

Isolierte Moleküle und delokalisierte Zustände:  
Einblick in die elektronische Struktur organischer  
Adsorbate mittels winkelaufgelöster  
Photoemission

Dissertation

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



vorgelegt von

**Michael Wießner**

aus Dettelbach

Würzburg 2013

Eingereicht am: 28.11.2013  
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Friedrich Th. Reinert  
2. Gutachter: Prof. Dr. Vladimir Hinkov  
der Dissertation

Vorsitzende(r):

1. Prüfer: Prof. Dr. Friedrich Th. Reinert  
2. Prüfer: Prof. Dr. Vladimir Hinkov  
3. Prüfer: PD Dr. Martin Greiter  
im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums: 09.04.2014

Doktorurkunde ausgehändigt am:







# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Photoelektronenspektroskopie . . . . .	5
2.2	Winkelaufgelöste Photoemission . . . . .	8
2.3	$k$ -abhängige Intensitätsverteilung von $\pi$ -konjugierten Molekülen . . . . .	10
2.4	Anregung von Molekülschwingungen . . . . .	11
2.5	Symmetrien der untersuchten Moleküle . . . . .	13
2.6	Zirkularer Dichroismus an molekularen Adsorbaten . . . . .	14
2.7	Dichtefunktionaltheorie . . . . .	19
2.8	Entstehung von delokalisierten Zuständen . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Experimentelle Details und Datenauswertung</b>	<b>23</b>
3.1	Probenpräparation . . . . .	23
3.2	Winkelabhängige Photoemission mit hoher Energieauflösung . . . . .	23
3.3	Photoelektronenmikroskopie mit dem NanoESCA . . . . .	26
3.4	NanoESCA mit Synchrotronstrahlung . . . . .	31
3.5	NanoESCA im Labor . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Coronen und Hexabenzocoronen: Molekül oder Quantentrog</b>	<b>35</b>
4.1	Die Materialsysteme Coronen und HBC auf Ag(111) und Au(111) . . . . .	36
4.2	Das höchste besetzte Coronen-Orbital . . . . .	37
4.3	Coronen und HBC als $\pi$ -konjugierte Moleküle . . . . .	41
4.4	Das Molekül als nano-Graphen – Quantenpunktzustände . . . . .	46
4.5	Zusammenfassung . . . . .	48
<b>5</b>	<b>Die Molekülorbitale von PTCDA und NTCDA in der Photoemission</b>	<b>53</b>
5.1	PTCDA in <i>brickwall</i> - und Fischgräten-Phase . . . . .	54
5.2	Polarisationsabhängigkeit der PTCDA-Molekülorbitale – Grenzen der theoretischen Beschreibung . . . . .	60
5.3	Dysonorbitale für NTCDA/Ag(110) . . . . .	65
5.4	Rekonstruktion der quantenmechanischen Phase mit Hilfe des zirkularen Dichroismus . . . . .	69
5.5	Zusammenfassung . . . . .	78

---

<b>6</b>	<b>Delokalisierte Grenzflächenzustände</b>	<b>81</b>
6.1	Hybridisierung von Molekül und Metall . . . . .	83
6.2	Ausbildung der Banddispersion in PTCDA . . . . .	85
6.3	Temperaturabhängigkeit des PTCDA-LUMO . . . . .	95
6.4	Grenzflächenzustand für NTCDA auf Ag(110) und Cu(100) . . . . .	98
6.5	Zusammenfassung . . . . .	109
<b>7</b>	<b>Diskussion und Ausblick</b>	<b>111</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung / Summary</b>	<b>119</b>
	<b>Anhang</b>	<b>125</b>
A	Der Polarisationsfaktor $ \vec{A} \cdot \vec{k} ^2$ in der Photoemission . . . . .	126
B	Anpassung einer Fermifunktion an die experimentellen Daten . . . . .	126
C	Ergänzende Messungen und Rechnungen für Coronen bzw. HBC . . . . .	127
D	Ergänzende Realraumorbitale und Impulsverteilungen für PTCDA und NTCDA . . . . .	129
E	Ergänzende Messungen und Rechnungen zur Wechselwirkung von PTCDA und NTCDA . . . . .	133
F	Azobenzol - Theoretische Berechnung . . . . .	138
	<b>Abkürzungen</b>	<b>139</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>141</b>
	<b>Eigene Publikationen</b>	<b>169</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>173</b>





# 1 Einleitung

Die Eigenschaften von Elektronen in Molekülen und Festkörpern sind grundsätzlich verschieden. In Molekülen sind die Valenzelektronen in einzelnen Orbitalen lokalisiert, während sie in Festkörpern als Blochzustand über den gesamten Festkörper delokalisiert sind. Was passiert nun mit diesen Elektronen, wenn man Molekül und Festkörper zusammenbringt? In seltenen Fällen lässt sich das Verhalten solch eines Metall-Organik-System durch seine Einzelkomponenten erklären. Im Allgemeinen aber führt die Kopplung zwischen den isolierten Molekülen und dem Festkörper zu komplexen Wechselwirkungsphänomenen, die die molekularen Eigenschaften fundamental ändern. Dabei ist bereits die Beschreibung einzelner Moleküle anspruchsvoll, kann aber zumindest teilweise mit modernen quantentheoretischen Methoden behandelt werden. Wie sich dann genau die Wechselwirkung zwischen den Molekülen und einem Metallsubstrat ausbildet, ist seit vielen Jahren eine zentrale Frage in der Oberflächenphysik. Neben dem grundlegenden Verständnis der Metall-Molekül-Wechselwirkung auf der Nanoskala an sich sind diese Systeme im Hinblick auf die große Anzahl (opto-)elektronischer Anwendungen wichtig. Denn damit können organische Halbleiter in ihrer Funktionsweise in organischen Leuchtdioden, Solarzellen, Feldeffekttransistoren oder Sensoren verstanden und systematisch verbessert werden [1–7]. Zwei große Themenkomplexe stehen deshalb im Mittelpunkt dieser Arbeit. Der erste Komplex beschäftigt sich mit der experimentellen Bestimmung der fundamentalen Eigenschaften von Molekülen auf Metalloberflächen; der zweite Themenkomplex behandelt darauf aufbauend die Wechselwirkungsmechanismen, die für Moleküle auf Metalloberflächen auftreten können und dadurch die molekularen Eigenschaften bestimmen.

Die chemischen, elektronischen und optischen Eigenschaften von Molekülen sind eng mit deren quantenmechanischer Wellenfunktion verknüpft. Daher besteht seit jeher ein großes Interesse, diese Wellenfunktion experimentell zu bestimmen. Aufgrund des quantenmechanischen Messprinzips ist aber ein direkter Zugang nicht möglich. Ebenso wenig lässt sich die Wellenfunktion von großen Molekülen durch die Lösung der N-Teilchen Schrödingergleichung berechnen. Für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme mit bis zu 270 Elektronen hat sich aber in den letzten Jahrzehnten die Dichtefunktionaltheorie (DFT) etabliert, um näherungsweise molekulare Wellenfunktionen und insbesondere Molekülorbitale zu berechnen [8, 9]. Auf experimenteller Seite wurden in den letzten Jahren ebenfalls Fortschritte erzielt, so zeigen etwa Messungen mit Rastertunnelmikroskopen an Molekülen räumliche Strukturen, die eng verknüpft sind dem Betragesquadrat einzelner Molekülorbitale [10–15]. Allerdings lassen sich hochauflösende Messungen meist nur auf chemisch inerten Substraten durchführen. Daneben ist der Einfluss der Spitze auf diese Messungen noch nicht eindeutig geklärt. Diese Problem existiert bei der

Spektroskopie höherer Harmonischer (HHG) nicht, allerdings sind hier die Messungen an Molekülorbitalen auf kleine Moleküle wie  $H_2$ ,  $N_2$  oder  $CO_2$  limitiert [16–19]. Um sowohl an Informationen über die Molekülorbitale selbst, als auch über die Wechselwirkung mit einem Substrat gelangen zu können, ist die winkelaufgelöste Photoemission (ARPES) die am besten geeignete Methode [20–22]. Für  $\pi$ -konjugierte molekulare Systeme ließ sich in der Vergangenheit zeigen, dass eine konventionelle DFT-Rechnung für die Valenzorbitale im Grundzustand mit einer anschließenden Fouriertransformation erstaunlich gut die winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen vorhersagen kann [21–23]. So auch für die Moleküle Coronen und Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (HBC) in Kapitel 4, deren Valenzorbitale mit hoher Genauigkeit von einer DFT-Rechnung für den molekularen Grundzustand beschrieben werden können. Die Energie-Impuls-Relation der einzelnen Molekülzustände lässt sich für diese Systeme bereits in einem simplen Quantentrogmodell verstehen, wobei die diskreten Energiezustände durch eine räumliche Einschränkung der Wellenfunktion entstehen. Für 1,4,5,8-Naphthalin-Tetracarbonsäure-Dianhydrid (NTCDA) und 3,4,9,10-Perylen-Tetracarbonsäure-Dianhydrid (PTCDA) zeigen die ARPES-Messungen dagegen kleine, aber charakteristische Abweichungen von der Modellierung der Winkelverteilung über eine Fouriertransformation der Grundzustandsorbitale aus einer DFT-Rechnung. Das genaue Zustandekommen dieser Abweichungen ist deshalb der zentrale Punkt in Kapitel 5, um die theoretische Beschreibung der Photoemission aus Molekülen in Zusammenarbeit mit der Theoriearbeitsgruppe von Prof. S. Kümmel (Universität Bayreuth) zu verbessern. Diese Abweichungen ließen sich experimentell hervorheben oder unterdrücken, indem zwischen s-polarisiertem und p-polarisiertem Licht variiert wurde.

Weitere Effekte, die über die einfache Berechnung der Photoemissionsintensität durch eine Fouriertransformation der Molekülorbitale hinausgehen, lassen sich mit einer Messung mit zirkular polarisiertem Licht aufdecken. Dadurch ist es möglich, an Informationen über die intramolekulare Phasenverteilung zu gelangen, wie in Unterkapitel 5.4 dargelegt wird. Im zirkularen Dichroismus treten Interferenzeffekte verschiedener Endzustandskanäle auf, die direkt mit der Wellenfunktion und ihrer jeweiligen relativen Phase korreliert sind. Mittels Gruppentheorie ist es dadurch möglich, die komplette Wellenfunktion, d.h. Amplitude und Phase zu rekonstruieren, was anhand zweier ausgewählter Orbitale demonstriert wird. Dadurch ist es möglich, die Wellenfunktionen mit hoher Präzision im Realraum zu bestimmen und deren Ergebnis mit DFT-Rechnungen zu vergleichen.

Aufbauend auf den Messungen der Molekülorbitale im ersten Themenkomplex wird dann im zweiten Themenkomplex erläutert, weshalb geordnete molekulare Adsorbate auf Metalloberflächen bestimmte Eigenschaften aufweisen, die nicht auf ein isoliertes Molekül zurückgeführt werden können. An der Molekül-Metall-Grenzfläche kommt es zum einen zu einer Wechselwirkung der Moleküle mit dem Metallsubstrat, wodurch Ladungstransfer oder ein Hybridisieren der beiden Wellenfunktionen auftreten kann. Zum anderen interagieren die Moleküle mit benachbarten Molekülen. Beide Wechselwirkungskanäle führen zu charakteristischen spektroskopischen Signalen, die mittels winkelaufgelöster Photoemission nachgewiesen werden können. Für die Messungen wurden



bewusst einkristalline Metallsubstrate verwendet, da nur so eine eindeutige Identifizierung der verschiedenen Signale möglich ist. Für technologisch relevante Substrate, wie z.B. dünne Metallschichten auf Glassubstraten, entsteht eine Überlagerung der Signale aus verschiedenen Oberflächenterminierungen mit unterschiedlichen Terrassenausrichtungen.

Im Hinblick auf die Vergleichbarkeit von einzelnen isolierten Molekülen mit dem Ensemble des Metall-Organik-Adsorbatsystems stellen sich die transportrelevanten Parameter als besonders sensitiv heraus. Die intermolekulare Wechselwirkung etwa führt zur Ausbildung von Molekülbändern, deren Impulsabhängigkeit detailliert in der winkelaufgelösten Photoemission vermessen werden kann. Abhängig vom intermolekularen Abstand ändert sich die jeweils beobachtbare Banddispersion. Dadurch kann der Ladungstransport kohärent erfolgen, der in molekularen Systemen besonders bei niedrigen Temperaturen effektiv ist. Zusätzlich wird die Bandbreite von der Metall-Molekül-Hybridisierung beeinflusst. Für Systeme, bei denen diese besonders stark ausfällt, können zusätzlich die Hybridisierungszustände miteinander wechselwirken, sodass sich die Bandbreite deutlich erhöht. Der genaue Mechanismus hierfür lässt sich aus dem Vergleich von verschiedenen Systemen in den Unterkapiteln 6.2 und 6.4 analysieren. Weiterhin wird auch die Reorganisationsenergie der Ladungsträger modifiziert, d.h. die Größe, die für den Hüpftransport zwischen zwei Molekülen entscheidend ist. Diese wird durch die Wechselwirkung mit dem Metall verringert, sodass der Ladungstransport dadurch verbessert wird.

Zusammen mit den Ergebnissen vorhergehender Untersuchungen [22, 24–26] zeigt sich, dass Moleküle an der Kontaktfläche mit Metallen substanziiell verändert werden. Neben einer Deformation der Moleküle kommt es zu Verschiebungen von Energieniveaus und einem Hybridisieren sowohl der Molekülen untereinander als auch mit den Metallzuständen. Dadurch vermischen sich die molekularen Eigenschaften mit denen des kristallinen Festkörpers, so dass sich ein blochartiger Molekülzustand ausbildet. Dies beeinflusst in großem Maße Ladungsträgerinjektion und den Ladungstransport an der Kontaktfläche, Parameter mit Relevanz für die Funktionsweise organischer Halbleiteranwendungen.

Teile dieser Arbeit sind bereits in verschiedenen Fachjournalen erschienen, Kapitel 4 in Ref. [27], Kapitel 5 in Refs. [28, 29] sowie Kapitel 6 in Refs. [30, 31].



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Ergebnisse dieser Arbeit basieren größtenteils auf winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen, sodass ein genauerer Blick auf die grundlegenden Prozesse dieser Methode hilfreich ist, um die Messergebnisse interpretieren zu können (eine umfassende Darstellung ist in [32–34] gegeben). Der 1905 von Albert Einstein beschriebene äußere photoelektrische Effekt besagt, dass einzelne Lichtquanten Elektronen aus Atomen, Molekülen oder Festkörpern herauslösen können [35]. Analysiert man die ausgelösten Photoelektronen nach ihrer kinetischen Energie  $E_{kin}$ , so lässt sich die Bindungsenergie  $E_B$  der Elektronen in der Probe über die Formel

$$E_{kin} = h\nu - \Phi - |E_B|$$

berechnen, wobei die Energie der eingestrahlten Lichtquanten  $h\nu$  beträgt und bei Festkörpern die Austrittsarbeit  $\Phi$  berücksichtigt werden muss [32]. Der messbare Photostrom  $J$  lässt sich quantitativ mit einem störungstheoretischen Ansatz erster Ordnung berechnen [36]. Das Ergebnis, Fermis Goldene Regel, gibt an, wie gut der Anfangszustand  $\Psi_i$  durch den Photoemissionsoperator  $H_{PE}$  mit den Endzuständen  $\Psi_{k,s}$  koppelt. Dabei setzt sich  $\Psi_{k,s}$  aus dem Photoelektron mit Impuls  $\vec{k}$  und dem zurückbleibenden  $(N-1)$ -System zusammen [34]:

$$J_k(h\nu) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_s |\langle \Psi_{k,s} | H_{PE} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_{kin} - E_s - h\nu) \quad (2.1)$$

Neben dem Matrixelement für alle  $s$  energetisch möglichen Anregungen sorgt die  $\delta$ -Funktion für die Energieerhaltung beim Photoemissionsprozess. Der Photoemissionsoperator  $H_{PE}$  lässt sich in der Coulomb-Eichung für das elektromagnetische Feld  $\vec{A}$  und dem generalisierten Impuls  $\vec{p}$  mit

$$H_{PE} = \frac{e}{m_e c} \vec{A} \cdot \vec{p}$$

nähern. In der Näherung, dass die Wechselwirkung zwischen dem emittierten Photoelektron und dem zurückbleibenden  $(N-1)$ -Elektronensystem vernachlässigbar ist (*sudden approximation*), lässt sich der Endzustand faktorisieren:

$$\Psi_{k,s}(N) = C \phi_{f,E_{kin}} \Psi_{k,s}(N-1)$$

mit dem Antisymmetrisierungsoperator  $C$ . Dadurch wird das Matrixelement:

$$\langle \Psi_{k,s} | H_{PE} | \Psi_i \rangle \propto \langle \phi_{f,E_{kin}} \Psi_{k,s}(N-1) | \vec{A} \cdot \vec{p} | \Psi_i(N) \rangle$$

Für die Berechnung von molekularen Zuständen ist es üblich, die Wellenfunktionen  $\Psi_i(N)$  und  $\Psi_{k,s}(N-1)$  zum Dysonorbital  $\Psi_s^d$  zusammenfassen, welches über folgende Beziehung definiert ist [37, 38]:

$$\Psi_s^d = \sqrt{N} \langle \Psi_i(N) | \Psi_{k,s}(N-1) \rangle$$

Damit nimmt das Matrixelement für die Photoemission eine Einteilchen-artige Form an, mit dem Matrixelement zwischen Dysonorbital und Kontinuumszustand:

$$\langle \Psi_{k,s} | H_{PE} | \Psi_i \rangle \propto \langle \phi_{f,E_{kin}} | \vec{A} \cdot \vec{p} | \Psi_s^d \rangle$$

Um das Dysonorbital, d.h. das Matrixelement einer  $N$ -Elektronen-Wellenfunktion mit einer  $(N-1)$ -Elektronen-Wellenfunktion, explizit berechnen zu können, werden die Wellenfunktionen jeweils durch Kohn-Sham-Slater-Determinanten genähert, der Grundzustand lässt sich dann wie folgt schreiben [37, 38]:

$$|\Psi_i(N)(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \phi_j^i(\vec{x}_1) (-1)^{j+N} \tilde{\Psi}_j^{N-1}(\vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$$

Das Dysonorbital kann dann über folgenden Ausdruck berechnet werden:

$$\Psi_s^d(\vec{x}) \approx \sum_{j=0}^N \phi_j^i(\vec{x}) \frac{1}{\sqrt{N}} (-1)^{j+N} \langle \tilde{\Psi}_j^{N-1}(\vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) | \Psi_{k,s}^{N-1}(\vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \rangle \propto \sum_{j=0}^N \phi_j^i(\vec{x}) \omega_j \quad (2.2)$$

Somit lässt sich das Dysonorbital in der Photoemission als Linearkombination von Grundzustandsorbitalen  $\phi_j^i$  mit den Wichtungsfaktoren  $\omega_j$  darstellen. Welche Grundzustandsorbitale  $\phi_j^i$  dann genau in der Photoemission bei einer bestimmten kinetischen Energie auftreten, wird von der Deltafunktion beschreiben:

$$J_k(h\nu) \propto \sum_{j=0}^N \left| \langle \Phi_{f,E_{kin}} | \vec{A} \cdot \vec{p} | \phi_j^i \omega_j \rangle \right|^2 \delta(h\nu + E_i^N - E_s^{N-1} - E_{kin})$$

Vergleicht man dieses Ergebnis mit der in der Festkörperphysik üblichen Aufteilung des Photostroms in Matrixelemente und Spektralfunktion, kann man die Summe über

die Betragsquadrate der Gewichtungsfaktoren  $\omega_j$  mit der jeweiligen  $\delta$ -Funktion in Gleichung 2.2 mit der Spektralfunktion  $A(\vec{k}, E)$  identifizieren [32]:

$$I \propto \sum_{f,i,k} |\langle \Phi_{f,E_{kin}} | r | \phi_{i,k} \rangle|^2 A(\vec{k}, E)$$

Eine alternative Berechnung der Dysonorbitale kann über einen Ansatz mittels Greensfunktion oder ähnlichen Methoden erfolgen, die Korrelationen in der Vielteilchenwellenfunktion explizit beinhalten [39]. Neben der Anwendung in dieser Arbeit wurden bisher Dysonorbitale verwendet, um Compton Profile zu berechnen, in der Elektronenimpulsspektroskopie ( $M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$ ) oder bei der Vermessung von Molekülorbitalen mittels Frequenzvervielfachung in starken Laserfeldern (*Higher Harmonic Generation - HHG*) [39].

