscheinlichkeit legt eine geänderte Potentiallandschaft nahe. Die deutlich erniedrigte Barriere ermöglicht in diesem Modell den Wechsel von quantenmechanischem Tunneln zu direkter Anregung der Protonen über die Barriere.

7.2 Externe Manipulation des intramolekularen Protonentransfers von Phthalocyanin

Die Tautomerisation adsorbierter Phthalocyaninmoleküle wurde im vorherigen Abschnitt für einzelne, isolierte Moleküle betrachtet. Benachbarte Adsorbate, wie einzelne Atome oder Molekülgruppen, können jedoch Einfluss auf das Schaltverhalten von Molekülen haben, wie bereits in den ersten Rastertunnelmikroskopieuntersuchungen einzelner Nanoschalter gezeigt wurde [8, 149]. Diese Untersuchungen beschränken sich jedoch auf die qualitative Beeinflussung eines Porphyrin Moleküls. In den folgenden Kapiteln wird deshalb gezeigt, wie ein einzelnes Adatom die Energiebarrieren eines Phthalocyaninmoleküls beeinflusst. Zudem wird in diesem Abschnitt der bisher kaum untersuchte Substrateinfluss auf den intramolekularen Protonentransfer betrachtet, wobei auf zwei unterschiedliche Molekül-Substrat-Kombinationen eingegangen wird.

7.2.1 Einfluss von Adatomen

In diesem Abschnitt wird der Einfluss von Adatomen auf die Tautomerisation von Phthalocyanin betrachtet. Dazu werden einzelne Ag-Adatome in Kontakt mit einzelnen Phthalocyaninmolekülen gebracht und die Schaltrate der resultierenden Verbindungen analysiert. Hierbei zeigt sich eine signifikante Änderung der vorher ermittelten Potentiallandschaft der Tautomerisation.

Adsorption und Geometrie von $\text{HPc}(\text{Ag})$ und $\text{H}_2\text{Pc}(\text{Ag-X})$

Ein einzelnes Ag-Atom, welches durch Kontakt zwischen der Sondenspitze und der Ag-Oberfläche deponiert wurde, kann durch laterale Manipulation kontrolliert in Kontakt mit einem Phthalocyaninmolekül gebracht werden (siehe Abschnitt 6.4). Eine solche Atommanipulation ist in Abbildung 7.9 gezeigt. Als Ausgangszustand wird hierfür ein separiertes HPc genommen, wie es in (a) gezeigt ist und bereits im vorherigen Abschnitt analysiert wurde. Am unteren Bildrand ist ein einzelnes Ag-Atom als Erhöhung zu sehen. Dieses wurde zu (b) in Kontakt mit dem deprotonierten Molekül gebracht, wie mit einem weißen Pfeil angedeutet. Das resultierende $\text{HPc}(\text{Ag})$ erscheint im Vergleich zu HPc deutlich erhöht, wie anhand der umliegenden H_2Pc Moleküle klar zu erkennen ist.

Das so modifizierte Molekül besitzt, äquivalent zu HPc, vier differenzierbare Zustände, welche in Abbildung 7.9(c) von 1 – 4 dargestellt sind. Eine Tautomerisation zwischen diesen Zuständen kann ebenfalls durch Injektion von Ladungsträgern in das Molekül ausgelöst werden. Bei geeigneter Spitzenposition auf dem Molekül, in Abbildung 7.9(c) mit einem grünen Kreuz markiert, können die vier Isomere anhand ihrer topographischen Höhe detektiert werden. Ein an diesem Punkt aufgenommenes Telegraphenrauschen mit den zugehörigen Niveaus ist in (d) gezeigt, wobei der relative Anteil der Zustände am rechten Rand summiert ist. Die unterschiedlichen Anteile erklären sich auch in diesem Fall mit dem Symmetriebruch zwischen Molekül und Probe, wie er in Abschnitt 3.3 diskutiert wird.

Neben dem deprotonierten ist auch das intakte Phthalocyaninmolekül mit einem Silberatom modifizierbar. Für $\text{H}_2\text{Pc}(\text{Ag})$ wurden zunächst vier Adsorptionsplätze unter dem Molekül realisiert, wie in Abbildung 7.9(e) gezeigt. Auf Grund der topographischen Asymmetrie wird angenommen, dass sich in den oberen beiden Bildern das Adatom an dem oberen Arm des Moleküls befindet, welcher entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung zeigt. Dieser Arm wird, wie in Abschnitt 3.3 diskutiert, in Bezug auf das Isomer als stabil bezeichnet und gibt dieser Modifikation den Namen $\text{H}_2\text{Pc}(\text{AgS})$. Dementsprechend ist in der unteren Reihe das Atom an einem Benzolring entlang der $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung zu vermuten, was auf Grund der metastabilen Position als $\text{H}_2\text{Pc}(\text{AgM})$ bezeichnet wird. Die linke sowie rechte Spalte stellen jeweils ein Tautomer der beiden H_2Pc Modifikationen

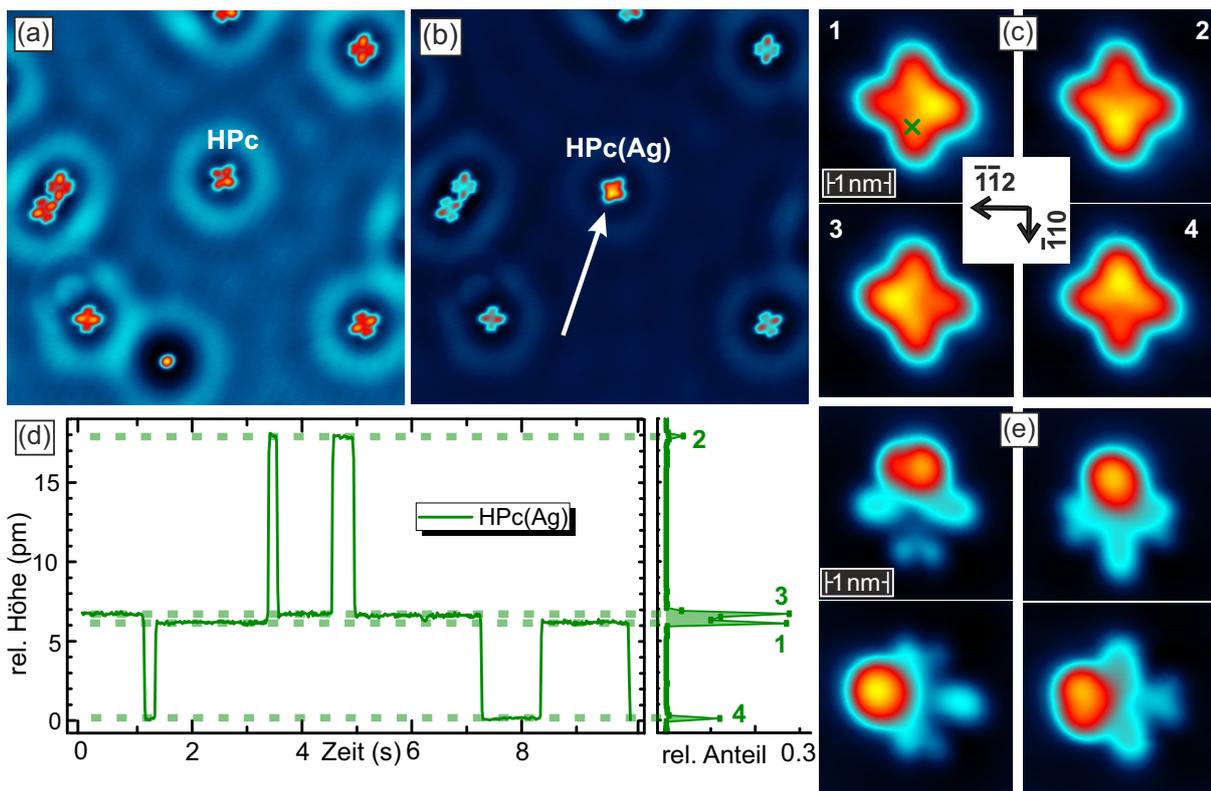


Abbildung 7.9 Phthalocyanin auf Ag(111): Von (a) nach (b) wurde ein Ag-Atom in das isolierte HPc manipuliert, wie mit einem weißen Pfeil angedeutet. Die vier Isomere des resultierenden HPc(Ag) sind in (c) gezeigt. Ein am grünen Kreuz in (c) aufgenommenes Telegraphenrauschen ist in (d) dargestellt, wobei die aufsummierten Niveaus am rechten Rand nach den Isomeren in (c) nummeriert sind. In (e) ist in der oberen Zeile $\text{H}_2\text{Pc}(\text{Ag-M})$, in der unteren Zeile $\text{H}_2\text{Pc}(\text{Ag-S})$ mit jeweils den beiden Isomeren in den Spalten gezeigt. Die Parameter der Topographieraufnahmen sind $U = -0,05 \text{ V}$, $I = 0,1 \text{ nA}$. Das Telegraphenrauschen wurde bei $U = -1,05 \text{ V}$, $I = 1,0 \text{ nA}$ aufgenommen. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [142] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

dar, zwischen welchen ebenfalls durch einen Spannungspuls auf dem Molekül geschaltet werden kann.

Topographisch erscheint das HPc(Ag) symmetrisch in allen Isomeren, wohingegen für beide H_2Pc Modifikationen eine starke Asymmetrie in Abbildung 7.9 zu beobachten ist. Die unterschiedliche Erscheinung sowie die eingeschränkte Auswahl an Ag-Adsorptionsplätzen sind im Folgenden kurz erläutert.

Wird das Ag-Atom in Kontakt mit einem HPc gebracht, entsteht in allen beobachteten Fällen eine Struktur wie sie in Abbildung 7.9 (c) gezeigt wurde. Dies lässt vermuten, dass es sich hierbei um eine bevorzugte Position des Atoms am Molekül handelt. Zudem bleibt diese Verbindung bei lateraler Manipulation des Komplexes auf der Oberfläche intakt, wie in Abbildung 7.10 (a)-(c) dargestellt. Die weißen Pfeile deuten die Verschiebung des Moleküls an. Bei einer weiteren Deprotonierung des HPc(Ag), das heißt das verbleibende Wasserstoffatom im Zentrum wird entfernt, wird ebenfalls ein stabiler Komplex zwischen Ag-Atom und Pc erreicht, wie in Ab-

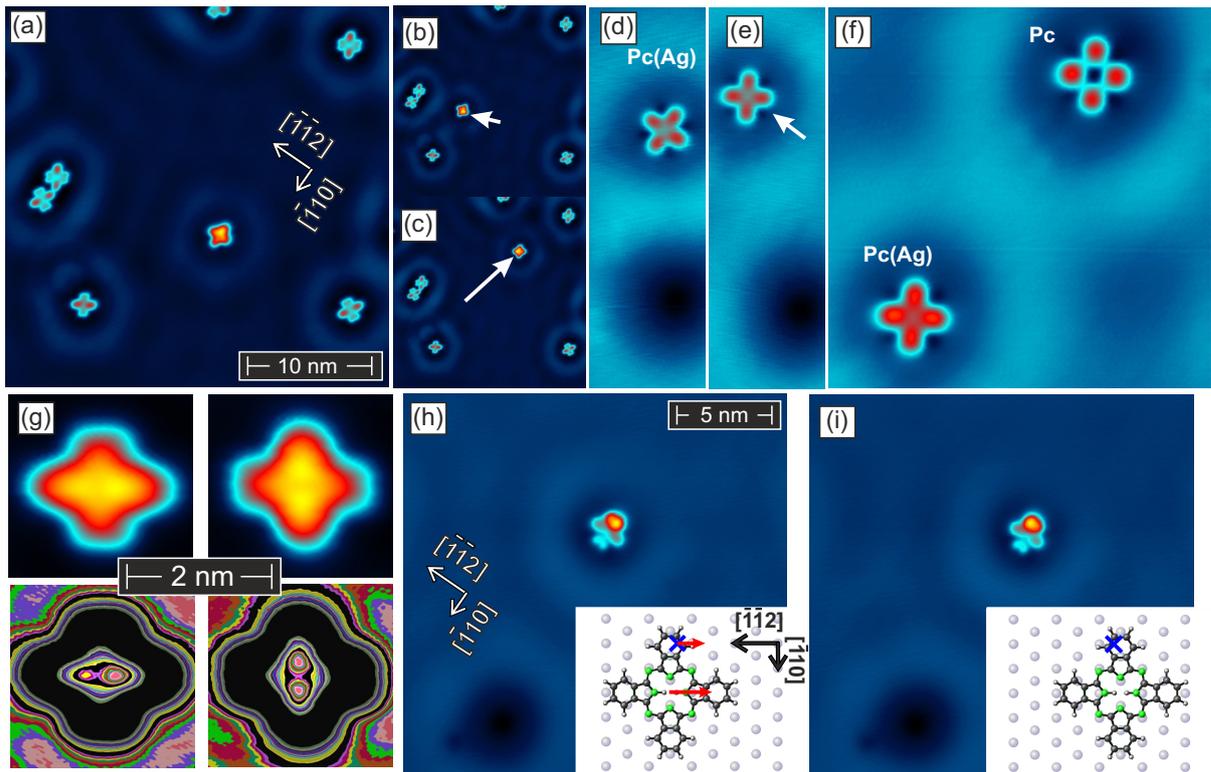


Abbildung 7.10 Ag-Phthalocyanin-Komplexe auf Ag(111): Von (a) über (b) nach (c) wurde ein HPC(Ag) zweifach manipuliert, wobei der Komplex intakt bleibt. Von (d) nach (e) wurde ein PC(Ag) manipuliert, welches ebenfalls einen stabilen Komplex bildet. In (f) ist der Vergleich zwischen einem PC(Ag) und einem reinen Pc gezeigt. In (g) ist eine vergrößerte Aufnahme von H₂Pc(Ag) in beiden Tautomeren dargestellt, wobei der Farbgradient in der unteren Reihe die topographische Asymmetrie des Komplexes hervorhebt. Von (h) nach (i) wurde das H₂Pc(Ag-M), wie im Strukturmodell mit roten Pfeilen angedeutet, verschoben. Dabei ändert sich die topographische Erscheinung, was sowohl die Asymmetrie des Komplexes als auch die schwache Bindung zwischen Ag-Adatom und H₂Pc zeigt. Parameter der Topographien sind $U = -0,05 \text{ V}$, $I = 0,1 \text{ nA}$. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [142] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

bildung 7.10 (d) nach (e) unter Verschiebung zu erkennen ist. Ein Vergleich mit einem zweifach deprotonierten Phthalocyanin ohne Ag-Atom in Abbildung 7.10 (f) verdeutlicht, dass es sich hierbei tatsächlich um ein PC(Ag) handelt. Die Stabilität beider Deprotonierungsstufen sowie die vierfache Symmetrie sowohl von HPC(Ag) als auch PC(Ag) legen nahe, dass sich das Adatom zentral am Molekül befindet und dort eine stabile Bindung eingeht, wie es von verschiedenen Übergangsmetallphthalocyaninen bekannt ist [150] und für AgPc gezeigt wurde [112].

Für H₂Pc werden drei Modifikationen untersucht, wobei jede eine Tautomerisation ermöglicht und somit zwei Isomere aufweist. Das Adatom kann sich einerseits, wie bei HPC beobachtet, zentral am Molekül befinden. Die Isomere sind hierfür in je einer Spalte in Abbildung 7.10 (g) in zwei Farbkodierungen gezeigt. Die Farbdarstellung der unteren Zeile ermöglicht mit einem starken Gradienten eine lokale Analyse der Topographie. Die daraus ablesbaren Symmetrien im Zentrum geben für das linke Isomer, an welchem die zentralen Protonen entlang der $[\bar{1}\bar{1}2]$

Achse gebunden sind, eine gebrochene Spiegelsymmetrie entlang dieser Achse. Dagegen lässt sich für das rechte Isomer kein Symmetriebruch entlang der N-H Bindungsrichtung feststellen. Dies deutet auf einen induzierten Symmetriebruch durch das Ag-Atom hin. Auf Grund der beobachteten Brückenposition als Bindungsplatz für das freie Molekül kann gefolgert werden, dass sich zentral unter dem Molekül kein Adsorptionsplatz für ein Ag-Atom befindet. Es gibt jedoch einen Gitterplatz mit einer Links- oder Rechtsverschiebung von einer halben Gitterkonstante aus dem Molekülzentrum, womit sich die beobachtete Asymmetrie des Komplexes erklären lässt. Aus der Orientierung des Atoms am Substrat lässt sich zudem schließen, dass die Interaktion mit dem Substrat stärker ist als mit dem Molekül. Unter Manipulation des Moleküls bleibt dieser Komplex zudem nicht stabil, was diese Annahme bekräftigt.

Andererseits ist es für das H₂Pc möglich, das Atom an einem der Benzolringe zu platzieren, wie bereits zuvor diskutiert. Die Isomere der beiden daraus resultierenden Modifikationen wurden zuvor in Abbildung 7.9(e) gezeigt. Um Adsorptionsplatz und Interaktion zu analysieren, wird der Komplex wiederum lateral verschoben. Beispielhaft ist dies von Abbildung 7.10 (h) nach (i) für das H₂Pc(AgM) gezeigt. Eine Verschiebung des Moleküls ändert die topographische Erscheinung. Dies deutet auf eine ebenfalls schwache Bindung zwischen Molekül und Substrat hin. Wird die Symmetrie genauer betrachtet, so fällt klar die bereits erwähnte Asymmetrie in beiden Fällen entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung auf. Das auftretende Maximum an einem Arm lässt vermuten, dass dort das Atom lokalisiert ist. Die zusätzliche Asymmetrie entlang der $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung, welche sich unter Verschiebung invertiert, zeigt zudem, dass auch hier eine nicht-zentrierte Position des Atoms bezüglich des Moleküls vorliegt. Bei der Betrachtung des Atomgitters, wie es in 7.10(h) und (i) gezeigt ist, wird ersichtlich, dass es auch hier keinen zentrierten Adsorptionsplatz für das Adatom auf dem Silbersubstrat gibt. Auf Grund der beobachteten Symmetrien wird eine Adsorption des Atoms an dem mit einem blauen Kreuz markierten Ort bezüglich des Moleküls vermutet. Weitere Plätze näher am Molekülzentrum oder weiter entfernt können jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Energieabhängige Schaltraten von HPc(Ag)/H₂Pc(Ag-X)

Um den Einfluss eines Adatoms auf die Energielandschaft der Tautomerisation zu untersuchen, wird äquivalent zu der Analyse in Abschnitt 7.1.2 Telegraphenrauschen auf HPc(Ag) sowie H₂Pc(AgS) und H₂Pc(AgM) spannungsabhängig aufgenommen und ausgewertet. Die resultierenden Schaltraten f sind in Abbildung 7.11(a) und (c) gezeigt. Als Referenzwerte sind zudem die Daten für HPc und H₂Pc erneut aufgetragen.

Werden zunächst die Schaltraten für HPc(Ag) in Abbildung 7.11(a) (rot) betrachtet so fällt auf, dass diese nicht dem Verlauf für HPc folgen, sondern qualitativ dem des reinen H₂Pc entsprechen. Die höhere Energieauflösung im Bereich von $U = -0,4 - -1,1$ V, wie sie in Abbildung 7.11(b)

dargestellt ist, verdeutlicht diesen Trend. Durch das eingebrachte Atom in HPc verschiebt sich der Schwellwert für eine signifikante Tautomerisation zurück zu $|U| = 0.4 \text{ V}$. Es induziert also nur die N-H-Streckschwingung einen Protonenwechsel, energetisch tiefer liegende Moden haben keinen Einfluss mehr. Dies lässt darauf schließen, dass die Potentialbarriere der Tautomerisation ähnlich zu der des H₂Pc ist. Das heißt, dass die Änderung durch das Entfernen eines Protons von H₂Pc zu HPc mit dem Einbringen eines Ag-Atoms qualitativ kompensiert werden kann.

Quantitativ lässt sich jedoch ein Unterschied von HPc(Ag) im Vergleich zu H₂Pc feststellen. Zwischen 0,4 V und 0,8 V ist die Schaltrate für das modifizierte HPc höher. Oberhalb einer Anregung der zweiten Harmonischen invertiert jedoch dieses Verhalten: Das Verhältnis der Schaltraten oberhalb und unterhalb der zweiten Harmonischen aus Abbildung 7.11(b) ergibt $\frac{f_{-1V}}{f_{-0,6V}} = 322 \pm 20$ für H₂Pc sowie mit $\frac{f_{-1V}}{f_{-0,6V}} = 38,1 \pm 0,2$ für HPc(Ag). Da bei Anregung der zweiten Harmonischen von einem direkten Übergang auszugehen ist, spricht die geringere Schaltrate bei HPc(Ag) für eine niedrigere Anregungswahrscheinlichkeit der Tautomerisation. Dies kann an einer Dämpfung durch das Adatom oder eine geänderte Ankopplung des Moleküls an das Substrat liegen. Bei Energien von $E < 0,8 \text{ eV}$ basiert der Übergang hingegen auf quantenmechanischem Tunneln, weshalb die Effektivität von der Höhe der Barriere dominiert wird. Somit kann die höhere Schaltwahrscheinlichkeit in diesem Spannungsbereich mit einer kleineren Tautomerisationsbarriere für HPc(Ag) im Vergleich zu H₂Pc begründet werden.

Die Schaltraten für beide H₂Pc-Modifikationen folgen qualitativ ebenfalls dem Verlauf des intakten Phthalocyanins, wie in Abbildung 7.11 (c) zu sehen. Quantitativ sind jedoch deutliche Abweichung bei H₂Pc(Ag-M) (grün) zu verzeichnen: Die Schaltrate ist im gesamten Spannungsbereich um mehr als eine Größenordnung niedriger.

Eine Analyse der Verweildauer der Protonen an den verschiedenen Molekülarmlen zeigt, dass die lokale Positionierung des Ag-Adatoms einen starken Einfluss auf die Stabilität der Zustände hat. Im Detail wurde dazu der relative Zeitanteil der Protonenbindung am stabilen und metastabilen Arm analysiert. Die Ergebnisse für H₂Pc, H₂Pc(Ag-S) sowie H₂Pc(Ag-M) sind in Abbildung 7.11 (d) dargestellt. Für H₂Pc sowie H₂Pc(Ag-S) lässt sich, in Übereinstimmung mit den Schaltraten, ein ähnlicher Verlauf ermitteln. Wie auf Grund des Symmetriebruchs zwischen Substrat und Molekül zu erwarten, ist der stabile Arm die bevorzugte Bindungsposition. Dieser Einfluss verringert sich mit steigender Ladungsträgerenergie. Dabei ist im Bild der Potentiallandschaft der sinkende Einfluss der Barrierenform mit Anregung des Systems weit über die Barrieren zu erklären, weshalb sich die Werte einer 50/50 Verteilung nähern. Zusätzlich zeigt sich, dass der stabile Arm im Fall von H₂Pc(Ag-S) beeinflusst wird, da die Verweildauer im stabilen (metastabilen) Zustand im gesamten Verlauf niedriger (höher) ist als es für H₂Pc der Fall ist. Dies kann mit einem repulsiven Effekt vom Ag-Adatom auf das am stabilen Arm gebundene Proton erklärt werden. Diese Hypothese wird durch die Destabilisierung des Zustands entlang der metastabilen

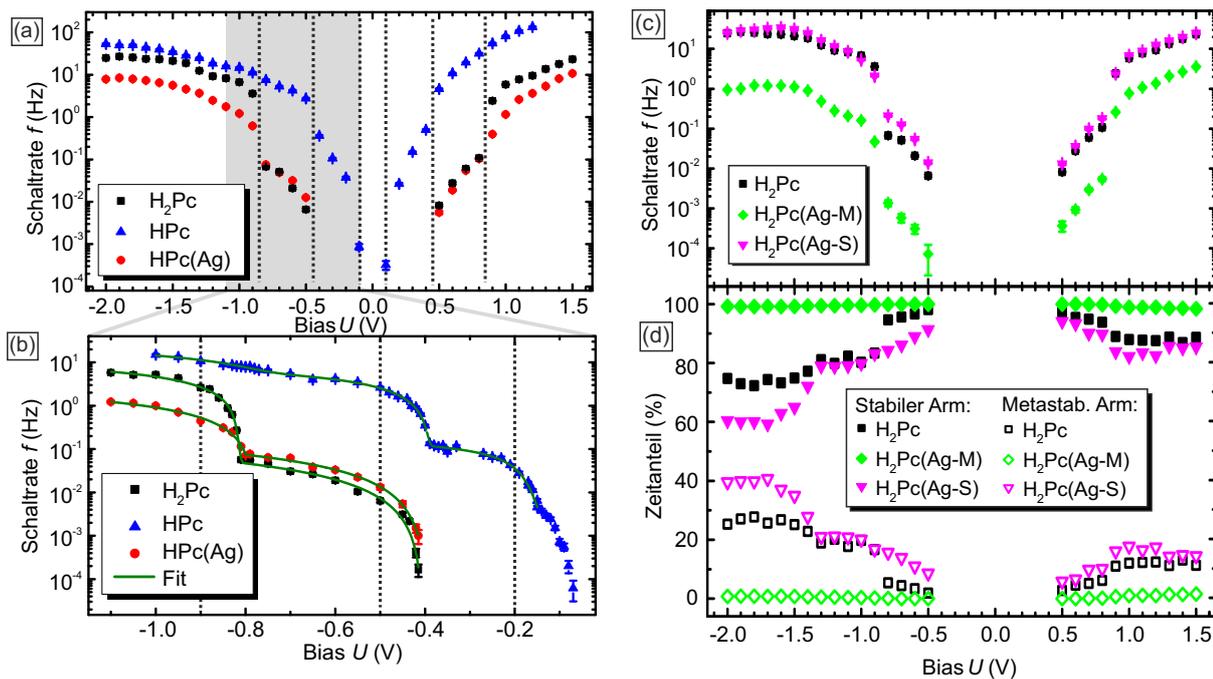


Abbildung 7.11 In (a) sowie (b) sind energieabhängige Schaltraten von H_2Pc , HPc und $HPc(Ag)$ gezeigt. Diese wurden bei direktem Tunneln der Ladungsträger ($I = 1, 0$ nA) in das Molekül aus einem gleichzeitig aufgenommenen Telegraphenrauschen ermittelt. Die Messdauern der einzelnen Datenpunkte variieren von wenigen Minuten für hohe Raten, bis zu einigen Stunden bei niedrigen. In (b) ist die grüne Kurve an die Datenpunkte angepasst auf Basis einer Vibrationsanregung bei inelastischem Tunneln, wie in Abschnitt 5.2 diskutiert. In (c) sind äquivalent dazu die Schaltraten von H_2Pc sowie den beiden Modifikationen $H_2Pc(Ag-S)$ und $H_2Pc(Ag-M)$ aufgetragen. Die daraus extrahierten relativen Zeitanteile der Protonenbindung an den jeweiligen Achsen, stabil und metastabil, sind in Abbildung (d) gezeigt. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [142] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

Achse im Fall des $H_2Pc(Ag-M)$ bekräftigt. Über den gesamten Energiebereich befinden sich die Protonen den größten Teil der Zeit entlang der stabilen Achse.

An diesem Punkt soll noch einmal auf den bisher nicht auszuschließenden zweistufigen Tautomerisationsprozess im Fall von H_2Pc eingegangen werden. Wie im vorherigen Kapitel diskutiert, konnte ein solcher zweistufiger Übergang der Protonen nicht beobachtet werden, was jedoch auf Grund der limitierten Zeitaufösung des Experiments im Bereich von ≈ 1 ms diesen Prozess nicht ausschließt. Auch für die modifizierten Phthalocyanine ließen sich die Beobachtungen prinzipiell durch einen zweistufigen Prozess erklären.

Der unterschiedliche Anstieg der Tautomerisationsrate beim Übergang von der ersten zur zweiten Harmonischen zwischen $HPc(Ag)$ und H_2Pc könnte in diesem Szenario damit erklärt werden, dass für das deprotonierte Molekül eine zweite Anregung keine signifikante Steigerung der Effizienz bedingt, da in diesem Fall kein zweistufiger Prozess vorliegt. Diese Vermutung könnte mit einer stromabhängigen Messung bei $|U| < 0,8$ V genauer analysiert werden. Hier würde das Ausbleiben eines Zweielektronenprozesses für eine zweistufige Anregung bei H_2Pc sprechen, da nur

die Energie und nicht die Anzahl der Ladungsträger für nur ein Proton entscheidend wäre. Die Beobachtung eines Exponenten von $n = 2$ hingegen würde eine Steigerung der Effizienz durch die Anregung der zweiten Harmonischen nahelegen. Auf Grund der Instabilität des Komplexes bei höheren Strömen war eine aussagekräftige Analyse diesbezüglich bisher nicht möglich, könnte aber in weiterführenden Experimenten detaillierter untersucht werden.

Die beiden Modifikationen des intakten Moleküls $\text{H}_2\text{Pc}(\text{Ag-M})$ und $\text{H}_2\text{Pc}(\text{Ag-S})$ lassen diesbezüglich keinen weiteren Schluss zu, da eine Unterscheidung beider Prozesse ohne hinreichende Zeitauflösung hier nicht möglich ist. Deshalb bleibt die Frage, ob ein einstufiger oder zweistufiger Prozess bei der Tautomerisation des intakten Moleküls vorliegt, im Rahmen dieser Arbeit unbeantwortet.

Zusammenfassend bestätigen die an den mit Silberatomen modifizierten Phthalocyaninkomplexen durchgeführten Messungen die bereits in Abschnitt 7.1.2 für H_2Pc und HPc vorgestellte Annahme bezüglich der Potentiallandschaft für Protonentransfer im Molekül. Zudem zeigen die Ergebnisse, dass mit Hilfe einzelner Atome Barrieren signifikant geändert werden, womit die Möglichkeit der kontrollierten Manipulation von Reaktionspfaden eröffnet wird.

7.2.2 Chirale Tautomerisation induziert durch Adsorption

Neben einzelnen Adsorbaten kann auch die Wahl des Substrates einen signifikanten Einfluss auf die Tautomerisation haben. Dies zeigt sich bereits in der aufgehobenen Entartung zwischen den beiden Molekülachsen für H_2Pc auf $\text{Ag}(111)$, wie bereits in den vorausgegangenen Abschnitten diskutiert. Eine Studie über CuPc auf $\text{Ag}(001)$ von Mugarza *et al.* legt zudem nahe, dass die Rotation eines Moleküls zu den Hochsymmetrieachsen eine Chiralität elektronischer Zustände induzieren kann [57]. Diese Rotation konnte im Rahmen dieser Arbeit für H_2Pc auf $\text{Ag}(001)$ bestätigt und dabei eine induzierte Chiralität des intramolekularen Protonentransfers beobachtet werden. Zudem lies sich eine ähnliche Rotation für Naphthalocyanin auf $\text{Ag}(111)$ feststellen, was ebenfalls zu einem gerichteten Protonentransfer führt. Die beiden Systeme $\text{H}_2\text{Pc}/\text{Ag}(001)$ sowie $\text{H}_2\text{Nc}/\text{Ag}(111)$ werden in diesem Abschnitt genauer betrachtet und die auftretende Chiralität diskutiert.

Adsorption und Tautomerisationspfade

Die Adsorption von H_2Pc Molekülen auf der vierfach-symmetrischen $\text{Ag}(001)$ -Oberfläche ist in Abbildung 7.12(a) gezeigt. Es können hierbei zwei Orientierungen des vierfach-symmetrischen Moleküls unterschieden werden, welche als $r\text{-H}_2\text{Pc}$ und $l\text{-H}_2\text{Pc}$ definiert sind. In der vergrößerten Aufnahme in Abbildung 7.12 (b) wird anhand der Atomstruktur die spiegelsymmetrische Verkippung gegen die $[011]$ -Richtung ersichtlich: Das $r\text{-H}_2\text{Pc}$ ist um $\theta = +(29 \pm 2)^\circ$, das $l\text{-H}_2\text{Pc}$

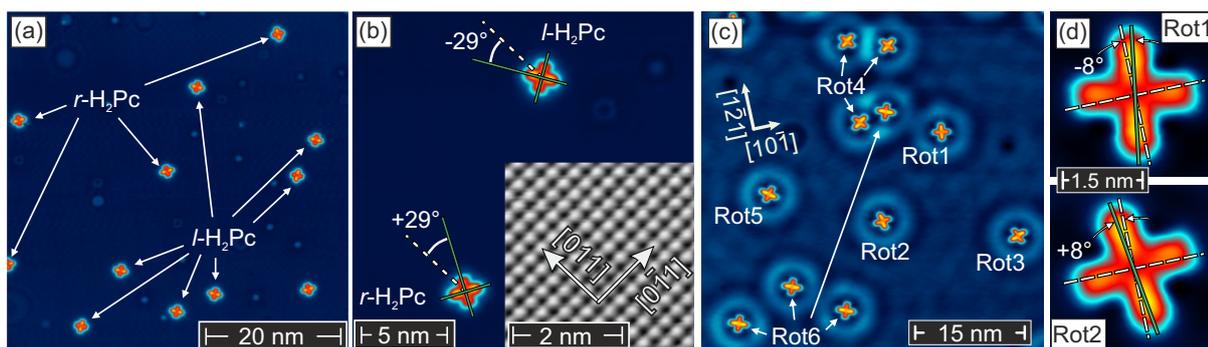


Abbildung 7.12 In (a) sind die beiden Rotationen r -H₂Pc und l -H₂Pc auf Ag(001) gezeigt. Die vergrößerte Topographie in (b) verdeutlicht die Rotation um $+29^\circ$ sowie -29° zu der $[011]$ -Hochsymmetrieachse. In (c) sind die sechs Rotationen von H₂Nc auf Ag(111) mit Rot1–Rot6 durchnummeriert. Die Verkipfung um $\pm 8^\circ$ zu den $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ -Substratachsen ist in (d) anhand von Rot1 und Rot2 gezeigt. Die Parameter für alle Topographien sind $U = -0,05$ V sowie $I = 0,1$ nA. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [151] sowie [152] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

um $\theta = -(29 \pm 2)^\circ$ gegen diese Achse rotiert. Bei genauer Betrachtung können in Abbildung 7.12(a) auch zwei Isomere beider Rotationen anhand der hellen Arme identifiziert werden.

Als zweites Molekül-Substrat-System wird eine Kombination von H₂Nc auf Ag(111) betrachtet, deren Topographie in Abbildung 7.12(c) gezeigt ist. Auf Grund der nun gebrochenen Symmetrie zwischen Molekül und Substrat — das Molekül besitzt eine vierfache, das Substrat eine sechsfache Symmetrie — existieren mehr mögliche Adsorptionskonfigurationen: Zunächst lässt sich auch hier eine spiegelsymmetrische Verkipfung des kreuzförmigen Moleküls aus den Hochsymmetrieachsen des Substrats feststellen. Diese beiden Rotationen lassen sich für alle drei äquivalenten Substratrichtungen detektieren, was zu insgesamt sechs möglichen Orientierungen führt.

Diese insgesamt sechs Molekülrotationen werden nach Abbildung 7.12(c) im Folgenden als Rot1–Rot6 bezeichnet. Eine vergrößerte Aufnahme von Rot1 und Rot2 zeigt, dass es entlang einer $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ -Hochsymmetrieachse zu einer Verkipfung um $\pm 8^\circ$ aus dieser kommt. Rot1, Rot3 und Rot5 sind dabei jeweils um -8° verkippt, Rot2, Rot4 und Rot6 sind um $+8^\circ$ verkippt.

Eine symmetrische Rotation in beide Richtungen um Hochsymmetrieachsen des Substrates findet sich somit sowohl für H₂Nc auf Ag(111) als auch für H₂Pc auf Ag(001). Auf Grund des Symmetriebruchs finden sich für H₂Nc auf Ag(111) zwei energetisch unterschiedliche Tautomere, welche jedoch im Rahmen der Messdauer (≈ 5 h) stabil sind. Für H₂Pc auf Ag(001) sind beide Tautomere energetisch entartet und ebenfalls stabil.

Die Stabilität der Tautomere überträgt sich auch auf die deprotonierten Moleküle HPc und HNC, welche durch eine Spannung von $U > 2$ V auf den intakten Molekülen erzeugt werden können. Für HPc auf Ag(001) finden sich vier äquivalente, stabile Tautomere, welche in Abbildung 7.13(a) dargestellt sind. Der Bindungsplatz des Protons wird durch die höhere Topographie an dem entsprechenden Arm detektiert, was in dieser Farbdarstellung gelb abgebildet ist. Da nur

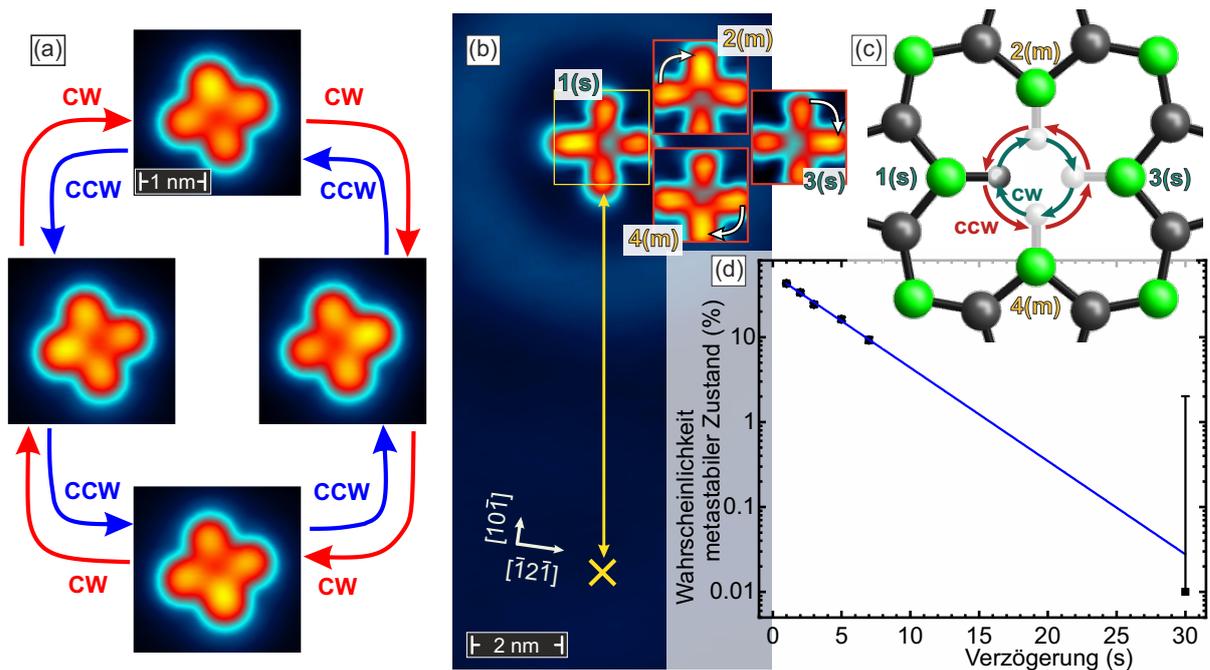


Abbildung 7.13 Die vier Tautomere von HPc auf Ag(001) sind zusammen mit der Tautomerisationsrichtung im (gegen den) Uhrzeigersinn mit roten (blauen) Pfeilen in (a) gezeigt. Ähnlich ist die Darstellung in (b), welche die vier Tautomere von HNC auf Ag(111) zusammen mit dem MONA-Messschema zeigt. Das gelbe Kreuz markiert den Anregungspunkt, das gelbe Quadrat die Topographieaufnahme. Die Zustände sind in stabil (s, 1 und 3) sowie metastabil (m, 2 und 4) unterteilt. Die Tautomerisationspfade im (gegen den) Uhrzeigersinn sind mit grünen (roten) Pfeilen am Strukturmodell der zentralen Kavität in (c) verdeutlicht. In (d) ist die Wahrscheinlichkeit aufgetragen, einen metastabilen Zustand nach einer Verzögerung t wieder zu detektieren. Die Topographieparameter sind $U = -0,05$ V, $I = 0,1$ nA. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [151] sowie [152] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

noch ein Proton im Zentrum für vier Bindungsplätze vorhanden ist, ermöglicht dies, die Bewegungsrichtung des Protons zu identifizieren. Das heißt, es kann unterschieden werden, ob sich das Proton, wie mit den roten Pfeilen markiert, im Uhrzeigersinn (eng. clockwise, cw) oder, wie mit den blauen Pfeilen angedeutet, gegen den Uhrzeigersinn (eng. counter clockwise, ccw) bewegt. Für das intakte Molekül ist dies nicht möglich, da nur ein gleichzeitiges Umschalten beider Protonen detektiert wird, womit die Richtungsinformation verloren geht. Für HNC ist diese Überlegung äquivalent, die Position des zentralen Protons kann auch über die Topographie ermittelt werden, wie in Abbildung 7.13(b) gezeigt. Die beiden Bewegungsrichtungen zwischen den Bindungsplätzen im Zentrum des Moleküls sind zur Verdeutlichung am Molekülmodell in Abbildung 7.13(c) gezeigt.

Um die Bewegungsrichtung des Protons im Zentrum des Moleküls analysieren zu können, müssen zunächst die möglichen Pfade des Tautomerisationsprozesses genauer betrachtet werden. Für HPc auf Ag(001) gibt es hierbei keine Besonderheiten, alle Ausgangszustände und Endzustände sind stabil, eine Tautomerisation kann in beliebige Richtung angeregt werden.

Auf Grund des Symmetriebruchs lassen sich für HNC auf Ag(111) hingegen zwei stabile und zwei metastabile Tautomere detektieren. Die stabile Molekülachse liegt um $\pm 8^\circ$ verkippt zu einer der $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ Achsen und die metastabile Achse entsprechend um $\pm 8^\circ$ zu einer der $\langle 10\bar{1} \rangle$ Achsen. Die Stabilität der Zustände ist in guter Übereinstimmung zu den Beobachtungen für HPc auf Ag(111) [109]. Deshalb werden die Zustände für HNC im Folgenden als stabil (1 und 3) sowie metastabil (2 und 4) bezeichnet (siehe Abbildung 7.13(b)).

Die unterschiedliche Stabilität der Zustände inkludiert, dass in zwei von vier Bindungspositionen die Tautomerisation von HNC nur durch eine externe Anregung, induziert werden kann. Dagegen kann bei Bindungen an den metastabilen Armen das Proton spontan in einen stabilen Zustand übergehen oder zu diesem Übergang angeregt werden. Um bei folgenden Messungen den spontanen wie den angeregten Übergang aus der metastabilen Position untersuchen und differenzieren zu können, ist eine Kenntnis über die Lebensdauer dieses Zustandes essentiell.

Die Lebensdauer τ wird mit Hilfe der MONA-Technik (siehe Abschnitt 5.1), welche um einen Schritt erweitert wird, analysiert. Das Messschema ist in Abbildung 7.13 (b) skizziert. Nach der Ladungsträgerinjektion (gelbes Kreuz, $U_{\text{anr}} = 900 \text{ mV}$, $I_{\text{anr}} = 1 \text{ nA}$, $t_{\text{anr}} = 0,5 \text{ s}$, $d = 4 \text{ nm}$) wird der Zustand des Moleküls detektiert (gelbes Quadrat $U_{\text{scan}} = -50 \text{ mV}$, $I_{\text{scan}} = 0,1 \text{ nA}$, $t_{\text{scan}} = 1,8 \text{ s}$). Befindet sich das Molekül in einem der metastabilen Zustände 2 oder 4, wird nach einer Verzögerung t eine weitere Topographie des Moleküls aufgenommen. Damit kann überprüft werden, ob sich das Molekül nach dieser Verzögerung noch im metastabilen Zustand befindet oder in einen der beiden stabilen Zustände gewechselt hat. Es wurden mit diesem Schema Daten für die Verzögerung im Bereich von $1 \text{ s} \leq t \leq 30 \text{ s}$ aufgenommen, welche in Abbildung 7.13 (d) doppellogarithmisch aufgetragen sind. Die Datenanpassung mittels eines Zerfallsgesetzes der Form $p(t) = p_0 \cdot \exp[-(t+t_0)/\tau]$ (Abbildung 7.13 (d) blau) ergibt eine mittlere Lebenszeit von $\tau = (3,95 \pm 0,15) \text{ s}$. Hierbei gibt t_0 die Zeitspanne für den Messvorgang an, welcher unabhängig von einer zusätzlichen Wartezeit ein Minimum an Totzeit zwischen zwei auswertbaren Topographien definiert. Diese ist für die gegebene Messung $t_0 = 3,5 \text{ s}$ und setzt sich aus der Zeit der ersten Topographie nach der Injektion, der Hälfte des zweiten Scans sowie der Bewegung der Spitze von Injektionspunkt zu Molekül zusammen. Die Lebensdauer ist in guter Übereinstimmung mit Messungen an HPc auf Ag(111), bei welchen der metastabile Zustand ebenfalls innerhalb weniger Sekunden in einen stabilen zerfällt [109].

Direktionalität von HPc auf Ag(001)

Die Bewegungsrichtung eines Protonentransfers kann durch die eindeutige Identifizierung des Bindungsplatzes des zentralen Protons für deprotoniertes Phthalocyanin (HPc) klar definiert werden. Findet der Protonentransfer präferiert in eine Richtung statt, das heißt im oder gegen den Uhrzeigersinn, so wird dies im Folgenden als Direktionalität der Tautomerisation bezeichnet.

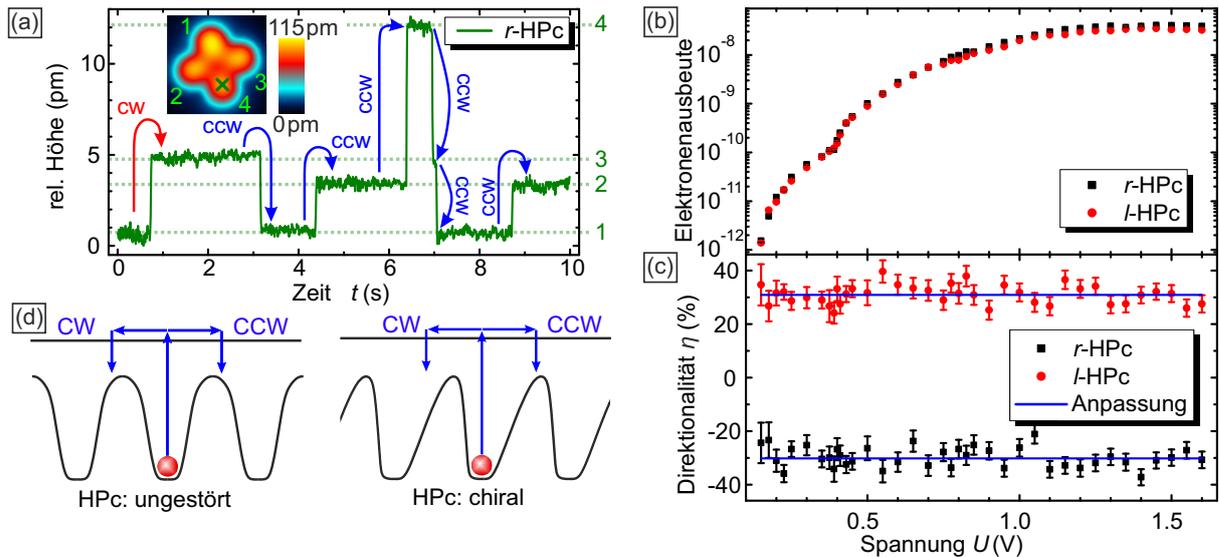


Abbildung 7.14 In (a) ist ein Telegraphenrauschen von r -HPc auf Ag(001), aufgenommen bei $U = 0,65$ V, $I = 0,05$ nA am grünen Kreuz in der abgebildeten Topographie, zusammen mit der Bewegungsrichtung des Protons im (cw) oder gegen (ccw) den Uhrzeigersinn gezeigt. Die vier Niveaus sind nach den vier Bindungspositionen in der Topographie nummeriert. Aus solchen Telegraphenrauschen sind die Elektronenausbeuten in (b) für die beiden Rotationen r -HPc und l -HPc sowie die in (c) gezeigten Direktionalitäten extrahiert, wobei der Tunnelstrom $I = 0,5$ nA für $U \leq 0,35$ V und $I = 0,05$ nA für $U > 0,35$ V beträgt. Eine daraus abgeleitete Potentiallandschaft der Tautomerisation ist in (d) gezeigt, wobei links das freie und rechts das adsorbierte Molekül abstrahiert sind. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [151] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

Zunächst wird die Direktionalität des intramolekularen Protonentransfers für HPc auf Ag(001) betrachtet. Diese wird im ersten Schritt mit Hilfe des Telegraphenrauschens aufgenommen und die Richtung der Schaltereignisse ermittelt. Dazu wird die Spitze auf einer nicht zentrierten Position über dem Molekül positioniert, wie es mit einem grünen Kreuz in Abbildung 7.14(a) markiert ist. Dies ermöglicht die Unterscheidung aller vier Tautomere des Moleküls anhand ihrer topographischen Höhe. Beispielfähig ist ein Telegraphenrauschen als grüne Kurve in 7.14(a) gezeigt, aufgenommen auf einem r -HPc. Jedem der Tautomere kann hier ein klar definiertes Niveau zugewiesen werden. Dies ist mit der Nummerierung an der Topographie und dem Telegraphenrauschen verdeutlicht.

Basierend auf dieser Zuweisung kann zusätzlich die Bewegungsrichtung des Protons ermittelt werden, wie mit den blauen und roten Pfeilen für den Uhrzeigersinn (cw) und gegen den Uhrzeigersinn (ccw) dargestellt. In dem beispielhaften Telegraphenrauschen wechselt das Proton zunächst von Position 1 zu Position 3, womit eine Bewegung im Uhrzeigersinn einher geht. Darauf folgt der inverse Prozess, von 3 zu 1, welcher dementsprechend gegen den Uhrzeigersinn abläuft. Alle weiteren hier gezeigten Schaltereignisse sind ebenfalls gegen den Uhrzeigersinn.

Mit Hilfe dieser Messmethode wurden in einem Spannungsbereich von $0,15 < U < 1,6$ V für r -HPc und l -HPc Telegraphenrauschen aufgenommen. Hierbei handelt es sich um das selbe

Molekül, welches durch Spitzenmanipulation bei $I = 20 - 80 \text{ nA}$ und $U = 20 \text{ mV}$ rotiert wurde. Die Aufnahmezeit der einzelnen Messungen liegt zwischen 80 s für die höchsten Schaltraten und bis zu 10 h für die niedrigsten Schaltraten, um eine ausreichende Statistik zu gewährleisten. Die Schaltereignisse werden gezählt und durch die Anzahl an injizierten Elektronen geteilt. Die so erhaltene Elektronenausbeute ist für beide Moleküle in Abbildung 7.14(b) dargestellt.

Der Verlauf ist qualitativ äquivalent zu dem bereits diskutierten HPc auf Ag(111) in Abschnitt 7.1.2. Das Einsetzen der Schaltrate bei $U \approx 0,15 \text{ V}$ und der sprunghafte Anstieg bei $U \approx 0,4 \text{ V}$ sind in guter Übereinstimmung mit der jeweiligen Mode in der Molekülebene und der Streckschwingung der N-H-Bindung. Zusätzlich kann aber aus diesen Datensätzen die Bewegungsrichtung der Protonen extrahiert werden. Wie anhand des Telegraphenrauschens gezeigt, kann zwischen dem Schalten im Uhrzeigersinn und gegen den Uhrzeigersinn unterschieden werden. Um dies zu quantifizieren, wird die Direktionalität η eingeführt, welche mit

$$\eta = \frac{N_{\text{cw}} - N_{\text{ccw}}}{N_{\text{cw}} + N_{\text{ccw}}} \cdot 100 \quad (7.2)$$

definiert wird. Dabei gibt N_{cw} (N_{ccw}) die Gesamtzahl an Schaltereignissen im (gegen den) Uhrzeigersinn an. Die Direktionalität wird also maximal, das heißt $\eta = 100\%$, wenn alle Schaltereignisse im Uhrzeigersinn ablaufen. Dagegen wird sie minimal, das heißt $\eta = -100\%$, wenn die Bewegungsrichtung gegen den Uhrzeigersinn abläuft. Bei $\eta = 0\%$ finden gleich viele Schaltereignisse gegen wie im Uhrzeigersinn statt. Somit gibt diese Größe an, ob die Protonenbewegung gerichtet verläuft.

Eine Analyse der Daten über den gesamten Spannungsbereich aus Abbildung 7.14(b) liefert η für r -HPc und l -HPc. Die erhaltenen Direktionalitäten sind in Abbildung 7.14(c) dargestellt. Diese zeigen, dass für beide eine spannungsunabhängige Direktionalität vorliegt. Mit einer linearen Anpassung ergibt sich $\eta = (-30, 2 \pm 0, 6)\%$ für r -HPc und $\eta = (30, 9 \pm 0, 6)\%$ für l -HPc. Somit schaltet das Proton für r -HPc präferiert gegen den Uhrzeigersinn, wohingegen für l -HPc die Protonenbewegung bevorzugt im Uhrzeigersinn stattfindet. Die Änderung der Bewegungsrichtung mit der Rotation sowie der äquivalente Betrag der Direktionalität legen nahe, dass die Verkippung auf dem Substrat eine gerichtete Tautomerisation induziert.

Dies kann in einem einfachen Modell der Potentiallandschaft der Tautomerisation aufgegriffen werden, wie es in Abbildung 7.14(d) dargestellt ist. Für das freie HPc sind alle Zustände und damit Tautomerisationsbarrieren äquivalent, wie in der linken Grafik dargestellt. Somit ist auch die Bewegung im und gegen den Uhrzeigersinn gleich wahrscheinlich. Adsorbiert das Molekül auf der Ag(001)-Oberfläche, wird durch die Rotation auf der Oberfläche eine Asymmetrie in der Potentiallandschaft in der Form einer Verkippung induziert, wie in der rechten Skizze dargestellt. Dies hat zur Folge, dass die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Zustand in die beiden

benachbarten Zustände nicht mehr äquivalent ist. Auf Grund der spannungsunabhängigen Direktionalität und der Potentiallandschaftsanalyse von HPc auf Ag(111) ist davon auszugehen, dass das Proton über die Potentialbarriere angeregt wird. Bei der Relaxation trifft es nun auf eine asymmetrische Potentiallandschaft, welche eine Chiralität in die Protonenbewegung induziert. Der angeregte Zustand des Moleküls ist dabei nicht zugänglich. Dieser kann mit der verfügbaren Zeitauflösung im RTM nicht detektiert werden und lässt somit keine Aussage über dessen Eigenschaften zu.

Die bisherigen Messungen wurden mit der Spitze direkt über dem Molekül durchgeführt. Es wurde jedoch bereits in anderen Studien gezeigt, dass die Sondenspitze einen signifikanten Einfluss auf das Tautomerisationsverhalten einzelner Molekül haben kann [8, 109, 149]. Um auszuschließen, dass die Direktionalität durch die Spitze induziert wird, werden im Folgenden Messungen mit der Technik der Molekularen Nanosonde durchgeführt. Das Verfahren wurde bereits in Abschnitt 5.1 vorgestellt und soll nur noch einmal kurz skizziert werden.

Zur Anregung der Tautomerisation werden Ladungsträger in einer Distanz d von wenigen Nanometern zum Molekül auf der reinen Oberfläche induziert ($U = 1,4 \text{ V}$, $I = 2,0 \text{ nA}$, $t = 1 \text{ s}$, $d = 5 \text{ nm}$). Der Bindungsplatz des Protons im Molekül wird vor wie nach der Ladungsträgerinjektion mit einer Topographie bei nicht invasiven Parametern ermittelt ($U = -0,05 \text{ V}$, $I = 0,1 \text{ nA}$).

Da die Injektion aus einer definierten Richtung zum Molekül stattfindet, kann ein Einfluss der Substrat- und Molekülgeometrie auf das Tautomerisationsverhalten nicht ausgeschlossen werden. Um dies ebenfalls in diesen Untersuchungen berücksichtigen zu können, wird aus zwölf unterschiedlichen Winkeln um das Molekül injiziert, wie in Abbildung 7.15 (a) mit gelben Sternen dargestellt. Diese Messreihe wird für beide Rotationen l -HPc und r -HPc durchgeführt, wobei für jeden Winkel mindestens 5000 Anregungen stattfinden. Die daraus extrahierten Direktionalitäten η sind in Abbildung 7.15 (b) gezeigt.

Hierbei ergibt sich qualitativ das gleiche Verhalten wie bei Anregung auf dem Molekül. Für r -HPc schaltet das Proton präferiert gegen den Uhrzeigersinn, wohingegen für l -HPc die Tautomerisation im Uhrzeigersinn vermehrt auftritt. Die Absolutwerte sind mit $\eta = (-27,5 \pm 1,3) \%$ für r -HPc und $\eta = (28,8 \pm 1,3) \%$ für l -HPc im Rahmen der Standardabweichung für alle Richtungen vereinbar, womit ein signifikanter Substrateinfluss ausgeschlossen werden kann. Zudem weichen die Ergebnisse nur geringfügig von den Werten bei direkter Injektion in das Molekül ab. Um auch für die externe Anregung die Tautomerisation in Abhängigkeit der Ladungsträgerenergie untersuchen zu können, wird ähnlich zu der Messung auf dem Molekül eine Spannungsserie im Bereich von $0,6 < U < 1,7 \text{ V}$ aufgenommen. Zusätzlich wird ein Datenpunkt bei $-1,5 \text{ V}$ gemessen, um einen Einfluss der Polarität zu untersuchen. Da die winkelabhängige Messung keinen signifikanten Einfluss durch die Anregungsrichtung ergab, beschränken sich die Messungen auf

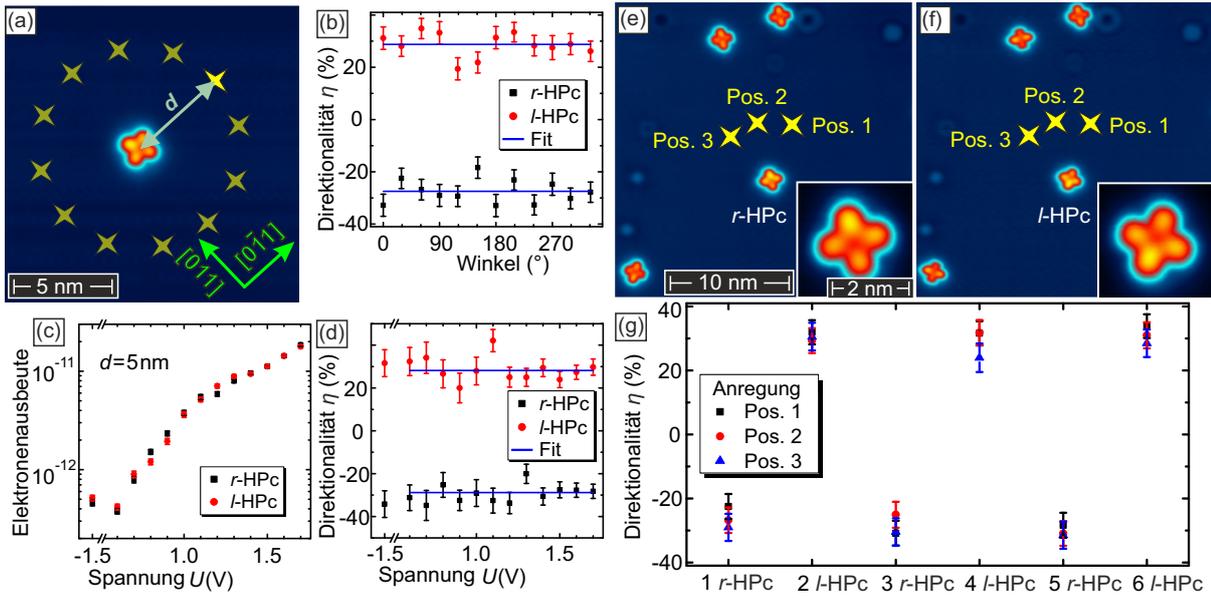


Abbildung 7.15 Direktionalität von HPc auf Ag(001): In (a) sind 12 Anregungspunkte der MONA-Messungen als gelbe Sterne im Abstand $d = 5$ nm vom l -HPc Molekül entfernt dargestellt. Die hier gemessenen Direktionalitäten für beide Molekülrotationen sind in (b) aufgetragen, wobei die Parameter für externe Anregungen $U = 1,4$ V, $I = 2$ nA sowie $t = 1$ s sind. In (c) ist die spannungsabhängige Elektronenausbeute, gemessen von einem konstanten Anregungswinkel, für $I = 2$ nA sowie $t = 1$ s gezeigt. Die daraus extrahierten Direktionalitäten sind in (d) aufgetragen. Die Topographien in (e) und (f) zeigen das gleiche Molekül, welches fünf mal rotiert wurde und bei jedem Schritt jeweils an den drei markierten Positionen die Direktionalität bei $U = 1,4$ V, $I = 2$ nA sowie $t = 1$ s bestimmt wurde, welche in (g) aufgetragen sind. Die Topographieparameter sind $U = -0,05$ V, $I = 0,1$ nA. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [151] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

einen Injektionspunkt. Die Elektronenausbeute für beide Moleküle über den Spannungsbereich ist in Abbildung 7.15 (c) gezeigt.

Der Anstieg zu hohen Energien bestätigt den Verlauf, welcher auf dem Molekül gemessen wurde. Der Vergleich zwischen $U = +1,5$ V und $U = -1,5$ V zeigt, dass die Effektivität induzierter Löcher deutlich geringer ist. Dies kann an einem veränderten Relaxationsverhalten, einer schlechteren Ankopplung an das Molekül oder einer geringeren Effizienz der Anregung von Schwingungsmoden durch Löcher im Vergleich zu Elektronen liegen. Die Auswertung der Direktionalität zeigt jedoch kein spannungsabhängiges Verhalten von η , wie in Abbildung 7.15 (d) zu sehen. Die Absolutwerte und Richtungen sind dabei mit $\eta = (-28,8 \pm 1,1) \%$ für r -HPc und $\eta = (28,2 \pm 1,4) \%$ für l -HPc im gesamten Spannungsbereich in guter Übereinstimmung mit den vorher ermittelten Werten.

Die definierte Direktionalität eines Moleküls kann zudem reproduzierbar invertiert werden, wie die letzte Messreihe für HPc auf Ag(001) zeigt. Hierbei wird ein einzelnes Molekül zwischen den Orientierungen r -HPc und l -HPc durch Spitzenmanipulation fünf mal kontrolliert hin und zurück gewechselt. Für jede so eingenommene Orientierung wird das Molekül extern aus drei Positionen angeregt, wie in Abbildung 7.15 (e) und (f) gezeigt. Somit werden insgesamt

drei Messpunkte bei jeweils dreimal der Rotation *r*-HPc und *l*-HPc aufgenommen. Die dafür extrahierten Direktionalitäten sind in Abbildung 7.15 (g) aufgetragen. Das alternierende Verhalten, welches den vorher gemessenen Direktionalitäten entspricht, zeigt dass es möglich ist, den intramolekularen Protonentransfer eines einzelnen Moleküls zu kontrollieren.

Direktionalität von HNc auf Ag(111)

Wie bereits anhand der Abbildungen 7.12(c) und (d) diskutiert, tritt auch für H₂Nc auf Ag(111) eine Verkipfung aus der Hochsymmetrieachse auf. Um zu untersuchen, ob dies ebenfalls einen direktionalen Tautomerisationsprozess induziert, werden MONA-Messungen am deprotonierten HNc durchgeführt. Da auf Grund der sechsfachen Geometrie des Substrats insgesamt sechs Orientierungen (Rot1-Rot6) des Moleküls auf der Oberfläche unterscheidbar sind (siehe Abbildung 7.12(c)), werden diese einzeln untersucht. Die externe Anregung mit der MONA-Technik erlaubt auch für diese Molekül-Substrat-Kombination die Differenzierung der Bewegungsrichtung des Protons im Zentrum des Moleküls. Zudem kann, wie bereits diskutiert, zwischen dem Übergang vom metastabilen zum stabilen Zustand und umgekehrt vom stabilen zum metastabilen Zustand unterschieden werden.

Beim Übergang vom stabilen zum metastabilen Zustand können nur Übergänge auf Grund von externer Anregung beobachtet werden. Diese werden zunächst für alle Rotationen mit MONA-Parametern von $U_{\text{anr}} = 0,9 \text{ V}$, $I_{\text{anr}} = 1 \text{ nA}$, $t_{\text{anr}} = 0,5 \text{ s}$, $d = 4 \text{ nm}$, $U_{\text{scan}} = -0,05 \text{ V}$, $I_{\text{scan}} = 0,1 \text{ nA}$ und $t_{\text{scan}} = 1,7 \text{ s}$ untersucht.

Auch für diese Messreihe lässt sich die Direktionalität η nach Formel 7.2 bestimmen. Für Moleküle mit einem positiven Winkel von $+8^\circ$ (Rot2/Rot4/Rot6) ergibt sich hierbei eine präferierte Rotation gegen den Uhrzeigersinn mit einer einheitlichen Direktionalität von $\eta = -(36 \pm 3) \%$. Ein umgekehrtes Verhalten zeigt sich für die Moleküle Rot1, Rot3 und Rot5, welche um -8° gegen die Hochsymmetrieachsen verkippt sind. Für diese findet der Protonentransfer mit einer höheren Wahrscheinlichkeit im Uhrzeigersinn statt, wobei die Direktionalität mit $\eta = (36 \pm 3) \%$ für beide Rotationsrichtungen betragsmäßig gleich ist. Dieses Verhalten bestätigt die Beobachtungen von HPc auf Ag(001) und legt die Vermutung eines ähnlichen Prozesses für HNc auf Ag(111) nahe.

Um die Direktionalität des spontanen Übergangs vom metastabilen in den stabilen Zustand zu testen, wird eine modifizierte MONA-Messung verwendet. Hierbei folgen, äquivalent zu den Messungen für die Lebenszeit des metastabilen Zustandes, nach der Anregung zwei topographische Aufnahmen des Moleküls. Diese werden mit einer Verzögerung von $t = 30 \text{ s}$ zwischen den Topographien durchgeführt, so dass gemäß der in Abbildung 7.13(d) erläuterten Daten mit hoher Wahrscheinlichkeit ein spontaner Übergang vom metastabilen in den stabilen Zustand stattfindet. Durch den Vergleich der beiden abschließenden Topographien kann die Richtung dieses

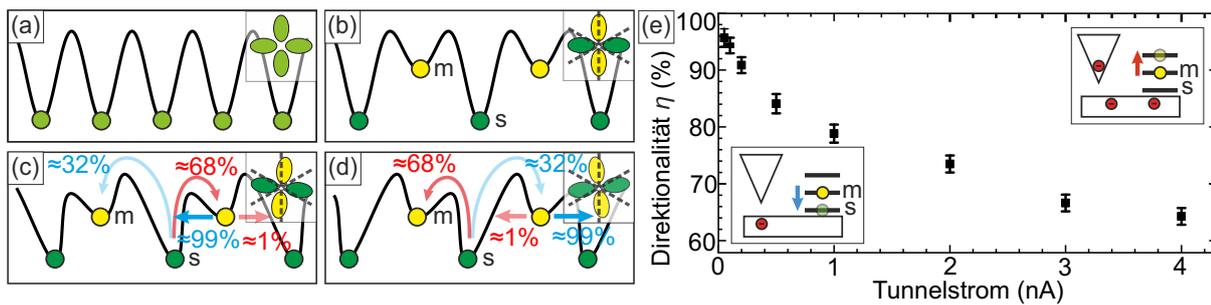


Abbildung 7.16 In den skizzierten Potentiallandschaften ist zunächst das freie HNC (a) mit äquivalenten Zuständen gezeigt. Bei Adsorption auf Ag(111) kommt es zum Symmetriebruch und einer aufgehobenen Entartung der Zustände, womit sich metastabile (m, gelb) und stabile (s, grün) Zustände ausbilden. Die zusätzliche Rotation von HNC auf der Oberfläche führt zu einer verkippten Potentiallandschaft, wobei eine -8° Rotation des Moleküls in (c) ein inverses Verhalten zu der $+8^\circ$ Rotation in (d) hervorruft. In (e) ist die Direktionalität des Übergangs vom stabilen zum metastabilen Zustand in Abhängigkeit des Tunnelstroms gezeigt, wobei die Messung für ein Rot2-Molekül bei einer Spannung von $U = 0,9$ V durchgeführt wurde. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [152] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

Übergangs analysiert werden. Mit einer Direktionalität von $\eta = (-99 \pm 1)\%$ für negativ rotierte Moleküle (Rot1/Rot3/Rot5) und einem inversen Verhalten von $\eta = (99 \pm 1)\%$ für Moleküle mit einer Rotation von $+8^\circ$ (Rot2/Rot4/Rot6) zeigt sich eine deutlich gesteigerte Direktionalität für diesen spontanen Übergang und zudem eine geänderte Richtung.