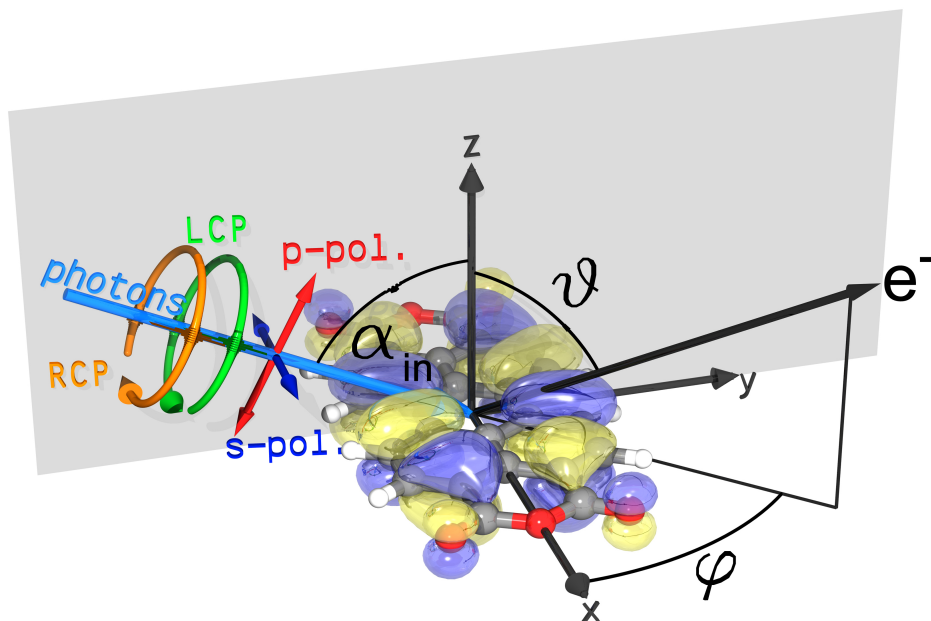
In der Photoemissionstheorie für Festkörper wird der Endzustand  $\phi_{f,E_{kin}}$  gewöhnlich als zeitinvertierter LEED-Zustand behandelt [33], der im Allgemeinen auch die Streuung der Photoelektronen beinhaltet. Peter Puschnig hat in Ref. [21] dargelegt, dass bei der Photoemission von aromatischen Molekülen das emittierte Elektron  $\phi_{f,E_{kin}}$  durch eine ebene Welle genähert werden kann. Hierfür gelten folgende drei Voraussetzungen: 1.  $\pi$ -Orbitale von großen planaren Molekülen, 2. kleiner Winkel zwischen Polarisationsvektor  $\vec{A}$  und Impulsvektor  $\vec{k}$  des emittierten Elektrons, 3. nur leichte Atome im Molekül (H,C,N,O). Dann geht die Beschreibung des Endzustands durch eine Ebene Welle in die *independent atomic center approximation* (IAC) [40] über. Am Beispiel des NTCDA-HOMO sieht man nahezu keine Abweichungen zwischen der Rechnung mit einer ebenen Welle und Rechnungen, die Vielfachstreuung mitberücksichtigen [20, 21]. Diese Näherung hat den großen Vorteil, dass damit die Intensitätsverteilung der Photoelektronen im  $\vec{k}$ -Raum durch die Fouriertransformierte des jeweiligen Dysonorbitals gegeben ist:

$$J_k(h\nu) \propto |\vec{A} \cdot \vec{k}|^2 |\tilde{\Psi}_s^d(\vec{k})|^2 \quad (2.3)$$

Für den Fall, dass die Wellenfunktion des molekularen Grundzustands  $\Psi_i(N)$  und die Wellenfunktion des angeregten Zustands  $\Psi_{k,s}(N-1)$  nicht stark relaxiert, lässt sich Gleichung 2.3 noch weiter vereinfachen. In der sogenannten *frozen orbital approximation*, d.h.  $\Psi_{k,s}(N-1) = \Psi_i(N-1)$ , existiert in Gleichung 2.3 nur noch ein Gewichtungsfaktor  $\omega_j$  [32, 38]. Im Rahmen der Hartree-Fock-Näherung entsprechen die Anfangsorbitale den Hartree-Fock-Orbitalen, die Bindungsenergie des n-ten Zustandes ist dann einfach durch den Energieeigenwert  $E_{B,n} \simeq -\varepsilon_k$  gegeben (oftmals bezeichnet als Koopmans Bindungsenergie). Die Intensitätsverteilung der Photoelektronen im  $\vec{k}$ -Raum reduziert sich dann auf eine einfache Berechnung des Betragsquadrats der Fouriertransformierten des Anfangsorbitals [21, 41]:

$$J_k(h\nu) \propto |\vec{A} \cdot \vec{k}|^2 |\tilde{\Psi}_i(\vec{k})|^2 \quad (2.4)$$

Die Gültigkeit dieser Näherung wird im Unterkapitel 5.2 genauer untersucht werden. Für den Großteil der in dieser Arbeit als auch in der Literatur untersuchten  $\pi$ -konjugierten Moleküle lässt sich die  $\vec{k}$ -Verteilung in der Photoemission bereits durch den DFT-Grund-



**Abbildung 2.1:** Geometrie bei der winkelaufgelösten Photoemission molekularer Systeme (PTCDA-HOMO in der  $xy$ -Ebene). Der Einfallsvektor der Strahlung spannt mit der Probennormalen ( $z$ -Achse) die Einfallsebene (grau schattiert) auf, der Winkel zwischen Einfallsvektor und Probennormale wird mit  $\alpha_{in}$  bezeichnet. Der Polarisationsvektor bei linear polarisierter Strahlung kann entweder parallel zur Einfallsebene (p-Polarisation, rot) oder senkrecht zur Einfallsebene (s-Polarisation, blau) orientiert sein. Zirkular polarisiertes Licht kann entweder linkszirkular polarisiert (LCP, grün) oder rechtszirkular polarisiert (RCP, orange). Das emittierte Photoelektron  $e^-$  wird unter dem Polarwinkel  $\vartheta$  und dem Azimutalwinkel  $\varphi$  detektiert.

zustand nähern; lediglich für ausgewählte Orbitale von NTCDA oder PTCDA zeigen sich davon Abweichungen, die mit dem zugehörigen Dysonorbital erklären werden können.

## 2.2 Winkelaufgelöste Photoemission

Experimentell zugänglich ist der  $\vec{k}$ -abhängige Photoelektronenstrom  $J_k$  in der winkelabhängigen Photoemission (ARPES). Für kristalline Festkörper lässt sich damit beispielsweise die Dispersion der besetzten Zustände im Impulsraum  $E_B(\vec{k})$  bestimmen [32]. Für planare  $\pi$ -konjugierte Moleküle lässt sich die Intensitätsverteilung  $I(\vec{k}, E_B)$  dazu verwenden, um die beteiligten Molekülorbitale nach Gleichung 2.3 oder 2.4 zu vermessen.

Ein typische Experimentgeometrie ist Abb. 2.1 dargestellt. Die einfallende Strahlung kann dabei unterschiedliche Polarisationen aufweisen. Für die genaue Auswertung des Einflusses der Lichtpolarisation auf die Messung ist zu beachten, dass die jeweilige

Komponente des  $\vec{A}$ -Felds in das Koordinatensystems des Moleküls transformiert werden muss. Für s-polarisierte Strahlung erhält man in der gegebenen Geometrie nur ein  $\vec{A}$ -Feld mit  $A_x \neq 0$ . Für p-Polarisation ergibt sich im molekularen Koordinatensystem ein  $A_z$ -Anteil  $\propto \sin(\alpha_{in})$  und ein  $A_y$ -Anteil  $\propto \cos(\alpha_{in})$ . Ähnliches muss auch für zirkular polarisiertes Licht durchgeführt werden, elegant lässt sich dies in Jones-Darstellung durch Anwendung der Drehmatrizen im dreidimensionalen Raum durchführen. Die emittierten Photoelektronen können dann nach ihrem Emissionswinkel (siehe Abb. 2.1) und der kinetischen Energie  $E_{kin}$  detektiert werden. Damit können die Impulskomponenten  $k_{||} = k_{x,y}$  und  $k_{\perp}$  über folgende Gleichungen bestimmt werden [32, 42–44]:

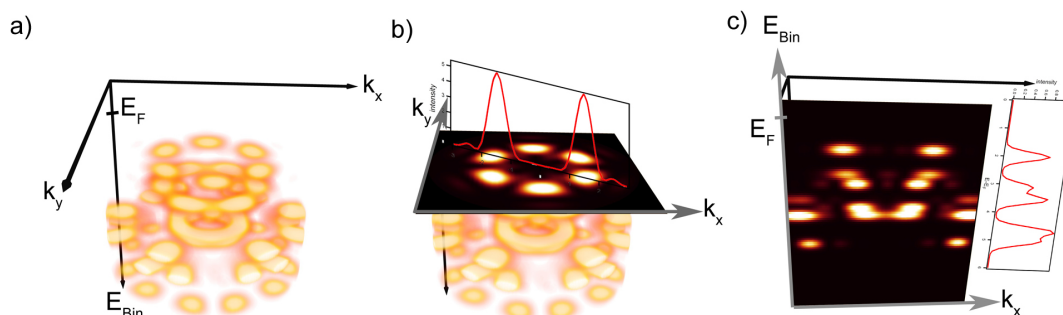
$$k_x = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{kin}} \sin\vartheta \cdot \cos\varphi \quad (2.5)$$

$$k_y = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{kin}} \sin\vartheta \cdot \sin\varphi \quad (2.6)$$

$$k_{\perp} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E_{kin} \cos^2\vartheta + V_0)} \quad (2.7)$$

Die parallelen Komponenten  $k_{x,i}, k_{y,i}$  sind bei Durchgang durch die Oberfläche erhalten und somit mit den gemessenen Impulskomponenten  $k_{x,f}, k_{y,f}$  identisch. Die senkrechte Komponente ist im Photoemissionsprozess aufgrund des Potentialsprunges an der Oberfläche nicht erhalten, d.h.  $k_{\perp,i} \neq k_{\perp,f}$ . Für konventionelle dreidimensionale Festkörper lässt sich dies durch Einführung eines zusätzlichen Parameters, des inneren Potentials  $V_0$ , berücksichtigen. Für Festkörper, die mit *Muffin-Tin*-Potentials beschrieben werden können, ist  $V_0$  durch der energetische Abstand zwischen Vakuumniveau  $E_V$  und der Oberkante des *Muffin-Tin*-Potentials gegeben [45]. Für zweidimensionale Zustände ist  $k_{\perp}$  keine gute Quantenzahl mehr, um die Zustände zu charakterisieren. Dennoch hat eine Variation von  $k_{\perp}$  starke Auswirkungen auf die beobachtbare Photoemission. So kommt es beispielsweise zu starken Intensitätsmodulationen der Oberflächenzustände von Metallen, die von der variierenden Bandstruktur der Endzustände herrührt [46]. Systematisch untersucht wurde der Einfluss von  $V_0$  auf Adsorbatsysteme in der Vergangenheit bei der Berechnung von Intensitätsverläufen in der Beugung (sehr) niederenergetischer Elektronen ((V)LEED). Während man bei Na-Schichten auf Ni(001) lediglich die Änderung der Austrittsarbeit  $\Phi$  auf das innere Potential  $V_0$  berücksichtigen muss [47], kann die LEED-Intensitätsvariation bei Adsorbatsystemen wie Sauerstoff auf Ru(001) oder Xenon auf Pt(111) erst durch Einführung einer zusätzlichen Stufe, d.h. von  $V_{0r}$ , erklärt werden [45, 48].

Die winkelaufgelösten Messdaten bei einer konstanten Photonenenergie liegen dann in einem dreidimensionalen Datensatz  $I(E_B, k_x, k_y)$  vor. Zur Visualisierung der Daten müssen noch geeignete Schnitte oder Projektionen durchgeführt werden. In Abb. 2.2 sind die verschiedenen Darstellungsweisen skizziert, wie sie im Laufe dieser Arbeit Anwendung finden. Winkel- bzw.  $k_{||}$ -abhängige Intensitätsverteilungen lassen sich durch einen Schnitt bei konstanter Bindungsenergie (gewöhnlich am Intensitätsmaximum des Mo-



**Abbildung 2.2:** Mögliche Darstellungsformen des dreidimensionalen Datensatzes  $I(E_B, k_x, k_y)$  für die berechneten Coronen Molekülorbitale (MO1-MO9). In a) ist eine Volumendichtedarstellung gezeigt, wobei der Intensitätsverlauf zusätzlich durch einen Farbcode verdeutlicht wird (weiß-orange). b) zeigt einen exemplarischen Schnitt bei konstanter Bindungsenergie  $I(E_B = konst., k_x, k_y)$ , die eindimensionale Intensitätsverteilungskurve (MDC, rote Linie) zeigt den Intensitätsverlauf entlang eines Schnittes durch die zweidimensionale Intensitätsverteilung. Für die Auswertung der Bindungsenergieabhängigkeit molekularer Zustände sind Schnitte bei konstantem  $k_{x,y}$  hilfreich, in c) ist  $I(E_B, k_x, k_y = konst.)$  dargestellt. Die Energieverteilungskurve (EDC, rote Linie) zeigt die Intensitätsverteilung der molekularen Zustände in Abhängigkeit der Bindungsenergie.

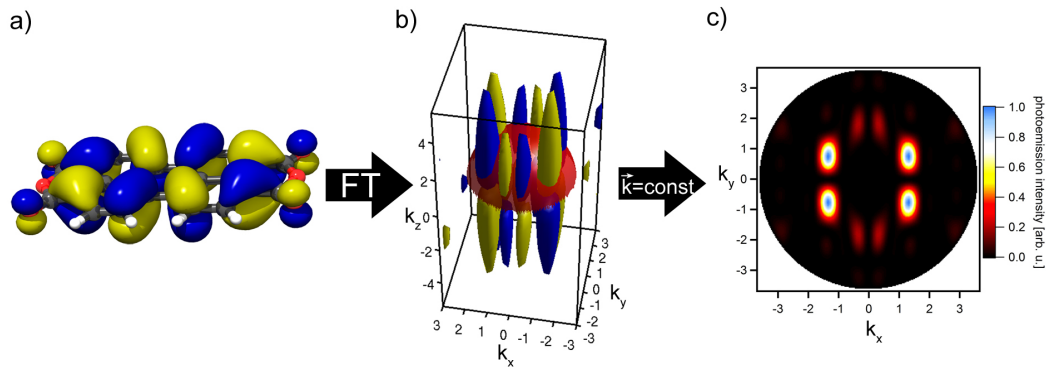
lekülzustands)  $I(E_B = konst., k_x, k_y)$  gewinnen. Um die  $k_{||}$ -abhängige Energiedispersion  $E_B(k_{||})$  ermitteln zu können, ist eine Darstellung bei konstantem  $k_x$  oder  $k_y$  sinnvoll, z.B. als  $I(E_B, k_x, k_y = konst.)$ . Für eine detaillierte Auswertung der Linienform in Impulsrichtung ist eine Darstellung als  $I(E_B = konst., k_x, k_y = konst.)$  (MDC), in Energierichtung als  $I(E_B, k_x = konst., k_y = konst.)$  (EDC) hilfreich.

## 2.3 $k$ -abhängige Intensitätsverteilung von $\pi$ -konjugierten Molekülen

Die in Abb. 2.2b) gezeigten impulsabhängigen Intensitätsverteilungen der Photoelektronen von Molekülzuständen lassen sich dann berechnen, wie in Unterkapitel 2.1 anhand Gleichung 2.3 bzw. 2.4 prinzipiell gezeigt wurde. Konkret führt man eine Fouriertransformation des Dysonorbitals, bzw. des Ein-Teilchenorbitals im Grundzustand  $\Phi_i^N$  durch. Die Berechnung der Ein-Teilchenorbitale  $\Phi_i^N$  kann dann nach Refs. [21, 26, 44] über Dichtefunktionalrechnungen (siehe Unterkapitel 2.7) erfolgen, wobei man dann die Kohn-Sham- (KS-)Orbitale und KS-Eigenenergien den Einteilchenorbitalen und Bindungsenergien der einzelnen Zustände gleichsetzt. Für die gezeigte  $k_{||}$ -Verteilung muss dann noch ein Schnitt bei  $|\vec{k}| = konst.$  durchgeführt werden.

Für PTCDA ist die Berechnung der winkelabhängigen Intensitätsverteilung für das HOMO in Abb. 2.3 exemplarisch gezeigt. Mittels DFT-Rechnung lässt sich die Realraumverteilung des Orbitals bestimmen (Abb. 2.3a). Dieses wird in den  $\vec{k}$ -Raum mittels





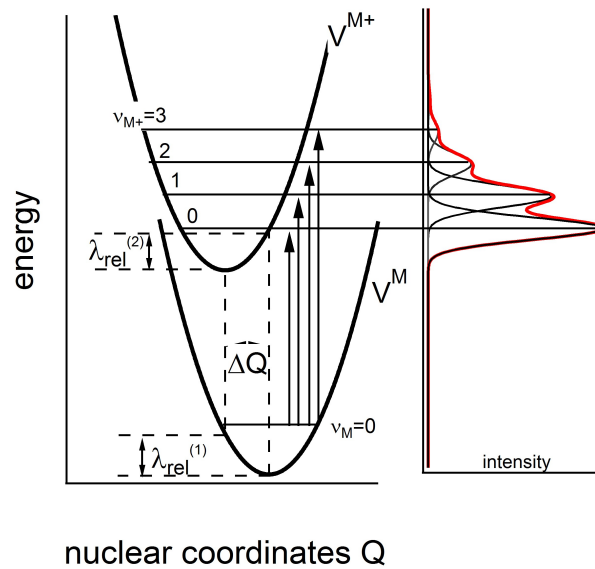
**Abbildung 2.3:** Berechnung der  $k_{x,y}$ -abhängigen Intensitätsverteilung für das PTCDA-HOMO. a) zeigt das höchste besetzte PTCDA-Orbital im Ortsraum in einer Isoflächendarstellung, b) die Fouriertransformierte des HOMO im Impulsraum in einer Isoflächendarstellung (freundlicherweise zur Verfügung gestellt von P. Puschnig). Für Messungen bei konstanter kinetischer Energie, d.h.  $|\vec{k}| = \text{const.}$ , ergibt sich schließlich durch einen hemisphärischen Schnitt die messbare  $k_{x,y}$ -abhängige Intensitätsverteilung in c).

einer dreidimensionalen Fouriertransformation überführt (Abb. 2.3b). Da in den gezeigten Messungen die Photonenenergie, und somit auch die kinetische Energie der Photoelektronen aus dem HOMO, konstant gehalten wurde (d.h.  $|\vec{k}| = \text{const.}$ ) ist die  $k_{x,y}$ -abhängige Intensitätsverteilung durch einen halbkugelförmigen Schnitt durch das Betragsquadrat des dreidimensionalen Orbitals gegeben [21, 32].