Die beiden analysierten Übergänge lassen sich wie folgt zusammenfassen. Für den induzierten Übergang vom stabilen zum metastabilen Arm gibt es eine präferierte Bewegung im (gegen den) Uhrzeigersinn für -8° ($+8^\circ$) gekippte Moleküle, wohingegen der spontane Zerfall vom metastabilen in den stabilen Zustand nahezu in allen Fällen im (gegen den) Uhrzeigersinn für $+8^\circ$ (-8°) gekippte Moleküle stattfindet.

Diese Erkenntnisse ermöglichen es, eine Potentiallandschaft für HNC auf Ag(111) zu skizzieren. Zunächst soll das freie Molekül betrachtet werden. Dieses hat vier äquivalente Tautomere mit identischen Potentialen, wie in Abbildung 7.16(a) skizziert. Durch die Adsorption des vierfach-symmetrischen Moleküls auf der sechsfach-symmetrischen Ag(111)-Oberfläche kommt es zum Symmetriebruch. Wie in Abbildung 7.16(b) skizziert, bilden sich zwei stabile (s, grün) und zwei metastabile (m, gelb) Zustände des Moleküls aus, was mit unterschiedlichen energetischen Niveaus der Zustände begründet werden kann. Diese Annahme basiert auf den Erkenntnissen aus Kapitel 7.1.2 und wird durch die Aufhebung der energetischen Entartung für HNC untermauert. Dies allein erklärt jedoch noch nicht die beobachtete Direktionalität des Protonentransfers.

Da auch hier eine direkte Abhängigkeit zur Rotation aus der Hochsymmetrieachse vorliegt, kann ein ähnliches Verhalten wie bei HPc angenommen werden. Zudem kann in einem Spannungsbereich von $0,5 < U < 1,5$ V kein Einfluss auf die Direktionalität detektiert werden, womit eine Anregung des Protons über die Potentialbarriere anzunehmen ist. Somit lässt sich auch hier, äquivalent zu HPc auf Ag(001), das Sägezahnmuster der Potentiallandschaft ableiten. Dieses ist

für die negative (-8°) sowie positive ($+8^\circ$) Verkipfung des Moleküls in Abbildung 7.16(c) sowie (d) gezeigt. Die beobachteten Direktionalitäten lassen sich mit diesem Modell wie folgt erklären. Bei einer Anregung über die Barriere, ausgehend vom stabilen Zustand, relaxiert das Proton in eine asymmetrische Potentiallandschaft, was eine asymmetrische Relaxationswahrscheinlichkeit mit sich bringt. Diese ist bei den -8° Molekülen gegen den Uhrzeigersinn verkippt, womit der Protonentransfer $s \rightarrow m$ präferiert im Uhrzeigersinn abläuft (siehe Abbildung 7.16(c)). Umgekehrt verhält es sich bei der Potentiallandschaft in Abbildung 7.16(d) für die um $+8^\circ$ rotierten Moleküle. Hier liegt eine Verkipfung im Uhrzeigersinn vor, womit der Übergang $s \rightarrow m$ präferiert gegen den Uhrzeigersinn abläuft.

Zusätzlich zu der angeregten Tautomerisation ($s \rightarrow m$) wird auch der Übergang $m \rightarrow s$ ohne externe Anregung gemessen. Basierend auf den Beobachtungen für HPc auf Ag(111) kann auch hier das quantenmechanische Tunneln des Protons durch die Barriere angenommen werden. Die deutlich erhöhte Direktionalität von $\eta \approx 99\%$ für $m \rightarrow s$ im Vergleich zu $s \rightarrow m$ unterstützt diese These: Da der Transfer durch eine Barriere im Fall des quantenmechanischen Tunnelns einer exponentiellen Dämpfung in Abhängigkeit zur Barrierengröße unterliegt, kann die Verkipfung der Potentiallandschaft einen deutlich größeren Einfluss auf diesen Prozess haben, als es für die Anregung über die Barriere und eine darauf folgende Relaxation möglich ist. Hieraus folgt eine signifikant erhöhte Direktionalität für den Tunnelprozess. Es kann jedoch auch hier, wie bereits in Abschnitt 7.1.2 diskutiert, eine thermische Anregung nicht ausgeschlossen werden.

Die Potentiallandschaften in den Abbildungen 7.16(c) und (d) liefern somit eine Erklärung für beide Prozesse: Den präferierten Übergang vom stabilen zum metastabilen Zustand unter Anregung sowie den nahezu vollständig gerichteten, spontanen Übergang vom metastabilen zum stabilen Zustand. Da diese beiden Prozesse für jede Molekülrotation gegenläufig sind (im und gegen den Uhrzeigersinn), muss die Summe beider Übergänge für eine Nettobewegung des Protons berücksichtigt werden. Das bedeutet, bei einer einfachen Anregung des Moleküls bewegt sich das Proton zwar mit $\eta \approx \pm 68\%$ in eine Richtung, jedoch schaltet es mit einer Wahrscheinlichkeit von $\eta \approx \mp 99\%$ wieder in den Ausgangszustand zurück, wie mit Pfeilen in den Abbildungen 7.16(c) und (d) verdeutlicht. Somit ist in diesem Fall keine Nettobewegung zu verzeichnen. Relaxiert das Proton jedoch in die mit $\eta \approx \mp 32\%$ unwahrscheinlichere Richtung, kommt es anschließend mit $\eta \approx \mp 99\%$ nahezu in allen Fällen zu einem weiteren Bindungswechsel in die selbe Richtung, weshalb in diesem Fall eine Nettobewegung von zwei Schritten zu verzeichnen ist. Somit findet sich eine nahezu unidirektionale Nettobewegung des gesamten Systems, welche mit einer Wahrscheinlichkeit von 32% angeregt wird.

Die Tautomerisation vom metastabilen zum stabilen Zustand wurde bisher nur für den intrinsisch ablaufenden Übergang betrachtet. Die Analyse dieses Übergangs wurde ermöglicht, indem eine Totzeit deutlich über der Lebenszeit von $\tau \approx 4\text{ s}$ der metastabilen Zustände zwischen zwei

Anregungspulsen eingehalten wurde. Wird die Zeit zwischen zwei Anregungen deutlich reduziert, das heißt in den Bereich der Lebenszeit der metastabilen Zustände, so kann das Proton theoretisch im metastabilen Zustand angeregt werden. Dies eröffnet die Möglichkeit eines neuen Übergangs, eine angeregte Tautomerisation $m \rightarrow s$, womit die Hypothese der Potentiallandschaft wie folgt überprüft werden kann: Befindet sich das Proton an einem metastabilen Bindungsplatz, kann es entweder spontan schalten, was mit einer Direktionalität von $\eta \pm 99\%$ einhergeht, oder es findet eine Anregung durch Ladungsträger statt. Davon ausgehend, dass bei diesem angeregten Übergang das Proton ebenfalls über die Potentialbarriere gehoben wird, sollte sich die Direktionalität dieses Prozesses signifikant ändern, da er nun ähnlich dem Übergang vom stabilen in den metastabilen Zustand ist.

Um dies zu überprüfen, wird exemplarisch für ein HNC in der Orientierung Rot2 eine MONA-Messreihe durchgeführt, bei welcher die Zeit für einen Anregungspuls und die folgende Topographie mit $\sim 1,5$ s deutlich kürzer als die mittlere Lebensdauer der metastabilen Zustände ist. Diese kurze Messzeit garantiert, dass der metastabile Zustand des Moleküls nicht in einen stabilen Zustand übergeht, sondern mit hoher Wahrscheinlichkeit bei dem darauf folgenden Anregungspuls der selbe metastabile Zustand vorliegt. Um nun die Anregungswahrscheinlichkeit pro Puls zu ändern, wird der angelegte Tunnelstrom und damit die Anzahl der Elektronen variiert. Mit Parametern von $U_{\text{anr}} = 0,9$ V, $t_{\text{anr}} = 0,5$ s, $d = 4$ nm, $U_{\text{scan}} = -0,05$ V, $I_{\text{scan}} = 0,1$ nA und $t_{\text{scan}} = 0,92$ s wurden Daten mit einem Tunnelstrom von $0,05 \leq I_{\text{anr}} \leq 4$ nA aufgenommen.

Die daraus extrahierte Direktionalität für den Übergang von den metastabilen in die stabilen Zustände ist in Abbildung 7.16(e) gezeigt. Bei niedrigen Strömen ist $\eta \approx 96\%$. Dies kann mit dem durch die niedrige Elektronendichte möglichen, spontanen Übergang erklärt werden, wie es links unten in Abb. 7.16(e) skizziert ist und ist in guter Übereinstimmung mit dem vorher gemessenen $\eta \approx 99\%$. Wird der Tunnelstrom erhöht, so verringert sich die Direktionalität des Prozesses deutlich und sinkt bis auf $\eta \approx 64\%$ bei $I_{\text{anr}} = 4$ nA ab. Dies bestätigt die Annahme, dass das Proton nun im metastabilen Zustand über die Potentialbarriere angeregt wird und mit einer signifikant geänderten Direktionalität relaxiert.

Zusammenfassend zeigen die beiden Beispiele HPc/Ag(001) und HNC/Ag(111), dass das Substrat einen signifikanten Einfluss auf die Tautomerisation einzelner Moleküle haben kann. Die dabei auftretende Direktionalität des Protonentransfers ist dabei nicht direkt abhängig von Substrat und Molekül. Es zeigt sich, dass eine durch die Adsorptionsgeometrie induzierte Rotation des Moleküls in Bezug zu den Hochsymmetrieachsen des Substrats und eine daraus resultierende Chiralität für diesen Effekt ausreicht. Zudem eröffnet sich damit die Möglichkeit eines kontrollierten intramolekularen Protonentransfers, welcher sich durch Anpassung des Stroms justieren und durch Manipulation des Moleküls umkehren lässt.

7.3 Einfluss der räumlichen Ausdehnung eines Detektormoleküls

In den vorangegangenen Abschnitten wurden sowohl die intrinsischen Eigenschaften der Moleküle sowie externe Einflüsse, wie Substrat und Adsorbate, diskutiert. Im nächsten Abschnitt wird die Anwendung des Moleküls als Detektor für die Molekulare Nanosonde (MONA) in den Fokus gerückt. Hierfür werden zunächst zwei essentielle Moleküleigenschaften betrachtet. Zum einen die Ankopplung des Moleküls an das Substrat, welche die Anregung durch die im Substrat propagierenden Ladungsträger maßgeblich beeinflusst. Dies wird anhand eines Vergleichs zwischen Phthalocyanin und tetra-*tert*-Butyl-Phthalocyanin auf Ag(111) diskutiert, wobei sich eine Änderung durch die Geometrie der Liganden zeigt.

Im zweiten Abschnitt wird die Eigenschaft des Moleküls als ausgedehnter Detektor analysiert. Durch den Vergleich zwischen Phthalocyanin und dem ausgedehnten Naphthalocyanin wird ersichtlich, dass die verwendeten Moleküle bei ausreichend genauer Betrachtung weder als punktförmiger noch als isotroper Detektor angenommen werden können. Eine distanz- und richtungsabhängige Analyse zeigt im Detail, wie auch ein Symmetriebruch zwischen Molekül und Substrat einen submolekularen Einfluss auf die Ankopplung durch Ladungsträger haben kann.

7.3.1 Entkopplung durch *tert*-Butyl-Substituenten

Die Ankopplung an das Substrat einzelner Moleküle bei deren Adsorption wurde bereits mehrfach erwähnt. Ihre Abhängigkeit von Faktoren, wie Adsorptionsgeometrie und Ladungstransfer wurde in dieser Arbeit an mehreren Beispielen aufgezeigt. Eine kontrollierte Änderung dieser Ankopplung in-situ ist jedoch nur mit Hilfe von Atom- und Molekülmanipulation möglich, welche ein hohes Maß an Kontrolle und Aufwand erfordern. Das in dieser Arbeit verwendete Phthalocyanin bringt jedoch den Vorteil mit sich, dass es vielfältige Molekülvariationen mit unterschiedlichen Liganden gibt [98]. Diese können zum einen durch geänderte Bindungen das Elektronensystem des Moleküls beeinflussen, wie in Kapitel 7.1.1 gezeigt, zum anderen bestimmen Liganden häufig die Adsorptionsgeometrie des Moleküls auf der Oberfläche. Somit besteht die Möglichkeit, durch die Wahl des Moleküls sowohl dessen intrinsische Eigenschaften als auch dessen Adsorptionsverhalten zu steuern.

Den Einfluss dreidimensionaler Liganden auf das Tautomerisationsverhalten bei direkter und ferninduzierter Anregung wird anhand eines Vergleichs zwischen tetra-*tert*-Butyl-Phthalocyanin und Phthalocyanin auf Ag(111) analysiert. Das bereits angesprochene ttbPc bietet hierfür einen guten Vergleich zum reinen H₂Pc. In Abbildung 7.17(a) wird dies anhand der Substituenten verdeutlicht. Die Bindungsplätze 1-8 sind bei H₂Pc mit Wasserstoffatomen besetzt. Dagegen sind vier der acht Plätze im Fall von ttbPc mit einem *tert*-Butyl(tb)-Rest besetzt, wobei an jedem

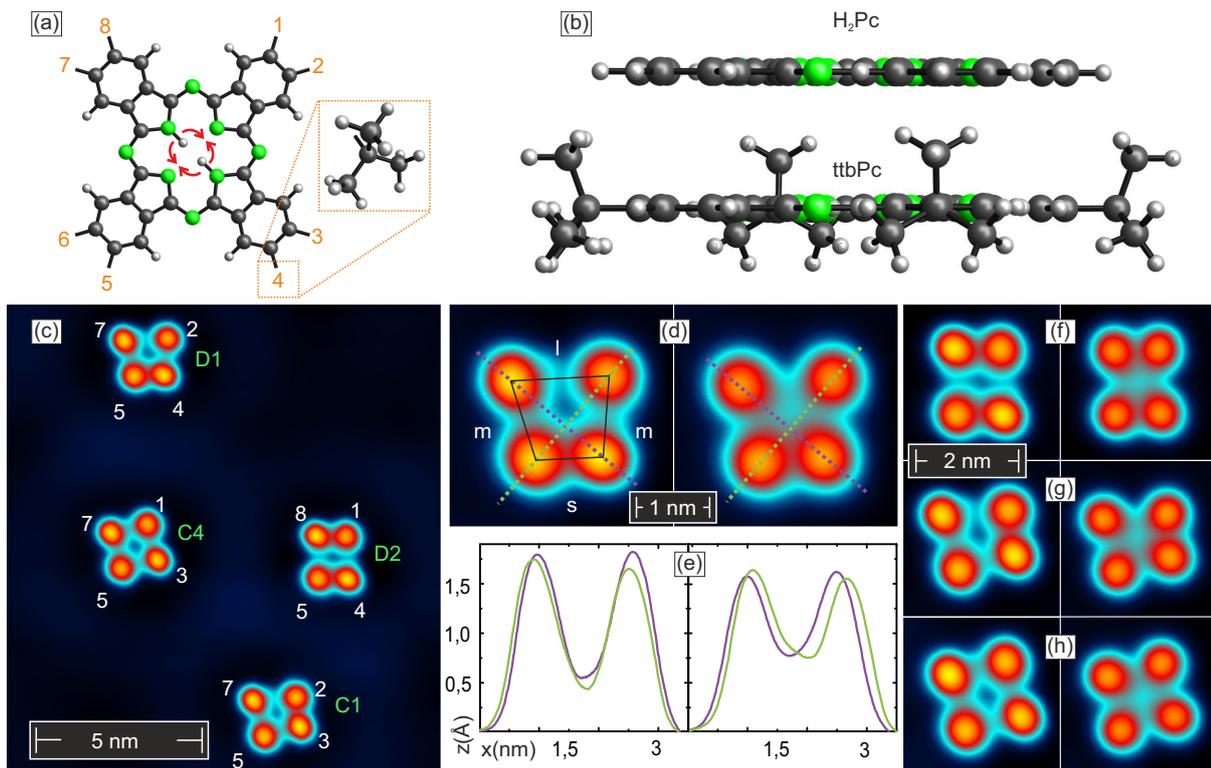


Abbildung 7.17 Das Strukturmodell des Phthalocyaninkörpers ist in (a) mit den möglichen Substitutionsplätzen für die *tert*-butyl-Liganden (vergrößert dargestellt) gezeigt. Ein Vergleich zwischen H_2Pc und $ttbPc$ in der Seitenansicht zeigt in (b) die Dreidimensionalität des substituierten Moleküls. In (c) sind die vier unterscheidbaren Symmetriegruppen der Moleküle D1, D2, C1 und C4 gezeigt, wobei die Bindungspositionen der *tb*-Gruppen nach (a) nummeriert sind. Die vergrößerten Topographien in (d)-(g) zeigen die beiden Tautomere der jeweiligen Moleküle aus (c). Jeweils zwei Linienprofile (e) über beide Tautomere in (d) heben die Topographieänderung hervor. Die Parameter der Topographien sind $U = -0,05 \text{ V}$ $I = 0,1 \text{ nA}$. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [153] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

der vier Benzolringe nur je eine Position substituiert ist, wohingegen die anderen weiterhin mit einem Wasserstoff gesättigt sind. Befindet sich beispielsweise an Position 1 ein *tb*, so ist an Position 2 ein Wasserstoff gebunden und umgekehrt. Durch die tetraedale Form der *tb*-Verbindung, wie sie in der Vergrößerung in Abbildung 7.17(a) gezeigt ist und über ihr zentrales C-Atom an den Phenyling gebunden ist, entsteht eine dreidimensionale Struktur des gesamten Moleküls. Dies wird in Abbildung 7.17(b) bei dem Vergleich der Seitenansicht von H_2Pc (oben) und $ttbPc$ (unten) deutlich. Die *tb*-Substituenten ragen klar aus der Ebene heraus, wohingegen der Phthalocyaninkörper als quasi zweidimensionale Struktur keine Erhebungen zeigt.

Wie in Abbildung 7.17(a) ersichtlich, gibt es an jedem der vier Benzolringe zwei Möglichkeiten ein *tb* zu binden, womit es für das Molekül insgesamt $2^4 = 16$ mögliche Konfigurationen gibt. Darin sind jedoch Moleküle enthalten, die auf Grund von Rotations- und Spiegelsymmetrien ineinander überführbar sind [154]. Somit reduziert sich die Zahl der unterscheidbaren Konfigurationen zu vier.

Wie bereits in Abschnitt 7.1.1 erwähnt, ist eine Dominanz der tb-Gruppen in mittels RTM aufgenommenen Topographien von ttbPc Molekülen zu vermuten. Das Auftreten von vier unterschiedlichen Molekülgeometrien bei Aufnahmen einzelner ttbPc auf Ag(111) bestätigt dies. Die Topographie in Abbildung 7.17(c) zeigt exemplarisch je eine der vier unterscheidbaren Konfigurationen. Die Nummerierung zwischen 1 und 8 an den Molekülen gibt die Bindungsposition der tb-Gruppen an den Benzolringen nach Abbildung 7.17(a) an.

Die Moleküle werden im Folgenden aus den daraus resultierenden intrinsischen Molekülsymmetrien definiert. Diese sind, von oben links beginnend im Uhrzeigersinn: D1 (Identität und eine Spiegelachse), D2 (Identität und zwei Spiegelachsen), C1 (Identität) und C4 (Identität und drei Rotationen). Vergrößerte Aufnahmen dieser Moleküle sind in Abbildung 7.17(d) - (h) gezeigt.

Die Vermessung der Distanzen zwischen benachbarter tb-Gruppen der einzelnen Moleküle ergibt drei definierte Abstände, was mit dem Molekülmodell in Abbildung 7.17 (a) übereinstimmt. Es können sich null, ein oder zwei unsubstituierte Bindungsplätze zwischen benachbarten tb-Gruppen befinden. Die daraus resultierenden Abstände sind beispielhaft am D1-Molekül in Abbildung 7.17 (d) gezeigt und ergeben sich zu einer kurzen Distanz $s = (0,87 \pm 0,04)$ nm, einer mittleren Distanz $m = (1,09 \pm 0,04)$ nm und einer langen Distanz $l = (1,32 \pm 0,04)$ nm.

Neben dieser Unterscheidung auf Grund von Molekülgeometrien kann, äquivalent zu H₂Pc und H₂Nc, eine Tautomerisation bei ttbPc, das heißt ein Bindungswechsel der inneren Protonen, detektiert werden. Die linke und rechte Spalte der Abbildungen 7.17 (d)-(h) zeigt die beiden Isomere der vier Molekülkonfigurationen, zwischen welchen durch einen Spannungspuls mit $|U| > 0,4$ geschaltet werden kann. Der topographische Unterschied der Isomere ist durch Linienprofile in Abbildung 7.17(e) verdeutlicht, welche auf gegenüberliegende Arme des Moleküls D1 in Abbildung 7.17 (d) gelegt sind. Das linke Isomer zeigt im Vergleich zum Rechten eine deutlich höhere Korrugation. Im Detail liegen die Maxima für das linke Isomer topographisch höher und zugleich ist das Zentrum niedriger, dagegen sind die Extrema im rechten Fall weniger stark ausgeprägt. Dies bestätigt sich für die Isomere aller vier Molekülgeometrien (hier nicht gezeigt).

Die signifikante Änderung der Topographie unter Tautomerisation kann mit dem Symmetriebruch zwischen dem kreuzförmigen Phthalocyaninkörper und der sechsfachen Symmetrie der Ag(111)-Oberfläche begründet werden. Diese Annahme ist bekräftigt durch die nicht beobachtete Inversion der Topographie unter Tautomerisation. Beide Isomere sind zwar unter nicht invasiven Messparametern ($|U| < 0,4$ V) stabil, jedoch erlaubt es die Topographie nicht den Bindungsplatz der Protonen an den Armen eindeutig zu bestimmen. Hierfür sind die tb-Gruppen in der Topographie zu dominant, weshalb der Phthalocyaninkörper und damit die Arme nicht als solche klar identifiziert werden. Dies verhindert die klare Zuweisung der Protonenbindung an definierten Armen, wie es für Phthalocyanin und Naphthalocyanin möglich ist.

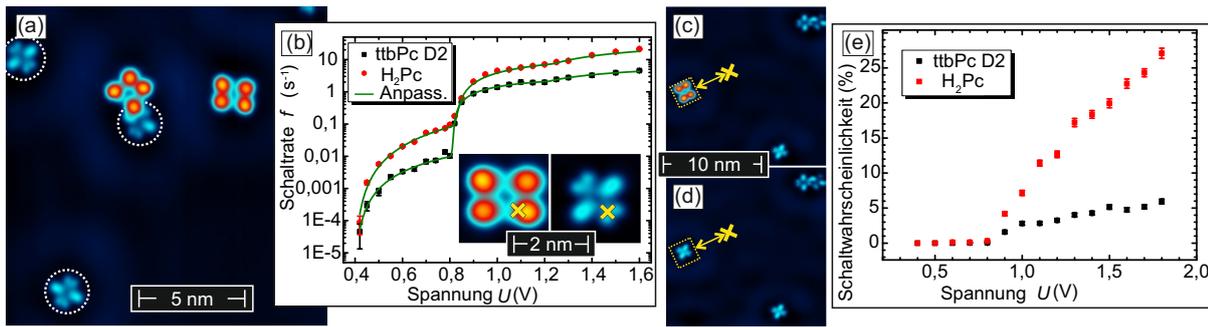


Abbildung 7.18 In (a) ist die Topographie von ttbPc (orange) und H₂Pc (weiße Kreise) auf einer Ag(111)-Oberfläche gezeigt. Die spannungsabhängige Schaltrate im Bereich von $0,42 \text{ V} \leq U \leq 1,6 \text{ V}$ ist in (b) für ein D2-ttbPc und H₂Pc (Topographien) gezeigt. Der jeweilige Messpunkt ist mit einem gelben Kreuz markiert. In (c) und (d) sind jeweils ein D2-ttbPc und H₂Pc an der selben Oberflächenposition gezeigt. An diesen wurden, wie mit dem gelben Injektionspunkt im Abstand $d = 5 \text{ nm}$ vom Molekül und dem gelben Rechteck markiert, MONA-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen, welche bei $0,4 \text{ V} \leq U \leq 1,9 \text{ V}$ aufgenommen wurden, sind in (e) aufgetragen. Die Parameter der Topographien sind $U = -0,05 \text{ V}$, $I = 0,1 \text{ nA}$. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [153] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

Vergleich von D2-ttbPc und H₂Pc

Um den Einfluss der Liganden auf die Tautomerisation experimentell zu untersuchen, werden ttbPc und H₂Pc zusammen auf eine Ag(111)-Oberfläche aufgebracht. Eine RTM-Topographie dieser Probe ist in Abbildung 7.18 (a) gezeigt. Wie bereits in Abschnitt 7.1.1 erläutert, sind diese beiden Moleküle klar in ihrer Erscheinung unterscheidbar. Im oberen zentralen Bereich sind zwei ttbPc Moleküle vorzufinden, welche topographisch deutlich höher erscheinen als die mit weiß gestrichelten Kreisen markierten H₂Pc Moleküle. Dieser topographische Unterschied hebt die Dreidimensionalität der *tert*-Butyl-Liganden noch einmal hervor. Einerseits heben diese vermutlich das Molekül vom Substrat ab, andererseits erzeugen die nach oben gerichteten Methylgruppen eine zusätzliche Erhöhung.

Zunächst soll die Schaltrate von ttbPc und H₂Pc bei der Injektion direkt in das Molekül untersucht werden. Da bereits in vorausgegangenen Studien gezeigt wurde, dass die Spitzenposition einen signifikanten Einfluss auf die Tautomerisation des Moleküls hat [109], wird für diesen Vergleich das D2-ttbPc gewählt. Dieses bringt, auf Grund der Spiegelsymmetrien entlang zweier Achsen den Vorteil mit sich, dass das Molekülzentrum sehr gut zu bestimmen ist, vergleichbar mit dem adsorbierten H₂Pc mit ebenfalls zwei Spiegelachsen. Somit kann ein äquivalenter Injektionspunkt der Ladungsträger für beide Moleküle definiert werden, wie er in Abbildung 7.18 (b) in den beiden Topographien als gelbes Kreuz markiert ist.

An dieser Position können beide Isomere von H₂Pc sowie ttbPc durch ihre Topographie unterschieden werden. Somit kann bei der Aufnahme von Telegraphenrauschen die Schaltrate f anhand der Anzahl der Übergänge über die Messzeit bestimmt werden, wie in Abschnitt 7.1.2 erläutert. Diese wurde spannungsabhängig in einem Bereich von $0,42 \text{ V} \leq U \leq 1,6 \text{ V}$ für beide

Molekül	E_{S1} (meV)	E_{S2} (meV)	E_{S3} (meV)
H ₂ Pc	396 ± 23	830 ± 14	1240 ± 115
D2-ttbPc	402 ± 62	818 ± 4	1229 ± 135

Tabelle 7.3 Schwellwerte der Harmonischen der N-H-Streckschwingung für D2-ttbPc und H₂Pc, extrahiert aus der spannungsabhängigen Messung in Abbildung 7.18.

Moleküle aufgenommen, wobei die Gesamtmesszeiten von $t = 8$ min für die höchste Rate bei $U = 1,6$ V bis $t = 983$ min für die niedrigste Rate bei $U = 0,42$ V für eine hinreichende Statistik angepasst wurden.

Die daraus resultierenden Schaltraten sind in Abbildung 7.18 (b) gezeigt. Der Trend beider Kurven ist qualitativ gleich: Das Einsetzen einer signifikanten Schaltrate geschieht bei $U \approx 0,42$ V, gefolgt von einem steilen Anstieg bei $U \approx 0,82$ V und einem weiteren, leichten Anstieg bei $U \approx 1,2$ V.

Um diese Werte genauer zu quantifizieren werden beide Datensätze mit der in Abschnitt 5.2 präsentierten Kurvenanpassung genähert, deren Verläufe grün in Abbildung 7.18 (b) dargestellt sind. Die daraus resultierenden Energieschwellwerte der Schwingungsmoden sind in Tabelle 7.3 aufgeführt. Diese sind in guter Übereinstimmung mit der ersten (E_{S1}), zweiten (E_{S2}) und dritten (E_{S3}) Harmonischen der N-H-Streckschwingung und decken sich damit gut mit den Ergebnissen der Potentiallandschaft für die Tautomerisation von Phthalocyanin aus Abschnitt 7.1.2. Somit kann für ttbPc eine ähnliche Potentiallandschaft der Tautomerisation angenommen werden.

Quantitativ lassen sich jedoch Unterschiede zwischen H₂Pc und ttbPc feststellen. Einerseits geht der Übergang von der ersten zur zweiten Harmonischen für ttbPc mit einem stärkeren Anstieg der Schaltrate einher als es für H₂Pc der Fall ist. Dies kann einer geänderten Barrierenhöhe oder -form wie folgt zugeschrieben werden: Die Energie der ersten Mode reicht nicht aus um die Barriere zu überkommen, weshalb der Tautomerisationsprozess hierbei über quantenmechanisches Tunneln des Protons abläuft. Bei Anregung der zweiten Mode wird die Barriere überkommen, weshalb ein direkter Protonentransfer abläuft. Der erste Prozess ist auf Grund der exponentiellen Dämpfung des Tunnelprozesses sehr sensitiv auf Änderungen der Barriere, wohingegen der zweite Prozess nur indirekt bei der Relaxation des angeregten Zustandes beeinflusst wird.

Andererseits fällt auf, dass für ttbPc die Schaltrate über den gesamten Spannungsbereich niedriger ist. Dies ist mit einer niedrigeren Effizienz der Anregung von Vibrationsmoden durch tunnelnde Elektronen zu erklären, was mehrere Ursachen haben kann. Zum einen kann die Lebensdauer von Elektronen und angeregten Zuständen durch eine geänderte elektronische Struktur verringert werden, womit die Wahrscheinlichkeit für einen Bindungswechsel sinkt. Zudem kann eine geänderte Ankopplung des Moleküls an das Substrat vorliegen, welche die Relaxationszeiten angeregter Zustände beeinflusst. Als weiteres Szenario kann ein verringerter Anteil an

inelastisch streuenden Elektronen im Molekül die Tautomerisationswahrscheinlichkeit senken. Durch geänderte Übergänge der tunnelnden Elektronen von Sondenspitze zum Substrat kann die Wechselwirkung mit dem Molekül beeinflusst werden.

Wie bereits in Studien an Azobenzol gezeigt wurde, führt die Substitution mit *tb*-Gruppen zu einer Entkopplung des Moleküls vom Substrat [155, 156]. In diesen Studien wird jedoch eine erhöhte Tautomerisationsrate für die *tert*-Butyl substituierten Moleküle beobachtet. Diese Diskrepanz zu den hier präsentierten Ergebnissen kann sowohl in dem Unterschied der untersuchten Molekül-Substrat-Systeme als auch in einem anderen Mechanismus der Anregung begründet sein. Insbesondere bei Zweitem ist zu beachten, dass es sich bei den referenzierten Studien um eine mittels elektrischen Feldes und elektromagnetischer Strahlung induzierte Anregung handelt. Diese beiden Varianten sind molekülintrinsische Anregungen und erfordern zunächst keine direkten Ladungsträgerübergänge. Dies ist bei der in dieser Arbeit diskutierten Anregung der Moleküle mit tunnelnden Elektronen anders, weshalb Ausgangs-, Intermediär- und Endzustände einen anderen Einfluss haben können.

Um zu überprüfen, ob es sich für *tbbPc* auf Ag(111) um eine Entkopplung des Moleküls vom Substrat handelt, wird im nächsten Schritt die Schaltrate der beiden Moleküle bei externer Anregung verglichen. Die dafür verwendete MONA-Methode ist in Abbildung 7.18(c) und (d) für *tbbPc* und H_2Pc skizziert. Wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, wird abwechselnd eine Topographie des Moleküls bei nicht invasiven Parametern ($U = 0,02\text{ V}$, $I = 0,1\text{ nA}$) aufgenommen und Ladungsträger in einer Distanz von $d = 5\text{ nm}$ injiziert. Dies wurde mit mindestens 5000 Wiederholungen für Spannungswerte im Bereich $0,4\text{ V} \leq U \leq 1,9\text{ V}$ für beide Moleküle durchgeführt. Hier sei noch erwähnt, dass beide Moleküle für dieses Experiment am selben Ort platziert wurden, wie in den Abbildungen 7.18(c) und (d) zu sehen ist. Dies ermöglicht den Einfluss der Umgebung in Form von Defekten und Adsorbaten für diesen Vergleich zu minimieren.

Die extrahierten Schaltwahrscheinlichkeiten pro Injektionspuls sind für beide Moleküle in Abbildung 7.18 (e) aufgetragen. Die Effizienz des ferninduzierten Prozesses ist deutlich geringer als die der direkten Injektion in das Molekül, weshalb bis zu einer Spannung von $U > 0,8\text{ V}$ keine signifikante Tautomerisation detektiert wird. Für beide Moleküle tritt signifikantes Schalten erst oberhalb dieser Spannung auf, was in guter Übereinstimmung mit dem Einsetzen der zweiten Harmonischen der N-H-Streckschwingung ist. Der Verlauf beider Kurven zu höheren Spannungen strebt jedoch auseinander. H_2Pc verzeichnet hierbei einen deutlich steileren Anstieg als es für *tbbPc* der Fall ist.