Die hier gezeigte Methode ist allerdings nicht die einzige, um die winkelabhängige Photoemissionsverteilung molekularer Valenzzustände zu berechnen. So kann auch Vielfachstreumethoden in Analogie zu XPD-Rechnungen [49] oder eine zeitabhängige Simulation des gesamten Photoemissionsprozesses mittels zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) zu Berechnung herangezogen werden [50].

## 2.4 Anregung von Molekülschwingungen

Neben einer komplexen Intensitätsverteilung im  $\vec{k}$ -Raum zeigen die Molekülzustände auch in Energierrichtung eine komplizierte Struktur. Diese lässt sich nicht durch nur einen einzelnen Übergang mit Eigenenergie  $E_{B,n} \simeq -\varepsilon_k$  erklären, sondern es kommt zu einer Überlagerung von mehreren Komponenten. Deren Form und energetische Aufspaltung sind charakteristisch für die Anregung von Molekülschwingungen im Photoemissionsprozess [51]. Eine Erklärung hierfür lässt sich im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung finden, in der die Wellenfunktion in einer ersten Näherung in einen elektronischen und einen vibronischen Anteil zerlegt wird. Bei der Photoemission an  $\pi$ -konjugierten Molekülen kann das Kation in höher angeregte vibronische Zustände übergehen. In einem Franck-Condon-Prozess (Abb. 2.4) ist dabei die Wahrscheinlichkeit für den Übergang in einen beliebigen Schwingungszustand durch den Überlapp der vibro-



**Abbildung 2.4:** Franck-Condon-artige Anregung von Molekülschwingungen bei der Photoemission: Eine Anregung aus dem elektronischen Grundzustand  $M$  und dem Vibrationsgrundzustand  $v_M=0$  kann in verschiedene Vibrationszustände  $v_{M+}$  des Kations  $M+$  erfolgen. Die Form der in der Photoemission beobachtbare Kurve (rot) wird durch die relative Intensität der einzelnen Übergänge bestimmt. In der hier gezeigten harmonischen Näherung wird die jeweilige Intensität von der relativen Verschiebung  $\Delta Q$  der Vibrationspotentiale im Grundzustand  $V^M$  und im angeregten Zustand  $V^{M+}$  bestimmt. Grafik nach [51].

nischen Wellenfunktion im Grundzustand mit der Wellenfunktion im elektronisch angeregten Zustand gegeben, wobei der Unterschied in den Kernkoordinaten  $\Delta Q$  die relativen Intensitätsverhältnisse bestimmt [32, 52–54].

Die Intensitäten  $I_n$  der in der Photoemission auftretenden Schwingungsmoden lassen sich dann nach Refs. [51, 52] durch folgenden Gleichung nähern:

$$I_n = \frac{S^n}{n!} e^{-S}; \lambda \approx 2\lambda_{rel}^{(2)} = 2 \sum_i S_i h\nu_i$$

mit dem Huang-Rhys-Faktor  $S_i$  der  $i$ -ten Schwingungsmode. Hierbei wurde die Näherung verwendet, dass sich das Molekül vor der Anregung im Vibrationsgrundzustand befunden hat. Der Parameter  $\lambda$  hat in dieser Analyse die Bedeutung einer Relaxationsenergie des Moleküls, wenn ein Elektron aus dem System entfernt wird. Im Rahmen der Marcustheorie geht dieser Parameter direkt in die Ladungsträgerbeweglichkeit für den Hüpftransport von einem Molekül zu einem Nachbarmolekül ein, wobei die Mobilität für kleinere  $\lambda$  zunimmt [55].

Für eine genaue Analyse der Vibrationsprogression im UPS-Spektrum ist es nötig, die Anregungsenergien  $h\nu_i$  des Systems zu kennen (Multimodenanalyse). In der Literatur

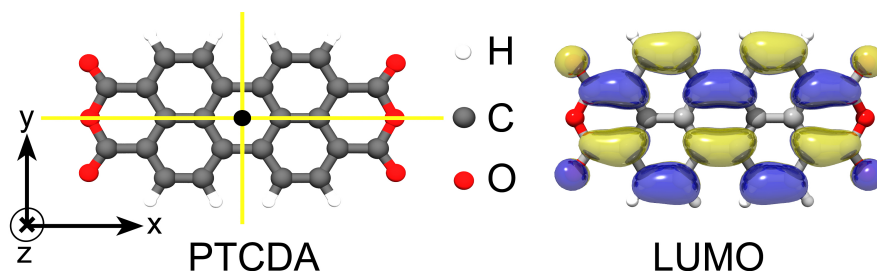
**Tabelle 2.1:** Charaktertabelle für die  $C_{2v}$  Punktgruppe nach [64]. Für die einzelnen irreduziblen Darstellungen  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  und  $B_2$  ist jeweils das Verhalten unter einer Einheits-  
transformation E, Drehung um eine zweizählige Achse  $C_2(z)$  und Spiegelungen an den  
der  $xz$ -Ebene  $\sigma_v(xz)$  bzw.  $yz$ -Ebene  $\sigma_v(yz)$  dargestellt.

	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	linear	quadratic
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1		$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y$	$yz$

werden diese typischerweise mittels einer *ab-initio*-Rechnung am freien Molekül bestimmt [56–58], nur in wenigen Fällen wird die Wechselwirkung mit einem Substrat oder der Umgebung explizit berücksichtigt. (Paramanov *et al.* [59] berechnen für Pentacen die Kopplung von molekularen Schwingungen an die Phononen eines Graphitsubstrates). Besonders für Systeme, die eine chemische Wechselwirkung mit dem Substrat ausbilden, ist die Analyse basierend auf Gasphasenrechnungen sehr schwierig. HREELS-Messungen zeigen z.B. eine deutliche Veränderung der Vibrationseigenschaften von  $\pi$ -konjugierten Molekülen auf Metallsubstraten [60]. In vielen Fällen lässt sich allerdings die Vibrationsprogression bereits mit einer effektiven Mode beschreiben, deren Energien  $h\nu_i$  dann experimentell bestimmt werden können, wodurch die theoretische Berechnung der Schwingungseigenschaften des Moleküls entfällt [57, 58, 61]. Die typischen Energien  $h\nu_i$  der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle liegen im Bereich von 120-210 meV, wodurch sich begründen lässt, dass sich die Moleküle bei Raumtemperatur vor der Anregung im effektiven vibronischen Grundzustand befinden ( $k_B T < h\nu_i$ ) [51, 53, 62].

## 2.5 Symmetrien der untersuchten Moleküle

Symmetrien sind in der Beschreibung molekularer Systeme ein wichtiges Werkzeug. Bereits aufgrund der Symmetrie müssen die Moleküle bestimmte Eigenschaften aufweisen. Im Folgenden soll dies zur Charakterisierung der Matrixelemente in der Photoemission dargestellt werden. Die Matrixelemente  $M_{if} = \langle \Phi_f | \vec{A} \cdot \vec{k} | \Phi_i \rangle$  in Fermis Goldener Regel (Gleichung 2.1) müssen totalsymmetrisch sein oder zumindest eine totalsymmetrische Komponente enthalten [63]. Dies führt zur Definition sogenannter Symmetrierauswahlregeln, d.h. Orbitale mit einer bestimmten Symmetrie zeigen für bestimmte geometrische Anordnungen von einfallendem polarisiertem Licht, Detektor und Molekülausrichtung in der Dipolnäherung eine verschwindende Photoemissionsintensität. Die Symmetrie des Endzustands  $\Phi_f$  muss sich folglich durch das direkte Produkt  $\Phi_i \otimes \vec{A} = \Phi_f$  von Anfangszustand und Richtung des  $\vec{A}$ -Feldes ausdrücken lassen. Das  $\vec{A}$ -Feld transformiert sich in diesem Fall linear, wie in Tabelle 2.1 für die jeweilige Richtung  $x, y$  und  $z$  angegeben ist.



**Abbildung 2.5:** Symmetrieeigenschaften von PTCDA in der Adsorptionsgeometrie. In der  $C_{2v}$  Symmetrie enthält das Moleküle eine zweizählige Drehachse  $C_2(z)$  (durch den schwarzen Punkt gekennzeichnet), sowie zwei Spiegelebenen  $\sigma_v(xz)$  und  $\sigma_v(yz)$  (durch gelbe Linien gekennzeichnet). Das zugehörige LUMO gehört der irreduziblen Repräsentation  $B_2$  an, d.h. es tritt ein Vorzeichenwechsel bei der Drehung  $C_2(z)$  und der Spiegelung  $\sigma_v(xz)$  auf, wohingegen das Vorzeichen bei der Spiegelung  $\sigma_v(yz)$  gleich bleibt.

**Tabelle 2.2:** Produkttafel für die  $C_{2v}$  Punktgruppe nach [64]

	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$
$A_1$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$
$A_2$	$A_2$	$A_1$	$B_2$	$B_1$
$B_1$	$B_1$	$B_2$	$A_1$	$A_2$
$B_2$	$B_2$	$B_1$	$A_2$	$A_1$

Am Beispiel des PTCDA LUMO (Abb. 2.5) lässt sich zeigen, wie die Symmetrie die Photoemissionsintensität bedingt. Der Anfangszustand lässt sich anhand Tabelle 2.1 durch eine  $B_2$  Repräsentation charakterisieren. Analog zu Ref. [63] erhält man für den Endzustand mit p-polarisiertem Licht ( $A_z$ , d.h. Transformation entsprechend linear  $z$ )  $\Phi_f = B_2 \cdot A_1$  laut der Produkttafel aus Tabelle 2.2 für die  $C_{2v}$  Gruppe einen  $B_2$ -Charakter. Daraus folgt, dass die Intensität der Photoelektronen entlang der  $x$ -Achse eine Knotenebene aufweist (vgl. Messung und Rechnung in Abb. 5.6). Neben dem Auftreten von Knotenebenen für verschiedene Orientierungen des linearen Polarisationsvektors (linearer Dichroismus, bzw. *linear dichroism in the angular distribution of photoelectrons* (LDAD)) lassen sich mittels zirkular polarisiertem Licht noch mehr Informationen über die beteiligten Anfangs- und Endzustände herausfinden, wie im nächsten Unterkapitel dargelegt werden soll.

## 2.6 Zirkularer Dichroismus an molekularen Adsorbaten

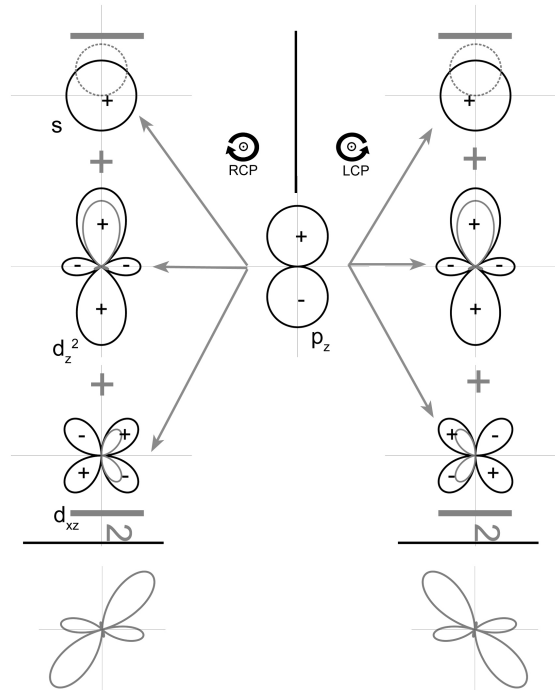
Zirkularer Dichroismus, d.h. eine Asymmetrie in der Messung zwischen links- und rechtszirkular polarisiertem Licht, lässt sich in verschiedenen Experimenten detektieren. Weit verbreitet ist die Detektion eines dichroischen Signals bei der Absorption von Röntgenphotonen (XMCD) an magnetischen Übergangsmetallen, womit sich Spin und

orbitales magnetisches Moment bestimmen lassen [65]. Für chirale Moleküle lässt sich in der Photoemission an freien Molekülen eine Asymmetrie zwischen links- (LCP) und rechtszirkular polarisiertem (RCP) Licht beobachten [66, 67], die durch die Händigkeit (Chiralität) des Moleküls selbst verursacht wird. Verantwortlich hierfür ist ein Interferenzeffekt zwischen den elektrischen und magnetischen Dipolübergängen [68]. An magnetischen Festkörperproben lässt sich ein MCDAD-Effekt (magnetic circular dichroism in the angular distribution of photoelectrons) detektieren, der Aufschlüsse über die Spin-Bahn-Wechselwirkung gibt, z.B. zeigt der MCDAD-Effekt einen Vorzeichenwechsel, wenn die Magnetisierung einer Fe(100) Oberfläche umgekehrt wird [69]. Ähnliche Messungen zur Bestimmung der Spintextur wurden in letzter Zeit in zahlreiche Publikationen an Graphen oder topologischen Isolatoren veröffentlicht [70–75]. Das Zustandekommen des CDAD-Signals für den topologischen Oberflächenzustand wurde hier allerdings kontrovers diskutiert. Spinaufgelöste Photoemissionsmessungen mit variabler Photonenenergie und Lichtpolarisation zeigen, dass das CDAD-Signal nicht direkt mit der Spinpolarisation im Anfangszustand korreliert werden kann, sondern der Endzustand im Photoemissionsprozess den zirkularen Dichroismus entscheidend beeinflusst [76, 77].

Für achirale molekulare Systeme lässt sich unter gewissen Umständen ebenfalls ein CDAD-Signal detektieren. Auch hier ist der Photoemissionsendzustand entscheidend für das Auftreten eines Dichroismus-Signals. Analog zur Händigkeit chiraler Moleküle lässt sich hier eine Händigkeit durch die Richtung der einfallenden Photonen, die Orientierung der Molekülachse(n) und die Richtung des emittierten Photoelektrons feststellen. Die Asymmetrie ist hierbei deutlich größer als in chiralen Molekülsystemen, da der verantwortliche Interferenzeffekt bereits in der elektrischen Dipolnäherung erscheint [78]. Allerdings müssen in diesem Fall die Moleküle orientiert sein, d.h. geordnet auf eine Oberfläche aufwachsen, da die Asymmetrie sonst durch die Mittelung über alle Richtungen entfällt. Für orientierte CO-Moleküle auf einer Ni(100) Oberfläche wurde dieser Effekt 1985 von Dubs *et al.* [79] theoretisch berechnet und später von Westphal *et al.* [68, 80] experimentell nachgewiesen.

Prinzipiell lässt sich der CDAD an orientierten achiralen Molekülen als ein Interferenzeffekt verstehen, der durch die kohärente Überlagerung von verschiedenen Photoemissionskanälen in den gleichen Endzustand zustande kommt. Theoretisch lässt sich dies nicht mit der Näherung des Endzustandes durch eine ebene Welle verstehen (vgl. Kapitel 2.3), erst die Entwicklung in Partialwellen zeigt die Interferenz verschiedener  $Y_{lm}$ -Endzustände. Für ein einzelnes  $p_z$ -Orbital lässt sich dieser Interferenzeffekt anschaulich herleiten, wie im Folgenden analog zu Schönhense und Goldberg *et al.* [68, 81, 82] kurz skizziert werden soll.

Der CDAD-Effekt wird in der Differenz  $I_{RCP} - I_{LCP}$  sichtbar, wobei die Photoemissionsintensitäten über das Betragsquadrat des Matrixelements in Dipolnäherung berechnet werden können. Der Anfangszustand  $|p_z\rangle$  wird in diesem Fall durch einen Radialteil  $R_p(r)$  und einen Winkelteil  $Y_{10}$  ausgedrückt. Da die Endzustände in der Photoemission nicht gebunden sind, müssen diese in Streuzuständen entwickelt werden. Im Folgenden



**Abbildung 2.6:** Zirkularer Dichroismus am Beispiel eines  $p_z$ -artigen Anfangszustandes (Mitte). Für rechtszirkular polarisiertes Licht (linke Seite) existieren drei verschiedene Endzustände ( $s$ -,  $d_{z^2}$ - und  $d_{yz}$ -artig). Durch das Betragsquadrat entsteht eine Vermischung der einzelnen Kanäle, was durch die feste Phasenbeziehung zwischen den Kanälen zu Interferenzeffekten führt. Dies setzt sich fort in einen charakteristischen Unterschied in der winkelabhängigen Intensitätsverteilung (grau, unten) für RCP und LCP Licht. Analog zu Ref.[82]

werden diese nach Gadzuk [83] in einer Partialwellenzerlegung mit der Randbedingung einer einlaufenden Welle ausgedrückt:

$$|f\rangle = 4\pi \sum_{lm} (i)^l e^{-i\delta_l} Y_{lm}^*(\hat{k}) Y_{lm}(\hat{r}) G_{E,l}(r)$$

$G_{E,l}(r)$  ist hierbei die Kontinuumsradialwellenfunktion, die sich als Lösung der Schrödingergleichung für ein Potenzial mit einem Loch ergibt.  $\hat{k}$  gibt die Richtung des emittierten Elektrons an und  $\hat{r}$  entspricht der räumlichen Koordinate des emittierten Elektrons [83]. Weiterhin tritt eine Phasenverschiebung  $\delta_l(E_{kin})$  auf, die von  $l$  und der kinetischen Energie  $E_{kin}$  abhängt.

Die Berechnung der Matrixelemente für RCP und LCP lässt sich für diesen einfachen Fall eines  $|p_z\rangle$ -Orbitals für die einzelnen möglichen Kanäle per Hand durchführen. Mit der Auswahlregel  $\Delta l = \pm 1$  sind nur Übergänge in einen  $s$ -artigen oder in einen  $d_{z^2}$ - bzw.  $d_{yz}$ -artigen Endzustand möglich (für  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{x^2-y^2}$ -artige Endzustände verschwindet das Matrixelement). In der elektrischen Dipolnäherung, d.h. das elektrische Feld ist räumlich konstant, kann  $\vec{A} \cdot \vec{p}$  durch  $\vec{\epsilon} \cdot \vec{p}$ , bzw. mit einer Kommutatorrelation durch  $\vec{r}$

genähert werden [84]. Für zirkular polarisiertes Licht erscheint somit im Matrixelement  $r(\cos \theta \pm i \sin \theta \sin \phi)$ . Der Einfachheit halber wird im Folgenden nur der  $r$ -abhängige Teil des Endzustandes berücksichtigt, die Phasenverschiebung und der  $\hat{k}$ -abhängige Teil  $(i)^l e^{-i\delta_l} Y_{lm}^*(\hat{k})$  sind bei der folgenden Integration über den gesamten Raum als konstant anzusehen. Für die verschiedenen Kanäle lassen sich somit die einzelnen  $r$ -abhängigen Anteile der Matrixelemente berechnen:

$$\langle s|z+iy|p_z\rangle = \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi G_{E,s}(r) Y_{00} \cdot r(\cos \theta + i \sin \theta \sin \phi)_{RCP} \cdot R_p(r) Y_{10}$$

Mit  $Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$  und  $Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$  lässt sich die Integration über die Winkel  $\theta$  und  $\phi$  ausführen, man erhält:

$$\langle s|z+iy|p_z\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \int_0^\infty r^2 dr G_{E,s}(r) r R_p(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} R_{ps}(E_{kin})$$

mit dem Matrixelement für den Radialteil  $R_{ps}(E_{kin})$ . Tauscht man das Vorzeichen im Dipolmatrixelement, erhält man für linkszirkular polarisiertes Licht das identische Ergebnis wie für rechtszirkular polarisiertes Licht:

$$\langle s|z-iy|p_z\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} R_{ps}(E_{kin})$$

Dies lässt sich bereits mit dem Symmetrieverhalten der beteiligten Orbitale verstehen. Um rechtszirkular polarisiertes Licht in linkszirkular polarisiertes Licht zu transformieren, ist eine Spiegelung an der  $z$ -Achse nötig. Sowohl der Anfangszustand  $p_z$  als auch der Endzustand  $s$  sind symmetrisch zu dieser Spiegelachse, sodass sich das Matrixelement zwischen LCP und RCP nicht ändert. Für den  $d_{z_2}$ -Zustand trifft dies ebenfalls zu, mit  $Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2(\theta) - 1)$  wird:

$$\langle d_{z_2}|z+iy|p_z\rangle = \langle d_{z_2}|z-iy|p_z\rangle = \frac{2}{\sqrt{15}} R_{pd}(E_{kin})$$

Für den  $d_{yz}$ -artigen Endzustand tritt ein Vorzeichenwechsel auf, wenn dieser an der  $z$ -Achse gespiegelt wird. Diesen Vorzeichenwechsel findet man auch im Matrixelement wieder, d.h. dieser Vorzeichenwechsel ist für das Zustandekommen des zirkularen Dichroismus verantwortlich:

$$\langle d_{yz}|z+iy|p_z\rangle = \frac{i}{\sqrt{20}} R_{pd}(E_{kin}); \quad \langle d_{yz}|z-iy|p_z\rangle = -\frac{i}{\sqrt{20}} R_{pd}(E_{kin})$$

Damit sind nun alle Integrale für die verschiedenen Endzustandskanäle bekannt, sodass sich der gesamte Photostrom bei einer gegebenen Polarisationsrichtung nun wieder mit dem vollen Endzustand schreiben lässt:

$$\begin{aligned}
 I_{RCP} &\propto |\langle s|z+iy|p_z\rangle e^{i\delta_s} Y_{00}^* - \langle d_{z^2}|z+iy|p_z\rangle e^{i\delta_d} Y_{20}^* + \\
 &\quad \langle d_{yz}|z+iy|p_z\rangle e^{i\delta_d} \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{21} + Y_{2-1})^*|^2 \\
 &\propto \left| \left\langle \left( \frac{1}{\sqrt{3}} R_{ps}(E) e^{i\delta_s} Y_{00}^* \right) - \left( \frac{2}{\sqrt{15}} R_{pd}(E) e^{i\delta_d} Y_{20}^* \right) + \left( \frac{i}{\sqrt{20}} R_{pd}(E) e^{i\delta_d} \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{21} + Y_{2-1})^* \right) \right\rangle \right|^2
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

Führt man das Betragsquadrat aus, so erhält man neben den Quadraten der einzelnen Summanden auch Mischterme von Endzuständen mit  $s$ - und  $d$ -Charakter. Genau diese Mischterme führen zum Interferenzphänomen, das zwischen den auslaufenden Wellen mit  $s$ - und  $d$ -Charakter entsteht. Explizit lässt sich die Intensitätsverteilung für rechtszirkular polarisiertes Licht schreiben [68]:

$$\begin{aligned}
 I_{RCP} &\propto R_s^2 + R_d^2 [(3 \cos^2 \theta - 1)^2 + 9(\sin \theta \cos \theta \sin \phi)^2] - \\
 &\quad - 2R_s R_d \cos(\delta_s - \delta_d)(3 \cos^2 \theta - 1) + 3R_s R_d \sin(\delta_s - \delta_d) \sin 2\theta \sin \phi \quad (2.9)
 \end{aligned}$$

Das Ergebnis ist in Abb. 2.6 unten links skizziert. Kehrt man die Polarisationsrichtung um, so ändert sich an obiger Gleichung nur das Vorzeichen des letzten Summanden, mit der Folge, dass sich die Winkelverteilung in Abb. 2.6 unten rechts ebenfalls entsprechend ändert. Um den CDAD-Effekt besser zu visualisieren, bildet man die Differenz  $I_{RCP} - I_{LCP}$ , um Intensitätsänderungen verschiedener Systeme vergleichbar zu machen, bezieht man die Größe des Dichroismus auf die Gesamtintensität  $\frac{I_{RCP} - I_{LCP}}{I_{RCP} + I_{LCP}}$ .

Für ausgedehnte Systeme, wie z.B. die Molekülorbitale von PTCDA, lässt sich der CDAD-Effekt nicht mehr so einfach beschreiben. Für die delokalisierten Valenzorbitale ist die Näherung, dass die Endzustände durch auslaufende Kugelwellen aus dem Molekülzentrum beschrieben werden können, nicht mehr gut erfüllt. Eine bessere Näherung ist vermutlich die in Unterkapitel 2.3 beschriebene, deutlich kompliziertere *independent atomic center approximation* (IAC). Damit sollte es möglich sein, Interferenzeffekte zu berechnen, die von Kugelwellen verschiedener Emitteratome verursacht werden. Für große Molekülorbitale sind derartige Rechnungen für das CDAD-Phänomen noch nicht in der Literatur verfügbar, qualitativ lassen sich aber bereits mit gruppentheoretischen Überlegungen Aussagen über den CDAD delokaliserter Orbitale treffen. Für einen Anfangszustand gegebener Symmetrie, z.B. das PTCDA ( $C_{2v}$ ) LUMO in der irreduziblen Repräsentation  $B_1$  existieren in Dipolnäherung nur Übergänge in einen Endzustand mit  $B_2$ -Symmetrie für den Lichtanteil  $iz$  und Endzustände mit  $A_2$ -Symmetrie für den Lichtanteil  $x$ . Der Dichroismus entsteht dann aus der Interferenz eines  $B_2$ -artigen mit einem  $A_2$ -artigen Endzustand.



## 2.7 Dichtefunktionaltheorie

Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist eine äußerst mächtige Methode um die quantenmechanische Elektronendichteverteilung und mit ihr verbundene Eigenschaften von mikroskopischen Systemen *ab initio* zu berechnen [8]. Zurzeit gebräuchliche Methoden in der Berechnung von organischen Adsorbatsystemen können Systeme mit  $\approx 500$  Atomen (pro Einheitszelle) in vertretbarer Zeit berechnen [85]. Im Gegensatz zu wellenfunktionsbasierten Methoden (Hartree-Fock, Møller-Plesset, Coupled Cluster-Methoden), bei denen die Grundzustandsenergie als Funktional der Wellenfunktion  $\Phi_i(r)$  ausgedrückt wird, ersetzt man diese in der DFT durch die von der Wellenfunktion abgeleitete Elektronendichte  $\rho = \sum_i |\Phi_i(r)|^2$ . Dabei wird die Gesamtenergie des Systems minimal, wenn man die Elektronendichte des Grundzustandes in die Energiegleichung einsetzt (Hohenberg-Kohn-Theorem) [8, 86, 87]:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

mit der kinetischen Energie  $T_s[\rho]$  des nicht wechselwirkenden Referenzsystems, der potentiellen Energie im Kernpotenzial  $V_{ne}[\rho]$ , der klassischen Elektron-Elektron Wechselwirkung in einer Molekularfeldnäherung

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$$

und dem unbekanntem Austausch-Korrelations-Funktional  $E_{xc}[\rho]$ . Damit lässt sich dann das Problem von  $N$  wechselwirkenden Elektronen auf ein fiktives System von  $N$  nicht-wechselwirkenden Elektronen überführen, wobei die Wechselwirkung nun durch das Kohn-Sham-Potenzial  $v_{eff}$  modelliert wird. Die jeweiligen Ein-Teilchen Kohn-Sham-Gleichungen lauten dann wie folgt:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right\} \Phi_i(x) = \varepsilon_i \Phi_i(x)$$

wobei das effektive Potenzial für die Elektronen gegeben ist durch:

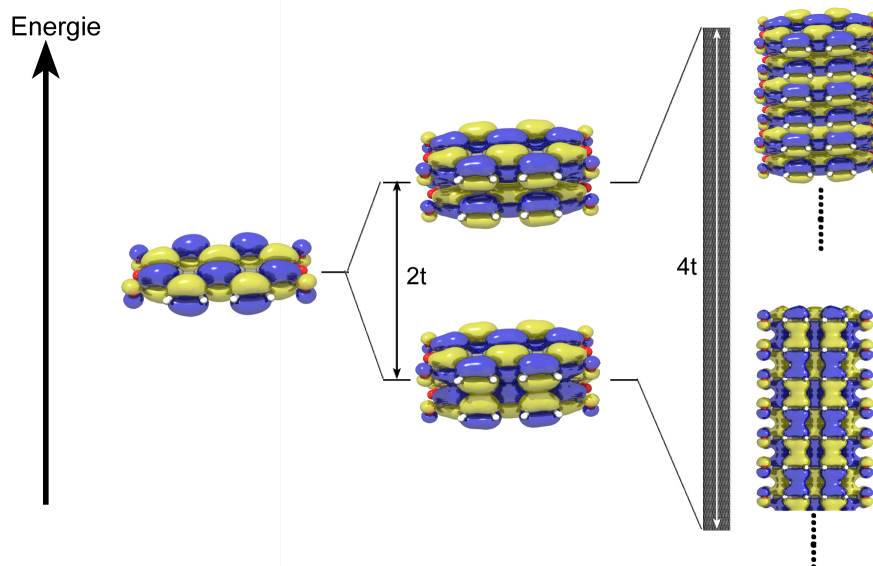
$$v_{eff}(r) = V_{ne}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \text{ mit der Definition } v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}$$

Die Elektronendichte des Grundzustandes lässt sich dann analog zu Hartree-Fock durch ein iteratives Verfahren finden; man variiert die Elektronendichte  $\rho(r)$  bis diese die Selbstkonsistenzbedingung erfüllt [86]. Weder die mit DFT berechneten Wellenfunktionen  $\Phi_i$  noch deren Energie  $\varepsilon_i$  haben eine strikt physikalische Bedeutung, lediglich die Energie  $\varepsilon_i$  des höchsten besetzten Zustands relativ zum Vakuum kann der Ionisationsenergie zugeordnet werden (Janaks Theorem) [88, 89]. Dennoch zeigt sich eine deutliche Ähnlichkeit zwischen den theoretischen Eigenwerten und den experimentellen Energieniveaus sowohl für Festkörper [90, 91] als auch in molekularen Systemen

[27, 92]. Die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband in Halbleitern oder Isolatoren, bzw. zwischen HOMO und LUMO in Molekülen wird allerdings vom Kohn-Sham-Formalismus systematisch unterschätzt [93, 94]. Dieses Problem wird in der Literatur gewöhnlich durch Vielteilchen-Störungstheorie (GW-Methode) umgangen [95, 96].

Ein exakter Ausdruck für das Austausch-Korrelations-Funktional  $E_{xc}[\rho]$  ist nicht bekannt, es existieren lediglich verschiedene Näherungen für das Austausch-Korrelations-Funktional. In dieser Arbeit wurden Rechnungen in der lokalen Dichtenäherung (LDA), Gradientennäherung (GGA) als auch mit dem Hybridfunktional B3LYP durchgeführt, das neben LDA- und GGA-Anteilen auch einen Hartree-Fock-Anteil für die Austauschwechselwirkung beinhaltet. Wie bei Näherungen üblich, zeigen diese gewisse Abweichungen von der exakten Behandlung des Problems.

Alle oben genannten Näherungen zeigen einen Selbstwechselwirkungsfehler, d.h. die Elektronen wechselwirken mit der Gesamtelektronendichte, inkl. sich selbst. Eindrucksvoll zeigt sich dieser Fehler bei der Berechnung von Wasserstoff: Hier beträgt der Selbstwechselwirkungsfehler des einen Elektrons mit sich selbst ca. 5 % der Gesamtenergie [97, 98]. Für die Berechnung der Molekülorbitale wird dieser Fehler vor allem dann wichtig, wenn die Selbstwechselwirkungsfehler für unterschiedliche Orbitale zu einer Vertauschung der energetischen Abfolge der Orbitale führen. Für die energetische Abfolge der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitale wird dieser wichtig, da diese unterschiedlichen Lokalisierungen zeigen [26]. Eine Korrektur dieses Fehlers lässt sich durch ein *self-interaction-correction*- (SIC)-Schema korrigieren. Die Rechnungen in dieser Arbeit mit SIC sind von Kooperationspartnern an der Universität Bayreuth (M. Dauth, Prof. S. Kümmel) durchgeführt worden, Details finden sich in Refs. [26, 38]. Weitere Unzulänglichkeiten, die der direkte Vergleich von DFT-Ergebnissen mit experimentellen Messungen mit sich bringt, sollen hier nur kurz erwähnt werden. Zum einen sind das die London-Dispersionskräfte, ein Teil der van-der-Waals-Kräfte, die durch die Wechselwirkung fluktuierender Multipole entstehen [87, 99]. Besonders für organische Adsorbatsysteme stellen diese Wechselwirkungen eine große Herausforderung dar. Bindungsabstände und Adsorptionsgeometrien werden mit LDA- oder GGA-Funktionalen systematisch falsch wiedergegeben. Neben der Berechnung über rechenintensive wellenfunktionsbasierte Methoden (Møller-Plesset, Coupled Cluster-Methoden oder andere) [100] haben sich in letzter Zeit vor allem Dispersionskorrekturen [101, 102] für DFT-Methoden als erfolgreicher Ansatz für die Beschreibung von organischen Adsorbatsystemen herausgestellt [85, 103–105]. In dieser Arbeit wurden die Rechnungen für PTCDA und NTCDA in adsorbierter Geometrie ebenfalls mit einem dispersionskorrigierten GGA-Funktional vom Kooperationspartner P. Puschnig (Universität Graz) durchgeführt. Die genauen Details zu den Rechnungen können den gemeinsamen Veröffentlichungen Refs. [30, 31] entnommen werden.



**Abbildung 2.7:** Hybridisierung und Ausbildung von Bändern in molekularen Strukturen am Beispiel des PTCDA LUMO. Für ein isoliertes Molekül existiert genau eine Bindungsenergie für das jeweilige Molekülorbital (links). Im Dimer (Mitte) hybridisieren die Wellenfunktionen der beiden Moleküle und es bilden sich ein bindendes (unten) sowie ein antibindendes Orbital (oben) des Dimers mit einem energetischen Abstand  $2t$  aus. Kombiniert man unendlich viele PTCDA-Moleküle in  $\pi$ - $\pi$ -Richtung (rechts) entsteht ein ganzes Energieband mit einer Breite von  $4t$  für den delokalisierten Molekülzustand. Exemplarisch sind zwei Konfigurationen der Molekülorbitale gezeigt, in bindender Konfiguration unten sowie in antibindender Konfiguration oben.

## 2.8 Entstehung von delokalisierten Zuständen

Im vorhergehenden Unterkapitel wurde die winkelabhängige Intensitätsverteilung der Photoelektronen auf ein einzelnes Molekül zurückgeführt. Eventuell auftretende Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Molekülen oder zum Substrat sind dabei nicht berücksichtigt. In den in dieser Arbeit untersuchten Systemen handelt es sich um hochgeordnete Monolagen organischer Moleküle. Eine Wechselwirkung zwischen den Molekülen kann dazu führen, dass sich aus den Zuständen der einzelnen Moleküle ein Band ausbildet. Abb. 2.7 skizziert die Ausbildung eines delokalisierten Zustandes, aufgebaut aus einzelnen Molekülwellenfunktionen, in diesem konkreten Fall für die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung von PTCDA für das niedrigste unbesetzte Molekülorbital. Dabei ist die Phase der beiden Molekülwellenfunktionen der entscheidende Parameter, ob sich ein bindender Zustand (keine Knotenebene zwischen den Molekülen) oder ein antibindender Zustand (eine Knotenebene zwischen den Molekülen) ausbildet. Daraus resultiert eine energetische Aufspaltung der Molekülzustände um  $\Delta E = 2t$ , wobei mit  $t$  das Transferintegral im LCAO-Formalismus bezeichnet wird (für den Überlapp zweier  $1s$ -Wellenfunktionen ist  $t = \int \phi_A^* \phi_B dr$ ). Überlagert man nicht nur zwei Moleküle mitein-

ander, sondern unendlich viele Moleküle in einer periodischen Anordnung, entsteht ein kontinuierliches Energieband mit Energiezuständen über den gesamten Bereich  $4t$  [106]. Die Phasenordnung innerhalb des Bandes ist in Abb. 2.7 exemplarisch für den energetisch niedrigsten Zustand (unten) sowie den energetisch höchsten Zustand (oben) gezeigt. Solch ein Problem wird in der Literatur gewöhnlich mittels tight-binding Formalismus gelöst, für die lineare Kette erhält man eine Energie-Impulsdispersion von

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_0 - 2t \cos(ka).$$

Die Bandbreite ist dann zwischen Minimum und Maximum der Kosinus-Funktion gegeben, d.h.  $\Delta E = 4t$  [107]. Bei der Verallgemeinerung auf zwei- oder dreidimensionale Strukturen, d.h. Molekülschichten oder Molekülkristalle stößt man auf das Problem, dass die Transferintegrale stark richtungsabhängig sind. Einfache Lösungen, wie sie für einatomige Kristallstrukturen von  $s$ -artigen Bändern in den Lehrbüchern häufig zu finden sind [107], lassen sich aufgrund der Anisotropie dann nicht mehr angeben. Theoretisch lassen sich die tight-binding Parameter aus Dichtefunktionalrechnungen extrahieren, wie es beispielsweise in Ref. [108] gezeigt wird. Die Anisotropie führt im Allgemeinen dazu, dass die Bandbreite in  $\pi$ - $\pi$ -Richtung deutlich größer ist als in der lateralen Richtung mit weniger großem Wellenfunktionsüberlapp.

Die Bestimmung der Bandstruktur konventioneller Festkörper mittels winkelaufgelöster Photoemission ist seit Jahrzehnten ein etabliertes Verfahren [32]. Für molekulare Systeme beschränkten sich die Messungen lange Zeit auf lineare Polymere, die typische Bandbreiten von mehreren Elektronenvolt zeigen [109–113]. Schichten und Kristalle, aufgebaut aus  $\pi$ -konjugierten Molekülen, sind dagegen erst viel später in den Fokus der Forschung gerückt [114], die typischen Bandbreiten hierfür liegen im Bereich von wenigen hundert meV [115–117]. Darüber hinaus ist die Bandbreite stark temperaturabhängig, da die Kopplung intra- und intermolekularer Phononen an die Elektronen zu einer Absenkung der messbare Bandbreite auf einen verschwindend kleinen Betrag bei Raumtemperatur führen kann [118, 119].