Dies zeigt, dass Ladungsträger aus dem Substrat mit einer deutlich geringeren Effizienz eine Tautomerisation im Falle von *tbbPc* anregen. Da die Anregung über das Substrat einen Überlapp der beteiligten elektronischen Zustände erfordert, kann von einem signifikanten Einfluss der Interaktion zwischen Molekül und Substrat ausgegangen werden. Somit deutet die reduzierte

Effizienz bei ferninduzierter Anregung stark auf eine Entkopplung vom Substrat durch die tb-Liganden hin.

Ein entscheidender Einfluss möglicherweise verringerter Lebenszeiten von angeregten Zuständen im Molekül auf die präsentierten Ergebnisse kann jedoch nicht komplett ausgeschlossen werden. Hierfür wäre eine weitere Analyse der stromabhängigen Schaltrate von ttbPc nötig. Wie in Abschnitt 7.1.2 gezeigt, lässt sich für H₂Pc eine Überlagerung eines Ein- und Zweielektronenprozesses für die Tautomerisation im Energiebereich der ersten Harmonischen N-H-Streckschwingung ($0,4 < U < 0,8$) feststellen. Wäre für ttbPc die Lebensdauer angeregter Zustände signifikant kürzer, so sollte bei einer Messung der stromabhängigen Tautomerisationsrate in diesem Energiebereich der Zweielektronenprozess signifikant unterdrückt werden. Diese Messung wurde noch nicht durchgeführt, kann aber in weiterführenden Studien ergänzt werden.

Vergleich der ttbPc-Geometrien

Bisher wurde der Vergleich zu H₂Pc lediglich mit dem D2-ttbPc Molekül gezogen. Darin zeigt sich eine Entkopplung des Moleküls durch die tb-Liganden. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass es auf Grund der unterschiedlichen Anordnung der tb-Gruppen an den vier beobachteten Molekülvarianten zusätzlich zu einer Variation des Tautomerisationsverhaltens kommt. Um dies zu untersuchen, wird je eines der vier Moleküle in zwei Experimenten analysiert.

Zunächst wird die Tautomerisationsrate von jedem Molekül an einem äquivalenten Anregungspunkt aufgenommen. Der Punkt wird, äquivalent zu dem zuvor beschriebenen Vergleich zwischen H₂Pc und D2-ttbPc, mit einer definierten Distanz aus dem Molekülzentrum gewählt. Hier wird bei jeweils $U = 0,74$ V für mindestens $t = 580$ min und bei $U = 0,95$ V für mindestens $t = 50$ min das Telegraphenrauschen der Moleküle aufgenommen. Die Spannungswerte sind so gewählt, dass zwischen der Anregung der ersten und der zweiten Harmonischen differenziert werden kann.

Die extrahierten Schaltraten f der vier ttbPc Moleküle sind, zusammen mit Referenzwerten für H₂Pc, in Tabelle 7.4 aufgeführt. Hierbei wird zunächst klar ersichtlich, dass alle Schaltraten der vier ttbPc Arten bei beiden Spannungswerten deutlich unter denen von H₂Pc liegen, wobei das D2-Molekül noch die höchste der vier Schaltraten besitzt. Dies bestätigt die Annahme der Entkopplung aller vier Isomere durch die tb-Liganden vom Substrat.

Allerdings können auch signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen ttbPc Isomeren festgestellt werden. Die Schaltraten sind für C4-ttbPc am niedrigsten und verdreifachen sich nahezu bis zum D2-ttbPc. Dieser Trend ist konsistent für beide Spannungswerte. Dass diese deutliche Variation in unterschiedlichen Potentiallandschaften begründet sein kann, zeigt ein Vergleich der Übergänge von erster zu zweiter Harmonischer der einzelnen Moleküle. Diese können mit den Verhältnissen der Schaltraten über und unter der zweiten Harmonischen $f_{0,95}/f_{0,74}$ quantifiziert werden, wie sie ebenfalls in Tabelle 7.4 aufgeführt sind. Diese zeigen, dass je niedriger die abso-

Molekül	f (s ⁻¹) bei 0,74 V	f (s ⁻¹) bei 0,95 V	$f_{0,95}/f_{0,74}$
H ₂ Pc	0,062 ± 0,003	3,44 ± 0,11	55 ± 4
C4	0,0027 ± 0,0003	0,55 ± 0,01	204 ± 27
D1	0,0043 ± 0,0004	0,63 ± 0,01	147 ± 16
C1	0,0067 ± 0,0004	0,73 ± 0,01	109 ± 8
D2	0,0100 ± 0,0005	1,40 ± 0,02	140 ± 9

Tabelle 7.4 Schaltraten der vier ttbPc Arten sowie von H₂Pc bei Injektion auf dem Molekül für zwei Spannungen sowie der Quotient aus beiden Werten.

lute Schaltrate ist, desto stärker fällt die relative Änderung der Tautomerisationsrate bei einer Anregung über die Barriere aus.

Da bei Spannungen von $U < 0,8$ V von einer Anregung des Systems auf ein Niveau unterhalb der Barriere auszugehen ist, hat die Barriere auf Grund des quantenmechanischen Tunnelprozesses und der damit einhergehenden exponentiellen Dämpfung des Protonentransfers einen starken Einfluss auf die Tautomerisation. Dagegen nimmt bei Anregung über die Barriere für $U > 0,8$ V der Einfluss auf Grund des klassischen Übergangs der Protonen deutlich ab. Ändert sich also die Barriere, kann sich auch das Verhalten beim Übergang von erster Harmonischer zu zweiter Harmonischer ändern. Somit könnten die unterschiedlichen Schaltraten durch geänderte Tautomerisationsbarrieren bei den einzelnen Molekülen hervorgerufen werden, wobei in der Gruppe von ttbPc Molekülen maximale Barrieren bei C4 zu erwarten wären und minimale Barrieren im Fall von D2.

Bevor die Interpretation im Rahmen einer Potentiallandschaft der einzelnen Moleküle behandelt wird, soll noch der Injektionspunkt bei den vorher präsentierten Messungen diskutiert werden. Da dieser für die vier Moleküle nicht mit gleicher Genauigkeit bestimmt werden kann, ist ein Einfluss auf die gemessenen Schaltraten nicht auszuschließen. Um dieses Problem zu umgehen, wird von jedem der vier ttbPc Isomere die Tautomerisationsrate über dem gesamten Molekül bestimmt. Im Detail wird dazu jeweils ein Gitter aus 15×15 Pixeln über die Moleküle gelegt und das Telegraphenrauschen an jedem Datenpunkt für $t = 83$ s bei einer Injektionsspannung von $U = 0,95$ V aufgenommen. Die daraus gemittelten Höhen und extrahierten Schaltereignisse sind in [Abbildung 7.19\(a\)](#) und [\(b\)](#) gezeigt.

Die Schaltraten der Moleküle zeigen hierbei eine qualitativ ähnliche Verteilung: Im Zentrum ist diese maximal, an den Armen links oben und rechts unten befinden sich ebenfalls ausgeprägte, lokale Maxima. An den Armen auf der anderen Diagonale, links unten und rechts oben, lassen sich hingegen nur sehr geringe Schaltraten feststellen. Dies kann durch den Symmetriebruch zwischen dem Phthalocyaninkörper und der Ag(111)-Oberfläche begründet werden. Zum einen können dadurch unterschiedlich stabile Zustände entstehen, welche durch unterschiedliche Lebenszeit zu einer reduzierten Detektion führen können. Zum anderen kann die Detektion eines

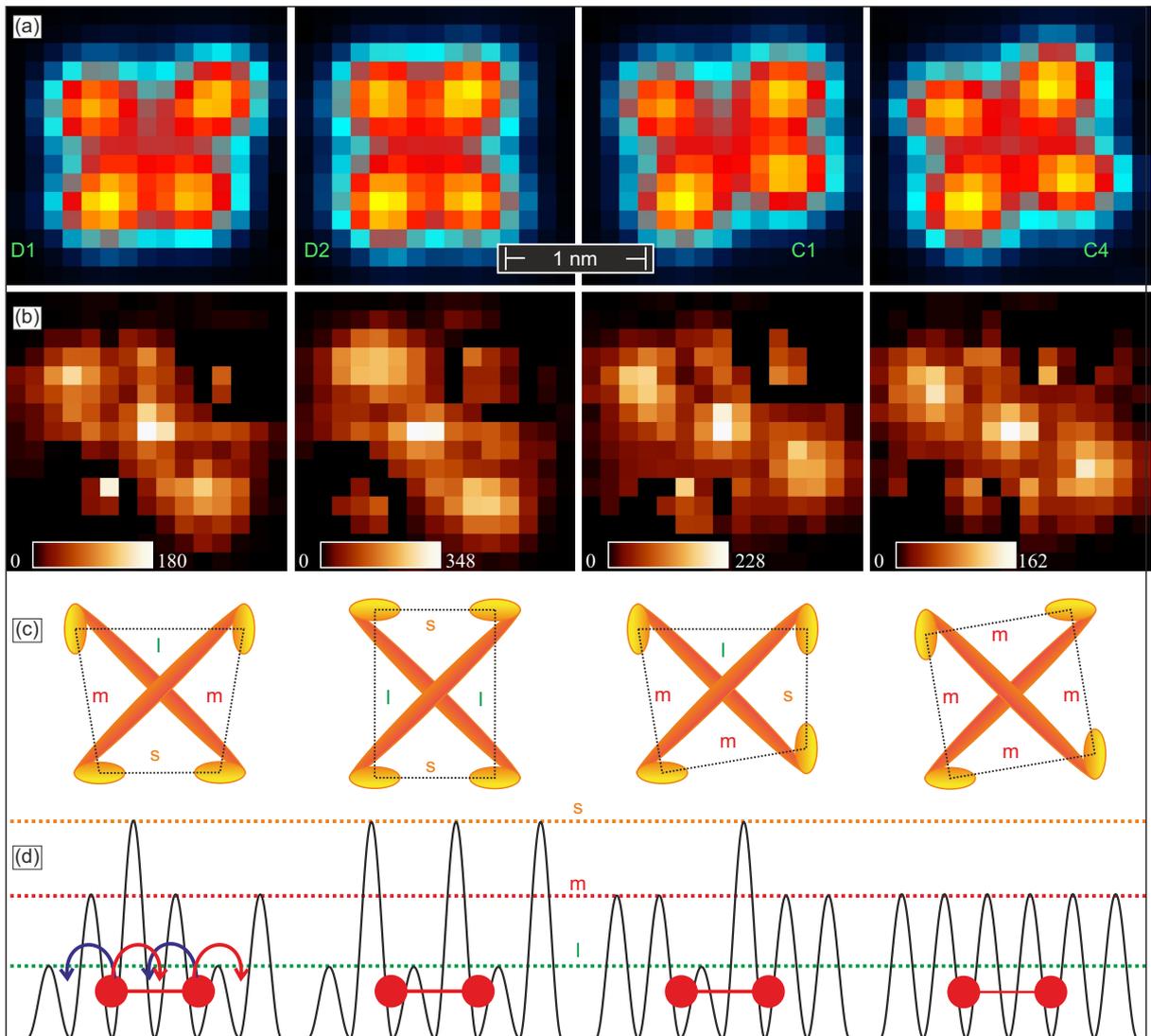


Abbildung 7.19 Über die vier Molekülgeometrien D1, D2, C1 und C4 von ttbPc wurde ein $2 \times 2 \text{ nm}^2$ großes Gitter mit $15 \times 15 \text{ px}$ gelegt. An jedem dieser Punkte wurde die Schaltrate bei $U = 0,95 \text{ V}$ und $I = 1 \text{ nA}$ aufgenommen und die Höhe gemittelt, was in (b) und (a) dargestellt ist. In (c) ist ein vereinfachtes Modell der Nachbardistanzen zwischen tb-Liganden gezeigt. Darauf basierend ist in (d) eine abstrahierte Potentiallandschaft gezeichnet, wobei die Niveaus den Nachbardistanzen zugeordnet werden. Die roten Kugeln stellen die Protonen mit einem fixen Bindungsabstand (rote Linien) von zwei Plätzen dar, welche sich im (rote Pfeile) und gegen den (lila Pfeile) Uhrzeigersinn bewegen können. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [153] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

Schaltereignisses durch eine schwache Topographieänderung auf einer der beiden Diagonalen erschwert sein, wie bereits an den Abbildungen 7.17(d) und (h) diskutiert. Die Absolutwerte der Schaltereignisse sind durch die Skalenbalken am unteren Bildrand verdeutlicht. Dabei bestätigt sich die Datenlage für die punktuell aufgenommenen Schaltraten aus Tabelle 7.4, in beiden Fällen nimmt die Schaltrate von D2-ttbPc bis zu C4-ttbPc ab.

Die Ergebnisse der Schaltraten können in einem einfachen Modell der Tautomerisationsbarriere-

ren wie folgt zusammengefasst werden: Die Moleküle unterscheiden sich durch die Bindungspositionen der Substituenten und damit durch die Abstände zwischen benachbarten *tert*-Butyl-Gruppen. Dies ist anhand schematischer Modelle in Abbildung 7.19 verdeutlicht, wobei die Notation der Bindungslängen aus Abbildung 7.17 übernommen wird. Diese Variation der Abstände kann dabei zu unterschiedlicher Verbiegung des inneren Phthalocyaninkörpers führen [110]. Für die maximale Distanz l kann es zu einer ausgeprägten Deformierung der inneren Kavität kommen, wodurch sich die Distanz zwischen zwei Bindungspositionen verringert. Dies hat eine reduzierte Tautomerisationsbarriere zur Folge. Für die intermediäre Distanz m kann dementsprechend eine geringere Veränderung der Potentialbarriere erwartet werden. Zuletzt kann ein invertiertes Verhalten für die kürzeste Distanz s angenommen werden, wodurch die Potentialbarriere relativ erhöht ist.

Basierend auf diesen Annahmen lassen sich die Potentiallandschaften der vier Moleküle ableiten, wie sie in Abbildung 7.19(d) dargestellt sind. Dabei bildet jede der drei Bindungsdistanzen ein Niveau, welche entsprechend den Distanzen zwischen *tb*-Gruppen benannt sind. Da nur der gleichzeitige Bindungswechsel beider Protonen (rote Kreise) detektiert wird, werden bei der Tautomerisation zwei Barrieren betrachtet. Zur Verdeutlichung werden die beiden Protonen durch eine hantelförmige Struktur dargestellt, die ihren jederzeit konstanten Bindungsabstand symbolisiert. Bis auf das rotationssymmetrische C4-*ttbPc* muss zudem zwischen einer Bewegung der Protonen im (gegen den) Uhrzeigersinn unterschieden werden, was mit roten (lila) Pfeilen angedeutet ist.

Daraus ergeben sich für die einzelnen Moleküle folgende Tautomerisationspfade: Für D1 können entweder zwei mittlere *m*-Barrieren übergangen werden, oder eine hohe *s*- und eine niedrige *l*-Barriere, was in etwa zu einer gleichen Gesamthöhe in beide Richtungen führt. Dagegen ist für D2 eine Richtung mit zwei *l*-Barrieren deutlich präferiert gegenüber der anderen Richtung, welche zwei hohe *s*-Barrieren beinhaltet. Im Falle von C1 gibt es ebenfalls eine präferierte Richtung mit einer *l*- und einer *m*-Barriere, welche einer *s*- und einer *m*-Barriere in der anderen Richtung gegenüber steht. Wie bereits erwähnt ist für C4 eine isotrope Barrierenverteilung anzunehmen, weshalb beide Richtungen in diesem Modell äquivalent sind. In diesem Potentialmodell kann angenommen werden, dass die niedrigste Barrierensumme für jedes Molekül die Tautomerisationsrate dominiert. Daraus ergibt sich die relative Schaltrate der Moleküle in aufsteigender Reihenfolge zu C4/D1, C1 und D2. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den zuvor bestimmten Schaltraten der vier Isomere.

Tautomerisationspfade deprotonierter *ttbPc* Moleküle

Für das intakte *ttbPc* können in allen Fällen nur Tautomerisationen über zwei Barrieren gleichzeitig gemessen werden. Dies schränkt die Analyse einerseits auf die Mittlung zweier Barrieren

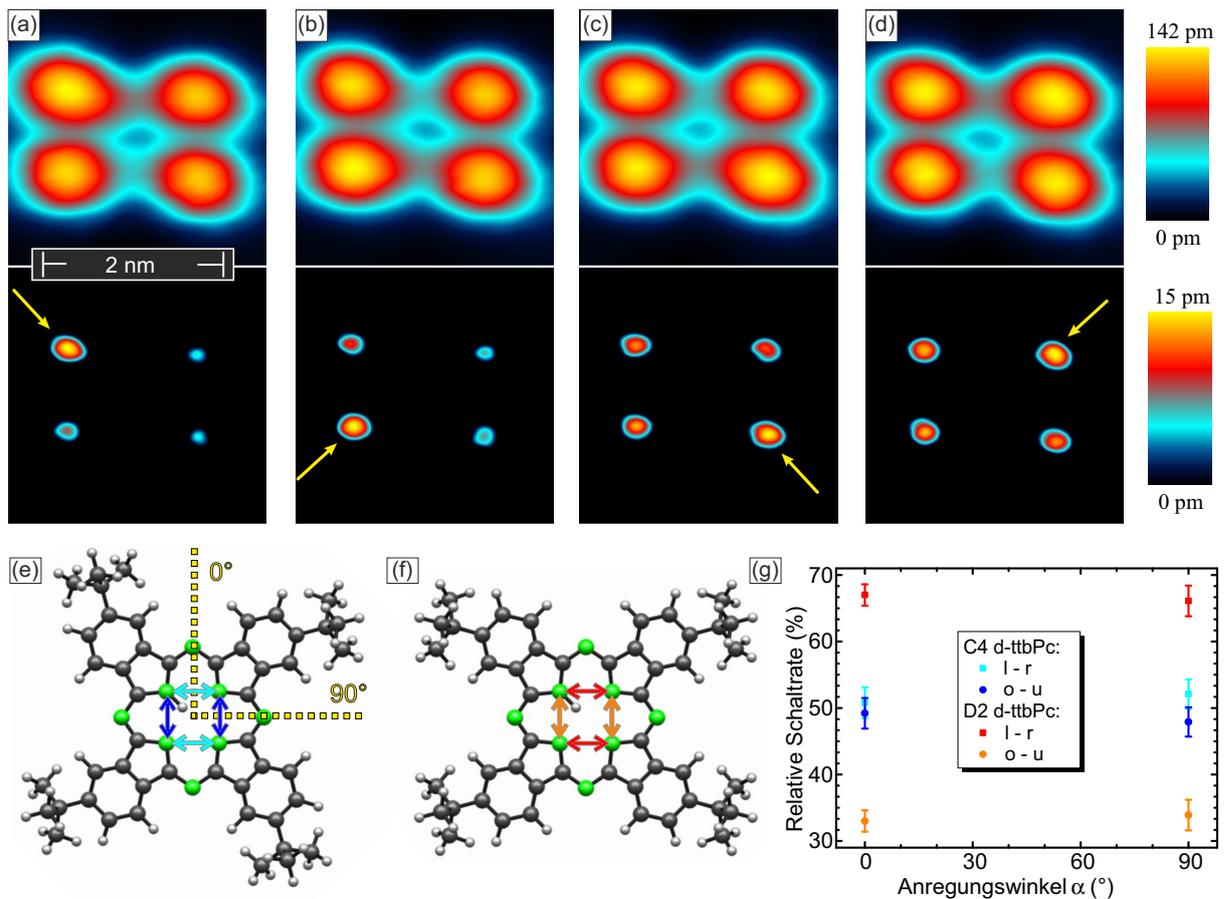


Abbildung 7.20 Die vier Isomere für das deprotonierte D2 d-ttbPc sind in (a)-(d) gezeigt. Der Topographieunterschied der einzelnen Isomere ist in der unteren Zeile durch Auswahl des oberen Höhenintervalls verdeutlicht. In (e) und (f) sind die Strukturmodelle von C4 d-ttbPc und D2 d-ttbPc gezeigt, wobei zwischen den farbig markierten Tautomerisationspfaden unterschieden wird. Die mittels MONA gemessenen relativen Schaltraten dieser Pfade sind in (g) aufgetragen, wobei zusätzlich noch aus den in (e) markierten Richtungen 0° und 90° angeregt wurde. Die Parameter der Topographien sind $U = -0,05$ V $I = 0,1$ nA. Die MONA-Parameter sind $U = 0,5$ V, $I = 2$ nA, $t = 2$ s, $d = 4$ nm. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [153] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

ein, andererseits geht die Richtungsinformation der Protonenwechsel verloren. Diese Einschränkungen können durch die einfache Deprotonierung der Moleküle (siehe Abschnitt 6.3) überwunden werden. Wie in den Abbildungen 7.20(a) - (d) am Beispiel des deprotonierten D2-ttbPc (D2-d-ttbPc) gezeigt, lassen sich die vier Isomere anhand ihrer Topographie unterscheiden. Zur Verdeutlichung sind in der unteren Reihe jeweils die maximalen 15 pm der Topographie gezeigt. Hierbei wird ersichtlich, dass für jedes Isomer einer der Arme erhöht erscheint. Dieser topographisch erhöhte Arm kann als Bindungsplatz des Protons angenommen werden, äquivalent zu Phthalocyanin und anderen Molekülsystemen[8, 109]. Basierend auf dieser Positionsbestimmung des zentral gebundenen Protons kann bei einem Vergleich der Isomere vor und nach dem Bindungswechsel dessen Richtung bestimmt werden. Dies wird im Folgenden genutzt, um die aufgestellte Hypothese der modifizierten Tautomerisationslandschaft zu testen.

Dazu werden MONA-Messungen an einem C4-d-ttbPc und einem D2-d-ttbPc durchgeführt. Diese beiden Moleküle eignen sich für einen Vergleich, da im ersten Fall kein Unterschied in den Pfaden zu erwarten ist, wohingegen im zweiten Fall zwei signifikant unterschiedliche Pfade vorliegen sollten. Die externe Anregung der Moleküle findet zudem unter den Winkeln $\alpha = 0^\circ$ und $\alpha = 90^\circ$ statt. Hiermit sollen eventuelle Abschirmungseffekte der *tert*-Butyl-Liganden gegenüber den injizierten Ladungsträgern berücksichtigt werden, welche sich auf Grund der unterschiedlichen Geometrie an beiden Molekülen unterschiedlich ausprägen könnten.

Die bei einer Anregungsenergie von $U = 0,5\text{ V}$ aufgenommenen Schaltereignisse werden, auf Grund der erwarteten Asymmetrie für D2-d-ttbPc, für beide Moleküle in zwei Pfade unterteilt, wie in Abbildung 7.20(e) und (f) gezeigt. Die hell- und dunkelblauen Pfade für C4-d-ttbPc sind geometrisch äquivalent, wohingegen sich die roten und orangen Pfade von D2-d-ttbPc unterscheiden. Entsprechend der Ausrichtung in dieser Darstellung werden diese zudem als links - rechts (l - r) und oben - unten (o - u) bezeichnet.

Zur Analyse der Bewegungsrichtung des Protons wird der relative Anteil der einzelnen Pfade an der Gesamtschaltrate berechnet. Die resultierenden relativen Schaltraten der vier Pfade für beide Anregungsrichtungen sind in Abbildung 7.20(g) aufgetragen. Bei einem Vergleich der beiden Anregungsrichtungen wird ersichtlich, dass diese keinen signifikanten Einfluss auf die relativen Tautomerisationsraten haben. Die Pfade unterscheiden sich jedoch signifikant voneinander. Bei C4-d-ttbPc tritt ein Bindungswechsel in beiden Richtungen mit einem Anteil von etwa 50 % auf. Dagegen tragen bei D2-d-ttbPc die beiden roten Pfade mit etwa 68 % mehr als doppelt so häufig zu einem Tautomerisationsereignis, als es für die orange markierten mit etwa 32 % der Fall ist. Dies ist in Übereinstimmung mit den Erwartungen für das vorher aufgestellte Modell der Potentiallandschaft. Für C4-ttbPc werden vier äquivalente Barrieren für die vier m-Distanzen zwischen den tb-Gruppen erwartet. Dagegen werden für das D2-ttbPc einerseits niedrige Barrieren entlang der *l*-Distanz (rote Pfeile in Abb. 7.20(f)) erwartet, was zu einer hohen Schaltrate in dieser Richtung führt, andererseits hohe Barrieren entlang der *s*-Distanz (orange Pfeile in Abb. 7.20(f)), was eine niedrige Schaltrate zur Folge hat. Somit bestätigen die Messungen an den deprotonierten ttbPc Molekülen die Annahmen der Tautomerisationsbarriere mit bevorzugten Pfaden auf Grund der unterschiedlich angeordneten *tert*-Butyl-Gruppen.

Zusammenfassend zeigt der Vergleich von ttbPc Molekülen mit H₂Pc, dass die Substitution durch *tert*-Butyl-Gruppen vermutlich zu einer Entkopplung vom Substrat führt. Dies kann durch die Anhebung des Phthalocyaninkörpers durch die dreidimensionalen Liganden begründet werden. Zudem offenbaren Messungen an intakten sowie deprotonierten ttbPc Isomeren, dass deren unterschiedliche Bindungsgeometrie der tb-Gruppen einen signifikanten Einfluss auf die Tautomerisationsbarrieren hat. Die Modifikation der Potentiallandschaft lässt sich dabei durch ein einfaches Modell der Moleküle abstrahieren, welche auf den Bindungsdistanzen zwischen tb-

Substituenten basiert.

7.3.2 Laterale Ausdehnung des Detektormoleküls

Nachdem im vorherigen Abschnitt der Einfluss des vertikalen Bindungsabstandes des Detektormoleküls zum Substrat untersucht wurde, soll im Folgenden die laterale Ausdehnung genauer betrachtet werden. Hierbei wird die Frage geklärt, ob ein Molekül als Punktdetektor oder als ausgedehntes Objekt mit isotroper oder anisotroper Detektionsfläche anzunehmen ist. Dies ist wichtig, um den Einfluss der Molekülgeometrie auf die Eigenschaften als Detektor zu analysieren. Hierzu wird zunächst eine detaillierte Studie an H₂Pc mit richtungs- und distanzabhängigen Messungen durchgeführt, welche anschließend durch einen Vergleich mit H₂Nc ergänzt wird.

Auf Grund des Symmetriebruchs zwischen Phthalocyanin und der Ag(111)-Oberfläche kommt es zu einer Aufhebung der Entartung der Isomere, wie in Kapitel 3.3 diskutiert. Daraus resultieren eine stabile und eine metastabile Bindungsachse der zentralen Protonen im Molekül. Um zu prüfen, ob die Anisotropie des adsorbierten Moleküls einen Einfluss auf die Anregung mittels ferninduzierter Ladungsträger hat, wird im Folgenden HPc auf Ag(111) untersucht. Dazu wird H₂Pc auf Ag(111) aufgebracht und ein einzelnes Molekül von Defekten und weiteren Molekülen separiert, wie bereits in vorherigen Abschnitten ausführlich erläutert. Anschließend wird ein Proton aus dem Zentrum des Moleküls entfernt. Die Deprotonierung ist für die folgenden Messungen hilfreich, um eine Korrelation zwischen der Bindungsposition des zentralen Protons und der Anregungsrichtung bei externer Ladungsträgerinjektion zu analysieren. Ein so präpariertes Molekül ist in Abbildung 7.21(a) gezeigt.

Um den Einfluss der Molekülanisotropie zu überprüfen, werden vier Anregungspunkte zur Ladungsträgerinjektion mittels der MONA-Technik (siehe Abschnitt 5.1) entlang der Molekülachsen gewählt, wie in Abbildung 7.21(a) mit gelben Sternen angedeutet und in Abbildung 7.21(b) in einem Messschema verdeutlicht. Die Messpunkte befinden sich in einem Abstand von $d = 4,55$ nm vom Molekülzentrum, wobei die $0^\circ - 180^\circ$ -Achse entlang der stabilen Arme und die $90^\circ - 270^\circ$ -Achse entlang der metastabilen Arme definiert ist. Mit diesem Messschema wurden insgesamt fünf Messreihen (1-5) aufgenommen, für welche in Abbildung 7.21 (c) die Elektronenausbeuten aufgetragen sind.

Bis auf Messungen 4 und 5 wurden alle Datensätze mit mikroskopisch unterschiedlichen SONDENSPIZZEN an verschiedenen Oberflächenpositionen aufgenommen. Dies hat zur Folge, dass die absolute Elektronenausbeute zwischen den Messungen variiert. Eine Erklärung hierfür liefert die Sensitivität der SONDENSPIZZE auf Oberflächen- und Volumenzustände. Durch den orbitalen Charakter des zum Tunnelstrom maximal beitragenden Spitzenteils kann sich die Ankopplung an die Zustände des Substrats ändern. Dies ist zurückzuführen auf das Tunnelmatrixelement, welches den Übergang auf ähnliche Orbitale einschränkt, wie in Abschnitt 4.1 diskutiert.

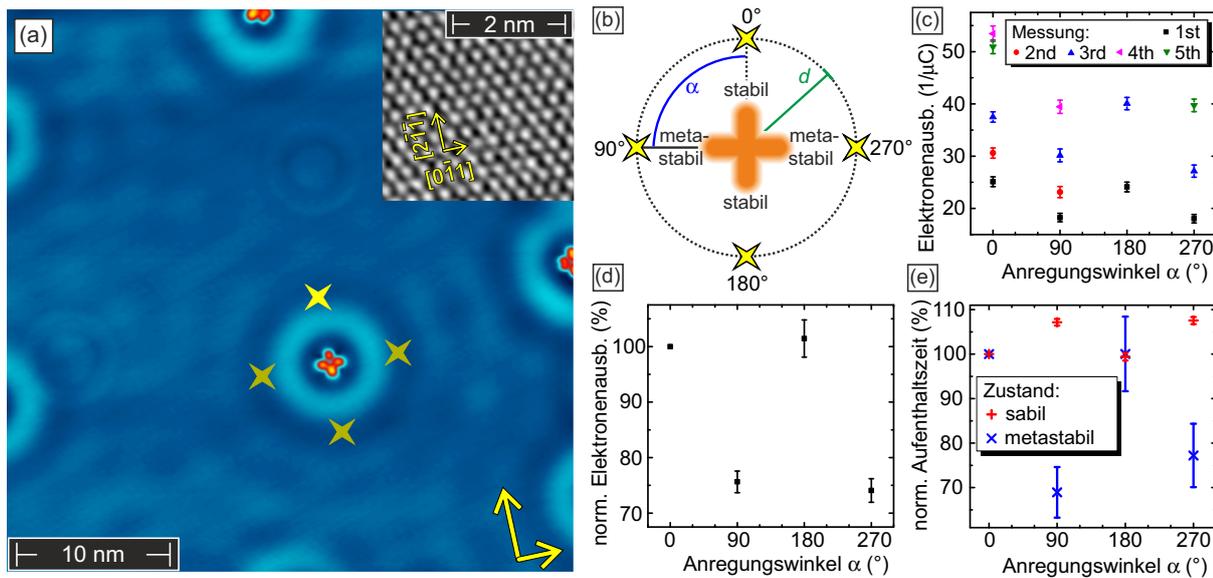


Abbildung 7.21 Die Topographie eines separierten HPc Moleküls auf Ag(111) ist zusammen mit den Injektionspunkten im Abstand von $d = 4,55$ nm in (a) gezeigt. Das Messschema der MONA-Messungen an diesem Molekül unter vier Winkeln ist in (b) verdeutlicht. Die unter den vier Winkeln für 5 Messreihen mit verschiedenen Sondenspitzen ermittelten Elektronenausbeuten sind in (c) aufgetragen. Die daraus extrahierten, auf 0° normierten Elektronenausbeuten und Aufenthaltsdauern sind in (d) und (e) gezeigt. Die Topographieparameter sind $U = -0,05$ V $I = 0,1$ nA. Die MONA-Parameter sind $U = 0,5$ V, $I = 2$ nA, $t = 2$ s. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [157] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

Trotzdem lassen sich bei einem Vergleich der Winkel einzelner Messreihen zwei Trends erkennen: Zum einen sind die Elektronenausbeuten entlang der $0^\circ - 180^\circ$ -Richtung äquivalent, gleiches gilt für die $90^\circ - 270^\circ$ -Richtung. Zum anderen unterscheiden sich beide Molekülachsen signifikant voneinander. Die Datenpunkte entlang der $0^\circ - 180^\circ$ -Achse resultieren jeweils in einer deutlich höheren Elektronenausbeute im Vergleich zu den Datenpunkten entlang der $90^\circ - 270^\circ$ -Achse. Dies kann durch eine normierte Darstellung verdeutlicht werden. Dazu werden für jede Messreihe (1-5) die Datenpunkte auf die jeweilige Messung entlang der 0° -Richtung normiert. Somit ergibt sich eine relative Elektronenausbeute in Prozent in Bezug auf den Messwert bei 0° . Da die relativen Trends zwischen den Messreihen äquivalent sind, werden pro Winkel die Ergebnisse zudem zu einem Datenpunkt zusammengefasst. Die daraus resultierenden normierten Elektronenausbeuten sind in Abbildung 7.21 (d) aufgetragen. Da die 0° -Richtung als Referenzwert dient, liegt diese exakt bei 100%. Der Datenpunkt bei 180° stimmt mit diesem gut überein. Die Messpunkte entlang der metastabilen Achse haben beide eine um 25% reduzierte Elektronenausbeute. Daraus lässt sich zunächst folgern, dass der Injektionspunkt von Ladungsträgern relativ zum Molekül einen signifikanten Einfluss auf die Elektronenausbeute hat. Da jeweils entlang einer stabilen oder metastabilen Achse des Moleküls injiziert wird, liegt ein Einfluss der Stabilität und damit der Lebensdauer einzelner Zustände nahe.

Um diese Annahme zu überprüfen, wird die Aufenthaltsdauer des Protons in den einzelnen

Zuständen für den jeweiligen Anregungswinkel analysiert. Diese wird als normierte Aufenthaltsdauer in folgenden Schritten abstrahiert: Es wird der relative Anteil detektierter Zustände ermittelt, denen keine Tautomerisation vorausgegangen ist. Das heißt, das Proton ist nach einer Ladungsträgerinjektion am selben Arm gebunden wie vor dieser.