---

## 3 Experimentelle Details und Datenauswertung

### 3.1 Probenpräparation

Ultradünne Molekülschichten wurden jeweils durch Sublimation aus Molekularstrahlverdampfern auf Substraten bei  $T_{sub} = 300$  K hergestellt. Vor dem Aufdampfvorgang wurden die Metallsubstrate durch mehrmaliges Sputtern mit  $Ar^+$ -Ionen und anschließendes Ausheilen bei  $T \approx 800$  K präpariert. Die Qualität der Probenoberfläche wurde jeweils an der Schärfe der Reflexe aus der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) überprüft. Eventuelle Verunreinigungen konnten anhand der Kohlenstoff 1s und Sauerstoff 1s Rumpfniveaus mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ermittelt werden. Die Schichtdicke der aufgedampften Molekülschichten wurde in den meisten Fällen durch LEED-Messungen bestimmt. Für Coronen und HBC auf Ag(111)- bzw. Au(111)-Substraten findet ein Übergang von nur kurzreichweitiger Ordnung für Submonolagen hin zu einer kommensurablen Überstruktur der Monolage mit scharfen LEED-Reflexen statt [42, 120, 121]. Dies erlaubt ein reproduzierbares Schichtwachstum im Bereich einer Monolage mit einem Fehler  $< 20\%$ . NTCDA und PTCDA auf Ag(110), Cu(100) bilden bereits in der Submonolage geordnete Inseln mit scharfen LEED-Reflexen, hier lässt sich der Übergang von Monolage zu Bilage dadurch identifizieren, dass typische Signale der zweiten Lage im LEED [28, 122] und in der Photoemission im Valenzbereich erscheinen [123].

### 3.2 Winkelaufgelöste Photoemission mit hoher Energieauflösung in Würzburg

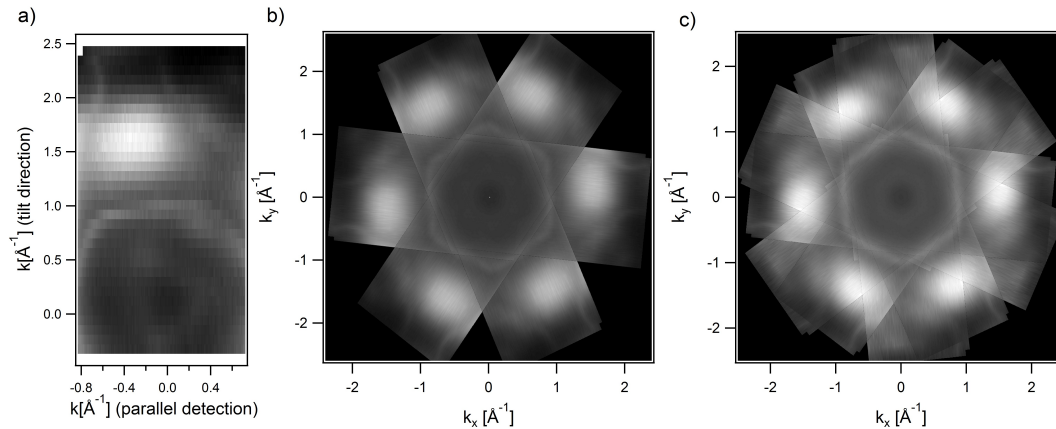
Winkelabhängige Photoemissionsmessungen mit hoher Energieauflösung wurden im Labor in Würzburg durchgeführt. Die Messungen für Coronen auf Ag(111) und Au(111) wurden an einer UHV-Anlage (Basisdruck  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar) durchgeführt, die mit einem Halbkugelanalysator *Scienta R4000*, VUV-Quelle *Gammadata VUV 5000* mit Gittermonochromator *Gammadata VUV 5040*, monochromatisierter Röntgenröhre (Al  $K_{\alpha}$  Anode, 1486,6 eV [124]) und einem heliumkühlbaren Manipulator ausgestattet war.

Eine genaue Beschreibung des Analysators mit Kalibration der Energieauflösung findet sich in der Dissertation von M. Klein [125] ( $\Delta E = 2,33$  meV), allerdings wurden die

in Kapitel 4 gezeigten Messungen mit einer schlechteren Auflösung von  $\Delta E \geq 20$  meV und folglich höheren Transmission aufgenommen. Für die vorliegende Arbeit war besonders der Punkt der parallelen Winkeldetektion wichtig, im Detektionsmodus *Angular30* konnten gleichzeitig Photoemissionsspektren über einen Winkelbereich von  $\pm 15^\circ$  gemessen werden. Darüber hinaus lässt sich die Probe auf dem Manipulator senkrecht zur Paralleldetektionsrichtung des Analysators drehen (Tilt-Winkel  $\theta$ ), um zweidimensionale Winkel- bzw. Impulsverteilungen messen zu können. Die Photonen für die UPS-Messung wurden mit der VUV-Quelle *Gammadata VUV 5000* erzeugt. Hierbei handelt es sich um eine mikrowellengetriebene Gasentladungslampe, wobei als Entladungsgas Helium verwendet wurde. Die charakteristischen Emissionslinien sind hierfür He I $_{\alpha}$  (21,2 eV) und He II $_{\alpha}$  (40,8 eV), die mit dem Gittermonochromator *Gammadata VUV 5040* selektiert werden können. Für hochauflösende 1D-Spektren wurde vor allem He I $_{\alpha}$  Strahlung verwendet. Die höhere Flussdichte ermöglicht hierbei Analysatoreinstellungen mit höchster Auflösung. Für die 2D-Winkelverteilungen ist dies nicht nötig, sondern es ist ein möglichst großer  $k_{\parallel}$ -Bereich erwünscht, was sich mit der weniger intensiven He II $_{\alpha}$  Anregung und weiter geöffnetem Eintrittsspalt am Analysator realisieren lässt. Weiterhin stand für die Herstellung und strukturelle Charakterisierung der Adsorbatsysteme eine Argon-Ionenquelle, ein selbstgebauter Molekularstrahlverdampfer sowie ein LEED-System *SpectaLEED* der Firma *Omicron* zur Verfügung.

Die hochauflösenden Photoemissionsdaten für die Systeme PTCDA auf Ag(110), NTCDA auf Cu(100) und HBC auf Ag(111) wurden an einer zweiten UHV-Anlage in Würzburg durchgeführt. Der Halbkugelanalysator an dieser Kammer war ein *Scienta SES200*; dieser unterscheidet sich zum vorher genannten in zwei wichtigen Parametern. Zum einen ist dies die Winkelakzeptanz in Paralleldetektionsrichtung von  $\pm 7^\circ$ , zum anderen die Energieauflösung von  $\Delta E = 5,9$  meV (siehe Abb. A2). In den weiteren Messungen wurden hier ebenfalls Analysatoreinstellungen mit höherer Transmission und damit einhergehend schlechterer Energieauflösung von  $\Delta E \geq 50$  meV verwendet. Als UV-Quelle kam hier ebenso eine *Gammadata VUV 5000* Gasentladungslampe in Kombination mit dem Gittermonochromator *Gammadata VUV 5040* zum Einsatz. Röntgenstrahlung für XPS-Messungen wurde mit einer *Specs X-Ray Source XR 50* erzeugt. Als Anodenmaterial konnte zwischen Aluminium (Energie der K $_{\alpha}$ -Anregung: 1486,7 eV) und Magnesium (Energie der K $_{\alpha}$ -Anregung: 1253,6 eV) [124] gewählt werden. Die resultierende Energieauflösung bei XPS-Messungen ist dabei von der Linienbreite der Röntgenstrahlung dominiert, für die Mg K $_{\alpha}$ -Anregung beträgt diese beispielsweise  $\Delta E = 0,8$  eV [126]. Zur Probenpräparation und Charakterisierung standen darüber hinaus eine Argon-Ionenquelle, ein Heizstand, ein selbstgebauter Molekularstrahlverdampfer sowie ein *ErLEED 150* der Firma *Specs* zur Verfügung.

Mit beiden Photoemissionsanlagen wurden zweidimensionale Winkelverteilungen gemessen. Hierzu wurde der Tiltwinkel mit einer typischen Schrittweite von  $2^\circ$  über einen Bereich von  $-20^\circ$  bis  $+70^\circ$  variiert. In Abb. 3.1a) ist eine solche Impulsverteilungskarte  $I(k_{\text{tilt}}, k_{\text{Det.}}, E_B = \text{const.})$  gezeigt, wobei der Tiltwinkel sowie der dazu senkrechte Emissionswinkel der Paralleldetektion des Analysators bereits in den parallelen Impuls umge-



**Abbildung 3.1:** Erstellen einer Impulsverteilungskarte aus einzelnen Photoemissionsmessungen: In a) ist eine Winkelserie gezeigt, d.h. die Intensitätsverteilung bei konstanter Bindungsenergie (hier: am Maximum des Coronen-HOMO-Zustands) mit  $\text{He II}\alpha$ -Strahlung in Abhängigkeit des Paralleldetektionswinkels ( $x$ -Achse) und des Tiltwinkels ( $y$ -Achse), wobei die beiden Winkel bereits in Parallelimpuls umgerechnet wurden. Symmetrisiert man die einzelnen Streifen analog der vorliegenden  $D_{6h}$  Symmetrie, erhält man die in b) gezeigte Verteilung. Die vollständige Impulsverteilungskarte in c) erhält man, indem man Messungen mit verschiedenen Azimutalwinkeln kombiniert.

rechnet wurden. Des Weiteren wurde bereits die Antwortfunktion der Mikrokanalplatte berücksichtigt, sowie die Abstrahlcharakteristik nach dem Lambertschen Gesetz durch eine Kosinus-Normierung korrigiert. Um den gesamten zugänglichen  $k_{\parallel}$ -Bereich abdecken zu können, wurden die  $I(k_{\text{tilt}}, k_{\text{Dete.}}, E_B = \text{const.})$  Streifen entsprechend der  $D_{6h}$ -Symmetrie der Moleküle um jeweils  $60^\circ$  gedreht und überlagert. Um Artefakte bei der Drehung von in  $k_x$ - und  $k_y$ -Richtung unterschiedlich großen Schrittweiten zu verhindern, wurden die Winkelverteilungen in der Tiltrichtung interpoliert. In der Analysatorrichtung wurden mehrere Kanäle zusammengefasst, sodass insgesamt ähnliche Schrittweiten in beiden Richtungen vorliegen. Da die molekularen Strukturen im  $k_{\parallel}$ -Raum keine hochfrequenten Beiträge enthalten (vgl. berechnete Verteilung in Abb. 2.3), ist eine Interpolation um einen Faktor von vier problemlos möglich, ohne dass etwaigen Artefakten aufgrund zu niedriger Abtastrate auftreten. Zusätzlich wurde die Probe mit unterschiedlichen Azimutalwinkeln  $\phi$  montiert, sodass die nicht erfassten Bereiche in Abb. 3.1b) ebenfalls vermessen werden konnten. Wie gut die Streifen übereinander passen, lässt sich an den  $sp$ -Bändern des Substrats erkennen, die in Abb. 3.1c) als scharfes Hexagon auftreten.

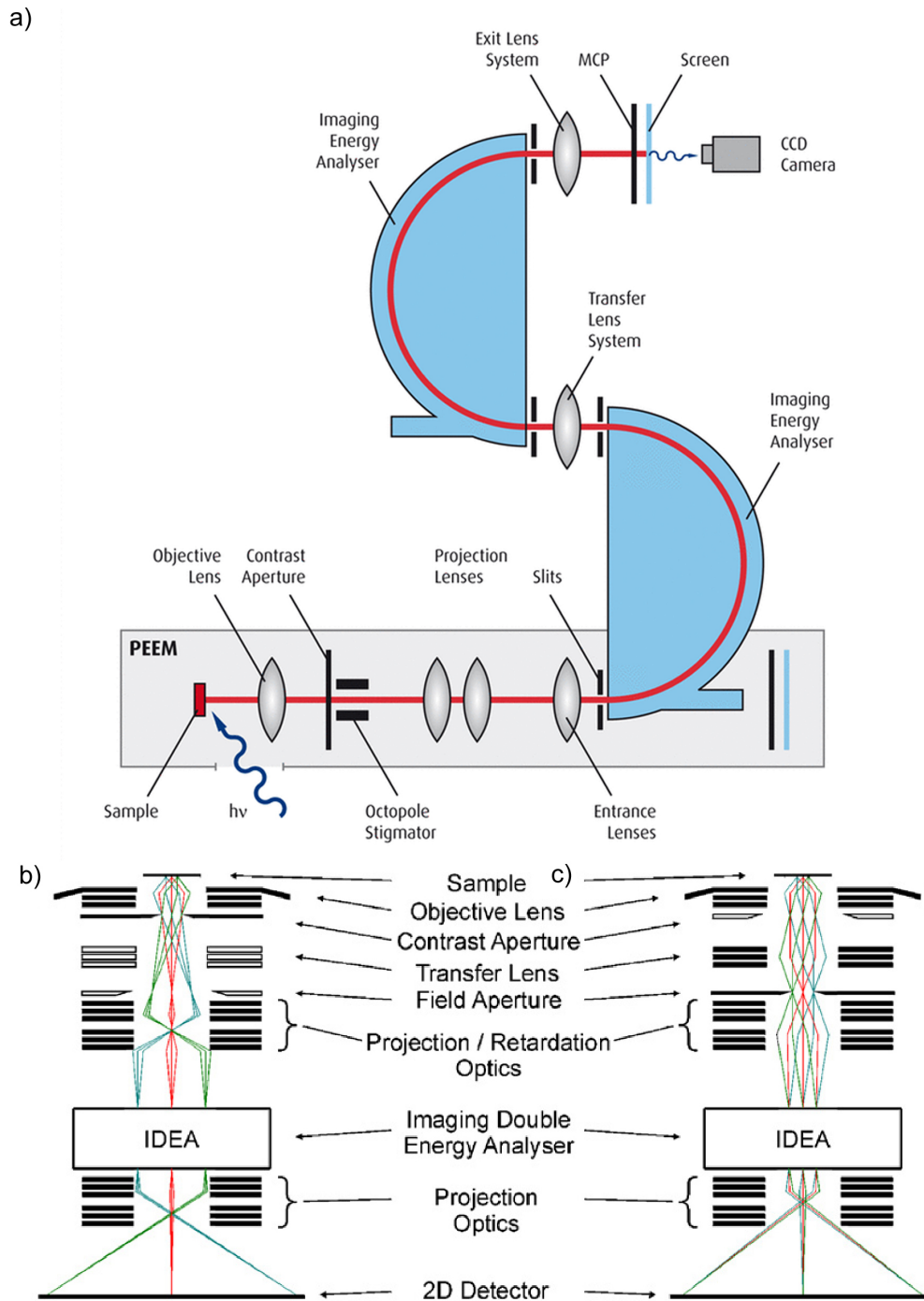
### 3.3 Photoelektronenmikroskopie mit dem NanoESCA

Weitere  $k_{\parallel}$ -Intensitätsverteilungen wurden mit dem Photoelektronenmikroskop (PEEM) vom Typ NanoESCA der Firma *Omicron / Focus* aufgenommen. Eine Schemazeichnung ist in Abb. 3.2a) gezeigt, beim NanoESCA handelt es sich um eine PEEM-Säule mit einem elektrostatischen Linsensystem. Die Energieselektion ist in diesem Fall durch einen aberrationskompensierten *imaging double energy analyser*, (*IDEA*) realisiert. Durch die Kombination von zwei Halbkugeln und einer Transferlinse dazwischen lässt sich die Aberration des ersten Analysators mit der Aberration des zweiten Analysators kompensieren [129, 130]. Die Detektion der Photoelektronen erfolgt dann mit einer konventionellen Kombination aus Mikrokanalplatte, Schirm und Kamera. Um sowohl Bilder im Realraum als auch im  $k_{\parallel}$ -Raum fokussieren zu können, sind weitere Linsen, Deflektoren, Stigmatoren und Blenden verbaut, auf deren genaue Funktion hier nicht weiter eingegangen wird. Im *Imaging ESCA Mode* wird das PEEM-Bild energiegefiltert, sodass verschiedene Kontrastmechanismen im Ortsraum zur Abbildung der Probe genutzt werden können. Bei der Anregung mit Photonen einer Quecksilber-Dampflampe (Hg-PEEM,  $h\nu = 4,96$  eV) können Kontraste aufgrund von lokalen Unterschieden in der Austrittsarbeit oder Zustandsdichte in der Nähe der Fermikante dargestellt werden [131]. Damit lässt sich die Probe bereits auf Homogenität überprüfen. Für den lokalen Kontrast aufgrund von einzelnen Molekülzuständen verwendet man im Labor He-Gasentladungsquellen für den Valenzbereich (UV-PEEM) und Röntgenröhren für die Rumpfniveaus (X-PEEM), alternativ Synchrotronstrahlungsquellen im jeweiligen Energiebereich [132, 133].

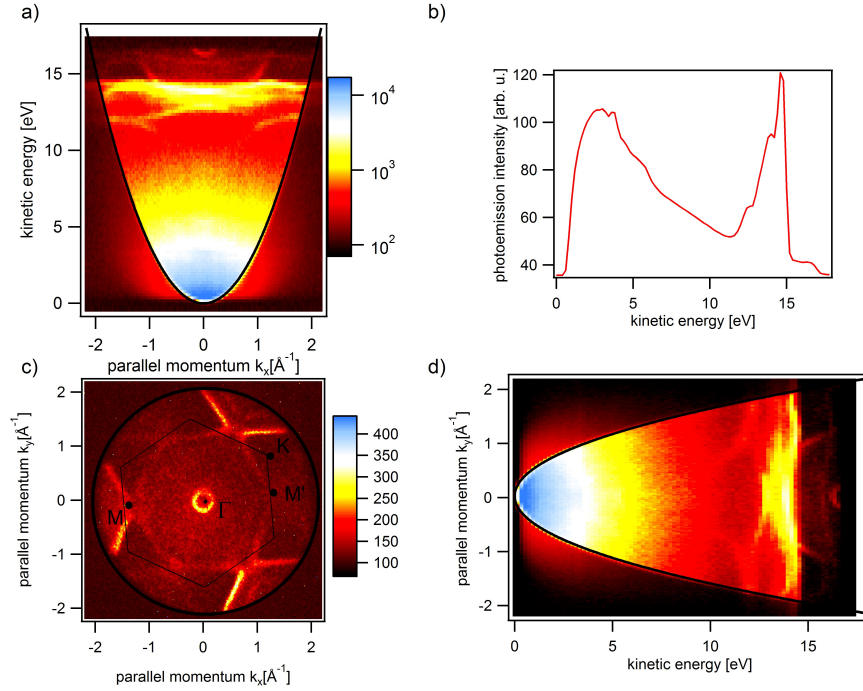
Neben der Detektion des Realraumbildes mit einer Ortsauflösung von  $\Delta x = 50$  nm [134] ist es möglich, auch die Fokusebene der Objektivlinse abzubilden ( $k$ -PEEM) [135–138]. Diese zeigt das Objekt im reziproken Raum ( $k_{\parallel}$ -Raum); die Skalierung hierbei ist direkt proportional zum parallelen Impuls der Elektronen, und muss nicht wie bei konventionellem ARPES erst vom Winkelraum in den Impulsraum umgerechnet werden [130]. Um die Fokusebene abbilden zu können, wird die Transferlinse hinter der Kontrastapertur aktiviert und die anschließenden Projektivlinsen angepasst (Abb. 3.2b,c). Mit der Energieselektion durch den *IDEA* kann man damit die  $k_{\parallel}$ -Verteilungen für verschiedene kinetische Energien bestimmen. Über die Einsteingleichung lässt sich dann ein kompletter dreidimensionaler Datensatz  $I(E_B, k_x, k_y)$  erstellen, woraus sich dann eindimensionale Photoemissionsspektren (EDCs) an beliebigen Punkten im  $k_{\parallel}$ -Raum oder zweidimensionale  $E_B - k_{x/y}$ -Plots extrahieren lassen, um Energieabhängigkeit bzw. Dispersion der elektronischen Zustände des Systems charakterisieren zu können.