Dazu zählen allerdings auch nicht detektierbare Übergänge, wie die Kombination eines induzierten Übergangs von stabil zu metastabil und einem spontanen Übergang von metastabil zu stabil zwischen zwei Topographieaufnahmen. Da für HPc auf Ag(111) jedoch von einem nicht gerichteten Protonenübergang auszugehen ist, ist die Wahrscheinlichkeit bei einem Doppelübergang den Ausgangszustand zu detektieren äquivalent zu der Wahrscheinlichkeit den gegenüberliegenden Zustand zu detektieren. Wird zum Beispiel das Proton vor und nach einer Anregung im stabilen Zustand 0° detektiert, so kann eine Anregung zu 270° und ein spontaner Übergang zurück zu 0° nicht ausgeschlossen werden. Dies läuft jedoch mit der gleichen Wahrscheinlichkeit ab wie eine Anregung zu 270° und der spontane Übergang zu 180° , was wiederum detektiert werden kann. Somit kann der Anteil an nicht detektierten Übergängen durch die Subtraktion der Übergänge zum gegenüberliegenden Arm vom relativen Anteil des Aufenthalts an einer Bindungsposition berücksichtigt werden.

Die so erhaltene relative Aufenthaltsdauer für stabile und metastabile Bindungsposition wird für jeden Winkel aufsummiert. Als Normierung dient erneut der Wert für 0° . Wie in Abbildung 7.21 (e) zu sehen ist, sind somit die Datenpunkte bei 0° exakt 100 %. Die Messpunkte bei 180° sind im Rahmen der Fehler mit diesen vereinbar. Die Werte für 90° und 270° sind ebenfalls im Rahmen der Fehler untereinander vereinbar, weichen jedoch von der Achse entlang der stabilen Arme signifikant ab. Während die stabilen Zustände länger im gleichen Zustand bleiben, verringert sich die Aufenthaltsdauer im metastabilen Zustand. Dies zeigt, dass sich bei Anregung entlang der stabilen (metastabilen) Achse die Aufenthaltsdauer im stabilen (metastabilen) Zustand verringert.

Eine Begründung liefert die lokalisierte Anregung der Tautomerisation, da insbesondere ein Arm nahe am Injektionspunkt liegt. Wie kürzlich mit Hilfe von sondenspitzenverstärkter Raman-Spektroskopie gezeigt wurde, werden Schwingungsmoden lokalisiert im Molekül angeregt [89]. Dies bedeutet, dass eine Schwingungsmoden zwar über das gesamte Molekül angeregt werden kann, die Effizienz aber im expliziten Fall lokalisiert in einem Bereich des Moleküls signifikant höher ist. Dementsprechend kann eine Tautomerisation deutlich effektiver induziert werden, wenn am Arm der momentanen Protonenbindung eine N-H-Streckschwingung angeregt wird.

Die verringerte Aufenthaltsdauer für die stabilen (metastabilen) Arme bei Anregung entlang der stabilen (metastabilen) Achse lässt den Schluss zu, dass die Anregung einer Bindungsposition effektiver ist, wenn sich der Injektionspunkt entlang der jeweiligen Molekülachse befindet. Wird also von 0° oder 180° injiziert, so wird die N-H-Streckschwingung häufiger an den stabilen

Armen angeregt, wohingegen bei einer Injektion aus 90° oder 270° die Schwingung an den metastabilen Armen angeregt wird. Da die Lebensdauer der metastabilen Zustände von HPc ohnehin auf wenige Sekunden reduziert ist [109], befindet sich das Proton absolut gesehen kürzer an diesen Bindungsplätzen im Vergleich zu den stabilen Bindungspositionen. Somit kann das Proton häufiger im stabilen Zustand angeregt werden, was zu der gemessenen erhöhten Schaltrate entlang der $0^\circ - 180^\circ$ -Achse führt.

Die bisherige Analyse inkludiert Anregungen des Moleküls aus verschiedenen Richtungen. Um auszuschließen, dass die ermittelten Variationen durch die Oberflächengeometrie induziert werden, wird im Folgenden die Tautomerisation unter Rotation des Moleküls untersucht. Hierzu wird die Tatsache genutzt, dass HPc Moleküle in drei Orientierungen auf der Oberfläche adsorbieren, welche mit Hilfe von Spitzenmanipulation ineinander überführbar sind (siehe Abschnitt 6.3). Da sich die Molekülarme stets entlang der Hochsymmetrierichtungen des Substrats ausrichten, kann für alle Orientierungen eine äquivalente Adsorption und damit einhergehend die Ausbildung von stabilen und metastabilen Armen angenommen werden. Der Einfluss des Substrats und der Molekülgeometrie kann somit bei der Wahl gleicher Anregungspunkte auf dem Substrat für zwei unterschiedliche Rotationen desselben Moleküls am selben Adsorptionsplatz getrennt untersucht werden.

Das hierfür verwendete Molekül und Messschema sind in Abbildung 7.22(a) gezeigt. Das HPc wird von Rot 1 zu Rot 2 um 120° im Uhrzeigersinn rotiert. Die Anregungspunkte orientieren sich in einem Abstand von $d = 4,55$ nm an der Substratgeometrie und sind wie folgt gewählt: Für Rot 1 (orange) liegt der Anregungspunkt 30° verkippt zur metastabilen Achse (gestrichelt) und 120° zur stabilen (durchgezogene Linie). Für Rot 2 (grün) liegt 0° entlang der stabilen (durchgezogen) und 90° entlang der metastabilen (gestrichelt) Achse. Somit liegen zwei Messpunkte für jede Rotation um 30° aus den Spiegelachsen verkippt.

Die für alle vier Messpunkte ermittelten Elektronenausbeuten sind für beide Molekülrotationen in Abbildung 7.22(b) aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Elektronenausbeute entlang der stabilen Achse sowohl für Rot 1 (120°) als auch für Rot 2 (0°) maximal wird. Entlang der metastabilen Achsen ($30^\circ / 90^\circ$) ist diese hingegen für beide Moleküle deutlich geringer. Dies zeigt, dass die Substratrichtung und damit der explizite Injektionspunkt nicht entscheidend für die gemessene Asymmetrie ist, sondern die Position relativ zum Molekül. Somit ist ein rein durch das Substrat induzierter Effekt auszuschließen. Die reduzierte Schaltrate für die Winkel außerhalb der Symmetrieachsen (Rot 1: $0^\circ, 90^\circ$; Rot2: $30^\circ, 120^\circ$) kann durch ein vereinfachtes Geometriemodell des Moleküls erklärt werden, welches weiter unten diskutiert wird.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass bei Injektion entlang einer der Molekülachsen eine erhöhte Schaltrate an den korrespondierenden Armen induziert wird. Da sich der Injektionspunkt jedoch einige Nanometer vom Molekül entfernt befindet, kann bei Annahme sich isotrop ausbreitender

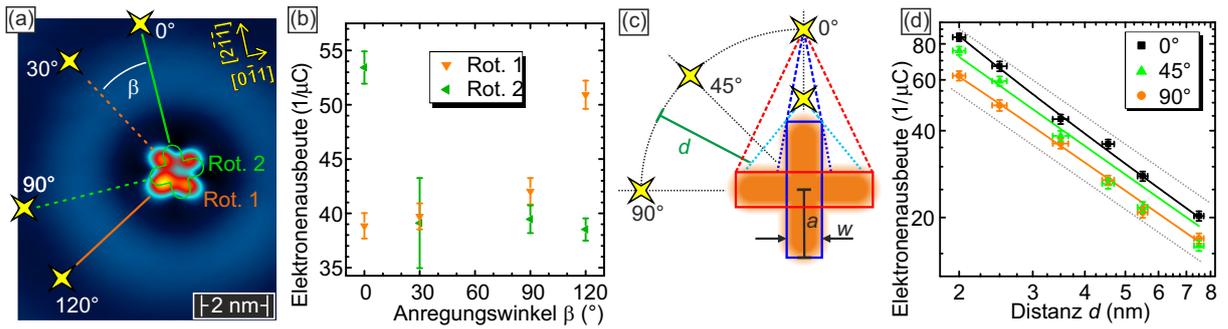


Abbildung 7.22 In der Topographie in (a) ist schematisch die Adsorption eines HPc Moleküls auf Ag(111) in zwei Rotationen Rot 1 (orange) und Rot 2 (grün) eingezeichnet. Zusätzlich sind die Injektionspunkte der MONA-Messungen mit gelben Sternen markiert, deren jeweilige Richtung zum Molekül unter einem Winkel β zur $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Substratachse steht. Die für beide Rotationen gemessenen Elektronenausbeuten sind in (b) mit gleicher Farbkodierung aufgetragen. In (c) ist das Schema einer zweiten Messreihe für externe Anregungen unter drei Winkeln und variierenden Distanzen d gezeigt. Zudem wird hier ein abstrahiertes Modell des Moleküls bestehend aus zwei Rechtecken für jede Molekülachse mit effektiver Länge a und Breite w gezeigt. Die für die drei Winkel aus (c) und sechs Distanzen d aufgenommenen Elektronenausbeuten sind in (d) zusammen mit Anpassungen mittels eines Potenzgesetzes aufgetragen. Die Topographieparameter sind $U = -0,05$ V, $I = 0,1$ nA. Die MONA-Parameter sind $U = 0,5$ V, $I = 2$ nA, $t = 1 - 3$ s. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [157] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

Ladungsträger nicht exklusiv von einem Auftreffen an den Armen entlang der Anregungsachse ausgegangen werden. Falls die Projektion der Ladungsträger auf das Molekül entscheidend für die Anregung ist, sollte stets ein Beitrag von stabilen und metastabilen Zuständen detektierbar sein. Da sich die projizierte Fläche unter verschiedenen Anregungswinkeln und -abständen ändert, sollte sich bei Variation dieser beiden Parameter der Einfluss der Molekülgeometrie genauer untersuchen lassen.

Hierfür wird die externe Anregung des HPc Moleküls mittels MONA-Technik unter drei Winkeln mit jeweils sechs Distanzen d untersucht, wie schematisch in Abbildung 7.22(c) gezeigt. Die Winkel sind dabei entlang der stabilen Achse (0°), der metastabilen Achse (90°) und zwischen beiden Achsen (45°) gewählt. Die resultierenden Elektronenausbeuten für Distanzen von $d = 2$ nm bis $d = 7,5$ nm sind in Abbildung 7.22(d) aufgetragen. Der Gesamttrend für alle Winkel folgt einem Potenzgesetz der Form $\eta = A + B \cdot d^n$ mit einem Exponenten $n \approx -1$, was durch die grau gestrichelten Linien mit $n = -1$ verdeutlicht ist. Dies zeigt, dass anregende Elektronen hauptsächlich im Oberflächenzustand propagieren. Würden Volumenzustände signifikant zum Transport beitragen, wäre ein Exponent von $n = -2$ zu erwarten. Dies ist in guter Übereinstimmung mit vorausgegangenen Untersuchungen auf Ag(111)[47].

Die Kurven bestätigen zudem die bisherigen Messungen wie folgt: Für Anregungen entlang der stabilen Achse (0°) ist die Schaltrate im kompletten Bereich höher als für Anregungen entlang der metastabilen Achse (90°). Die beiden Kurven nähern sich jedoch zu größeren Distanzen hin an. Dies kann durch einfache Geometrieüberlegungen erklärt werden, wie in Abbildung 7.22(c)

gezeigt. Befindet sich der Injektionspunkt nahe an einem Arm, so ist die projizierte Fläche der induzierten Ladungsträger auf diesem Arm groß. Gleichzeitig werden die beiden senkrecht dazu stehenden Arme abgeschirmt. Wird der Injektionspunkt vom Molekül wegbewegt, so ist die projizierte Fläche auf dem Arm entlang der Injektionsachse geringer und der Abschirmungseffekt nimmt ab. Somit steigt der Beitrag der senkrecht zur Molekül-Injektionsachse stehenden Arme mit steigender Distanz.

Basierend auf diesen Annahmen kann somit das Molekül in einer einfachen Geometrie zur Datenanpassung abstrahiert werden. Jede Achse wird durch ein Rechteck mit effektiver Länge a und Breite w abstrahiert, wie in Abbildung 7.22(c) gezeigt. Zusätzlich wird dem stabilen und metastabilen Arm jeweils eine explizite Quanteneffizienz zugewiesen um die unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten der induzierten Tautomerisation an beiden Achsen zu berücksichtigen.

Die daraus resultierenden Anpassungen sind mit durchgezogenen Linien in Abbildung 7.22(d) für die jeweiligen Winkel aufgetragen. Trotz der einfachen Annahme stimmen diese gut mit den Daten für 0° und 90° überein. Nur für 45° weicht die Anpassung insbesondere für größere Distanzen d ab. Dies kann zum einen an der vereinfachten Abstraktion des Moleküls liegen, welche durch die rechteckige Form senkrecht auf den Flächen des Rechtecks stehenden Injektionspfade und deren Projektion gut beschreibt, bei anderen Winkel jedoch zu stark vereinfacht. Zum anderen kann der Winkel, unter dem Elektronen auf das Molekül treffen, eine entscheidende Rolle spielen. Dieser verringert sich bei großen Distanzen für 45° , wodurch eine effektive Ankopplung möglicherweise reduziert wird.

Die bisherigen Messungen ergeben für Phthalocyanin das konsistente Bild eines ausgedehnten Detektors, wobei die lokale Anregung der Tautomerisation im organischen Rahmen zu unterschiedlichen Tautomerisationseffizienzen führt. Dieses Modell kann überprüft werden indem die Geometrie und hier insbesondere die Ausdehnung des Moleküls variiert wird. Eine Erweiterung ist durch das Substituieren von Benzolringen an den Armen von Phthalocyanin möglich. Das daraus resultierende Naphthalocyanin ist lateral vergrößert, wie im Vergleich der Topographien und Strukturmodelle zwischen HPc und HNc in Abbildung 7.23 (a) ersichtlich wird. Die daraus resultierende Änderung der Projektion der ferninduzierten Ladungsträger ist in Abbildung 7.23(b) skizziert. Die roten Linien markieren die Ausdehnung von HPc, die blauen zeigen die Begrenzung von HNc an. Dabei wird ersichtlich, dass die effektive Fläche der Molekülachse in Richtung Injektionspunkt kaum variiert. Dagegen ändert sich die Projektion auf die senkrecht dazu stehende Achse signifikant. Die zusätzlichen Benzolringe von HNc sorgen für eine deutlich größere Fläche. Somit kann für HNc ein stärkerer Einfluss der senkrecht zur Injektionsachse liegenden Molekülarme erwartet werden. Dies wird in zwei Messreihen für HNc überprüft, welche äquivalent zu den Messreihen für HPc durchgeführt werden.

Zunächst wird in einem Abstand von $d = 4,55$ nm die Elektronenausbeute für die Injektion

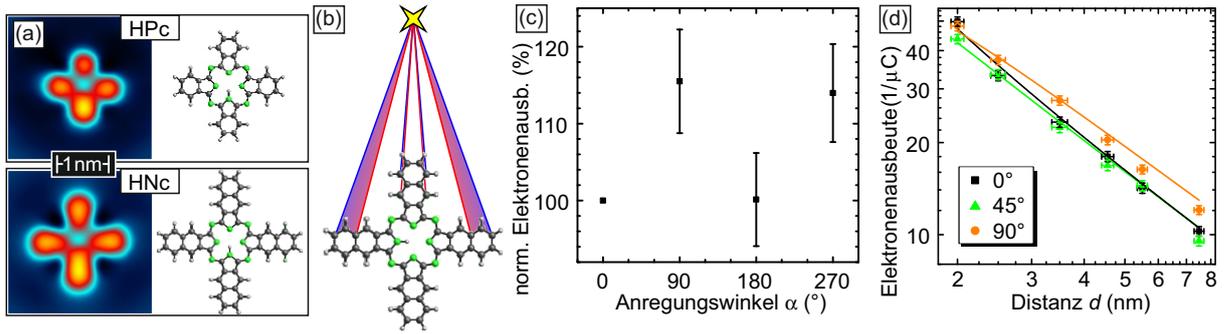


Abbildung 7.23 Die laterale Ausdehnung von HPc und HNc ist in (a) anhand der Topographien (links) und der Strukturmodelle (rechts) gezeigt. Die resultierenden Projektionen ferninduzierter Ladungsträger auf das Molekül sind in (b) mit rot für HPc und blau für HNc verdeutlicht. An HNc wurden unter vier Anregungswinkeln entlang der Molekülachsen MONA-Messungen im Abstand von $d = 4,55$ nm durchgeführt, die resultierenden normierten Elektronenausbeuten sind in (c) aufgetragen. Die für drei Winkel und sechs Distanzen d aufgenommenen Elektronenausbeuten sind in (d) zusammen mit Anpassungen mittels eines Potenzgesetzes aufgetragen. Die Topographieparameter sind $U = -0,05$ V $I = 0,1$ nA. Die MONA-Parameter sind $U = 0,5$ V, $I = 2$ nA, $t = 1 - 3$ s. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [157] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

entlang der Molekülachsen bestimmt. Die vier Winkel sind äquivalent zu den Messungen von HPc als $0^\circ - 180^\circ$ entlang der stabilen Achse und $90^\circ - 270^\circ$ entlang der metastabilen Achse definiert. Die auf 0° normierten Elektronenausbeuten sind in Abbildung 7.23 (c) aufgetragen. Hierbei zeigt sich, dass die Elektronenausbeuten entlang einer Achse äquivalent sind, zwischen den beiden Achsen jedoch ein signifikanter Unterschied detektierbar ist. Die Anregung entlang der metastabilen Achse $90^\circ - 270^\circ$ ist für HNc effektiver als die Anregung entlang der stabilen Achse $0^\circ - 180^\circ$. Dies ist invers zu der Beobachtung für HPc, wo die Anregung entlang der stabilen Achse effektiver ist (vergleiche Abbildung 7.21 (d)). Da von einem äquivalenten Mechanismus basierend auf der Lebensdauer der einzelnen Zustände auszugehen ist, bestätigt diese Messung die Annahme, dass nun der Einfluss der senkrechten Arme stärker ist, in diesem Fall sogar dominant.

In der zweiten Messreihe wird die Winkel- und Distanzabhängigkeit der Elektronenausbeute für HNc ermittelt. Die Wahl der Injektionspunkte richtet sich hier ebenfalls nach den Messungen an HPc, es werden sechs Distanzen für die Winkel 0° , 45° und 90° gemessen.

Die resultierenden Elektronenausbeuten sind in Abbildung 7.23 (d) aufgetragen. Bei Distanzen $d > 2,5$ nm bestätigt sich die höhere Effizienz der Anregung entlang der metastabilen Molekülachse (90°) gegenüber der stabilen Achse (0°). Dagegen sind die Ausbeuten unter beiden Winkeln bei Injektion nahe am Molekül vereinbar. Dies kann mit den vorherigen Geometrieüberlegungen erklärt werden. Bei kurzen Distanzen schirmt der Arm nahe am Injektionspunkt die senkrecht dazu stehenden Arme ab, wodurch deren Beitrag sinkt. Mit zunehmender Distanz nimmt dieser Effekt ab und der Einfluss der senkrechten Arme steigt. Die Anpassung über das für HPc aufgestellte Geometriemodell zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den Daten.

Zusammenfassend zeigen die Messungen an HPc und der Vergleich zu HNC, dass auch ein einzelnes Molekül nicht als Punktdetektor angenommen werden kann, sondern stattdessen von einem ausgedehnten Objekt ausgegangen werden muss. Die Anregungswahrscheinlichkeit ist zudem nicht homogen über das Molekül verteilt, sondern zeigt lokale Variationen auf. In Kombination mit unterschiedlichen Anregungsrichtungen und damit Interaktionspunkten der induzierten Ladungsträger am Molekül kann sich ein Einfluss der Position des Anregungspunktes relativ zum Molekül ergeben. Dies macht sich insbesondere bei der unterschiedlichen Stabilität der Zustände — induziert durch den Symmetriebruch zwischen Molekül und Substrat — für Phthalocyanin auf Ag(111) bemerkbar. Die stabile und metastabile Achse zeigen signifikant unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten der Anregung, welche kombiniert mit der lokalen Interaktion eine winkel- und distanzabhängige Variation zur Folge hat. Somit muss bei der Anwendung der MONA-Technik die laterale Ausdehnung des Detektormoleküls berücksichtigt werden.

7.4 Applikationen der Molekularen Nanosonde

In den vorausgegangenen Kapiteln wurde Phthalocyanin als möglicher Detektor für ferninduzierte Ladungsträger unter vielen Aspekten betrachtet. Die Anwendung eines einzelnen Moleküls als Sonde in der MONA-Technik soll anhand von zwei Beispielen in den folgenden zwei Abschnitten diskutiert werden. Zunächst wird wieder Phthalocyanin auf Ag(111) betrachtet und gezeigt, wie die Interferenz von Ladungsträgern innerhalb weniger Nanometer mit dieser Methode detektierbar ist. Da die MONA-Technik in diesem Zusammenhang als komplementär zur QPI anzusehen ist, wird auch ein Vergleich mit dieser Messmethode gezogen. Im zweiten Abschnitt wird ein weiteres Molekül-Substrat-System vorgestellt und verwendet. Das cis-2-Buten zeigt eine ortstreue Rotation auf einer Pd(110)-Oberfläche, die es ermöglicht, den Einfluss der Oberflächengeometrie auf Ladungsträgertransport zu untersuchen.

7.4.1 Interferenz von Ladungsträgern über wenige Nanometer

Die Möglichkeit mit Hilfe der Molekularen Nanosonde ferninduzierte Ladungsträger zu detektieren, wurde bereits in vorausgegangenen Studien und in Teilen dieser Arbeit demonstriert. Hierbei propagieren sogenannte heiße Ladungsträger — Elektronen oder Löcher mit einer Energie deutlich vom Fermi-niveau entfernt — über wenige Nanometer im Substrat und interagieren anschließend mit dem Detektormolekül. Welchen Charakter die Ladungsträger primär tragen - ob Teilchen oder Welle - ist bisher jedoch nicht geklärt worden. Dieser Frage wird in diesem Abschnitt anhand von Interferenzmessungen an atomaren Objekten nachgegangen. Anschließend wird die MONA-Technik mit Ergebnissen der Quasiteilcheninterferenz (QPI) verglichen.

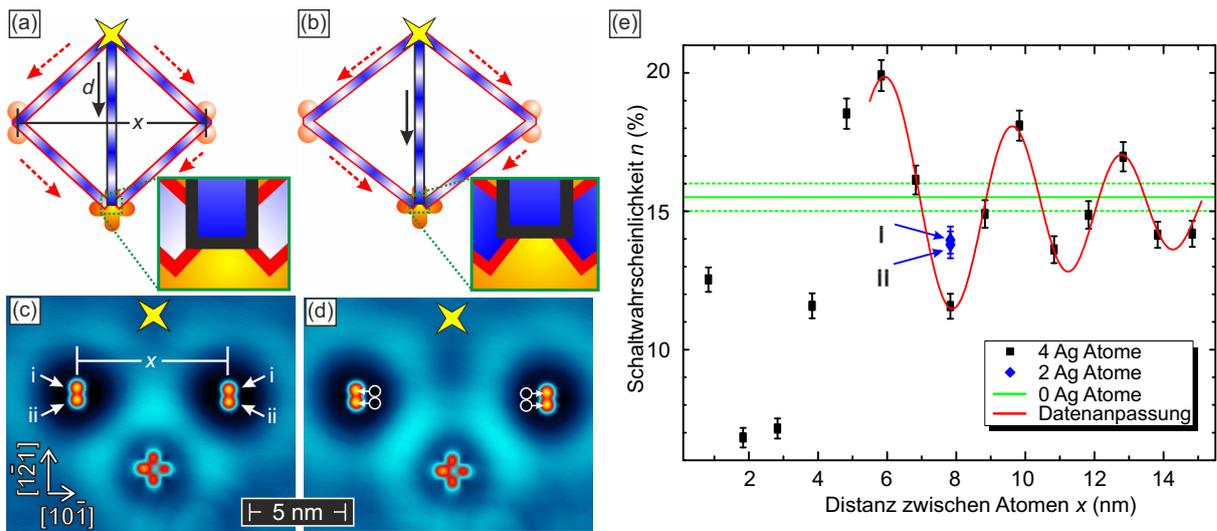


Abbildung 7.24 In (a) ist das Messprinzip der Interferenz mit zwei atomaren Spiegeln, welche aus jeweils zwei Ag-Adatomen bestehen, gezeigt. Vom Anregungspunkt (gelbes Kreuz) gibt es einen direkten Pfad (schwarz) und zwei äquivalente Pfade über die Reflexion an den Spiegeln (rot) zum Molekül. Die Phase der sich ausbreitenden Welle ist mit blau für das Maximum und weiß für das Minimum dargestellt. Daraus resultiert in (a) destruktive Interferenz, wie durch die Vergrößerung am Molekül hervorgehoben. Bei Variation des Atomabstands zwischen den Spiegeln d zu (b) kann es zu konstruktiver Interferenz kommen. Die experimentelle Realisierung ist in (c) und (d) gezeigt. Die ermittelten Schaltwahrscheinlichkeiten dieses Aufbaus sind für 15 Distanzen x mit schwarzen Datenpunkten in (e) gezeigt. Die Anpassung mittels eines Transportmodells ist rot eingezeichnet, die Referenzmessung ohne Atome ist grün aufgetragen. Die Topographieparameter sind $U = -0,05 \text{ V}$ $I = 0,1 \text{ nA}$. Die MONA-Parameter sind $U = 0,5 \text{ V}$, $I = 2 \text{ nA}$, $t = 5 \text{ s}$. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [158] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

Das Prinzip einer Interferenzmessung mit der MONA-Technik ist in den Skizzen in Abbildung 7.24 (a) und (b) gezeigt. Hierbei befindet sich der Injektionspunkt für Ladungsträger (gelber Stern) in einem Abstand d vom Molekül (orangefarbenes Kreuz). Symmetrisch zur Achse Injektionspunkt-Molekül sind auf halbem Weg zum Molekül zwei Objekte, welche der Ladungsträgerreflexion dienen, im Abstand x zueinander angebracht. Diese Objekte werden im Folgenden als Spiegel bezeichnet.

Daraus ergeben sich zwei Hauptpfade für Ladungsträger vom Injektionspunkt zum Molekül: Der direkte Pfad (schwarz) mit einer Länge d sowie der Pfad über die Spiegel (rot) mit einer Länge von $l \approx 2\sqrt{(d/2)^2 + (x/2)^2}$. Unter der Annahme, dass heiße Ladungsträger als quantenmechanische Wellenfunktionen beschrieben werden können, kann die Längendifferenz der Pfade am Ort des Moleküls eine Phasendifferenz bewirken. Wie mit blau für das Maximum und weiß für das Minimum der Welle dargestellt, würde in Abbildung 7.24(a) beispielhaft destruktive Interferenz am Molekül auftreten. Wird der Abstand x und somit auch die Länge der roten Pfade kontrolliert geändert, sodass Maxima beider Pfade am Molekül aufeinander treffen, so führt dies zu konstruktiver Interferenz am Molekül, wie in Abbildung 7.24(b) gezeigt. Im Rahmen der MONA-Messungen wird erwartet, dass durch die Variation der Interferenz ebenfalls eine

Variation in der Schaltrate des Detektormoleküls auftritt.

Um diese Hypothese zu testen, wurden Phthalocyanin-Moleküle auf eine Ag(111)-Oberfläche aufgedampft. Mittels Spitzenmanipulation wurde ein einzelnes Molekül in einen defektfreien Bereich positioniert, wie in Abschnitt 6.3 detailliert beschrieben und mit einer Spannung von $U > 2,0 \text{ V}$ mit der Spitze über dem Molekül deprotoniert. Auf Grund der niedrigeren Tautomerisationsbarrieren ermöglicht dies die Detektion höherer Schaltraten bei gleichen Messparametern (siehe Abschnitt 7.1.2), sowie die Injektion von Ladungsträgern mit niedrigerer Energie. Dies kann im Bild der Bandstruktur von Ag(111) gleichgesetzt werden mit einer längeren Wellenlänge der Ladungsträger im Oberflächenzustand.

Neben HPc werden für die erste Messreihe vier einzelne Ag-Adatome genutzt, deren Streuverhalten bereits in einer vorausgehenden Studie gezeigt wurde [47]. Diese können mit der Spitze auf der Oberfläche deponiert und kontrolliert an beliebige Adsorptionsplätze lateral positioniert werden, wie in Abschnitt 6.4 beschrieben. Die vier Atome werden in zwei Zweiergruppierungen zu Spiegeln angeordnet, welche als Streuzentren für Ladungsträger dienen. Topographien des so konstruierten Experiments sind in Abbildung 7.24(c) sowie (d) gezeigt, korrespondierend zu den Skizzen in 7.24(a) sowie (b).

Der Abstand x zwischen den Atomspiegeln wurde für die erste Messreihe in 15 Schritten von $x = 0,83 \text{ nm}$ bis $x = 14,83 \text{ nm}$ variiert. Am Injektionspunkt [gelbes Kreuz in Abb. 7.24(c)/(d)] wurden Elektronen bei einer Spannung von $U = 0,5 \text{ V}$ in unbesetzte Zustände des Oberflächenzustands injiziert [159]. Da die dominante N-H-Streckschwingung unterhalb von Spannungen $U < 0,4 \text{ V}$ nicht angeregt werden kann, wird die Energie anregender Elektronen auf ein kleines Fenster von $0,4 < U \leq 0,5 \text{ V}$ eingeschränkt. Zudem steigt die Effizienz pro Ladungsträger für eine Anregung der HPc Tautomerisation in diesem Bereich stark an. Daraus folgt ein Hochpassfilter, welcher die Approximation für Ladungsträgerenergien von $E \approx 0,5 \text{ eV}$ und eine aus der Dispersionrelation folgende Wellenlänge von $\lambda \approx 2,6 \text{ nm}$ erlaubt [160].

Die Schaltwahrscheinlichkeiten des Moleküls für alle 15 Spiegelabstände sind in Abbildung 7.24 (e) aufgetragen. Für Distanzen zwischen den Spiegeln von $x \leq 4 \text{ nm}$ ist die Schaltrate gering. Hier liegen die Atompaaire so nahe zusammen, dass diese eine Einheit für die injizierten Elektronen darstellen, womit eine Potentialbarriere zwischen Injektionspunkt und Molekül entsteht. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit Messungen an Atomwänden und dem Einfachspalt auf dem selben Molekül-Substrat-System [47]. Der Anstieg bei der kürzesten Distanz von $d = 0,83 \text{ nm}$ könnte dabei durch die kompakte Geometrie der vier-Atom-Einheit entstehen, welche das Molekül lateral nicht mehr komplett abschirmt und somit eine seitliche Transmission ermöglicht. Bei Distanzen $x > 4 \text{ nm}$ steigt die Schaltrate signifikant an, was mit dem Einsetzen der Transmission von Elektronen zwischen den Spiegeln erklärt werden kann. Die Schaltrate sättigt jedoch nicht hin zu höheren Distanzen, sondern oszilliert über den wei-

teren Verlauf mit gedämpfter Amplitude. Die Datenpunkte oszillieren dabei um den Wert von $n = (15, 2 \pm 0, 2) \%$, was in guter Übereinstimmung mit der ermittelten Schaltrate ohne Atomstruktur von $n = (15, 5 \pm 0, 5) \%$ (grüne Linie in Abbildung 7.24 (e)) ist.

Um zu überprüfen, ob die Oszillation tatsächlich mit dem Interferenzmuster am Molekül korreliert, werden die Daten mit einem einfachen Transportmodell angepasst. Dies berücksichtigt eine geometrische Elektronenausbreitung im Oberflächenzustand mit $1/l$, den Phasenunterschied auf Grund des Wegunterschiedes Δl bei einer Wellenlänge λ und eine exponentielle Dämpfung auf Grund von Dephasierung, womit die Form

$$n \propto l^{-1} \cos(\Delta l/\lambda) \cdot \exp(-l/L_{\Phi}) \quad (7.3)$$

gegeben ist. Die resultierende Kurve ist in rot in Abbildung 7.24(e) dargestellt, welche den Verlauf der Datenpunkte sehr gut wiedergibt. Die Wellenlänge dieser Anpassung ist mit $\lambda = (2, 57 \pm 0, 04)$ in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten [160]. Dies bestätigt die vorher getroffene Approximation eines Hochpassfilters mit einer dominanten Ladungsträgerenergie von $E = 0, 5 \text{ eV}$. Die Phasenrelaxationslänge $L_{\Phi} = (10 \pm 4) \text{ nm}$ ist vergleichsweise kurz [161], kann jedoch durch die Streuung an Atomen, im Vergleich zu ungestörtem Transport, auf sehr kurzen Distanzen deutlich verringert sein.

Der Einfluss eines einzelnen Atoms als Streuzentrum wird in einem weiteren Experiment gezeigt. Die blauen Datenpunkte in Abbildung 7.24 (e) wurden mit symmetrischen Streuzentren um die zentrale Achse aus je einem Adatom aufgenommen. Hierbei sind für die Distanz von $x = 7, 83 \text{ nm}$, jeweils vom Injektionspunkt aus gesehen, das erste (i) oder zweite Paar (ii) an Silberatomen im Messaufbau verwendet, wie in Abbildung 7.24 (c) angedeutet. Für beide Messungen ist im Vergleich zu den Doppelspiegeln eine deutlich reduzierte Amplitude zum Mittelwert festzustellen, welche mit einer verkleinerten Projektionsfläche begründet werden kann.

Diese Experimente demonstrieren eindrücklich die Möglichkeiten heiße Ladungsträger im ballistischen Regime mit Hilfe der MONA-Technik zu detektieren. Insbesondere die Funktion des Hochpassfilters in Kombination mit der Interferenzmessung ermöglicht es, den ungestreuten Zustand heißer Ladungsträger zu testen, wie er in der Kaskade in Abschnitt 2.1 beschrieben wurde: Induzierte Ladungsträger nehmen einen Zustand in der Bandstruktur des Festkörpers ein und propagieren mit dem durch die Dispersionsrelation gegebenen Kristallimpuls als quantenmechanische Welle durch das atomare Gitter, bis es zur inelastischen Streuung mit einem Objekt kommt.