Diese Methode hat im Vergleich zu den konventionellen Analysatoren den Vorteil, dass die gesamte Photoemissionshemisphäre direkt abgebildet werden kann. Messzeiten von mehreren Tagen lassen sich so auf wenige Minuten reduzieren. Damit wird es möglich, die Impulsverteilungen in Abhängigkeit verschiedenster Parameter zu bestimmen, wie beispielsweise unterschiedliche Lichtpolarisationen oder Photonenenergien. Der Nach-





**Abbildung 3.2:** a) Schematische Darstellung des NanoESCA-PEEMs im *Imaging ESCA Mode* [127]. Elektronentrajektorien durch die Linsenoptik im b) *real space imaging*-Modus und c) *k-space imaging*-Modus. Der Unterschied zwischen beiden Modi liegt in der aktivierten *Transfer lens*, um die Fourier-Ebene auf dem 2D-Detektor abbilden zu können. Copyright (2013) by Omicron NanoTechnology GmbH [128].



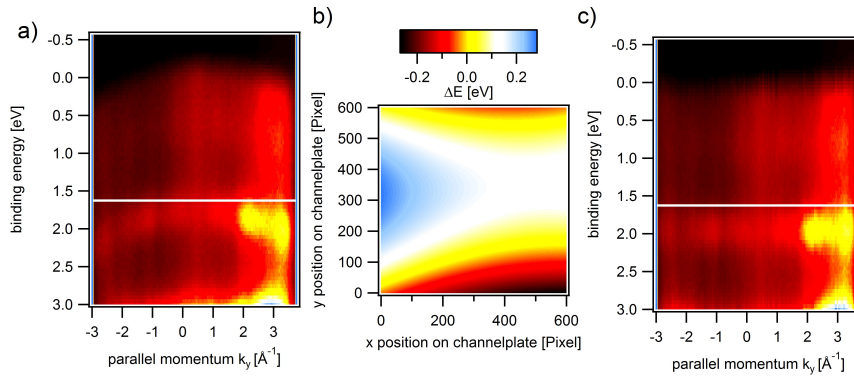
**Abbildung 3.3:** Kalibration der  $k_{\parallel}$ -Achse anhand einer Cu(111)-Probe. Die Energieachse  $E_{kin}$  in den energieaufgelösten Spektren wurde so angepasst, dass der Sekundärelektronenansatz mit  $E_{kin}=0$  eV übereinstimmt (Austrittsarbeit  $\Phi = 4.25$  eV), wie im EDC in b) zu sehen ist. Damit lässt sich für den  $k_x - E_{kin}$ -Plot in a) bzw. für den  $E_{kin} - k_y$ -Plot in d) die  $k_{x,y}$ -Skala so bestimmen, dass der Photoemissionshorizont mit dem Paraboloid für freie Elektronen  $E_{kin,max} = \frac{\hbar^2(k_{x,max} + k_{y,max})^2}{2m_e}$  übereinstimmt. Die Kontur dieses Paraboloids ist in beiden Fällen als schwarze Parabel gekennzeichnet. Zu beachten sind die unterschiedlichen Farbskalen, in a) und d) ist dieses logarithmisch, in c) linear.

teil gegenüber konventionellen Halbkugelanalysatoren liegt in der geringeren Energieauflösung von  $\Delta E=200$  meV, für die meisten molekularen Strukturen ist dies allerdings ausreichend.

### 3.3.1 Kalibration und Auswertung

Um die  $k_{\parallel}$ -Skalierung für die jeweils verwendeten Einstellungen kalibrieren zu können, gibt es zwei Möglichkeiten. Da mit einer Objektivspannung von  $U_{ob} = 24$  kV der ganze Photoemissionshorizont auf dem Detektor abgebildet werden kann, ist es möglich, die Kalibration über die Formel

$$E_{kin,max} = \frac{\hbar^2 k_{\parallel,max}^2}{2m_e} \rightarrow k_{\parallel,max} [\text{\AA}^{-1}] = 0,5124 \sqrt{E_{kin} [\text{eV}]}$$



**Abbildung 3.4:** Kalibration der kinetischen Energie. a) zeigt einen unkorrigierten  $k_y - E_B$ -Plot. Mit der zweidimensionalen Korrekturfunktion in b) lässt sich der gesamte Datensatz hinsichtlich der kinetischen bzw. Bindungsenergie kalibrieren. Für Datensatz a) ist das Ergebnis dieses Kalibrationsverfahrens in c) gezeigt. In a) als auch in c) ist eine weiße horizontale Linie am Ansatz des HOMO gezeigt, die die starke Dispersion in a) verdeutlicht.

durchzuführen[135]. Der Photoemissionshorizont lässt sich zum einen in den  $k_{x,y}$ -Verteilungen erkennen (Abb. 3.3c) oder aber auch in den  $k_x - E$ - bzw.  $E - k_y$ -Plots für verschiedene kinetische Energien verfolgen (Abb. 3.3a,d).

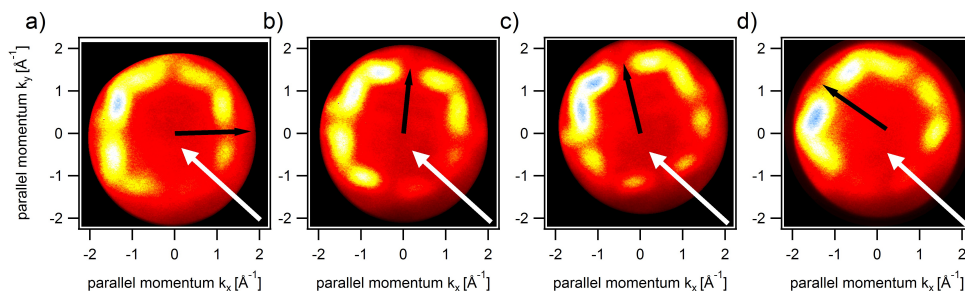
Für Einkristalle kann man mit einer weiteren Methode die  $k_{||}$ -Skalierung der jeweiligen PEEM-Einstellung überprüfen. Im Fall von Cu(111) in Abb. 3.3c) ergibt sich mit der Volumengitterkonstanten  $a_{Cu}=3,61 \text{ \AA}$  [139] ein Abstand der Hochsymmetriepunkte  $\Gamma - M$  zu  $\Delta k_{\Gamma-M}=1,23 \text{ \AA}^{-1}$ . Mit der oben bereits geeichten  $k_{||}$ -Skala kann man einen Wert von  $\Delta k_{\Gamma-M}=(1,24 \pm 0,05) \text{ \AA}^{-1}$  ablesen.

Neben der  $k_{||}$ -Skala muss auch die kinetische Energieskala kalibriert werden, da durch eine nicht vollständig kompensierte Dispersion entlang der Halbkugelrichtung eine Positionsabhängigkeit entsteht. Diese ist abhängig für die jeweiligen Einstellungen, wie etwa Passenergie oder die Vergrößerungen des Fokal-Bildes. Für Passenergie 100, 24 kV Extraktorspannung und einer Vergrößerung, sodass die Mikrokanalplatte nahezu vollständig beleuchtet ist, tritt der maximale Dispersionsfehler auf.

Abb. 3.4a) zeigt in einem  $k_y - E_B$ -Plot die  $k_y$ -abhängige Variation der Fermienergie. Bestimmt man für alle 600x600 Pixel die jeweilige Lage der Fermienergie und passt ein 2D-Polynom zweiter Ordnung an, so erhält man die auf der Mikrokanalplatte ortsabhängige Energieposition in Abb. 3.4b). Die Bandbreite der Dispersion ist im gegebenen Fall entlang der Halbkugelrichtung maximal  $\Delta E_x \approx 0,5 \text{ eV}$  groß, in der Richtung senkrecht dazu mit  $\Delta E_x \approx 0,15 \text{ eV}$  deutlich kleiner.

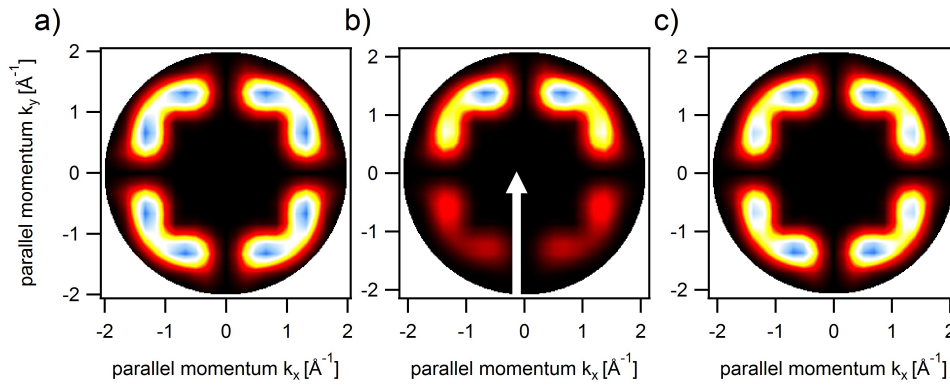
### 3.3.2 Einfluss der Lichtpolarisation

Bei den in Unterkapitel 2.3 berechneten  $k_{||}$ -abhängigen Intensitätsverteilungen wurde lediglich die Fouriertransformation der Orbitale im Anfangszustand berücksichtigt, die



**Abbildung 3.5:** Einfluss des Polarisationsfaktors  $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$  auf  $k_{||}$ -aufgelöste Messungen. Die Näherung der ebenen Welle ergibt, dass der Polarisationsfaktor der molekularen Emission aus dem PTCDA-HOMO multiplikativ überlagert ist. In a)-d) führt dies dazu, dass sich die molekularen Strukturen dem eingestellten Azimutalwinkel der Probe entsprechend drehen, die Intensitätsvariation aufgrund des  $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$ -Faktors bleibt hingegen für verschiedene Drehwinkel in allen Messungen identisch. Der Azimutalwinkel der PTCDA-Monolage auf Ag(110) in Fischgräten-Struktur ist hierbei durch einen schwarzen Pfeil gekennzeichnet. Die Lichteinfallrichtung ( $h\nu=21,2$  eV, vorwiegend p-Polarisation) war hier von unten rechts, jeweils gekennzeichnet durch den weißen Pfeil.

Modulation aufgrund des Polarisationsfaktor  $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$  wurde nicht in den  $k_{||}$ -Verteilungen berücksichtigt. In den meisten Fällen lässt sich der Polarisationsfaktor für  $\pi$ -konjugierte Moleküle aus dem eigentlichen Matrixelement als multiplikativer Faktor ausklammern, sodass dieser als globale Einhüllende für alle Photoemissionsintensitäten wirkt. Dies lässt sich an Abb. 3.5 a-d) verdeutlichen, wobei Messungen von einer Lage PTCDA auf Ag(110) in der Fischgräten-Phase gezeigt sind (siehe Kap. 5.1). Die vier Messungen wurden für verschiedene Orientierungen des einfallenden Lichts (weißer Pfeil) gegenüber der Molekülachse (schwarzer Pfeil) erstellt. Man erkennt eine starke Asymmetrie der Photoemissionsintensität jeweils zwischen unten rechts und oben links. Dies lässt sich mit der Orientierung des Polarisationsvektors  $\vec{A}$  korrelieren, der hier durch die Lichteinfallrichtung von unten rechts mit einem Winkel zur Normalen von  $\alpha_{in}=60^\circ$  und überwiegend p-Polarisation gegeben ist. Das Skalarprodukt  $\vec{A} \cdot \vec{k}$  hat somit für Emission im Bereich unten rechts verschwindende Intensität und erklärt damit die globale Intensitätsasymmetrie für verschiedene Orientierungen der Moleküle gegen die Einfallrichtung des Lichts. Um diesen Effekt bei p-Polarisation zu reduzieren, kann man die gemessenen Verteilungen ihrer Symmetrie entsprechend mit sich selbst überlagern. Dies ist in Abb. 3.6 beispielhaft für den HOMO-Zustand des PTCDA/Ag(110) Systems in der Fischgräten-Phase vorgeführt. Abb. 3.6a) zeigt die theoretische Intensitätsverteilung ohne Polarisations Einfluss. Modelliert man den Polarisationsfaktor (Abb. A1a), so ergibt sich eine ausgeprägte vertikale Asymmetrie der Gesamtintensität, wie in Abb. 3.6b) erkenntlich wird. Mit der vorliegenden  $C_{2v}$ -Symmetrie des Adsorbatsystems [140] muss die Photoemissionsintensität zwei Spiegelebenen ( $k_x=0$  und  $k_y=0$ ) sowie eine zweizählige Drehachse ( $z$ -Achse) besitzen. Überlagert man die Verteilung aus Abb. 3.6b) mit ihren symmetrieäquivalenten Verteilungen, so gelangt man zur Verteilung in Abb. 3.6c). Diese Verteilung zeigt eine sehr viel kleinere Asymmetrie aufgrund des Polarisations-



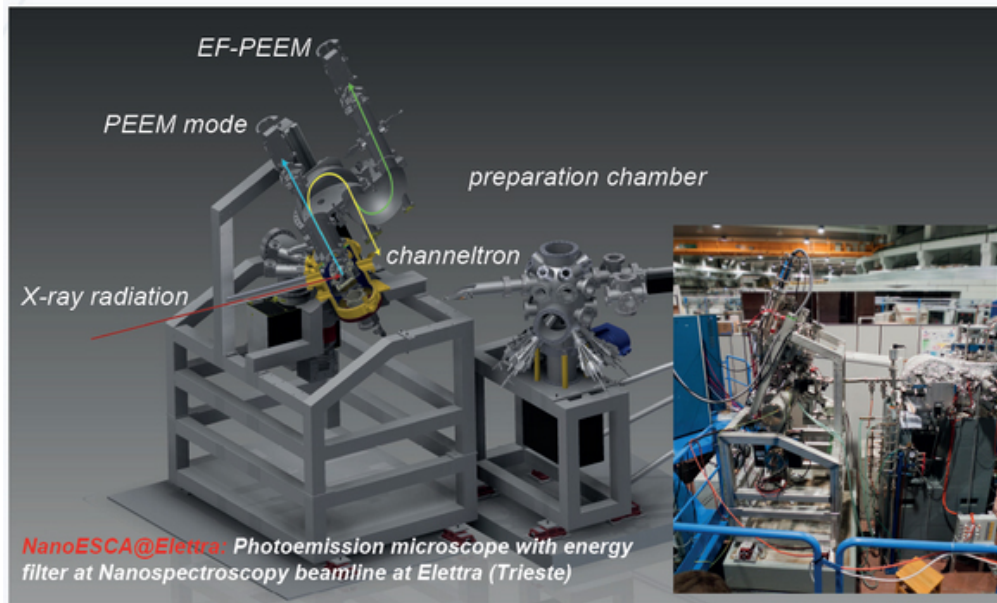
**Abbildung 3.6:** Polarisation und Symmetrisierung der  $k_{||}$ -Verteilungen: a) zeigt die theoretische Intensitätsverteilung für das HOMO von PTCDA in der Fischgräten-Phase. b) zeigt die resultierende Verteilung mit einem Polarisationsfaktor  $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$  für einfallendes p-polarisiertes Licht entlang der y-Richtung, symbolisiert durch den weißen Pfeil. c) zeigt das Ergebnis der im Text beschriebenen Symmetrisierung der Intensitätsverteilung.

faktors und lässt sich so viel einfacher mit den theoretischen Daten vergleichen. Hier sei erwähnt, dass dieses Verfahren besonders gut für hochsymmetrische Verteilungen funktioniert (für p-Polarisation liegen beispielsweise bei PTCDA und NTCDA vier identische Quadranten vor, bei Coronen und HBC sechs identische Abschnitte), da hierbei viele redundante Informationen in den  $k_{||}$ -Verteilungen vorhanden sind. Das Verfahren funktioniert nicht, wenn keine redundanten Informationen in der Messung enthalten sind, wie dies beispielsweise für die *brickwall*-Phase von PTCDA/Ag(110) bei s-Polarisation der Fall ist (vgl. Polarisationsfaktor in Abb. A1b,c).

### 3.4 NanoESCA mit Synchrotronstrahlung

Der Großteil der  $k_{||}$ -aufgelösten Messungen wurden an der NanoESCA-beamline am Synchrotron Elettra (Triest) durchgeführt [134]. Der Aufbau ist in Abb. 3.7 skizziert, neben dem eigentlichen NanoESCA-Photoelektronenmikroskop in der Analysechamber befindet sich dort eine Präparationschamber mit Sputter-Quelle, Probenheizung, LEED und Augerspektrometer. Auf die Probe werden unter einem Winkel von  $65^\circ$  Photonen aus dem Strahlrohr fokussiert, der Lichtfleck hat dabei eine Ausdehnung von etwa  $10 \times 10 \mu\text{m}$  [141]. Die Photonen werden dabei von zwei *Apple II type* Undulatoren erzeugt, wobei die Photonenenergie über einen Bereich von 5 – 1000 eV variiert werden kann. Für die Polarisation des Lichts kann zwischen linear horizontal, linear vertikal oder elliptisch gewählt werden. Die Energieselektion wird durch einen Monochromator realisiert, der mit verschiedenen Gittern betrieben werden kann. Für den niedrigsten Energiebereich von 20-35 eV kommt ein sphärisches Gitter *SG 10* mit einem Auflösungsvermögen von 1000 bei 20 eV zum Einsatz, für die Messungen im Energiebereich von

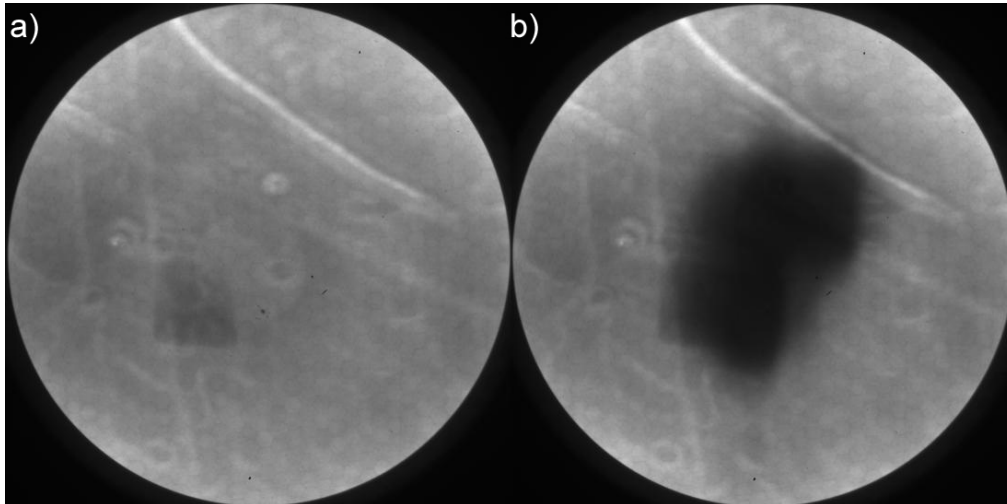




**Abbildung 3.7:** Aufbau der *NanoESCA* endstation an der *Nanospectroscopy beamline* bei Elettra (Trieste), übernommen von [141]

35-120 eV ein *variable line spacing grating VLS 200* mit einem Auflösungsvermögen von 4000 bei 200 eV.