Dies war in einem vorausgehenden Versuch an einem Doppelspalt nicht möglich [47]. Dabei wurden insbesondere die Dimensionen der verwendeten Geometrie zu dem hier diskutierten Experiment geändert, was vermutlich zum Erfolg geführt hat.

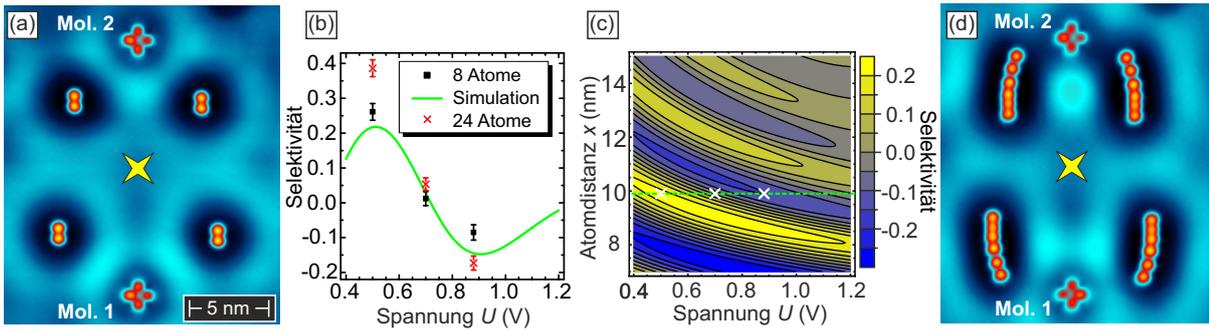


Abbildung 7.25 Der gespiegelte Aufbau in (a) mit zwei Molekülen Mol. 1 und Mol. 2 und zwei Spiegelsystemen aus je vier Silberatomen symmetrisch um den Injektionspunkt (gelber Stern) ermöglicht die selektive Anregung der beiden HPC auf Ag(111). Die Abstände der Spiegel für Mol. 1 (d_1) sind 2 nm weiter als für Mol. 2 (d_2). Die für diesen Aufbau ermittelten Selektivitäten sind für drei Spannungen in schwarz in (b) aufgetragen. Die roten Datenpunkte sind für den erweiterten Aufbau aus (d) ermittelt. Die grüne Kurve in (b) ist aus der Simulation in (c) extrahiert, welche unter Variation der Anregungsspannung und der Atomdistanz d_1 ermittelt wurde. In (d) ist die experimentelle Realisierung des auf sechs Atome pro Spiegel erweiterten Selektors aus (a) gezeigt. Die Topographieparameter sind $U = -0,05$ V $I = 0,1$ nA. Die MONA-Parameter sind $U = 0,5$ V, $I = 2$ nA, $t = 5$ s. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [158] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

Die bisherigen Experimente basieren auf einer Änderung der Interferenz durch Verschiebung der Spiegel und damit einer Variation der Weglänge. Wie bereits in Gleichung 7.3 deutlich wird, fließt als weiterer Parameter die Wellenlänge λ der Elektronen mit in das Interferenzverhalten ein. Diese hängt wiederum mit $\lambda = \sqrt{\frac{2\hbar^2\pi^2}{E_k m^*}}$ über die Dispersionsrelation des Oberflächenzustands von der Ladungsträgerenergie ab. Somit sollte sich bei Änderung der Spannung und damit Änderung der Ladungsträgerenergie ebenfalls deren Interferenzverhalten ändern.

Basierend auf dieser Überlegung wurde ein Filter konstruiert, welcher energieabhängig eines von zwei Molekülen schaltet. Die experimentelle Realisierung dieses Filters ist in Abbildung 7.25(a) gezeigt. Zwei HPC Moleküle (Mol. 1 und Mol. 2) sind jeweils in einem Abstand von $d = 8$ nm symmetrisch um den Injektionspunkt (gelbes Kreuz) platziert. Für beide Moleküle gibt es einen Spiegelaufbau, wie er in Abbildung 7.24 diskutiert wurde. Je vier Atome bilden zwei Spiegel, welche symmetrisch um die Achse Injektionspunkt-Molekül positioniert wurden. Die Distanzen sind dabei mit $x_1 = 9,83$ nm für Molekül 1 und $x_2 = 7,83$ nm für Molekül 2 so gewählt, dass sich nach Abbildung 7.24 e) ersteres an einem Maximum der Schaltrate und zweiteres an einem Minimum der Schaltrate befindet. Der Unterschied zwischen den Schaltraten n_1 für Molekül 1 und n_2 von Molekül 2 kann mit der normierten Differenz $\eta = (n_1 - n_2)/(n_1 + n_2)$ quantifiziert werden, welche als Selektivität definiert wird. Diese wird mit $\eta = +1(-1)$ maximal (minimal) in dem Fall, dass ausschließlich an Molekül 1 (2) induzierte Tautomerisation detektiert wird. Wird $\eta = 0$, so schalten beide Moleküle gleich häufig.

Um die Schaltrate beider Moleküle bei einer Injektion zu bestimmen, wird die MONA-Technik wie folgt angewendet: Am Injektionspunkt (gelbes Kreuz in Abbildung 7.25(a)) werden für $t = 5$ s

Ladungsträger injiziert. Anschließend wird der Zustand beider Moleküle durch jeweils eine Topographie bestimmt. Diese werden nacheinander aufgenommen, womit eine zeitliche Verzögerung für die zweite Aufnahme nach der Injektion von $\approx t_{\text{scan}}$ entsteht. Da bei HPc auf Ag(111) auch metastabile Zustände detektiert werden, welche innerhalb von wenigen Sekunden zerfallen [109], kann ein asymmetrisches Messschema die detektierte Schaltrate verfälschen. Um dies zu vermeiden, werden die Messreihenfolge der Topographien zwischen den Injektionen alterniert zu:

$$\begin{aligned}
 & \text{Injektion} \rightarrow \text{Mol.1} \rightarrow \text{Mol.2} - \\
 & \leftrightarrow \text{Injektion} \rightarrow \text{Mol.2} \rightarrow \text{Mol.1} - \\
 & \leftrightarrow \text{Injektion} \rightarrow \text{Mol.1} \rightarrow \text{Mol.2} - \\
 & \leftrightarrow \text{Injektion} \rightarrow \text{Mol.2} \rightarrow \text{Mol.1} \dots
 \end{aligned}$$

Mit diesem Messschema wurde die Selektivität η des Aufbaus aus 7.25(a) bei drei Spannungen, $U = 0,5 \text{ V}$, $U = 0,7 \text{ V}$ und $U = 0,88 \text{ V}$ ermittelt. Diese sind als schwarze Datenpunkte in Abbildung 7.25(b) aufgetragen. Bei einer Spannung von $U = 0,5 \text{ V}$ wird eine höhere Schaltrate für Molekül 1 gemessen, die resultierende positive Selektivität von $\eta = (0,261 \pm 0,024)$ bestätigt somit die Messungen aus Abbildung 7.24(e). Das Verhalten ändert sich bei höheren Spannungen. Für $U = 0,7 \text{ V}$ kann kein signifikanter Unterschied der Schaltraten festgestellt werden, die Selektivität ist mit $\eta = (0,012 \pm 0,020)$ im Rahmen des Fehlers gleich Null. Für $0,88 \text{ V}$ invertiert die Selektivität mit $\eta = (-0,085 \pm 0,022)$ sogar, womit Molekül 2 häufiger schaltet als Molekül 1.

Dieser Verlauf zeigt, dass durch die geänderte Wellenlänge der Ladungsträger das Interferenzverhalten beider Spiegelaufbauten geändert wird. Die Pfade für Molekül 1 (2) werden dabei vom konstruktiven (destruktiven) Regime über ein intermediäres hin zu einem destruktiven (konstruktiven) Interferenzverhalten gebracht.

Um diesen Trend zu verifizieren, wird die in Abbildung 7.24(e) genutzte Anpassung mittels des Transportmodells erweitert. Die Selektivität wird dafür in Abhängigkeit der Tunnelspannung U sowie der Atomdistanz x_1 berechnet. Der Abstand des zweiten Spiegelpaares wird zudem mit $x_2 = x_1 - 2 \text{ nm}$ als konstant breiter angenommen, basierend auf den Abständen der Extrema aus Abbildung 7.24(e). Das daraus resultierende Konturdiagramm ist in Abbildung 7.25(c) dargestellt. Als grün gestrichelte Linie ist der Verlauf für den in Abbildung 7.25(a) gezeigten Aufbau zusammen mit den Messpunkten (weiße Kreuze) markiert. Dieser Verlauf ist zusätzlich in Abbildung 7.25(b) als grüne Kurve aufgetragen, wobei die gemessene Interferenzänderung qualitativ gut wiedergegeben wird. Die quantitative Abweichung kann durch die Annahme entstehen, dass

sich nur die Wellenlänge der heißen Ladungsträger mit der Energie ändert. Dabei wird ein möglicher Einfluss auf die Phasenrelaxationslänge sowie ein breiteres Energiefenster für die Anregung nicht berücksichtigt. Trotzdem zeigt dieses Experiment klar die Möglichkeit auf, dass ohne eine Änderung des Injektionspunktes oder des Messaufbaus die Tautomerisation einzelner Moleküle selektiv angesprochen werden kann.

Die gemessene Selektivität deutlich unterhalb von $|\eta| = 1$ für den Aufbau in Abbildung 7.25(a) kann durch unterschiedliche Intensitäten des direkten und reflektierten Pfades begründet werden. Ausgehend vom Injektionspunkt ist die Projektion einer sich isotrop ausbreitenden Welle auf einem Spiegelpaar etwa so groß wie auf dem Molekül. Da aber nicht von einer vollständigen Reflexion ausgegangen werden kann und auf Grund der anisotropen Streufläche die Austrittswinkel nicht klar definiert sein müssen, kann die Intensität über den gestreuten Pfad als geringer im Vergleich zur direkten Propagation angenommen werden.

Um diese Hypothese zu testen und die Selektivität zu verbessern, wird der Messaufbau aus 7.25(a) um 16 Silberatome erweitert. Wie in Abbildung 7.25(d) gezeigt, ergeben sich dadurch nun vier Spiegel mit je sechs Atomen symmetrisch um den Injektionspunkt und die beiden Moleküle. Auf Grund der zunehmenden Abstände zum Injektionspunkt wurde eine Krümmung der Spiegel für eine optimale Interferenz hinzugefügt, welche zur Fokussierung einer Parabelform folgen. Die mit diesem Messaufbau bei äquivalenten Spannungen erhaltenen Daten sind rot in Abbildung 7.25(b) aufgetragen. Die Selektivität hat sich um nahezu einen Faktor 2 auf $\eta = (0,386 \pm 0,024)$ bei einer Spannung von $U = 0,5 \text{ V}$ sowie $\eta = (-0,173 \pm 0,020)$ bei $U = 0,88 \text{ V}$ erhöht. Dagegen lässt sich bei $U = 0,7 \text{ V}$ mit $\eta = (0,053 \pm 0,018)$ ebenfalls keine ausgeprägte Selektivität feststellen. Dies bestätigt die Annahme des reduzierten Anteils reflektierter Ladungsträger und zeigt, dass dieser erhöht werden kann.

Die bisherigen Experimente des einfachen Interferometers und des Selektors zeigen eindeutig, dass die Wellennatur der heißen Ladungsträger mit Hilfe der MONA-Technik nachgewiesen und sogar genutzt werden kann. Dies zeichnet auch die etablierte Messmethode der Quasiteilcheninterferenz (QPI) aus. Hierbei wird die Interferenz gestreuter Ladungsträger am Ort der Injektion und somit an der aktuellen Spitzenposition mit Hilfe des dI/dU -Signals ermittelt. Diese grobe Beschreibung zeigt jedoch bereits einen entscheidenden Unterschied zwischen beiden Messmethoden auf: Bei QPI kann ausschließlich am Ort der Ladungsträgerinjektion deren Interferenz gemessen werden, womit sich die Detektion auf einen geschlossenen Pfad über einen Streuer einschränkt. Dagegen können mit Hilfe von MONA beliebige Pfade zwischen Injektionspunkt und Molekül detektiert werden.

Die experimentelle Auswirkung dieses Unterschiedes und die Detektion gleicher physikalischer Eigenschaften mit beiden Methoden soll im folgenden Experiment gezeigt werden. Es werden zwei parallele Wände aus je 21 Ag-Atomen gebaut, zwischen welche ein HPC Molekül spiegel-

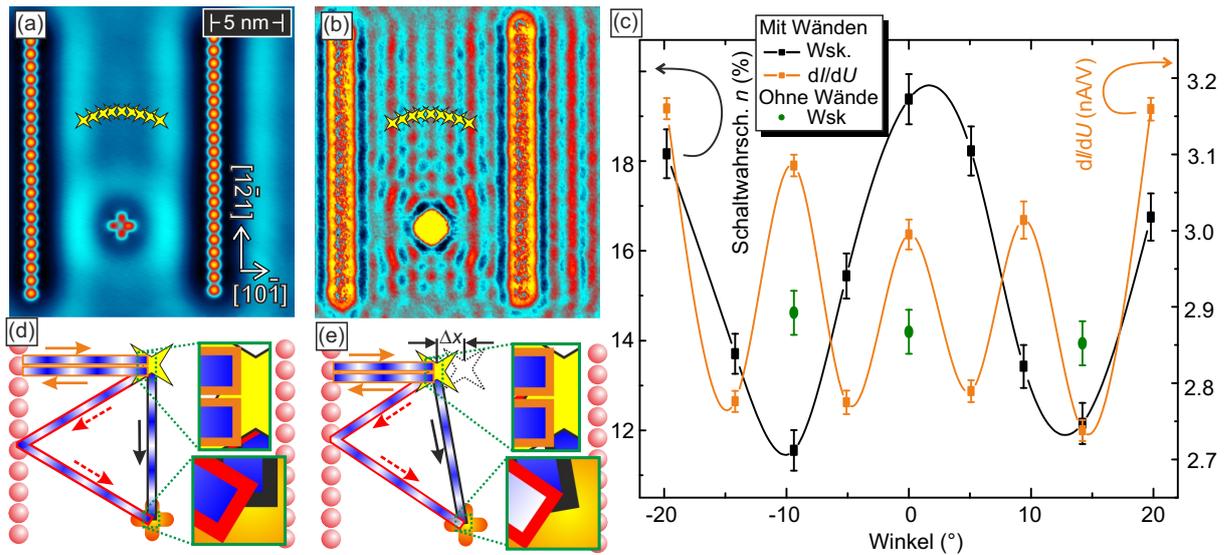


Abbildung 7.26 In (a) ist der Messaufbau aus zwei parallelen Atomwänden, bestehend aus jeweils 21 Silberatomen, mit einem im Zentrum platzierten HPC auf der Ag(111)-Oberfläche gezeigt. Die dI/dU -Karte dieses Aufbaus, aufgenommen bei $U = 0,5 \text{ V}$, $I = 2 \text{ nA}$ und $U_{\text{mod}} = 5 \text{ mV}$, ist in (b) gezeigt. An den mit gelben Sternen markierten Positionen wurden einerseits die Schaltwahrscheinlichkeit des Moleküls bei externer Anregung sowie der dI/dU -Wert aufgenommen, was in (c) aufgetragen ist. Zusätzlich ist hier noch die Schaltwahrscheinlichkeit des Moleküls ohne Atomstruktur in grün gezeigt. In (d) und (e) ist das Interferenzverhalten der vom Injektionspunkt aus propagierenden Ladungsträger für QPI (orange) am Ort der Spitze und für die MONA-Messung (rot/schwarz) am Ort des Moleküls unter Verschiebung der Spitzenposition um Δx skizziert. Der Farbverlauf der Pfade gibt dabei das Maximum (blau) sowie Minimum (weiß) der Wellenfunktion an. Die Topographieparameter sind $U = -0,05 \text{ V}$, $I = 0,1 \text{ nA}$. Die MONA-Parameter sind $U = 0,5 \text{ V}$, $I = 2 \text{ nA}$, $t = 5 \text{ s}$. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [158] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

symmetrisch entlang der Längsachse positioniert wird. Die Topographie der experimentellen Realisierung ist in Abbildung 7.26(a) gezeigt. Die bei $U = 0,5 \text{ V}$ aufgenommene dI/dU -Karte dieser Struktur in 7.26(b) zeigt, dass aus der linearen Anordnung der Ag-Adatome mit kurzen Nachbardistanzen ein nahezu linearer Verlauf der Wellenfronten in der detektierten Zustandsdichte folgt.

Anhand der detektierten Zustandsdichteveriation werden neun Injektionspunkte für MONA-Messungen ausgewählt, welche als gelbe Sterne in Abbildung 7.26(a) und (b) dargestellt sind. Diese liegen dabei alternierend auf Maxima (orange) und Minima (blau) der Zustandsdichte auf einem Kreisbogen mit Radius $d = 8 \text{ nm}$, dessen Zentrum das HPC-Molekül darstellt. Somit ist bei Variation des Injektionspunktes ein konstanter Abstand zum Molekül gewährleistet.

Die bei einer Anregungsspannung von $U = 0,5 \text{ V}$ aufgenommenen Schaltraten der neun Winkel sind in Abbildung 7.26(c) als schwarze Datenpunkte gezeigt. Zusätzlich ist die Intensität der Zustandsdichte als orange Datenpunkte aufgetragen, gemessen an den jeweiligen Anregungspunkten während der Ladungsträgerinjektion. Beide Kurven zeigen ein alternierendes Verhalten, welche zur Verdeutlichung durch Linien verbunden sind. Dabei oszilliert die Schaltwahrscheinlichkeit etwa mit doppelter Wellenlänge des dI/dU -Signals um die Datenpunkte ohne

Atomstruktur (grün).

Sowohl die Oszillationen als auch der Faktor von 2 in der Periode kann in einem einfachen Interferenzmodell erklärt werden, wie es in Abbildung 7.26(d) und (e) skizziert ist. Dabei beschreiben die orangen Pfeile die Elektronenpfade für das dI/dU -Signal: Die injizierten Ladungsträger werden an der Mauer reflektiert und interferieren am Ort der Sondenspitze. Bei Verschiebung des Injektionspunktes um Δx ändert sich der Elektronenpfad somit um $2 \cdot \Delta x$. In dem Beispiel in Abbildung 7.26(e) ist die Verschiebung mit $2 \cdot \Delta x = \lambda$ so gewählt, dass die Pfade vorher und nachher konstruktiv interferieren. Die Vergrößerungen am Injektionspunkt verdeutlichen dies durch den Farbverlauf der orangen Pfade.

Für den roten und schwarzen Pfad der MONA-Anregung kann zunächst auch konstruktive Interferenz angenommen werden, wie in Abbildung 7.26(d) in der Vergrößerung am Molekül ersichtlich ist. Die Verschiebung um Δx in Abbildung 7.26(e) verkürzt jedoch nur den reflektierten roten Pfad um $\approx \Delta x$, der schwarze Pfad bleibt konstant. Somit ergibt sich am Ort des Moleküls destruktive Interferenz, wie durch den Farbverlauf der Wellen am Molekül in Abbildung 7.26(e) verdeutlicht. Daraus folgt bei Variation des Injektionspunktes um Δx eine Verschiebung von $2 \cdot \Delta x$ für die dI/dU -Messung und $\approx \Delta x$ für die MONA-Messung, womit zweite mit etwa doppelter Wellenlänge oszilliert.

Zusammenfassend zeigen die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse, dass mit Hilfe der MONA-Technik die Interferenz von Ladungsträgern über wenige Nanometer detektiert werden kann. Zusätzlich dazu konnte ein einfacher Messaufbau für die selektive Anregung einzelner Moleküle realisiert werden, welcher ausschließlich auf der Variation der Ladungsträgerenergie basiert. Zuletzt zeigt der Vergleich zur QPI, dass beide Methoden äquivalente physikalische Ergebnisse liefern, wobei der Vorteil der MONA-Technik durch einen unabhängigen Injektions- und Detektionspunkt verdeutlicht wurde.

7.4.2 Anisotroper Ladungsträgertransport auf Pd(110)

Im letzten Abschnitt dieser Arbeit wird die Anwendung der MONA-Technik auf einer anderen Molekül-Substrat-Kombination gezeigt. Dabei wird cis-2-Buten auf Pd(110) untersucht, welches reversible Rotationen ausführt und sich damit zur Detektion von Ladungsträgern eignet. Dies demonstriert zum einen, dass die MONA-Technik auf verschiedene Moleküle mit unterschiedlichen Schaltprozessen angewendet werden kann. Zum anderen lässt sich auf diesem Substrat der Einfluss der anisotropen Reihenstruktur einer fcc (110)-Oberfläche auf den ballistischen Ladungsträgertransport untersuchen.

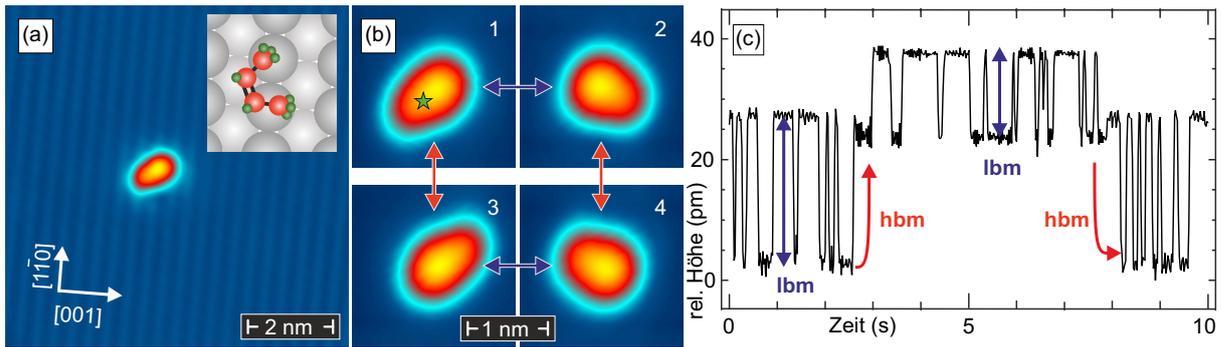


Abbildung 7.27 In (a) ist ein einzelnes cis-2-Buten Molekül auf der Reihenstruktur der Pd(110)-Oberfläche gezeigt. Das vergrößerte Atommodell zeigt die verkippete Adsorption des Moleküls auf einer Reihe entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung über zwei Atome. In (b) sind die vier unterscheidbaren Konfigurationen von c2b gezeigt, welche durch zwei Rotationen (lhm, blau und hbm, rot) ineinander überführbar sind. Am grünen Stern in (b) wurde das Telegraphenrauschen in (c) aufgenommen. Dieses zeigt die vier Zustände als vier Niveaus, zwischen welchen das Molekül über lhm und hbm rotiert. Die Topographieparameter sind $U = 0,01 \text{ V}$ $I = 0,02 \text{ nA}$. Die Parameter des Telegraphenrauschens sind $U = 0,15 \text{ V}$, $I = 0,02 \text{ nA}$. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [162] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

Adsorption von cis-2-Buten auf Pd(110)

Für die Untersuchungen von cis-2-Buten auf Pd(110) mittels der MONA-Technik ist es notwendig, einzelne Moleküle in defektfreien Bereichen identifizieren zu können. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es jedoch nicht, einzelne Molekül lateral zu manipulieren. Somit muss eine defektfreie Adsorptionsfläche auf anderem Weg garantiert werden. Hierfür wird ein $100 \times 100 \text{ nm}^2$ großer Ausschnitt der gereinigten Pd(110)-Oberfläche zunächst mittels RTM untersucht. Dies erlaubt die Identifikation defektfreier Bereiche, bevor cis-2-Buten Moleküle in-situ auf die kalte Oberfläche ($\approx 10 \text{ K}$) aufgedampft werden. Die mit einzelnen Molekülen bedampfte Oberfläche kann anschließend mit der vorher aufgenommenen Topographie verglichen werden, um Moleküle in defektfreien Bereichen zu identifizieren. Dieses Vorgehen ist in Abschnitt 6.3 detailliert beschrieben. Die damit mögliche topographische Analyse und das Rotationsverhalten von cis-2-Buten richten sich im Folgenden nach der Arbeit von Sainoo *et al.* [131], wobei die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit dieser sind.

Ein isoliertes cis-2-Buten Molekül (c2b) ist zentral in der Topographie in Abbildung 7.27(a) zu sehen. Das Pd(110)-Substrat ist als Reihenstruktur darunter abgebildet, welche sich auf Grund der geometrischen Anisotropie ausbildet. Die Nächste-Nachbar-Distanz entlang der $(1\bar{1}0)$ -Richtung ist um einen Faktor $\sqrt{2}$ kürzer als es für die (001)-Richtung der Fall ist. Die Avocado-Form des adsorbierten Moleküls kann anhand des Atommodells in Abbildung 7.27(a) erklärt werden. Die beiden endständigen Kohlenstoffatome liegen auf zwei benachbarten Atomen einer dichtest gepackten Reihe, welche das erhöhte, in dieser Darstellung helle Ende des Moleküls ausbilden. Das verlängerte Ende wird durch die Lage der Kohlenstoff-Doppelbindung definiert.

Die Orientierung des Moleküls auf der Oberfläche kann mit einem Spannungspuls über zwei Pfade geändert werden, wie in Abbildung 7.27(b) gezeigt. Ab einer Spannung von $U > 30$ mV kann das Molekül über eine reversible Rotation entlang der $[1\bar{1}0]$ -Achse gespiegelt werden, wie mit blauen Pfeilen in Abbildung 7.27(b) angedeutet. Eine zweite Bewegung wird ab $U > 100$ mV detektiert, welche zu einer Punktspiegelung des Moleküls über seinen Mittelpunkt führt. Diese ist mit roten Pfeilen in Abbildung 7.27(b) markiert. Auf Grund der unterschiedlichen Energieschwellen wird erstere im Folgenden als Niederbarrierenbewegung (lhm, engl. low barrier motion) und letztere als Hochbarrierenbewegung (hbm, engl. high barrier motion) bezeichnet. Die Schwellwerte der Rotationen wurden bereits in Studien von Sainoo *et al.* detailliert untersucht [131], wobei sich einerseits die Anregung mittels inelastischer Elektronen für beide Bewegungen zeigte. Andererseits zeigten die Autor:innen, dass die hbm hauptsächlich durch Anregung der C=C-Streckschwingung und die lhm durch Anregung der Pd-C-Streckschwingung induziert wird.

Die beiden Transformationen führen zu vier durch ihre Topographie unterscheidbare Zustände des Moleküls, welche in Abbildung 7.27(b) gezeigt und von 1–4 nummeriert sind. Auf Grund der unterschiedlichen Topographien können bei geeigneter Wahl der Spitzenposition die vier Zustände anhand ihres Höhenprofils detektiert werden. Somit sind die Zustände und die zugehörigen Rotationen in einem Telegraphenrauschen identifizierbar, wie es in Abbildung 7.27(c) für einen am grünen Stern in Abbildung 7.27(b) aufgenommenen Höhenverlauf gezeigt ist. Dabei führt das Molekül für etwa $t \approx 2,5$ s zunächst lhm zwischen den Zuständen 1 und 2 aus, bevor es mit einer hbm übergeht zu lhm zwischen den Zuständen 3 und 4. Schließlich wird das Molekül bei $t \approx 8$ s über eine weitere hbm zurück zu lhm zwischen Zustand 1 und 2 rotiert.

Um die ballistischen Transporteigenschaften der Pd(110)-Oberfläche insbesondere im Hinblick auf die geometrische Anisotropie entlang der beiden kristallographischen Achsen zu untersuchen, werden im folgenden MONA-Messungen an c2b durchgeführt. Die Schritte der Technik sind detailliert in Abschnitt 5.1 erklärt. Für Topographieaufnahmen werden nicht invasive Parameter von $U_{\text{topo}} = 10$ mV und $I_{\text{topo}} = 20$ pA gewählt, die Anregung des Moleküls findet bei $U_{\text{anr}} = -50$ mV sowie $I_{\text{anr}} = 8$ nA statt. Auf Grund der Anregungsschwelle der lhm von $|U| \approx 30$ mV ergibt sich ein kleines Spannungs- und damit Energiefenster für die Detektion heißer Ladungsträger von $\Delta U \approx 20$ mV nahe des Ferminiveaus. Dies ermöglicht die Analyse des ballistischen Transportes in einem schmalen Fenster bei gleichzeitig niedrigen Ladungsträgerenergien. Für eine hinreichende Statistik wird über mindestens 600 Anregungen des Moleküls für jeden Datenpunkt gemittelt. Die extrahierten Schaltereignisse werden durch die Anzahl injizierter Elektronen geteilt, womit sich die Elektronenausbeute ergibt.

Eine Richtungsabhängigkeit des Ladungsträgertransportes wird zunächst mit der Injektion unter variierenden Winkeln bei einer konstanten Distanz zum Molekül von $d = 3$ nm gemessen. Die

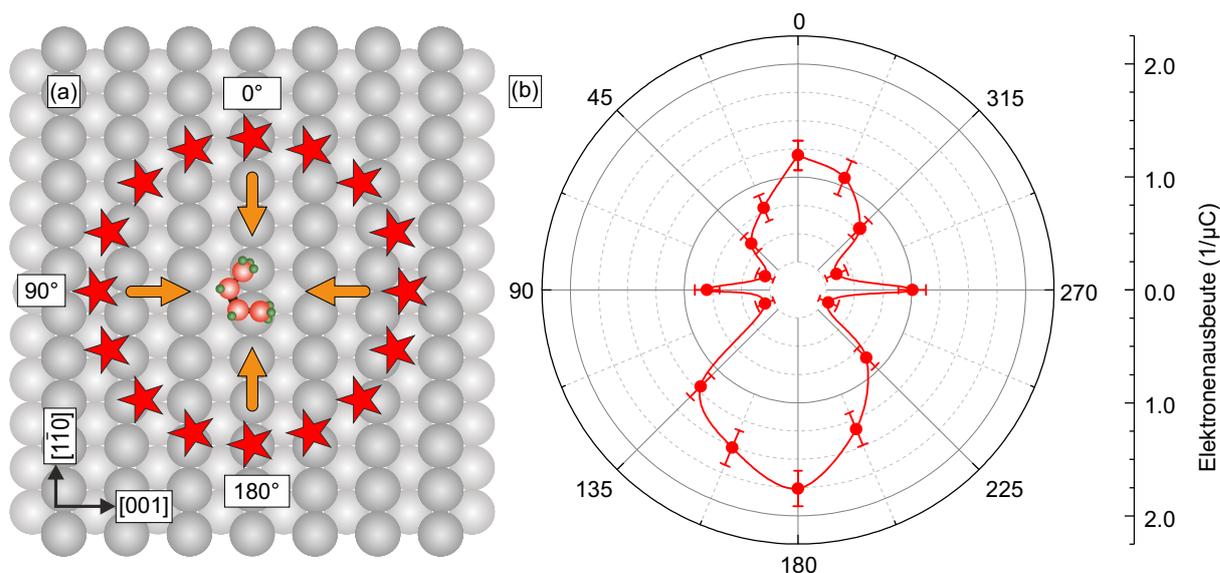


Abbildung 7.28 Die externe Anregung unter 16 Winkeln um das c2b Molekül (zentral) auf der Pd(110)-Oberfläche (grau) ist schematisch in (a) gezeigt. Die resultierenden Elektronenausbeuten sind in (b) in Polarkoordinaten aufgetragen, wobei die Winkel nach (a) definiert sind und die Distanz zum Zentrum als Maß der Elektronenausbeute dient. Die MONA-Parameter sind $U = -0,5 \text{ V}$, $I = 8 \text{ nA}$, $t = 8 \text{ s}$, $d = 3 \text{ nm}$. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [162] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

sechzehn äquidistanten Anregungspunkte mit $\Delta\Phi = 22,5^\circ$ sind in der Skizze in Abbildung 7.28(a) eingezeichnet. Hierfür wird ein Polarkoordinatensystem eingeführt, wobei die $0^\circ - 180^\circ$ Achse entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung und die $90^\circ - 270^\circ$ Achse entlang der $[001]$ -Richtung des Substrats orientiert wird. Die resultierenden Elektronenausbeuten sind in Abbildung 7.28(b) in Polarkoordinaten aufgetragen, wobei die Elektronenausbeute mit der Distanz zum Mittelpunkt skaliert. Hierbei fallen einerseits zwei scharf definierte, symmetrische Maxima bei 90° sowie 270° auf. Zudem gibt es jeweils ein Maximum bei 0° sowie 180° , welche jedoch in ihrer Intensität um einen Faktor von $\approx 1,5$ variieren.

Die Asymmetrie entlang der $0^\circ - 180^\circ$ Achse kann dabei durch die asymmetrische Adsorption des Moleküls werden. Da mit einer Energie von $U_{\text{anr}} = -50 \text{ mV}$ deutlich unter der Schwelle für eine hbm angeregt wird, beschränken sich die analysierten Schaltereignisse ausschließlich auf lhm zwischen zwei Zuständen, in diesem Fall 1 und 2. Wie in Abbildung 7.27(b) klar zu erkennen ist, bricht die asymmetrische Adsorption des Moleküls auf der Reihenstruktur die Symmetrie entlang der $[001]$ -Richtung.

Um herauszufinden, ob die beobachteten Maxima mit der Reihenstruktur der Pd(110)-Oberfläche korrelieren oder eine anisotrope Bandstruktur zugrunde liegt, werden Messungen mit höherer Winkelauflösung entlang beider Hochsymmetrierichtungen getätigt.

Die Injektionspunkte entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung sind in Abbildung 7.29(a) gezeigt. Die beiden Halbkreise werden durch je 15 Punkte aufgespannt und haben einen Abstand von $d = 2 \text{ nm}$

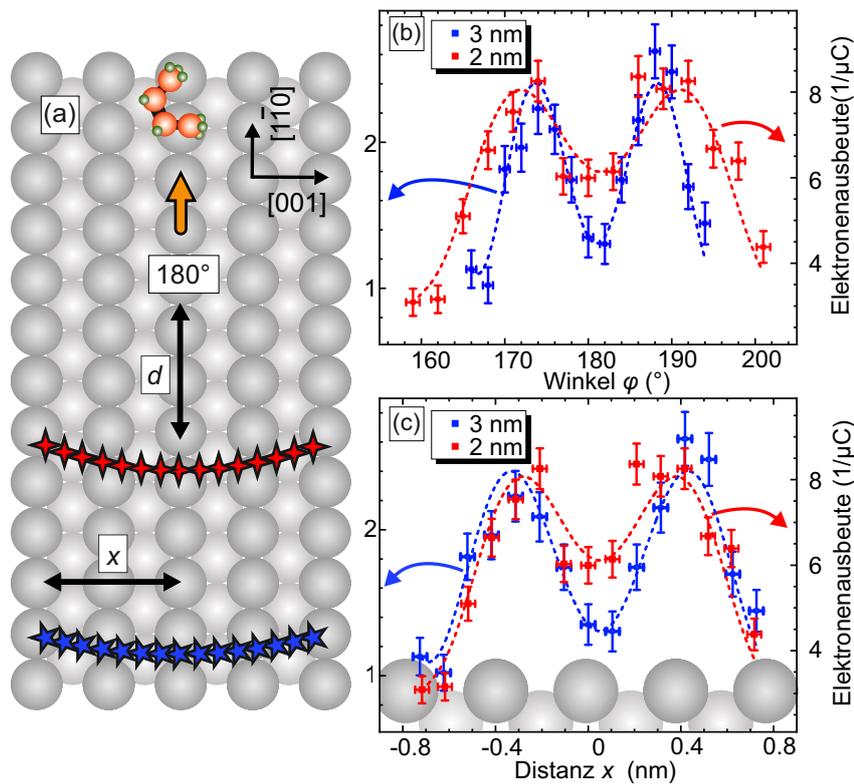


Abbildung 7.29 In (a) sind zwei Messreihen der externen Anregung von c2b (oben) mit subatomarer Auflösung entlang der $[110]$ -Richtung gezeigt. Die 15 Datenpunkte befinden sich in einem Abstand von $d = 2$ nm (rot) sowie $d = 3$ nm (blau) auf Kreisbögen zum Molekül, womit eine Winkelauflösung von $\Delta\Phi = 2^\circ$ (rot) sowie $\Delta\Phi = 3^\circ$ (blau) über die Reihenstruktur des grau gezeigten Gitters (nicht maßstabsgetreu) gegeben ist. Die hier ermittelten Elektronenausbeuten sind in (b) gegen den Winkel θ und in (c) gegen die Distanz x zur zentralen Reihe aufgetragen, die Atomstruktur ist zusätzlich maßstabsgetreu am unteren Rand gezeigt. Die gestrichelten Linien in (b) und (c) verdeutlichen die Trends der Datenpunkte. Die MONA-Parameter sind $U = -0,05$ V, $I = 8$ nA, $t = 8$ s. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [162] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

(rot) und $d = 3$ nm (blau) zum Molekül, wobei die Winkelauflösung für erstere $\Delta\phi = 3^\circ$ und zweite $\Delta\phi = 2^\circ$ beträgt. Daraus resultiert eine äquivalente laterale Abdeckung der Reihen über eine Breite von $\Delta x = 1,5$ nm. Ein Vergleich der Datenpunktdichte mit dem unterliegenden Atomgitter, welches maßstabsgetreu in Abbildung 7.29(a) abgebildet ist, zeigt, dass hiermit eine subatomare Auflösung möglich ist.

Die Auftragungen der an diesen Datenpunkten aufgenommenen Elektronenausbeuten gegen die Distanz x und den Winkel ϕ in Abbildung 7.29(b) sowie (c) zeigen ein überraschendes Bild. Das breite Maximum in Abbildung 7.29(b) teilt sich in zwei Maxima auf, welche symmetrisch um ein Minimum an der Adsorptionsreihe des c2b-Detektors liegen. Bei genauer Betrachtung der beiden Abbildungen 7.29(b) sowie (c) wird jedoch deutlich, dass für die Auftragung gegen die Distanz x eine signifikant bessere Übereinstimmung der beiden Messreihen erzielt wird als es für die winkelabhängige Darstellung der Fall ist. Das lässt den Schluss zu, dass die absolute Position auf dem Gitter und nicht der relative Winkel einen signifikanten Einfluss auf den ballistischen

Transport hat.

Ein Vergleich mit der unterliegenden Atomstruktur in Abbildung 7.29(b) zeigt, dass die obersten Atomreihen der (110)-Oberfläche den Verlauf der Elektronenausbeute wie folgt modulieren: Wird direkt auf der Reihe der Moleküladsorption injiziert, ist der ballistische Transport zum Molekül reduziert und es wird ein lokales Minimum der Elektronenausbeute detektiert. Wird der Injektionspunkt von dieser Reihe weg in die Lücke zur benachbarten Reihe bewegt, so findet vermehrt ungestörter Transport direkt zum Molekül statt und die Elektronenausbeute steigt. Erst wenn benachbarte Reihen überwunden sind, wird der ballistische Transport stark unterdrückt und die Elektronenausbeute sinkt stark ab.

In einer zweiten Messreihe mit atomarer Auflösung wird die Transporteigenschaft entlang der [001]-Richtung analysiert. Dazu wurde zunächst eine Messreihe unter Variation der Distanz d zum Molekül durchgeführt, wie in Abbildung 7.30(a) mit roten Sternen markiert. Insgesamt liegen hierfür 16 Injektionspunkte zwischen $d = 2$ nm und $d = 3,5$ nm. Die resultierenden Elektronenausbeuten sind in Abbildung 7.30(b) gezeigt. Das detektierte Abklingverhalten wurde mit Gleichung 2.3 für die drei möglichen Dimensionen $D = n + 1$ des Transportkanals angepasst, welche mit gestrichelten Linien in 7.30(b) dargestellt sind. Daraus resultieren sehr ähnliche mittlere freie Weglängen von $0,5 < L_{\text{inel}} < 1$ nm. Diese Distanzen für den ungestreuten Transport sind im Vergleich zu anderen Metallen überraschend kurz [163], können aber durch den starken Einfluss der d-Bänder um das Fermi-niveau von Pd erklärt werden [23].

Ein abschließender Datensatz mit hoher Winkelauflösung um 90° ergänzt die atomare Analyse des Substrats. Dabei werden, äquivalent zu den Messungen um 180° , 15 Injektionspunkte auf einem Kreisbogen mit Radius $d = 3$ nm zum Molekül gelegt, wie mit blauen Sternen in Abbildung 7.30(a) eingezeichnet. Die Winkelauflösung ist hier $\Delta\Theta = 2^\circ$. Die resultierenden Elektronenausbeuten sind in Abbildung 7.30(c) aufgetragen. Die gestrichelte Verbindungslinie verdeutlicht das Maximum um $y \approx 0$ nm, welches sich zwischen zwei Atomen befindet. Ein Abfall der Intensität ist asymmetrisch zu beiden Seiten hin über die Länge von insgesamt zwei Atomen zu beobachten, was in etwa der Breite des Moleküls auf der Reihe entspricht. Die Asymmetrie des Maximums kann erneut durch die asymmetrische Adsorption des Moleküls und einer damit einhergehende asymmetrische Ausdehnung des Moleküls entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung erklärt werden, welche die Spiegelsymmetrie entlang der [001]-Substratrichtung bricht.

Zunächst zeigt die sehr kurze freien Weglänge, dass die d-Bänder von Pd einen hohen Einfluss auf das Streuverhalten heißer Ladungsträger haben, wie in Abschnitt 2.1 ausführlicher diskutiert. Auf Grund der beobachteten Variation des ballistischen Transports mit der Reihenstruktur des Substrats liegt die Vermutung nahe, dass die lokale Zustandsdichte der d-Bänder auf den Adatomreihen erhöht und zwischen den Reihen niedriger ist. Daraus lässt sich eine trogartige Struktur mit einem hohen Streupotential auf den Adatomreihen und einem niedrigen Streu-

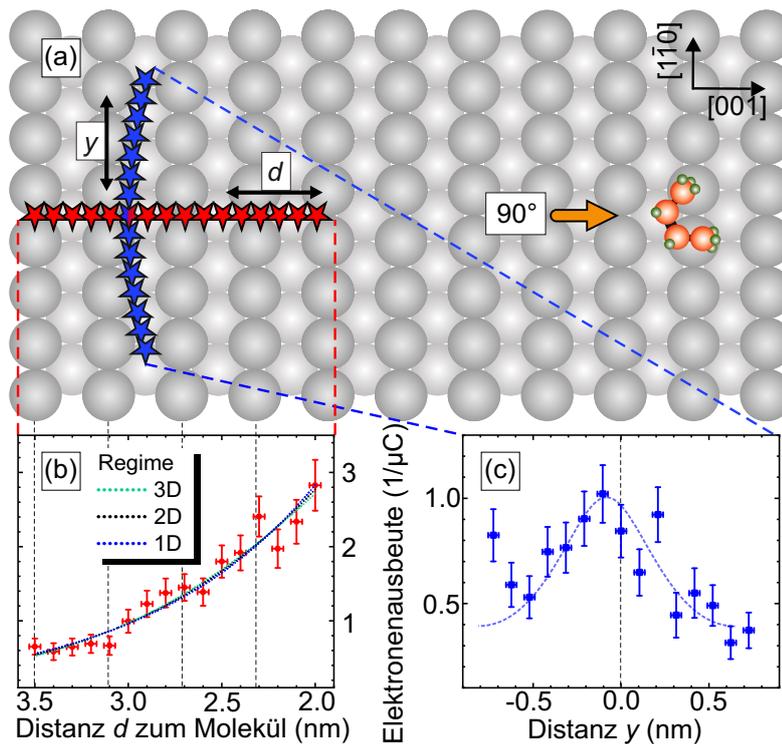


Abbildung 7.30 In (a) sind zwei Messreihen der externen Anregung von cis-2-Buten entlang der $[001]$ -Richtung der Pd(110)-Oberfläche gezeigt. Die distanzabhängige Messreihe unter einem Winkel von 90° zum Molekül bei 15 Distanzen von $2 \leq d \leq 3,5$ nm ist mit roten Sternen markiert. Die 15 blauen Datenpunkte sind auf einem Kreisbogen in einer Distanz von $d = 3$ nm zum Molekül aufgenommen. Die resultierenden Elektronenausbeuten sind in (b) gegen in die Distanz d sowie in (c) gegen die laterale Versetzung y aufgetragen. In (b) sind zusätzlich Datenanpassungen des ballistischen Regimes nach Gleichung 2.3 für einen 1D, 2D sowie 3D Transportkanal gegeben. Die MONA-Parameter sind $U = -0,05$ V, $I = 8$ nA, $t = 8$ s. Die Abbildungen wurden mit Genehmigung aus Ref. [162] entnommen und zur klareren Darstellung geringfügig modifiziert.

potential zwischen den Adatomreihen ableiten. Tatsächlich wurde solch eine Modulation der Potentiallandschaft bereits für Cu(110) mittels DFT berechnet [164].

Mit diesem Modell erklären sich die beobachteten Elektronenausbeute wie folgt: Wenn Spitze und Molekül auf der selben Adatomreihe positioniert sind reduziert die Summe der Streuzentren entlang des direkten Pfades zwischen Injektions- und Detektionspunkt den ballistischen Transport signifikant. Diese Annahme bestätigt sich zusätzlich in dem stärkeren relativen Einbruch der Schaltrate bei $x = 0$ nm von $d = 2$ nm zu $d = 3$ nm in Abbildung 7.29(c). Wird die Spitze zur Ladungsträgerinjektion von der zentralen Adatomreihe in eine der benachbarten Tröge bewegt, so befinden sich keine Atome als Streuzentren auf dem direkten Pfad zum Molekül, was zu erhöhtem ballistischen Transport führt. Zusätzlich wird die projizierte Fläche der Ladungsträger auf das Molekül mit steigendem Winkel optimiert. Somit steigt ohne direktes Streupotential zwischen Injektionspunkt und Molekül die Elektronenausbeute weiter an, bis zu den Maxima auf den benachbarten Reihen. Wird die Spitze über die nächste Adatomreihe bewegt, so befinden sich erneut Streuzentren zwischen dem Injektionspunkt und dem Detektor, woraus eine deutlich

reduzierte Elektronenausbeute folgt. Die Variation in Abbildung 7.30(c) bestätigt das Modell stark lokalisierter Streuzentren. Hierbei findet sich erhöhter Transport exakt senkrecht zu den dichtes gepackten Reihen mit einem Abfall über die Breite von zwei Atomen.

Zusammenfassend zeigen die Messungen an cis-2-Buten auf Pd(110), dass mit Hilfe der MONA-Technik ballistischer Transport auf atomarer Skala detektiert und zu Grunde liegende Prozesse analysiert werden können. Die freie Wahl der Anregungspfade bietet dabei die Möglichkeit Strukturen detailliert zu untersuchen. In den hier diskutierten Experimenten auf Pd(110) zeigt sich insbesondere, dass der ballistische Transport einer anisotropen Oberfläche stark von der Oberflächengeometrie beeinflusst werden kann.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, mit der Molekularen Nanosonde (engl. molecular nanoprobe, MONA) eine neue Messmethode zur Detektion von ballistischem Transport auf atomarer Skala zu etablieren. Hierfür wurde im ersten Teil dieser Arbeit am Modellsystem verschiedener Phthalocyanine auf Ag-Oberflächen eine Charakterisierung der Messmethode vorgenommen.

Die elektronischen Eigenschaften der drei verwendeten Phthalocyanine (H_2Pc , H_2Nc und $ttbPc$) wurden zunächst mittels Rastertunnelspektroskopie untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Art der Substituenten keinen signifikanten Einfluss auf die zentrale Kavität des Moleküls hat. Aus dem Vergleich der verschiedenen Protonierungsstufen resultiert zudem eine sehr ähnliche energetische wie geometrische Verteilung der Grenzorbitale, in guter Übereinstimmung mit bereits veröffentlichten Ergebnissen [8, 141]. Hiermit konnte einerseits der mögliche Einfluss von HOMO und LUMO auf die Eigenschaften als Detektors in den folgenden Experimenten analysiert werden. Andererseits konnte eine signifikante Änderung der Grenzorbitale ausgeschlossen werden. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde exemplarisch für H_2Pc die Energielandschaft der Tautomerisation mittels Aktionsspektroskopie vermessen. Hierbei zeigte sich, dass die Tautomerisation des Moleküls durch Anregung der N-H-Streckschwingung effektiv induziert wird. Zudem ergibt sich eine signifikant reduzierte Potentialbarriere für das deprotonierte Phthalocyanin, woraus der Übergang von quantenmechanischem Tunneln durch die Barriere zu einer Anregung über die Barriere abgeleitet wurde.

Im anschließenden Teil wurde der Einfluss der Umgebung einzelner Moleküle betrachtet. In Experimenten mit Adatomen, welche in Kontakt mit einem intakten sowie deprotonierten H_2Pc gebracht wurden, zeigt sich eine signifikante Modifikation der Potentiallandschaft der Tautomerisation. Einerseits variiert die Bindungsstabilität entlang der stabilen sowie metastabilen Achsen des intakten Phthalocyanins stark durch die Positionierung des Atoms an den jeweiligen Armen des Moleküls. Andererseits wird die Potentiallandschaft des deprotonierten Phthalocyanins durch ein zentral gebundenes Silberatom so beeinflusst, dass es qualitativ dem Verlauf des intakten Moleküls entspricht.

Wie bereits in einer vorausgegangenen Studie von Kügel *et al.* gezeigt wurde [109] und sich in dieser Arbeit bestätigt, führt der Symmetriebruch zwischen Phthalocyanin und der Ag(111)-Oberfläche zu einer aufgehobenen Entartung der Tautomere. Der Einfluss des Substrats auf die Schaltprozesse wurde im Rahmen dieser Arbeit an zwei weiteren Studien von H_2Pc auf einer

Ag(001)-Oberfläche sowie von H₂Nc auf einer Ag(111)-Oberfläche untersucht. In beiden Fällen führt eine Verkippung der Molekülarne zu den Hochsymmetrieachsen des Substrat zu einer Verkippung der Potentialbarrieren der Tautomerisation, womit sich eine präferierte Richtung für den Bindungswechsel der Protonen ergibt. Bei der zweiten Studie konnte eine Direktionalität des Protonenwechsels von nahezu 100 % erreicht werden.

An diese Ergebnisse schließt sich eine Untersuchung der molekularen Sonde als Detektor an. Hierfür wurde zunächst bei einem Vergleich zwischen ttbPc und H₂Pc der Einfluss dreidimensionaler Substituenten und damit der vertikalen Ausdehnung des Moleküls auf die Detektion von heißen Ladungsträgern untersucht. Einerseits ergibt sich hieraus eine Entkopplung des Moleküls vom Substrat auf Grund der vertikalen Ausdehnung, andererseits konnten bei einem Vergleich der verschiedenen ttbPc-Geometrien präferierte Tautomerisationspfade ermittelt werden. In einer zweiten Vergleichsstudie zwischen H₂Nc und H₂Pc zeigte sich, dass ein Molekül nicht als punktförmiger Detektor angenommen werden kann. In einem einfachen Modell konnten die projizierte Fläche einzelner Molekülarne und deren Beitrag zur Tautomerisation abstrahiert werden.

Der letzte Abschnitt befasst sich mit der Anwendung der Molekularen Nanosonde. Zunächst wurde die Detektion von Interferenzen heißer Ladungsträger im ballistischen Regime über wenige Nanometer mit dieser Messmethode demonstriert. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die etablierte Quasiteilchen-Interferenz äquivalente Ergebnisse für die Interferenz ballistischer Ladungsträger liefert. Als Molekül-Substrat-System wurde hierfür H₂Pc auf Ag(111) verwendet, wobei einzelne Ag-Adatome zur Konstruktion künstlicher Geometrien manipuliert wurden. Ein zweites Experiment, durchgeführt mit cis-2-Buten auf einer Pd(110)-Oberfläche, offenbart eindrücklich den starken Einfluss einer anisotropen Oberfläche auf den ballistischen Ladungsträgertransport über wenige Nanometer. Der Transport entlang der Hochsymmetrierichtungen variiert dabei auf atomarer Skala, hervorgerufen durch stark lokalisierte Streuzentren an den Adatomreihen.

Diese Ergebnisse zeigen eindrücklich das Potential, welches die Molekulare Nanosonde bietet. Dabei eröffnen sich weitere, sehr interessante Anwendungsmöglichkeit, welche über den Rahmen dieser Arbeit hinaus gehen. Hierunter fallen beispielsweise Messungen auf Spin-Bahn gekoppelten Systemen. Diese Messungen bedingen allerdings einen höheren Aufwand der experimentellen Realisierung. Zunächst müssen Moleküle auf den relevanten Materialien, wie beispielsweise dem topologischen Isolator Bi₂Se₃ oder dem Rashba-System BiAg₂/Ag(111), als molekulare Schalter funktionieren. Zusätzlich wird zur Untersuchung der Spin-Impuls-Beziehung die Injektion von Ladungsträgern über eine spinpolarisierte Spitze benötigt, welche die Handhabung inklusive der Charakterisierung deutlich komplexer gestalten.

Anhang

Abbildungsverzeichnis

2.1	Verlustfreie Transportkanäle in verschiedenen Dimensionen	5
2.2	Elektron-Elektron-Streuung im Metall	7
2.3	Streukaskade heißer Elektronen im Metall	11
3.1	Beispielhafte Atom- und Molekülorbitale	16
3.2	Molekülorbitale von Hexatrien und Benzol	17
3.3	Biege- und Streckschwingung von Molekülen	23
3.4	Struktur und Grenzorbitale des metallfreien Phthalocyanins	26
3.5	Topographien des intakten sowie deprotonierten Phthalocyanins	28
4.1	Quantenmechanischer Tunnelprozess zwischen zwei Metallen bei verschiedenen Potentialdifferenzen	32
4.2	Experimenteller Aufbau: Das UHV-Kammersystem	34
4.3	Experimenteller Aufbau: Das Mikroskop	36
5.1	Das Messschema der Molekularen Nanosonde	40
5.2	Binomialverteilung verschiedener Wahrscheinlichkeiten bei MONA-Experimenten	42
5.3	Die Aktionsspektroskopie am Beispiel von cis-2-Buten	44
6.1	Molekülmanipulation von H ₂ Pc auf der Ag(111)-Oberfläche	51
6.2	Pd(110): Detektion freier Oberflächenbereiche	52
7.1	Topographien der drei Phthalocyanine H ₂ Pc, H ₂ Nc und ttbPc auf ein und der selben Ag(111)-Oberfläche	57
7.2	Rastertunnelspektroskopie von H ₂ Pc, HPc und Pc auf Ag(111)	59
7.3	Rastertunnelspektroskopie von H ₂ Nc, HNc und Nc auf Ag(111)	63
7.4	Rastertunnelspektroskopie von ttbPc, d-ttbPc und d ₂ -ttbPc auf Ag(111)	65
7.5	H ₂ Pc auf Ag(111) zur Detektion der Energielandschaft der Tautomerisation	69
7.6	Schaltraten von H ₂ Pc und HPc auf Ag(111), gemessen auf dem Molekül	71
7.7	Stromabhängigkeit der Schaltrate für H ₂ Pc und HPc auf Ag(111), gemessen auf dem Molekül	74
7.8	Potentialmodell der Tautomerisation von H ₂ Pc und HPc auf Ag(111)	76
7.9	Einfluss einzelner Atome: Topographien der Molekülkomplexe HPc(Ag)/H ₂ Pc(Ag-X)	80
7.10	Einfluss einzelner Atome: Geometrie und Stabilität der Molekülkomplexe unter Manipulation	81
7.11	Einfluss einzelner Atome: Energieabhängige Schaltraten von HPc(Ag)/H ₂ Pc(Ag-X)	84

7.12	Induzierte Chiralität: Topographien von H ₂ Pc auf Ag(001) sowie H ₂ Nc auf Ag(111)	86
7.13	Induzierte Chiralität: Tautomere von HNC sowie HPc mit Direktionalität des Protonenwechsels	87
7.14	Induzierte Chiralität: Direktionalität von HPc auf Ag(001) (1)	89
7.15	Induzierte Chiralität: Direktionalität von HPc auf Ag(001) (2)	92
7.16	Induzierte Chiralität: Potentiallandschaft von HNC auf Ag(111) und Variation der Direktionalität	94
7.17	Dreidimensionale Substituenten: Geometrie und Topographie von ttbPc	98
7.18	Dreidimensionale Substituenten: Vergleich der Tautomerisationsraten von 2D-ttbPc und H ₂ Pc	100
7.19	Dreidimensionale Substituenten: Vergleich der Tautomerisation der vier ttbPc-Geometrien	105
7.20	Dreidimensionale Substituenten: Vergleich der Tautomerisation zweier deprotonierter ttbPc Moleküle	107
7.21	Laterale Ausdehnung des Detektormoleküls: Richtungsabhängige Anregung von HPc auf Ag(111)	110
7.22	Laterale Ausdehnung des Detektormoleküls: Richtungs- und distanzabhängige Anregung zweier HPc Rotationen auf Ag(111)	113
7.23	Laterale Ausdehnung des Detektormoleküls: Richtungs- und distanzabhängige Anregung von HNC auf Ag(111)	115
7.24	Interferenz auf Ag(111): MONA-Messungen am Spiegel	117
7.25	Interferenz auf Ag(111): MONA-Messungen am Selektor	120
7.26	Interferenz auf Ag(111): Vergleich zwischen MONA-Messungen und QPI	123
7.27	cis-2-Buten auf Pd(110): Topographie und Rotationen	125
7.28	cis-2-Buten auf Pd(110): Externe Anregung im Kreis	127
7.29	cis-2-Buten auf Pd(110): Externe Anregung entlang der Reihen	128
7.30	cis-2-Buten auf Pd(110): Externe Anregung senkrecht zu den Reihen	130

Tabellenverzeichnis

6.1	Parameter zur in-situ Manipulation von Phthalocyaninen	50
7.1	Schwellwerte der Schwingungsmoden für HPc sowie H ₂ Pc	72
7.2	Exponent <i>n</i> der stromabhängigen Tautomerisation von HPc sowie H ₂ Pc	74
7.3	Schwellwerte der Harmonischen der N-H-Streckschwingung für D2-ttbPc und H ₂ Pc	101
7.4	Schaltraten der vier ttbPc Arten sowie von H ₂ Pc bei Injektion auf dem Molekül	104

Abkürzungsverzeichnis

1D	one-dimensional	eindimensional
2D	two-dimensional	zweidimensional
3D	three-dimensional	dreidimensional
c2b	cis-2-butene	cis-2-Buten
d-ttbPc	deprotonated tetra- <i>tert</i> -butyl phthalocyanine	deprotoniertes tetra- <i>tert</i> -butyl Phthalocyanin
d₂-ttbPc	double deprotonated tetra- <i>tert</i> -butyl phthalocyanine	zweifach deprotoniertes tetra- <i>tert</i> -butyl Phthalocyanin
DFT	Density Functional Theory	Dichtefunktionaltheorie
fcc	face-centered cubic	kubisch flächenzentriert
hbm	high barrier motion	Hochbarrierenbewegung
HOMO	highest occupied molecular orbital	höchstes besetztes Molekülorbital
H₂Nc	metal-free naphthalocyanine	metallfreies Naphthalocyanin
HNc	deprotonated metal free naphthalocyanine	deprotoniertes metallfreies Naphthalocyanin
H₂Pc	metal-free phthalocyanine	metallfreies Phthalocyanin
HPc	deprotonated metal free phthalocyanine	deprotoniertes metallfreies Phthalocyanin
IETS	inelastic electron tunneling spectroscopy	inelastische Elektronentunnel- spektroskopie
lbm	low barrier motion	Niederbarrierenbewegung
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MO	molecular orbital	Molekülorbital
MONA	molecular nanoprobe	Molekulare Nanosonde
Nc	double deprotonated metal free naphthalocyanine	zweifach deprotoniertes metallfreies Naphthalocyanin
Pc	double deprotonated metal free phthalocyanine	zweifach deprotoniertes metallfreies Phthalocyanin
QPI	Quasi-Particle Interference	Quasiteilchen Interferenz
STM/RTM	Scanning Tunneling Microscope/Microscopy	Rastertunnelmikroskop(ie)
STS/RTS	Scanning Tunneling Spectroscopy	Rastertunnelspektroskopie
ttbPc	tetra- <i>tert</i> -butyl phthalocyanine	tetra- <i>tert</i> -butyl Phthalocyanin
tb	<i>tert</i> -butyl	<i>tert</i> -Butyl
UHV	Ultra High Vacuum	Ultrahochvakuum
VdW-W	Van-der-Waals interaction	Van-der-Waals-Wechselwirkung

Verzeichnis eigener Publikationen

- Kügel, J., Leisegang, M., Böhme, M., Krönlein, A., Sixta, A., Bode, M.: “Remote Single-Molecule Switching: Identification and Nanoengineering of Hot Electron-Induced Tautomerization”. *Nano Lett.* **17** 5106 (2017)
- Kügel, J., Klein, L., Leisegang, M., Bode, M.: “Analyzing and Tuning the Energetic Landscape of H₂Pc Tautomerization”. *J. Phys. Chem. C* **121** 28204 (2017).
- Leisegang, M., Kügel, J., Klein, L., Bode, M.: “Analyzing the Wave Nature of Hot Electrons with a Molecular Nanoprobe”. *Nano Lett.* **18** 2165 (2018).
- Kügel, J., Leisegang, M., Bode, M.: “Imprinting Directionality into Proton Transfer Reactions of an Achiral Molecule”. *ACS Nano* **12** 8733 (2018)
- Leisegang, M., Kügel, J., Bode, M.: “Analyzing the Influence of Substituents on Proton Tautomerization—A Comparison of Tetra-tert-butyl Phthalocyanine Isomers”. *J. Phys. Chem. C* **122** 29633 (2018)
- Kügel, J., Zenger, T., Leisegang, M., Bode, M.: “On the Impact of Geometrical Factors on Hot Electron-Induced Tautomerization”. *J. Phys. Chem. C* **123** 17056 (2019)
- Leisegang, M., Zenger, T., Bode, M., Kügel, J.: “Guiding a Proton—Controlled Directionality in a Single Molecule”. *J. Phys. Chem. C* **124** 10727 (2020)
- Leisegang, M., Christ, A., Soumyajyoti, H., Heinze, S., Bode, M.: “Molecular Chains: Arranging and Programming Logic Gates”. *Nano Lett.* **21** 550 (2021).
- Leisegang, M., Schindhelm, R., Kügel, J., Bode, M.: “Anisotropic ballistic transport revealed by molecular nanoprobe experiments”. *Phys. Rev. Lett.* **126** 146601 (2021).

Literatur

- [1] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. *et al.*: „Tunneling through a controllable vacuum gap“. *Applied Physics Letters* **40**, 178–180 (1982) (siehe S. 1).
- [2] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. *et al.*: „Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57–61 (1982) (siehe S. 1).
- [3] Müller, E. W.: „Field Ion Microscopy“. *Science* **149**, 591–601 (1965) (siehe S. 1).
- [4] Crommie, M., Lutz, C. P. und Eigler, D.: „Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas“. *Nature* **363**.6429, 524–527 (1993) (siehe S. 1, 12).
- [5] Lauhon, L. J. und Ho, W.: „Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy: CO on Cu(001) and Cu(110)“. *Phys. Rev. B* **60**, R8525–R8528 (1999) (siehe S. 1).
- [6] Nazin, G. V., Qiu, X. H. und Ho, W.: „Atomic Engineering of Photon Emission with a Scanning Tunneling Microscope“. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 216110 (2003) (siehe S. 1).
- [7] Voigtländer, B., Cherepanov, V., Korte, S. *et al.*: „Invited Review Article: Multi-tip scanning tunneling microscopy: Experimental techniques and data analysis“. *Review of Scientific Instruments* **89**, 101101 (2018) (siehe S. 1).
- [8] Liljeroth, P., Repp, J. und Meyer, G.: „Current-Induced Hydrogen Tautomerization and Conductance Switching of Naphthalocyanine Molecules“. *Science* **317**, 1203–1206 (2007) (siehe S. 2, 27, 67, 73, 78, 91, 107, 133).
- [9] Ladenthin, J. N., Grill, L., Gawinkowski, S. *et al.*: „Hot Carrier-Induced Tautomerization within a Single Porphycene Molecule on Cu(111)“. *ACS Nano* **9**. PMID: 26057840, 7287–7295 (2015) (siehe S. 2, 14).
- [10] Bauer, M., Marienfeld, A. und Aeschlimann, M.: „Hot electron lifetimes in metals probed by time-resolved two-photon photoemission“. *Progress in Surface Science* **90**, 319–376 (2015) (siehe S. 3, 7–10).
- [11] Chulkov, E., Borisov, A., Gauyacq, J. *et al.*: „Electronic Excitations in Metals and at Metal Surfaces“. *Chemical Reviews* **106**, 4160–4206 (2006) (siehe S. 3, 6–10).
- [12] Maier, H., Ziegler, J., Fischer, R. *et al.*: „Ballistic geometric resistance resonances in a single surface of a topological insulator“. *Nature communications* **8**, 1–6 (2017) (siehe S. 3).

- [13] Baringhaus, J., Ruan, M., Edler, F. *et al.*: „Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons“. *Nature* **506**, 349–354 (2014) (siehe S. 3).
- [14] Du, X., Skachko, I., Barker, A. *et al.*: „Approaching ballistic transport in suspended graphene“. *Nature nanotechnology* **3**, 491–495 (2008) (siehe S. 3).
- [15] Cho, S., Dellabetta, B., Zhong, R. *et al.*: „Aharonov–Bohm oscillations in a quasi-ballistic three-dimensional topological insulator nanowire“. *Nature communications* **6**, 1–5 (2015) (siehe S. 3).
- [16] Saeed, S., De Jong, E., Dohnalova, K. *et al.*: „Efficient optical extraction of hot-carrier energy“. *Nature communications* **5**, 1–5 (2014) (siehe S. 3).
- [17] Dimmock, J., Kauer, M., Wu, J. *et al.*: „A metallic hot-carrier photovoltaic device“. *Semiconductor Science and Technology* **34**, 064001 (2019) (siehe S. 3).
- [18] Wegner, D., Bauer, A. und Kaindl, G.: „Electronic Structure and Dynamics of Quantum-Well States in Thin Yb Metal Films“. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 126804 (2005) (siehe S. 6).
- [19] Zarate, E., Apell, P. und Echenique, P. M.: „Calculation of low-energy-electron lifetimes“. *Phys. Rev. B* **60**, 2326–2332 (1999) (siehe S. 7).
- [20] Ferrell, R. und Quinn, J.: „Characteristic Energy Loss of Electrons Passing Through Metal Foils: Momentum-Exciton Model of Plasma Oscillations“. *Phys. Rev.* **108**, 570–575 (1957) (siehe S. 7).
- [21] Quinn, J. und Ferrell, R.: „Electron Self-Energy Approach to Correlation in a Degenerate Electron Gas“. *Phys. Rev.* **112**, 812–827 (1958) (siehe S. 7).
- [22] Quinn, J.: „Range of Excited Electrons in Metals“. *Phys. Rev.* **126**, 1453–1457 (1962) (siehe S. 7).
- [23] Ladstädter, F., Hohenester, U., Puschnig, P. *et al.*: „First-principles calculation of hot-electron scattering in metals“. *Phys. Rev. B* **70**, 235125 (2004) (siehe S. 7, 129).
- [24] Zhukov, V. und Chulkov, E.: „The femtosecond dynamics of electrons in metals“. *Physics-Uspekhi* **52**, 105 (2009) (siehe S. 8).
- [25] Waldecker, L., Bertoni, R., Ernstorfer, R. *et al.*: „Electron-Phonon Coupling and Energy Flow in a Simple Metal beyond the Two-Temperature Approximation“. *Phys. Rev. X* **6**, 021003 (2016) (siehe S. 8, 9).
- [26] Lu, I., Zhou, J. und Bernardi, M.: „Efficient ab initio calculations of electron-defect scattering and defect-limited carrier mobility“. *Phys. Rev. Materials* **3**, 033804 (2019) (siehe S. 9).