Neben dem Gittermonochromator konnte eine Aluminium-Folie in den Strahlengang gebracht werden. Diese schneidet höhere Ordnungen des Monochromators mit Energien  $h\nu > 81$  eV durch eine intrinsische Absorptionskante [142] ab, wodurch die Untergrundintensität reduziert und somit die Dynamik in den Messungen deutlich verbessert wird. Die zweite Ordnung des Monochromators wird durch das Gitterdesign unterdrückt. Somit können mit der Aluminium-Folie in einem Photonenbereich von 27 eV bis 81 eV die dritte und höhere Ordnungen wirkungsvoll unterdrückt werden. Neben der höheren Dynamik reduziert der Aluminiumfilter auch strahleninduzierte Alterungseffekte der organischen Moleküle. Diese Effekte machen sich bemerkbar in einer Verbreiterung und Intensitätsverringering der  $k_{\parallel}$ -Strukturen der Molekülorbitale. Der Alterungseffekt ist nahezu verschwindend für Photonenenergien von 20-35 eV, im Bereich von 35-81 eV wird dieser dagegen durchaus bemerkbar in den Messungen. Über 81 eV stellt der Strahlenschaden indes eine Herausforderung bei der Messung von  $k_{\parallel}$ -Verteilungen dar, da die Integrationszeiten sehr kurz werden, innerhalb deren kein signifikanter Strahlenschaden in den Messungen enthalten ist (zusätzlich verringert sich der Wirkungsquerschnitt für die Photoemission aus Valenzorbitalen mit steigender Photonenenergie [142]). Dies gelingt durch Aufsummieren von Messungen auf verschiedenen Bereichen der Probe, wobei strahleninduzierte Alterungseffekte leicht an ihrer modifizierten Austrittsarbeit im Hg-PEEM identifiziert werden können (Abb. 3.8).



**Abbildung 3.8:** Austrittsarbeitskontrast im Realraum durch strahleninduzierte Alterungseffekte an einer Monolage PTCDA/Ag(110): a) zeigt eine Hg-PEEM Aufnahme ( $h\nu = 4,96$  eV,  $E_{kin} = 4,6$  eV, Gesichtsfeld:  $310 \mu\text{m}$ ) vor der Belichtung mit Synchrotronstrahlung. b) zeigt die gleiche Stelle auf dem Kristall nach einer Belichtung mit Synchrotronstrahlung bei  $h\nu = 120$  eV für  $t = 5$  min (ähnliche Flussdichte wie in  $k$ -PEEM Messungen), wobei die Strahlposition von unten nach oben und darauf folgende etwas nach rechts über die Probe verfahren wurde

### 3.5 NanoESCA im Labor

Die Messungen an einer molekularen Monolage bei Omicron in Taunusstein wurden an einem konventionellen NanoESCA durchgeführt. Die beste erreichbare Energieauflösung beträgt hier  $\Delta E = 170$  meV, mit den in Unterkapitel 5.1 verwendeten Einstellungen erhöhte sich diese auf  $\Delta E = 200$  meV. Als UV-Quelle kam hier eine fokussierte He-Gasentladungslampe zum Einsatz. Weiterhin konnte die Probe in diesem Aufbau *in situ* azimuthal gedreht werden.





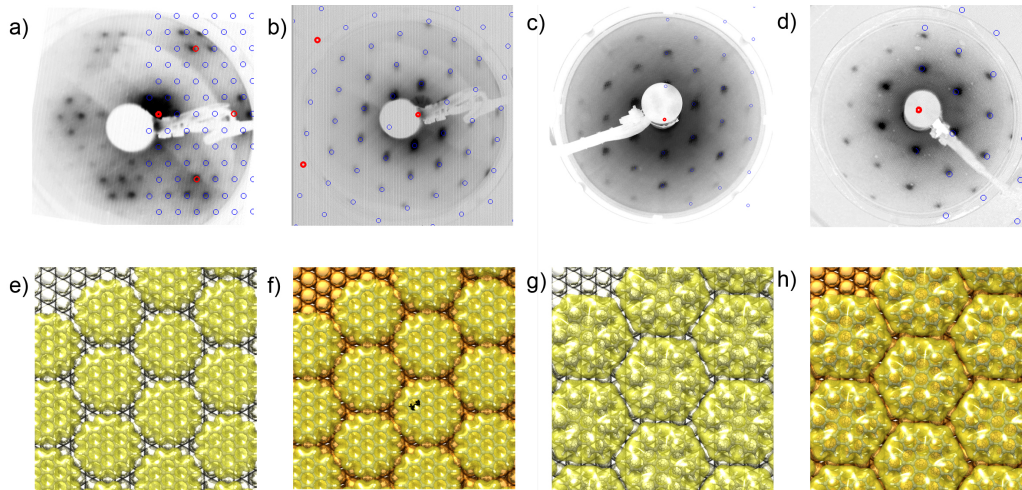
## 4 Coronen und Hexa-*peri*-hexabenzocoronen: Moleküle oder einzelne Graphen-Quantentröge

Graphen, eine einzelne Lage  $sp^2$ -hybridisierter Kohlenstoff, zieht seit seiner experimentellen Entdeckung 2004 durch Andre Geim und Konstantin Novoselov [143] überwältigendes Interesse aus den unterschiedlichsten wissenschaftlichen Disziplinen auf sich. Die theoretische Beschreibung geht auf das Jahr 1947 zurück [144, 145], allerdings wurde bis zum experimentelle Nachweis an der Möglichkeit gezweifelt, einzelne perfekt zweidimensionale Graphenschichten herstellen zu können. Wie man später herausfinden konnte, ist freies Graphen nicht perfekt zweidimensional sondern zeigt Korugationen auf der Nanometer Skala [146]. Die interessanten Eigenschaften, wie z.B. die extrem hohe Ladungsträgermobilität [147], erhält Graphen durch seine besondere elektronische Struktur an den  $K$ -Punkten. Im Rahmen des tight-binding Modells zeigen sich an den  $K$ -Punkten linear dispergierende  $\pi$ -Bänder in der Nähe der Fermikante, sodass sich die Ladungsträger wie masselose ultrarelativistische Teilchen verhalten [148]. Die Zustände in der Nähe der Fermikante lassen sich durch die Dirac-Gleichung beschreiben, die Kreuzungspunkte der  $\pi$ -Bänder nennt man deshalb Dirac-Punkte, die nähere Umgebung Dirac-Kegel [149, 150]. Zahlreiche materialwissenschaftliche Arbeiten untersuchen mögliche Anwendungen, beispielsweise könnte Graphen als transparentes Elektrodenmaterial in Solarzellen oder Leuchtdioden zum Einsatz kommen, um Indiumzinnoxid (ITO) zu ersetzen [151]. Anwendungen, die die besonderen elektronischen Eigenschaften von Graphen als aktives Material in elektronischen Bauteilen verwenden, müssen auch in nanoskaligen Dimensionen funktionieren. Durch die geometrische Modifikation von Graphen auf der Nanoskala lassen sich dessen elektronische Eigenschaften maßschneidern, so können gezielt Bandlücken oder Randzustände induzieren werden (siehe *graphen nanoribbons*, nur wenige Einheitszellen breite Graphenstreifen [152–154]). Ausgehend von kleinen planaren polyacenähnlichen Molekülen, lassen sich solche Strukturen durch einen Bottom-Up-Ansatz erzeugen [154–157]. Hierbei drängt sich natürlich die Ähnlichkeit zwischen Graphen bzw. Graphennanostrukturen und  $\pi$ -konjugierten Molekülen auf, die jeweils eine identische innere Struktur aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffringen aufweisen. Dies lässt sich am besten anhand von Coronen ( $C_{24}H_{12}$ ) und Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (HBC,  $C_{42}H_{18}$ ) aufzeigen. Dies sind planare scheibenförmige Moleküle, die aus sechs bzw. zwölf Benzolringen bestehen. In diesen Molekülen sind die Atome der mittleren Benzolring(e) in derselben Umgebung wie in Graphen, was sich in einer Ähnlichkeit der elektronischen Struktur zu Graphen

äußern sollte. Auf der anderen Seite sollten sich diese Substanzen wie gewöhnliche molekulare Adsorbate verhalten. Im folgenden Unterkapitel werden zuerst die molekularen Eigenschaften charakterisiert. So zeigt sich für Coronen eine typische Kopplung zwischen den Molekülschwingungen und dem Photoelektron, welche charakteristisch auf die Umgebung reagiert. Dies wird insbesondere für den Vergleich mit den stark wechselwirkenden Systemen NTCDA auf Ag(110) oder Cu(100) interessant, die neben den  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffringen über funktionelle Sauerstoffgruppen verfügen. Die Verbindung zu Graphen kann man für Coronen und HBC anhand deren Wellenfunktionen und insbesondere anhand deren  $E(k_{\parallel})$ -Verhalten ableiten. Hierbei zeigt sich im Rahmen eines einfachen Quantentrogmodells, dass eine Quantisierung der Graphen-Bänder auf diskrete Energieniveaus in Coronen und HBC stattfindet. Um dies nachweisen zu können, wurden diese Moleküle in hochgeordnete molekulare Monolagen aufgewachsen und deren elektronische Struktur mittels winkelaufgelöster Photoemission experimentell bestimmt.

## 4.1 Die Materialsysteme Coronen und HBC auf Ag(111) und Au(111)

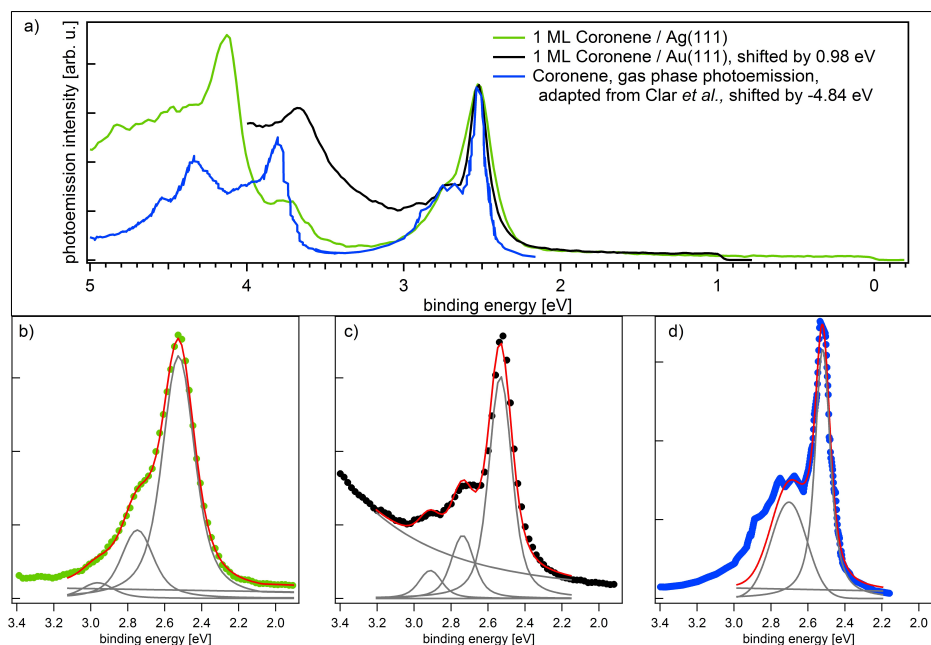
Um die elektronische Struktur von Coronen und HBC mittels winkelaufgelöster Photoemission eindeutig untersuchen zu können, ist es wichtig, diese in hochgeordneten Schichten herstellen zu können. Hierfür eignen sich laut Literatur Silber- und Goldeinkristalle mit einer (111)-Oberfläche [121, 158–162], da sich die Moleküle hier in einer eindomänen Überstruktur mit jeweils einem Molekül pro Einheitszelle anordnen. Das bedeutet, dass das winkelaufgelöste Photoemissionssignal der Moleküllage direkt zurückgeführt werden kann auf das Photoemissionssignal eines Moleküls, falls die Wechselwirkung zwischen den Molekülen vernachlässigbar klein ist. Die geometrische Anordnung von Coronen, wie sie bereits in der Literatur beschrieben wurde [158, 160], ist in Abb. 4.1 dargestellt. Mit Hilfe der LEED-Messung kann man das Wachstum der Monolage verfolgen, wobei die LEED-Reflexe am schärfsten werden, wenn genau eine Monolage Coronen auf der Ag(111)- oder Au(111)-Oberfläche vorhanden ist. Die resultierende Überstruktur auf beiden Substratoberflächen ist durch die Überstrukturmatrix  $\begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$  gegeben. Ein ähnlicher Wachstumsmodus stellt sich für HBC auf den Ag(111)- oder Au(111)-Oberflächen ein. Die etwas größeren Moleküle wachsen in einer  $\begin{pmatrix} 5 & 0 \\ 0 & 5 \end{pmatrix}$  Überstruktur auf [121, 161, 162], wobei hier zusätzlich eine Verdrehung der molekularen Symmetrieachsen von ca.  $5^\circ$  gegenüber den Substratvektoren beobachtet wird [121]. Darüber hinaus existiert in der Literatur [161, 162] für HBC auf Au(111) noch eine zweite um  $30^\circ$  verdrehte Überstruktur, die aber in den weiteren Experimenten nicht beobachtet wurde.



**Abbildung 4.1:** Geometrische Ordnung der Coronen bzw. HBC Moleküle: a) zeigt das LEED-Bild einer Monolage Coronen in der  $4 \times 4$ -Überstruktur auf einer Ag(111)-Oberfläche mit einer Elektronenenergie  $E_{kin} = 76$  eV. (Die Beugungsmaxima, die durch das Ag(111)-Substrat verursacht werden, sind in der Simulation durch rote Ringe markiert; Maxima, die durch die Coronen-Überstruktur verursacht werden, sind durch blau Ringe markiert.) b) entsprechend auf einer Au(111)-Oberfläche mit einer Anregungsenergie von  $E_{kin} = 21$  eV. c) zeigt das LEED-Bild einer Monolage HBC auf Ag(111) in einer  $5 \times 5$ -Überstruktur mit  $E_{kin} = 20$  eV, d) entsprechend auf Au(111) mit  $E_{kin} = 23$  eV e)-h) skizzieren die Realraumanordnungen der Moleküle zu den in a)-d) gezeigten LEED-Bildern, wobei das Molekül durch ein Kugel-Stab Modell und die Ausdehnung des Moleküls durch eine Isofläche der berechnete Gesamtelektronendichte dargestellt wird.

## 4.2 Das höchste besetzte Coronen-Orbital

Eine erste Charakterisierung der Coronen-Monolage lässt sich bereits anhand winkelintegrierter Photoemissionsmessungen durchführen. Abb. 4.2 zeigt das Spektrum von Coronen auf Ag(111) und Au(111) bei  $T=60$  K,  $h\nu = 21,2$  eV,  $k_x=1,7 \text{ \AA}^{-1}$  sowie für Coronen in der Gasphase aus Clar *et al.* [62]. Die Spektren wurden jeweils so verschoben, dass der HOMO-Zustand bei gleicher Energie liegt. Die Bindungsenergie des HOMO relativ zur Fermikante auf Ag(111) ist hierbei  $E_B=2,52$  eV, auf Au(111) ist die Bindungsenergie mit  $E_B=1,55$  eV deutlich kleiner. Das HOMO in der Gasphase hat eine Bindungsenergie referenziert auf das Vakuumniveau von  $E_{B,vac}=7,3$  eV [62, 163]. Tiefer gebundene Zustände folgen dann bei höheren Bindungsenergien, wobei für Coronen auf Ag(111) die Spektren von den intensiven Ag-4d-Bändern ab  $E_B=4,0$  eV überlagert sind, auf Au(111) von den Au-5d-Bändern bereits ab  $E_B=2,5$  eV. In der Literatur existieren unterschiedliche Modelle, die erklären, wie sich die Energieniveaus von Molekül und Substrat anordnen, wenn kein Ladungstransfer zwischen Metall und Molekül stattfindet [164, 165]. Der Schlüsselparameter, der für die Anordnung der Energieniveaus in diesem Fall verantwortlich ist, ist die Austrittsarbeit des Metalls. Leider war es nicht möglich, mit dem Messaufbau diese direkt zu messen, die Werte in der Literatur schwanken für Ag(111):  $\Phi = 4,56.. 4,90$  eV



**Abbildung 4.2:** Valenzbandphotoemission von einer Monolage Coronen auf Ag(111) bzw. Au(111) mit  $h\nu = 21,2$  eV bei  $T=60$  K,  $k_x=1,7 \text{ \AA}^{-1}$ , sowie für Coronen in der Gasphase. In a) wurden die Spektren so verschoben, dass das Hauptmaximum des HOMO jeweils bei der gleichen Bindungsenergie von  $E_B=2,52$  eV liegt. Bei höheren Bindungsenergien erkennt man neben dem HOMO-1 bei  $E_B \approx 3,7$  eV die dominanten Ag-4*d*- bzw. Au-5*d*-Bänder des jeweiligen Substrats. In b) ist für Coronen/Ag(111), in c) für Coronen/Au(111) und in d) für Coronen in der Gasphase jeweils ein Detailausschnitt des HOMO-Bereichs gezeigt. Für das HOMO auf Ag(111) bzw. Au(111) lässt sich die Form mit einer Monomodalanalyse reproduzieren (graue Kurven), sodass man die Modellkurve (rot) erhält. Für Coronen/Ag(111) wurde ein linearer Untergrund angenommen, für Coronen/Au(111) ein lorentzartiger Untergrund der durch die benachbarten Au-5*d*-Bänder verursacht wird. Die Vergleichsmessungen von Coronen in Gasphase wurden von Clar *et al.*[62] entnommen. Adapted with permission from Clar *et al.*, Journal of the American Chemical Society, (1981), **103**, 1320-1328. Copyright (2013) American Chemical Society

und für Au(111):  $\Phi = 5,15.. 5,31$  eV [24, 166]. Für weitergehende Betrachtung sei an dieser Stelle auf diverse Publikationen zur Anpassung der Energieniveaus in Metall-Organik-Systemen verwiesen [164, 165, 167].

Die relativ schwache Wechselwirkung zwischen Coronen und Ag(111) bzw. Au(111) (verglichen mit PTCDA auf Ag(111) oder Cu(111) [22, 24, 123, 168]) sieht man daran, dass hier kein Ladungstransfer stattfindet, der eine Füllung des LUMO zur Folge hätte. Dennoch lässt sich ein deutlicher Trend beim Übergang von Coronen in der Gasphase über Coronen auf Au(111) zu Coronen auf Ag(111) ausmachen. Die HOMO-Form zeigt charakteristische Unterschiede, die auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen Ag(111) und Coronen hinweisen. Wie bereits in Unterkapitel 2.4 erwähnt, ist die asymmetrische HOMO-Form eine Konsequenz der Kopplung des Photolochs an Molekülschwingun-

**Tabelle 4.1:** Coronen-HOMO-Parameter:  $E_B$  bezeichnet die Bindungsenergie des HOMO-Maximums (für die Gasphasenmessung gegenüber dem Vakuumniveau, für die Messungen auf Ag(111) bzw. Au(111) gegenüber dem Fermi-niveau),  $E_{vib}$  den Abstand zwischen den einzelnen Vibrationsmoden, S den Huang-Rhys-Faktor bestimmt aus dem Intensitätsverhältnis des 0-1 zum 0-0 Übergang,  $\Gamma_{(L)}$  den lorentzartigen Anteil sowie  $\Delta_{(G)}$  den gaussartigen Anteil zur Halbwertsbreite der Voigtprofile. Für die Gasphase wurden die Parameter  $\Gamma_{(L)}$  und  $\Delta_{(G)}$  aus Clar *et al.* [62] extrahiert,  $E_{vib}$  und S aus Boschi *et al.* [171]

	$E_B$ [eV]	$E_{vib}$ [meV]	S	$\Gamma_{(L)}$ [meV]	$\Delta_{(G)}$ [meV]
Gasphase[62, 171]	7.3	180±30	0,50±0,1	69±40	60±40
Au(111)	1.55	190±30	0,36±0,05	76±30	100±30
Ag(111)	2.52	220±30	0,25±0,05	123±40	129±40

gen. Von der Molekül-Substrat-Wechselwirkung werden mehrere Parameter beeinflusst, zum einen die Vibrationsenergien  $E_{vib}$ , aber auch der Huang-Rhys-Faktor  $S_i$  und die Lorentzbreite der einzelnen vibronischen Komponenten  $\Gamma_{(L)}$  [51, 57, 58, 61, 169, 170]. Der Einfluss der Wechselwirkung mit der Oberfläche auf die Ladungsreorganisationsenergien  $\lambda = 2\sum S_i h\nu_i$  erfolgt über eine Kopplung der Substratphononen an die Molekülschwingungen. Dies spiegelt sich folglich in einer Veränderung von Huang-Rhys-Faktor  $S_i$  und Vibrationsenergie  $E_{vib}$  wieder. Dieser Effekt wurde systematisch bereits bei Pentacen auf einer Graphitoberfläche theoretisch und experimentell untersucht [57, 59].