- [27] Barmparis, G., Puzyrev, Y., Zhang, X. *et al.*: „Theory of inelastic multiphonon scattering and carrier capture by defects in semiconductors: Application to capture cross sections“. *Phys. Rev. B* **92**, 214111 (2015) (siehe S. 9).
- [28] Lin, K.-Q., Yi, J., Hu, S. *et al.*: „Intraband Hot-Electron Photoluminescence from Single Silver Nanorods“. *ACS Photonics* **3**, 1248–1255 (2016) (siehe S. 10).
- [29] Mertens, J., Kleemann, M.-E., Chikkaraddy, R. *et al.*: „How Light Is Emitted by Plasmonic Metals“. *Nano Letters* **17**, 2568–2574 (2017) (siehe S. 10).
- [30] Cai, Y.-Y., Liu, J. G., Tauzin, L. J. *et al.*: „Photoluminescence of Gold Nanorods: Purcell Effect Enhanced Emission from Hot Carriers“. *ACS Nano* **12**, 976–985 (2018) (siehe S. 10).
- [31] Etheridge, H. G., Rusimova, K. R. und Sloan, P. A.: „The nanometre limits of ballistic and diffusive hot-hole mediated nonlocal molecular manipulation“. *Nanotechnology* **31**, 105401 (2019) (siehe S. 10).
- [32] Borgwardt, M., Omelchenko, S. T., Favaro, M. *et al.*: „Femtosecond time-resolved two-photon photoemission studies of ultrafast carrier relaxation in Cu₂O photoelectrodes“. *Nature communications* **10**, 1–7 (2019) (siehe S. 11).
- [33] Kemper, A. F., Sentef, M. A., Moritz, B. *et al.*: „Review of the Theoretical Description of Time-Resolved Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy in Electron-Phonon Mediated Superconductors“. *Annalen der Physik* **529**, 1600235 (2017) (siehe S. 11).
- [34] Liao, Q., Cao, W., Zhang, Q. *et al.*: „Distinction of Electron Dispersion in Time-Resolved Photoemission Spectroscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **125**, 043201 (2020) (siehe S. 11).
- [35] Bürgi, L., Jeandupeux, O., Brune, H. *et al.*: „Probing Hot-Electron Dynamics at Surfaces with a Cold Scanning Tunneling Microscope“. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4516–4519 (1999) (siehe S. 12).
- [36] Braun, K.-F. und Rieder, K.-H.: „Engineering Electronic Lifetimes in Artificial Atomic Structures“. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 096801 (2002) (siehe S. 12).
- [37] Wang, J., Li, W., Cheng, P. *et al.*: „Power-law decay of standing waves on the surface of topological insulators“. *Phys. Rev. B* **84**, 235447 (2011) (siehe S. 12).
- [38] Reiner, J., Nayak, A. K., Avraham, N. *et al.*: „Hot Electrons Regain Coherence in Semiconducting Nanowires“. *Phys. Rev. X* **7**, 021016 (2017) (siehe S. 12).
- [39] Kiraly, B., Hauptmann, N., Rudenko, A. N. *et al.*: „Probing Single Vacancies in Black Phosphorus at the Atomic Level“. *Nano Letters* **17**, 3607–3612 (2017) (siehe S. 12).

- [40] Singh, D. K. und Majumdar, P.: „Highly anisotropic quasiparticle interference patterns in the spin-density wave state of the iron pnictides“. *Phys. Rev. B* **96**, 235111 (2017) (siehe S. 12).
- [41] Nakayama T., O., Shingaya, Y., Higuchi, S. *et al.*: „Development and Application of Multiple-Probe Scanning Probe Microscopes“. *Advanced Materials* **24**, 1675–1692 (2012) (siehe S. 13).
- [42] Kolmer, M., Brandimarte, P., Lis, J. *et al.*: „Electronic transport in planar atomic-scale structures measured by two-probe scanning tunneling spectroscopy“. *Nature communications* **10**, 1–10 (2019) (siehe S. 13).
- [43] Onoda, J., Vick, D., Salomons, M. *et al.*: „Consistent probe spacing in multi-probe STM experiments“. *AIP Advances* **10**, 105213 (2020) (siehe S. 13).
- [44] Maksymovych, P., Dougherty, D. B., Zhu, X.-Y. *et al.*: „Nonlocal Dissociative Chemistry of Adsorbed Molecules Induced by Localized Electron Injection into Metal Surfaces“. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 016101 (2007) (siehe S. 13).
- [45] Sloan, P. A., Sakulsermsuk, S. und Palmer, R. E.: „Nonlocal Desorption of Chlorobenzene Molecules from the Si(111)–(7×7) Surface by Charge Injection from the Tip of a Scanning Tunneling Microscope: Remote Control of Atomic Manipulation“. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 048301 (2010) (siehe S. 13).
- [46] Schendel, V., Borca, B., Pentegov, I. *et al.*: „Remotely Controlled Isomer Selective Molecular Switching“. *Nano Letters* **16**, 93–97 (2016) (siehe S. 13).
- [47] Kügel, J., Leisegang, M., Böhme, M. *et al.*: „Remote Single-Molecule Switching: Identification and Nanoengineering of Hot Electron-Induced Tautomerization“. *Nano Letters* **17**, 5106–5112 (2017) (siehe S. 14, 28, 113, 118, 119).
- [48] Albright, T., Burdett, J. und Whangbo, M.: „Orbital Interactions in Chemistry“. Wiley und Sons Ltd (2013) (siehe S. 15).
- [49] Fleming, I.: „Molekülorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen“. John Wiley & Sons (2012) (siehe S. 15).
- [50] Gross, L., Moll, N., Mohn, F. *et al.*: „High-Resolution Molecular Orbital Imaging Using a *p*-Wave STM Tip“. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 086101 (2011) (siehe S. 17, 21).
- [51] Repp, J., Meyer, G., Stojković, S. M. *et al.*: „Molecules on Insulating Films: Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals“. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026803 (2005) (siehe S. 17, 58).

- [52] Huber, F., Berwanger, J., Polesya, S. *et al.*: „Chemical bond formation showing a transition from physisorption to chemisorption“. *Science* **366**, 235–238 (2019) (siehe S. 18, 19).
- [53] Franco-Canellas, A., Duhm, S., Gerlach, A. *et al.*: „Binding and electronic level alignment of π -conjugated systems on metals“. *Reports on Progress in Physics* **83.6**, 066501 (2020) (siehe S. 18).
- [54] Liu, W., Maass, F., Willenbockel, M. *et al.*: „Quantitative Prediction of Molecular Adsorption: Structure and Binding of Benzene on Coinage Metals“. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 036104 (2015) (siehe S. 18).
- [55] Sony, P., Puschnig, P., Nabok, D. *et al.*: „Importance of Van Der Waals Interaction for Organic Molecule-Metal Junctions: Adsorption of Thiophene on Cu(110) as a Prototype“. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 176401 (2007) (siehe S. 18).
- [56] Godlewski, S., Tekiel, A., Piskorz, W. *et al.*: „Supramolecular Ordering of PTCDA Molecules: The Key Role of Dispersion Forces in an Unusual Transition from Physisorbed into Chemisorbed State“. *ACS Nano* **6**, 8536–8545 (2012) (siehe S. 18).
- [57] Mugarza, A., Lorente, N., Ordejon, P. *et al.*: „Orbital Specific Chirality and Homochiral Self-Assembly of Achiral Molecules Induced by Charge Transfer and Spontaneous Symmetry Breaking“. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 115702 (2010) (siehe S. 20, 85).
- [58] Krejčí, O., Hapala, P., Ondraček, M. *et al.*: „Principles and simulations of high-resolution STM imaging with a flexible tip apex“. *Phys. Rev. B* **95**, 045407 (2017) (siehe S. 20).
- [59] Bilic, A., Reimers, J. R., Hush, N. S. *et al.*: „Adsorption of Benzene on Copper, Silver, and Gold Surfaces“. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2**, 1093–1105 (2006) (siehe S. 20).
- [60] Zhao, A., Li, Q., Chen, L. *et al.*: „Controlling the Kondo Effect of an Adsorbed Magnetic Ion Through Its Chemical Bonding“. *Science* **309**, 1542–1544 (2005) (siehe S. 20).
- [61] Frank, K. H., Yannoulis, P., Dudde, R. *et al.*: „Unoccupied molecular orbitals of aromatic hydrocarbons adsorbed on Ag(111)“. *The Journal of Chemical Physics* **89**, 7569–7576 (1988) (siehe S. 20).
- [62] Vogt, M., Buschmann, R., Toksabay, S. *et al.*: „Self-Assembly and Electronic Structure of Tribenzotriquinacenes on Ag(111)“. *The Journal of Physical Chemistry C* **123**, 5469–5478 (2019) (siehe S. 20).
- [63] Lepper, M., Köbl, J., Schmitt, T. *et al.*: „“Inverted” porphyrins: a distorted adsorption geometry of free-base porphyrins on Cu (111)“. *Chemical Communications* **53**, 8207–8210 (2017) (siehe S. 20).

- [64] Kraft, A., Temirov, R., Henze, S. K. M. *et al.*: „Lateral adsorption geometry and site-specific electronic structure of a large organic chemisorbate on a metal surface“. *Phys. Rev. B* **74**, 041402 (2006) (siehe S. 20).
- [65] Atodiresei, N., Caciuc, V., Lazi, P. *et al.*: „Chemical versus van der Waals Interaction: The Role of the Heteroatom in the Flat Adsorption of Aromatic Molecules C_6H_6 , C_5NH_5 , and $C_4N_2H_4$ on the Cu(110) Surface“. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 136809 (2009) (siehe S. 20).
- [66] Li, G., Tamblyn, I., Cooper, V. R. *et al.*: „Molecular adsorption on metal surfaces with van der Waals density functionals“. *Phys. Rev. B* **85**, 121409 (2012) (siehe S. 20).
- [67] Gautier, S., Steinmann, S. N., Michel, C. *et al.*: „Molecular adsorption at Pt(111). How accurate are DFT functionals?“ *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 28921–28930 (2015) (siehe S. 20).
- [68] Cohen, A. J., Mori-Sanchez, P. und Yang, W.: „Insights into Current Limitations of Density Functional Theory“. *Science* **321**, 792–794 (2008) (siehe S. 20).
- [69] Maksymovych, P., Sorescu, D. und Yates, J.: „Methanethiolate Adsorption Site on Au(111): A Combined STM/DFT Study at the Single-Molecule Level“. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 21161–21167 (2006) (siehe S. 20).
- [70] Lagoute, J., Kanisawa, K. und Fölsch, S.: „Manipulation and adsorption-site mapping of single pentacene molecules on Cu(111)“. *Phys. Rev. B* **70**, 245415 (2004) (siehe S. 20).
- [71] Kügel, J., Hsu, P., Böhme, M. *et al.*: „Jahn-Teller Splitting in Single Adsorbed Molecules Revealed by Isospin-Flip Excitations“. *Phys. Rev. Lett.* **121**, 226402 (2018) (siehe S. 20).
- [72] Persson, B. und Avouris, P.: „The effects of the electric field in the STM on excitation localization. Implications for local bond breaking“. *Chemical Physics Letters* **242**, 483–489 (1995) (siehe S. 21).
- [73] Lei, S.-B., Wang, C., Fan, X.-L. *et al.*: „Site-Selective Adsorption of Benzoic Acid Using an Assembly of Tridodecylamine as the Molecular Template“. *Langmuir* **19**, 9759–9763 (2003) (siehe S. 21).
- [74] Wiesendanger, R.: „Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications“. Cambridge University Press (2010) (siehe S. 21, 33).
- [75] Komeda, T., Katoh, K. und Yamashita, M.: „Double-decker phthalocyanine complex: Scanning tunneling microscopy study of film formation and spin properties“. *Progress in Surface Science* **89**, 127–160 (2014) (siehe S. 21).
- [76] Li, Q. und Li, Z.: „The Strong Light-Emission Materials in the Aggregated State: What Happens from a Single Molecule to the Collective Group“. *Advanced Science* **4**, 1600484 (2017) (siehe S. 22).

- [77] Shuai, Z. und Peng, Q.: „Excited states structure and processes: Understanding organic light-emitting diodes at the molecular level“. *Physics Reports* **537**, 123–156 (2014) (siehe S. 22).
- [78] Ormaza, M., Bachellier, N., Faraggi, M. N. *et al.*: „Efficient Spin-Flip Excitation of a Nickelocene Molecule“. *Nano Letters* **17**, 1877–1882 (2017) (siehe S. 22).
- [79] Fu, Y.-S., Zhang, T., Ji, S.-H. *et al.*: „Identifying Charge States of Molecules with Spin-Flip Spectroscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 257202 (2009) (siehe S. 22).
- [80] Stipe, B., Rezaei, M. und Ho, W.: „Inducing and viewing the rotational motion of a single molecule“. *Science* **279**, 1907–1909 (1998) (siehe S. 22, 45).
- [81] Komeda, T., Kim, Y., Kawai, M. *et al.*: „Lateral Hopping of Molecules Induced by Excitation of Internal Vibration Mode“. *Science* **295**, 2055–2058 (2002) (siehe S. 22).
- [82] Demtröder, W.: „Molekülphysik: Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden 2. Auflage“. Oldenbourg Verlag München (2013) (siehe S. 22).
- [83] Fecko, C. J., Eaves, J. D., Loparo, J. J. *et al.*: „Ultrafast Hydrogen-Bond Dynamics in the Infrared Spectroscopy of Water“. *Science* **301**, 1698–1702 (2003) (siehe S. 23).
- [84] Golonzka, O., Khalil, M., Demirdöven, N. *et al.*: „Vibrational Anharmonicities Revealed by Coherent Two-Dimensional Infrared Spectroscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2154–2157 (2001) (siehe S. 23).
- [85] Khalil, M., Demirdöven, N. und Tokmakoff, A.: „Coherent 2D IR Spectroscopy: Molecular Structure and Dynamics in Solution“. *The Journal of Physical Chemistry A* **107**, 5258–5279 (2003) (siehe S. 23).
- [86] Jaklevic, R. C. und Lambe, J.: „Molecular Vibration Spectra by Electron Tunneling“. *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1139–1140 (1966) (siehe S. 23).
- [87] Reed, M. A.: „Inelastic electron tunneling spectroscopy“. *Materials Today* **11**, 46–50 (2008) (siehe S. 23).
- [88] Morgenstern, K.: „On the interpretation of IETS spectra of a small organic molecule“. *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 484007 (2011) (siehe S. 23).
- [89] Lee, J., Crampton, K. T., Tallarida, N. *et al.*: „Visualizing vibrational normal modes of a single molecule with atomically confined light“. *Nature* **568**, 78–82 (2019) (siehe S. 23, 111).
- [90] Zhang, Y., Yang, B., Ghafoor, A. *et al.*: „Visually constructing the chemical structure of a single molecule by scanning Raman picoscopy“. *National Science Review* **6**, 1169–1175 (2019) (siehe S. 23).

- [91] Kumagai, T., Hanke, F., Gawinkowski, S. *et al.*: „Thermally and Vibrationally Induced Tautomerization of Single Porphycene Molecules on a Cu(110) Surface“. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 246101 (2013) (siehe S. 23, 70, 73).
- [92] Lomax, S.: „Phthalocyanine and quinacridone pigments: their history, properties and use“. *Studies in Conservation* **50**, 19–29 (2005) (siehe S. 24).
- [93] Gottfried, J. M.: „Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines“. *Surface Science Reports* **70**, 259–379 (2015) (siehe S. 24, 25).
- [94] Melville, O. A., Lessard, B. H. und Bender, T. P.: „Phthalocyanine-Based Organic Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances“. *ACS Applied Materials and Interfaces* **7**, 13105–13118 (2015) (siehe S. 24).
- [95] Kendrew, J. C., Bodo, G., Dintzis, H. M. *et al.*: „A three-dimensional model of the myoglobin molecule obtained by x-ray analysis“. *Nature* **181**, 662–666 (1958) (siehe S. 24).
- [96] Perutz, M. F., Rossmann, M. G., Cullis, A. F. *et al.*: „Structure of haemoglobin: a three-dimensional Fourier synthesis at 5.5-Å. resolution, obtained by X-ray analysis“. *Nature* **185**, 416–422 (1960) (siehe S. 24).
- [97] Wilson, M. T. und Reeder, B. J.: „Oxygen-binding haem proteins“. *Experimental Physiology* **93**, 128–132 (2008) (siehe S. 24).
- [98] McKeown, N. B. *et al.*: „Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function“. 6. Cambridge University Press (1998) (siehe S. 24, 97).
- [99] De La Torre, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F. *et al.*: „Phthalocyanines and related compounds: organic targets for nonlinear optical applications“. *Journal of Materials Chemistry* **8**, 1671–1683 (1998) (siehe S. 24).
- [100] Loutfy, R. O. und Cheng, Y. C.: „Investigation of energy levels due to transition metal impurities in metal-free phthalocyanine“. *The Journal of Chemical Physics* **73**, 2902–2910 (1980) (siehe S. 25).
- [101] Gong, X. D., Xiao, H. M. und Tian, H.: „A density functional theory study on the structure and properties of the tert-butyl substituted phthalocyanines“. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **593**, 93–100 (2002) (siehe S. 25).
- [102] Nilson, K., Ahlund, J., Brena, B. *et al.*: „Scanning tunneling microscopy study of metal-free phthalocyanine monolayer structures on graphite“. *The Journal of Chemical Physics* **127**, 114702 (2007) (siehe S. 25).
- [103] Neel, N., Lattelais, M., Bocquet, M.-L. *et al.*: „Depopulation of Single-Phthalocyanine Molecular Orbitals upon Pyrrolic-Hydrogen Abstraction on Graphene“. *ACS Nano* **10**, 2010–2016 (2016) (siehe S. 25).

- [104] Caplins, B. W., Mullenbach, T. K., Holmes, R. J. *et al.*: „Femtosecond to nanosecond excited state dynamics of vapor deposited copper phthalocyanine thin films“. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 11454–11459 (2016) (siehe S. 25).
- [105] Hamam, K. J. und Alomari, M. I.: „A study of the optical band gap of zinc phthalocyanine nanoparticles using UV–Vis spectroscopy and DFT function“. *Applied Nanoscience* **7**, 261–268 (2017) (siehe S. 25).
- [106] Thompson, M.: „ArgusLab 4.0.1“. URL: <http://www.arguslab.com> Planaria Software LLC, Seattle, WA. 2004 (siehe S. 26).
- [107] Mugarza, A., Robles, R., Krull, C. *et al.*: „Electronic and magnetic properties of molecule-metal interfaces: Transition-metal phthalocyanines adsorbed on Ag(100)“. *Phys. Rev. B* **85**, 155437 (2012) (siehe S. 25).
- [108] Kröger, I., Bayersdorfer, P., Stadtmüller, B. *et al.*: „Submonolayer growth of H₂-phthalocyanine on Ag(111)“. *Phys. Rev. B* **86**, 195412 (2012) (siehe S. 26).
- [109] Kügel, J., Sixta, A., Böhme, M. *et al.*: „Breaking Degeneracy of Tautomerization Metastability from Days to Seconds“. *ACS Nano* **10**, 11058–11065 (2016) (siehe S. 26, 27, 55–58, 60, 68, 88, 91, 100, 107, 112, 121, 133).
- [110] Cuadrado, R., Cerda, J. I., Wang, Y. *et al.*: „CoPc adsorption on Cu(111): Origin of the C₄ to C₂ symmetry reduction“. *The Journal of Chemical Physics* **133**, 154701 (2010) (siehe S. 26, 106).
- [111] Snezhkova, O., Lüder, J., Wiengarten, A. *et al.*: „Nature of the bias-dependent symmetry reduction of iron phthalocyanine on Cu(111)“. *Phys. Rev. B* **92**, 075428 (2015) (siehe S. 26).
- [112] Sperl, A., Kröger, J. und Berndt, R.: „Controlled Metalation of a Single Adsorbed Phthalocyanine“. *Angewandte Chemie International Edition* **50**, 5294–5297 (2011) (siehe S. 27, 56, 81).
- [113] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., Laloe, F. *et al.*: „Quantenmechanik“. 3. durchges. u. verbess. A. Berlin: Walter de Gruyter (2007) (siehe S. 29).
- [114] Chen, C. J.: „Introduction to scanning tunneling microscopy“. Bd. 2. Oxford University Press (2007) (siehe S. 30).
- [115] Tersoff, J. und Hamann, D. R.: „Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope“. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998–2001 (1983) (siehe S. 30).
- [116] Bardeen, J.: „Tunnelling from a Many-Particle Point of View“. *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57–59 (1961) (siehe S. 30).

- [117] Chen, C. J.: „Theory of scanning tunneling spectroscopy“. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **6**, 319–322 (1988) (siehe S. 32).
- [118] Chen, C. J.: „Tunneling matrix elements in three-dimensional space: The derivative rule and the sum rule“. *Phys. Rev. B* **42**, 8841–8857 (1990) (siehe S. 32).
- [119] Hebenstreit, W., Redinger, J., Horozova, Z. *et al.*: „Atomic resolution by STM on ultra-thin films of alkali halides: experiment and local density calculations“. *Surface Science* **424**, L321–L328 (1999) (siehe S. 32).
- [120] Clauss, W., Bergeron, D. J. und Johnson, A. T.: „Atomic resolution STM imaging of a twisted single-wall carbon nanotube“. *Phys. Rev. B* **58**, R4266–R4269 (1998) (siehe S. 32).
- [121] Wintterlin, J., Wiechers, J., Brune, H. *et al.*: „Atomic-Resolution Imaging of Close-Packed Metal Surfaces by Scanning Tunneling Microscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 59–62 (1989) (siehe S. 32).
- [122] McMahon, W. E. und Olson, J. M.: „Atomic-resolution STM study of a structural phase transition of steps on vicinal As/Ge(100)“. *Phys. Rev. B* **60**, 15999–16005 (1999) (siehe S. 32).
- [123] Dietterle, M., Will, T. und Kolb, D.: „The initial stages of copper deposition on Ag(111): an STM study“. *Surface Science* **342**, 29–37 (1995) (siehe S. 32).
- [124] Chen, C. J.: „Origin of atomic resolution on metal surfaces in scanning tunneling microscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 448–451 (1990) (siehe S. 32).
- [125] Kügel, J.: „Entwicklung und Charakterisierung eines Rastertunnelmikroskops mit optischem Zugang“. Diplomarbeit. Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2011) (siehe S. 34).
- [126] Kügel, J.: „3d-Übergangsmetallphthalocyanin-Moleküle auf Metalloberflächen: Der Einfluss der d-Orbitalbesetzung“. Dissertation. Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2015) (siehe S. 34, 36).
- [127] Lemke, H., Göddenhenrich, T., Bochem, H. P. *et al.*: „Improved microtips for scanning probe microscopy“. *Review of Scientific Instruments* **61**, 2538–2541 (1990) (siehe S. 37).
- [128] Klein, M. und Schwitzgebel, G.: „An improved lamellae drop-off technique for sharp tip preparation in scanning tunneling microscopy“. *Review of Scientific Instruments* **68**, 3099–3103 (1997) (siehe S. 37).
- [129] Nakamura, Y., Mera, Y. und Maeda, K.: „A reproducible method to fabricate atomically sharp tips for scanning tunneling microscopy“. *Review of Scientific Instruments* **70**, 3373–3376 (1999) (siehe S. 37).

- [130] Kim, Y., Motobayashi, K., Frederiksen, T. *et al.*: „Action spectroscopy for single-molecule reactions – Experiments and theory“. *Progress in Surface Science* **90**, 85–143 (2015) (siehe S. 43).
- [131] Sainoo, Y., Kim, Y., Okawa, T. *et al.*: „Excitation of Molecular Vibrational Modes with Inelastic Scanning Tunneling Microscopy Processes: Examination through Action Spectra of cis-2-Butene on Pd(110)“. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 246102 (2005) (siehe S. 44, 125, 126).
- [132] Ho, W.: „Single-molecule chemistry“. *The Journal of Chemical Physics* **117**, 11033–11061 (2002) (siehe S. 45).
- [133] Motobayashi, K., Kim, Y., Ueba, H. *et al.*: „Insight into Action Spectroscopy for Single Molecule Motion and Reactions through Inelastic Electron Tunneling“. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 076101 (2010) (siehe S. 45).
- [134] Ueba, H. und Persson, B. N. J.: „Action spectroscopy for single-molecule motion induced by vibrational excitation with a scanning tunneling microscope“. *Phys. Rev. B* **75**, 041403 (2007) (siehe S. 45).
- [135] Schindhelm, R.: „Studien zum elektronischen Transport auf anisotropen Oberflächen mittels ferninduzierter molekularer Schaltereignisse“. Masterarbeit. Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2019) (siehe S. 48, 52).
- [136] Bartels, L., Meyer, G. und Rieder, K.-H.: „Basic Steps of Lateral Manipulation of Single Atoms and Diatomic Clusters with a Scanning Tunneling Microscope Tip“. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 697–700 (1997) (siehe S. 50).
- [137] Leisegang, M.: „Ferninduzierte Tautomerisation von HPc — Anregungsprozess und Beeinflussung durch Ag-Atomstrukturen im RTM“. Masterarbeit. Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2017) (siehe S. 53).
- [138] Limot, L., Kröger, J., Berndt, R. *et al.*: „Atom Transfer and Single-Adatom Contacts“. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 126102 (2005) (siehe S. 53).
- [139] Auwärter, W., Seufert, K., Bischoff, F. *et al.*: „A surface-anchored molecular four-level conductance switch based on single proton transfer“. *Nature Nanotechnology* **7**, 41–46 (2012) (siehe S. 55, 56, 70, 73).
- [140] Neel, N., Lattalais, M., Bocquet, M.-L. *et al.*: „Depopulation of Single-Phthalocyanine Molecular Orbitals upon Pyrrolic-Hydrogen Abstraction on Graphene“. *ACS Nano* **10**, 2010–2016 (2016) (siehe S. 60).
- [141] Soe, W.-H., Manzano, C., Wong, H. S. *et al.*: „Mapping the first electronic resonances of a Cu phthalocyanine STM tunnel junction“. *Journal of Physics: Condensed Matter* **24**, 354011 (2012) (siehe S. 67, 133).

- [142] Kügel, J., Klein, L., Leisegang, M. *et al.*: „Analyzing and Tuning the Energetic Landscape of H2Pc Tautomerization“. *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 28204–28210 (2017) (siehe S. 69, 71, 74, 76, 80, 81, 84).
- [143] Simpson, G. J., Hogan, S. W. L., Caffio, M. *et al.*: „New Class of Metal Bound Molecular Switches Involving H-Tautomerism“. *Nano Letters* **14**, 634–639 (2014) (siehe S. 70).
- [144] Zhang, X., Zhang, Y. und Jiang, J.: „Isotope effect in the infrared spectra of free-base phthalocyanine and its N,N-dideuterio-derivative: density functional calculations“. *Vibrational Spectroscopy* **33**, 153–161 (2003) (siehe S. 72).
- [145] Krishna, V. und Tully, J. C.: „Vibrational lifetimes of molecular adsorbates on metal surfaces“. *The Journal of Chemical Physics* **125**, 054706 (2006) (siehe S. 74).
- [146] Koch, M., Pagan, M., Persson, M. *et al.*: „Direct Observation of Double Hydrogen Transfer via Quantum Tunneling in a Single Porphycene Molecule on a Ag(110) Surface“. *Journal of the American Chemical Society* **139**, 12681–12687 (2017) (siehe S. 76, 77).
- [147] Kumagai, T., Ladenthin, J. N., Litman, Y. *et al.*: „Quantum tunneling in real space: Tautomerization of single porphycene molecules on the (111) surface of Cu, Ag, and Au“. *The Journal of Chemical Physics* **148**, 102330 (2018) (siehe S. 76).
- [148] Wu, R., Bao, D.-L., Yan, L. *et al.*: „Direct Visualization of Hydrogen-Transfer Intermediate States by Scanning Tunneling Microscopy“. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **11**, 1536–1541 (2020) (siehe S. 76, 77).
- [149] Kumagai, T., Hanke, F., Gawinkowski, S. *et al.*: „Controlling intramolecular hydrogen transfer in a porphycene molecule with single atoms or molecules located nearby“. *Nature chemistry* **6**, 41–46 (2014) (siehe S. 78, 91).
- [150] Liao, M.-S. und Scheiner, S.: „Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg“. *The Journal of Chemical Physics* **114**, 9780–9791 (2001) (siehe S. 81).
- [151] Kügel, J., Leisegang, M. und Bode, M.: „Imprinting Directionality into Proton Transfer Reactions of an Achiral Molecule“. *ACS Nano* **12**, 8733–8738 (2018) (siehe S. 86, 87, 89, 92).
- [152] Leisegang, M., Zenger, T., Bode, M. *et al.*: „Guiding a Proton—Controlled Directionality in a Single Molecule“. *The Journal of Physical Chemistry C* **124**, 10727–10732 (2020) (siehe S. 86, 87, 94).

- [153] Leisegang, M., Bode, M. und Kügel, J.: „Analyzing the Influence of Substituents on Proton Tautomerization—A Comparison of Tetra-tert-butyl Phthalocyanine Isomers“. *The Journal of Physical Chemistry C* **122**, 29633–29639 (2018) (siehe S. [98](#), [100](#), [105](#), [107](#)).
- [154] Hanack, M., Meng, D., Beck, A. *et al.*: „Separation of structural isomers of tetra-tert-butylphthalocyaninatonicke (II)“. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 58–60 (1993) (siehe S. [98](#)).
- [155] Comstock, M. J., Levy, N., Kirakosian, A. *et al.*: „Reversible Photomechanical Switching of Individual Engineered Molecules at a Metallic Surface“. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 038301 (2007) (siehe S. [102](#)).
- [156] Alemani, M., Peters, M. V., Hecht, S. *et al.*: „Electric Field-Induced Isomerization of Azobenzene by STM“. *Journal of the American Chemical Society* **128**, 14446–14447 (2006) (siehe S. [102](#)).
- [157] Kügel, J., Zenger, T., Leisegang, M. *et al.*: „On the Impact of Geometrical Factors on Hot Electron-Induced Tautomerization“. *The Journal of Physical Chemistry C* **123**, 17056–17061 (2019) (siehe S. [110](#), [113](#), [115](#)).
- [158] Leisegang, M., Kügel, J., Klein, L. *et al.*: „Analyzing the Wave Nature of Hot Electrons with a Molecular Nanoprobe“. *Nano Letters* **18**, 2165–2171 (2018) (siehe S. [117](#), [120](#), [123](#)).
- [159] Bürgi, L., Petersen, L., Brune, H. *et al.*: „Noble metal surface states: deviations from parabolic dispersion“. *Surface Science* **447**, L157–L161 (2000) (siehe S. [118](#)).
- [160] Reinert, F., Nicolay, G., Schmidt, S. *et al.*: „Direct measurements of the L-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy“. *Phys. Rev. B* **63**, 115415 (2001) (siehe S. [118](#), [119](#)).
- [161] Schneider, M., Wahl, P., Vitali, L. *et al.*: „Local measurement of hot-electron phase-coherence at metal surfaces“. *Applied Physics A* **88**, 443–447 (2007) (siehe S. [119](#)).
- [162] Leisegang, M., Schindhelm, R., Kügel, J. *et al.*: „Anisotropic ballistic transport revealed by molecular nanoprobe experiments“. *Phys. Rev. Lett.* **126**, 146601 (2021) (siehe S. [125](#), [127](#), [128](#), [130](#)).
- [163] Echenique, P., Berndt, R., Chulkov, E. *et al.*: „Decay of electronic excitations at metal surfaces“. *Surface Science Reports* **52**, 219–317 (2004) (siehe S. [129](#)).
- [164] Halldin Stenlid, J., Johansson, A. J. und Brinck, T.: „The local electron attachment energy and the electrostatic potential as descriptors of surface–adsorbate interactions“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 17001–17009 (2019) (siehe S. [130](#)).

Danksagung

Der Weg bis hierher und die Ergebnisse die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind, sind ohne Frage der Verdienst vieler und nicht einer einzelnen Person. Deshalb möchte ich mich von tiefstem Herzen bei Mentoren und Wegbegleitern bedanken.

Als erstes möchte ich mich bei Prof. Dr. Matthias Bode für die Möglichkeit bedanken, dass ich bei Ihm am Lehrstuhl meine Doktorarbeit anfertigen durfte. Die Betreuung über die letzten Jahre bot genügend Raum zur eigenen Entfaltung und half stets mit gutem Rat und Tat bei vielfältigen Fragen und Diskussionen weiter.

Als nächstes möchte ich mich bei Dr. Jens Kügel bedanken. Die Zusammenarbeit mit ihm hat mir von Beginn an bis zu unserem letzten gemeinsamen Projekt unglaublich viel Freude bereitet. Ohne ihn, seine Unterstützung, die endlosen Diskussionen und inspirierenden Gedanken wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen, vielen Dank.

Vier weitere ehemalige Wegbegleiter sollen hier nicht unerwähnt bleiben. Zum einen möchte ich mich bei Robert Schindhelm bedanken, für eine tolle Zusammenarbeit und ein erfolgreiches gemeinsames Projekt. Zudem möchte ich mich bei Markus Böhme bedanken, der mich einige Jahre an der EP2 begleitet hat und stets bei so mancher Frage mit Rat und viel Tat zur Seite stand. Tim Zenger sowie Lucas Klein haben mit ihrem Einsatz und Engagement ebenso zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Drei wichtigen Personen am Lehrstuhl gebührt besonderer Dank. Anita Gebhard für ihren unermüdlichen Einsatz bei technischen Fragen, eine unglaublich tolle Unterstützung und den Überblick über eigentlich alles. Rosmarie Riegel und Hiltrud Eaton für eine stets freundliche und offene Art sowie Unterstützung bei jeglicher Bürokratie.

Den ehemaligen sowie aktuellen Mitgliedern der EP2 für ein wirklich tolles Arbeitsklima, den Spaß an der Forschung und viele Diskussionen.

Neben dem Arbeitsumfeld haben auch Freunde und Familie zum Gelingen beigetragen.

Zwei Freunde aus Würzburg, die meine Zeit hier so viel besser gemacht haben. Vielen Dank an Martin und Matthias, ohne euch wärs nicht das Gleiche.

Meiner Familie, die immer eine Heimat für mich ist und mich auf vielen Wegen unterstützt.

Und ganz besonderer Dank an Sarah, die auch in stressigen Zeiten ein Ruhepol ist und mit mir ein Stück des Weges gegangen ist.