Ein ähnliches Verhalten beobachtet man auch bei Coronen auf Ag(111) bzw. Au(111). Abb.4.2b)-d) zeigt das HOMO von Coronen auf den beiden Edelmetalloberflächen sowie in der Gasphase. In allen Messungen zeigt das HOMO die typisch asymmetrische Form, wie sie für Schwingungsanregungen in Photoemissionsspektren charakteristisch ist [51, 170]. Für Coronen/Ag(111) und Coronen/Au(111) lässt sich die Schwingungsprogression in der Näherung einer effektiven Mode analysieren; in den Gasphasenmessungen von Clar *et al.* [62] ist dies nicht eindeutig möglich, da die Schrittweite der Datenpunkte und das Signal-Rauschverhältnis bei höheren Vibrationsanregungen nicht ausreichend gut sind. Für den Vergleich der Profilbreite des 0-0 Übergangs sind die Daten aber hervorragend geeignet. Eine detaillierte Analyse der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Vibrationskomponenten von Coronen in der Gasphase lässt sich mit den Daten von Boschi *et al.* [171] durchführen (nicht in dieser Arbeit graphisch reproduziert aufgrund des strikten Copyrights). Allerdings zeigt der 0-0 Übergang in dieser Veröffentlichung eine größere Breite als in Clar *et al.*, sodass für den Vergleich mit den adsorbierten Moleküllagen die Breiten aus letzterer Veröffentlichung herangezogen wurden.

Bereits in Abb.4.2a) wird deutlich, dass der 0-0 Übergang von Coronen in der Gasphase die geringste Halbwertsbreite zeigt. Die Form des 0-0 Übergangs lässt sich am besten mit einem Voigtprofil beschreiben. In Tabelle 4.1 sind die einzelnen Parameter der Kurvenanpassung an den Hauptübergang gezeigt. Für Coronen auf Ag(111) und Au(111) wurde ein Modell verwendet, bei dem der Abstand zwischen den einzelnen Moden  $E_{vib}$

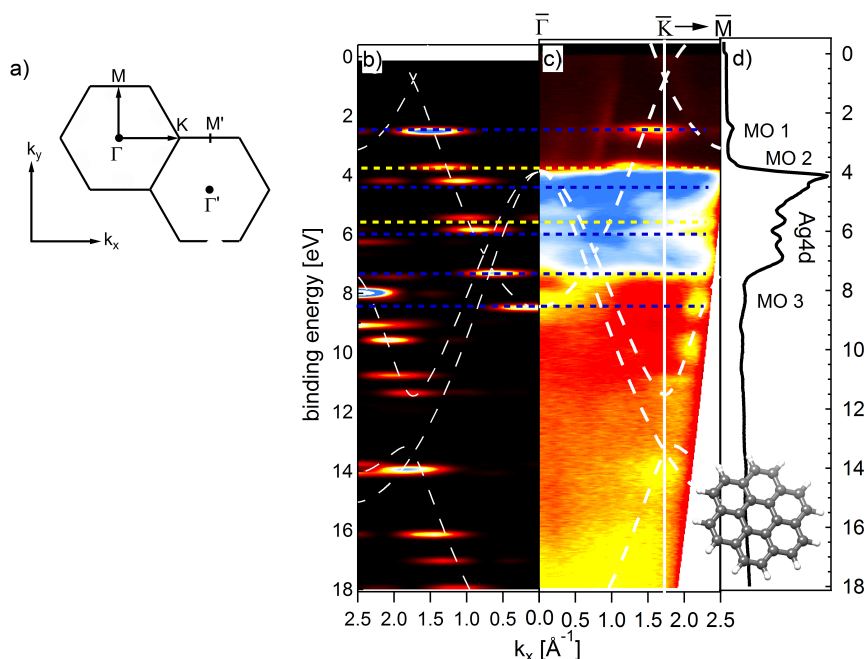
sowie die Gauss- und Lorentzbreiten konstant gehalten wurden. Diese Parameter sind ebenfalls in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Für die Gasphase erhält man eine Lorentzbreite im Bereich von  $\approx 69$  meV, die sich auf 76 meV auf Au(111) erhöht. Auf Ag(111) ist der Hauptübergang deutlich breiter, sodass die Schulter zu höherer Bindungsenergie weniger deutlich ausgeprägt erscheint. Dies zeigt sich ebenfalls im lorentzartigen Anteil der Halbwertsbreite, welcher auf 123 meV ansteigt. Dieser Effekt lässt sich hauptsächlich durch eine verkürzte Lebensdauer des Photolochs erklären, wobei eine bessere Kopplung an das Substrat zu einer Verkürzung der Lebensdauer führt (vgl. NTCDA auf Cu(100) oder Ag(110) in Abschnitt 6.4.1). Weitere Effekte, die zu einer Verbreiterung der molekularen Strukturen führen, äußern sich vor allem in unterschiedlichen Gaussbreiten, wie beispielsweise unterschiedliche Filmhomogenitäten. Eine Dispersion der molekularen Zustände auf einer für diese Analyse relevanten Größenordnung kann durch winkelabhängige Messungen ausgeschlossen werden (vgl. Abb. 4.3c)) Damit lässt sich konstatieren, dass die Kopplung von Coronen an Ag(111) stärker ausfällt als an Au(111), ein Trend, der bereits von der Adsorption anderer Moleküle bekannt ist [24, 172, 173].

Neben den unterschiedlichen Breiten lassen sich darüber hinaus auch die Vibrationsenergie und der Huang-Rhys-Faktor der effektiven Mode extrahieren. Auf beiden Substraten erhält man einen typischen Abstand der Vibrationskomponenten von  $E_{vib} \approx 200$  meV sowie ein Intensitätsverhältnis vom 0-1 zum 0-0 Übergang, d.h. einen Huang-Rhys-Faktor, im Bereich von 0,3. In der Gasphase ist die Energie der effektiven Mode  $E_{vib}=180$  meV etwas kleiner und der Huang-Rhys-Faktor mit  $S=0,5$  etwas größer (vgl. Ref. [171]), d.h. wie schon bei der Lorentzbreite in beiden Fällen näher an dem Wert für Coronen auf Au(111). *Ab-initio*-Rechnungen an einem isolierten Coronen Molekül auf einem B3LYP-Level in Ref. [174] zeigen, dass eine Vibrationsmode besonders stark an die Photoelektronen koppelt. Deren Energie beträgt  $E_{vib}=1668 \text{ cm}^{-1}$ , bzw.  $E_{vib}=207$  meV und liegt somit ziemlich nahe an der experimentell bestimmten Modenenergie. Zusammen mit dem Huang-Rhys-Faktor lässt sich die Reorganisationsenergie der Ladungsträger  $\lambda = 2 \sum S_i \hbar \nu_i$  berechnen. Im Rahmen der Marcus-Theorie bestimmt diese neben dem Transferintegral  $J$  die Hüpftrate der Ladungsträger zwischen benachbarten Molekülen, wobei die Rate mit  $\omega = J^2 \frac{1}{\lambda} \exp(-\lambda)$  skaliert. Daraus folgt, dass für größere Reorganisationsenergien die Transferrate abnimmt, was sich auf ein „self-trapping“ der Ladungsträger zurückführen lässt [175]. Aus den Messungen erhält man für Coronen  $\lambda_{Gas}=(180 \pm 47)$  meV,  $\lambda_{Au}=(137 \pm 29)$  meV und  $\lambda_{Ag}=(110 \pm 27)$  meV, in der Literatur finden sich für isoliertes Coronen Werte von 118 meV bis 130 meV [175, 176]. Die gute Übereinstimmung mit der Literatur zeigt das Potenzial der Methode, um elementare Parameter für den Ladungstransport experimentell mittels Photoemission zu bestimmen [51]. Die Reorganisationsenergie lässt sich durch verschiedene Änderungen am Molekül beeinflussen. So verringert sich diese, wenn man beispielsweise zum größeren Molekül HBC übergeht ( $\lambda=100$  meV [175]). Ersetzt man die Wasserstoffterminierung von Pentacen, erhöht sich die Reorganisationsenergie von  $\lambda=100$  meV auf  $\lambda=252$  meV für das fluorierte Pentacen PFP [58].

Insgesamt betrachtet zeigt sich, dass das Photoemissionssignal von Coronen eine Schwingungsprogression aufweist, die typisch für kleine Moleküle ist. Der deutlichste Unterschied zwischen Ag(111) und Au(111) äußert sich an der Lorentzbreite der einzelnen Komponenten des HOMO. Die Konfiguration der Schwingungspotenziale im Grundzustand und angeregten Zustand ändert sich leicht zwischen Coronen in der Gasphase, auf Au(111) und auf Ag(111). Somit zeigen auch die Reorganisationsenergien eine leichte Verringerung, je stärker das Molekül mit dem Substrat wechselwirkt. Für die im folgenden Kapitel untersuchten Eigenschaften wird sich herausstellen, dass die Bindungsenergien der verschiedenen Orbitale und ihre Form im Realraum/Impulsraum nahezu unbeeinträchtigt von der Adsorption auf dem Ag(111)-Substrat bleiben, sodass für dieses System die HOMO-Verbreiterung der deutlichste Indikator für die Kopplung an das Substrat bleibt.

### 4.3 Coronen und HBC als $\pi$ -konjugierte Moleküle

Der molekulare Charakter von Coronen und HBC wird darüber hinaus über die Anordnung der Molekülstrukturen in  $k_{\parallel}$ - und  $E_B$ -Richtung deutlich. Auf Ag(111) sind für Coronen neben dem HOMO-Orbital weitere Zustände auflösbar, was in Abb. 4.3 sichtbar wird. In Abb. 4.3d) ist ein größerer Ausschnitt aus dem winkelintegrierten Spektrum zu sehen, wobei drei Molekülzustände gesondert markiert sind, das HOMO bei  $E_B = 2,5$  eV mit der Bezeichnung durch MO1, das HOMO-1 bei  $E_B = 3,7$  eV mit MO2 und ein tiefer gebundener Zustand MO3 bei  $E_B = 8,4$  eV. Das intensive Signal zwischen  $E_B = 3,8$  eV und  $E_B = 7,7$  eV wird von den Silber-4d-Zuständen verursacht, sodass in diesem Bereich keine Coronen-Zustände eindeutig identifiziert werden können. Mehr Informationen über die einzelnen Zustände erhält man, indem man das Photoemissionssignal winkelaufgelöst betrachtet. Auf Abb. 4.3c) kann man ebenfalls das HOMO bzw. MO1 erkennen, wobei das Maximum der Intensität bei  $k_x = 1,7 \text{ \AA}^{-1}$  lokalisiert ist. MO2 erscheint bei etwas kleinerem Parallelimpuls  $k_x$ . Tiefer gebundene Molekülorbitale nach den Ag-4d-Zuständen lassen sich zum einen am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt mit  $E_B = 8,4$  eV erkennen sowie bei  $k_x = 2 \text{ \AA}^{-1}$ . Bei diesen hohen  $k_x$ -Werten treten in direkter energetischer Nachbarschaft noch zwei weitere Zustände auf, außerdem findet sich ein Zustand bei  $k_x \approx 1,7 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $E_B = 14,5$  eV. Bei noch höheren Bindungsenergien kann mit einer Anregungsenergie von  $h\nu = 40,8$  eV keine Aussage getroffen werden, da hier der Sekundärelektronenuntergrund das Photoemissionssignal dominiert. Neben den 4d-Zuständen des Substrats findet man auch noch ein  $sp$ -Band im Spektrum, wobei dieses energetisch zwischen den 4d-Zuständen und der Fermikante bei  $k_x \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$  in der Photoemission lokalisiert ist. Weitere substratinduzierte Zustände treten hier nicht auf, der Shockleyzustand am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt bei  $E_B = 63$  meV [177] wurde vermutlich durch die Coronen-Absorption über die Fermikante in den unbesetzten Bereich geschoben. Für Coronen/Au(111) ist in Abb. A3 ein Detailausschnitt um den Oberflächenzustand gezeigt. Hierbei kann man erkennen, dass der Shockleyzustand um 170 meV zu kleinerer Bindungsenergie ver-



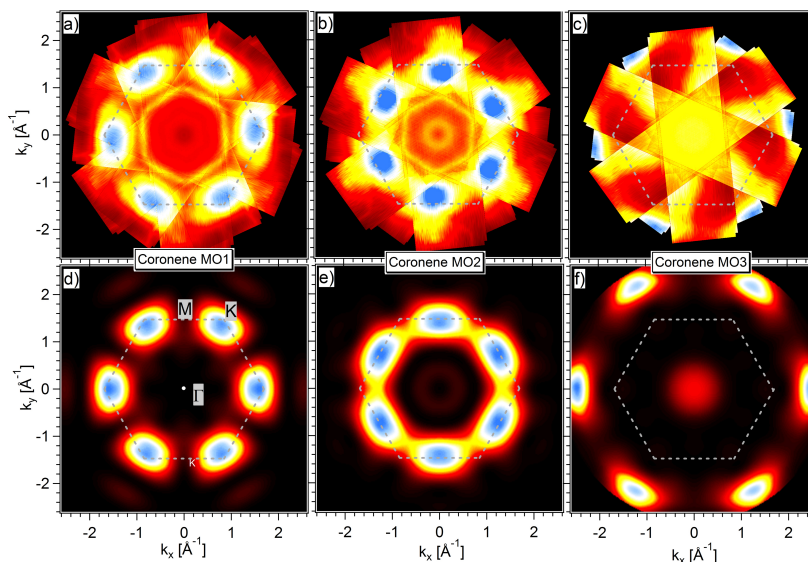
**Abbildung 4.3:** Winkel aufgelöste Verteilung der Photoemissionsintensität als Funktion von Parallelimpuls  $k_x$  und Bindungsenergie in  $\bar{\Gamma} - \bar{K} - \bar{M}$ -Richtung von einer Monolage Coronen auf Ag(111): a) skizziert die Hochsymmetrierichtungen im Adsorbatsystem, b) zeigt die mittels DFT berechnete Intensitätsverteilung für ein isoliertes Coronen-Molekül. c) zeigt die experimentellen Daten für eine Messung mit  $h\nu = 40,8$  eV bei  $T = 70$  K. Die gestrichelten weißen Linien zeigen die Graphen-Bandstruktur. Die blauen und gelben Linien zeigen die Lösungen für die Energieeigenwerte von  $\pi$ -Band-Elektronen von Graphen in einem zylindrischen Quantentrog von der Größe des Coronen-Moleküls. d) zeigt das winkelintegrierte Spektrum, die im Text näher behandelten Coronen Zustände sind mit MO1-MO3 bezeichnet. Zusätzlich ist unten rechts ein einzelnes Coronen-Molekül skizziert. Bereits erschienen in M. Wießner *et al.* [27]

schoben wurde. Weiterhin ist der Oberflächenzustand nun nicht mehr nur am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt des Au(111)-Substrates lokalisiert, sondern ebenfalls an den  $\bar{\Gamma}$ -Punkten, die durch die Coronen-Überstruktur induziert werden. Ein analoges Verhalten wurde für die Adsorbatsysteme PTCDA bzw. NTCDA auf Ag(111) oder Au(111) ausführlich in der Literatur diskutiert [178–183].

Die beschriebene Verteilung der Coronen-Zustände im  $E - k$ -Richtung lässt sich mit quantenchemischen Rechnungen vergleichen. Wie in Unterkapitel 2.3 beschrieben wurde, kann die  $k_{\parallel}$ -Raumverteilung der Photoemissionsintensität durch eine Fouriertransformation der Wellenfunktion im Anfangszustand genähert werden. Abb. 4.3a) zeigt eine DFT-Rechnung für ein isoliertes Molekül (Details zu den Rechnungen siehe Ref. [27]), wobei die Energieposition aller Orbitale so verschoben wurde, dass das theoretisch berechnete HOMO mit der Messung übereinstimmt. Außerdem wurde die Energieachse um einen Faktor von 1,1 gestreckt, um systematische Fehler der verwendeten Funktionale in der DFT-Rechnung zu kompensieren [184]. Die Energie- sowie die  $k_{\parallel}$ -Positionen der



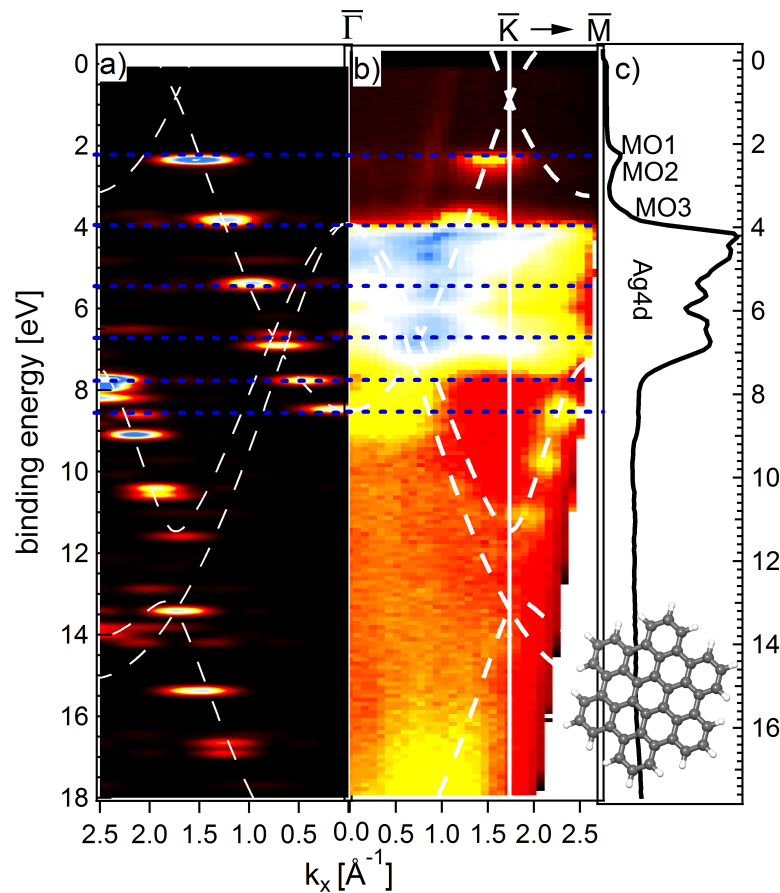
jeweiligen sichtbaren Coronen Zustände stimmen ziemlich gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Um die einzelnen Zustände eindeutig identifizieren zu können, ist ein Vergleich der  $k_x - k_y$ -Intensitätsverteilungen bei der jeweiligen Bindungsenergie des Orbitals hilfreich.



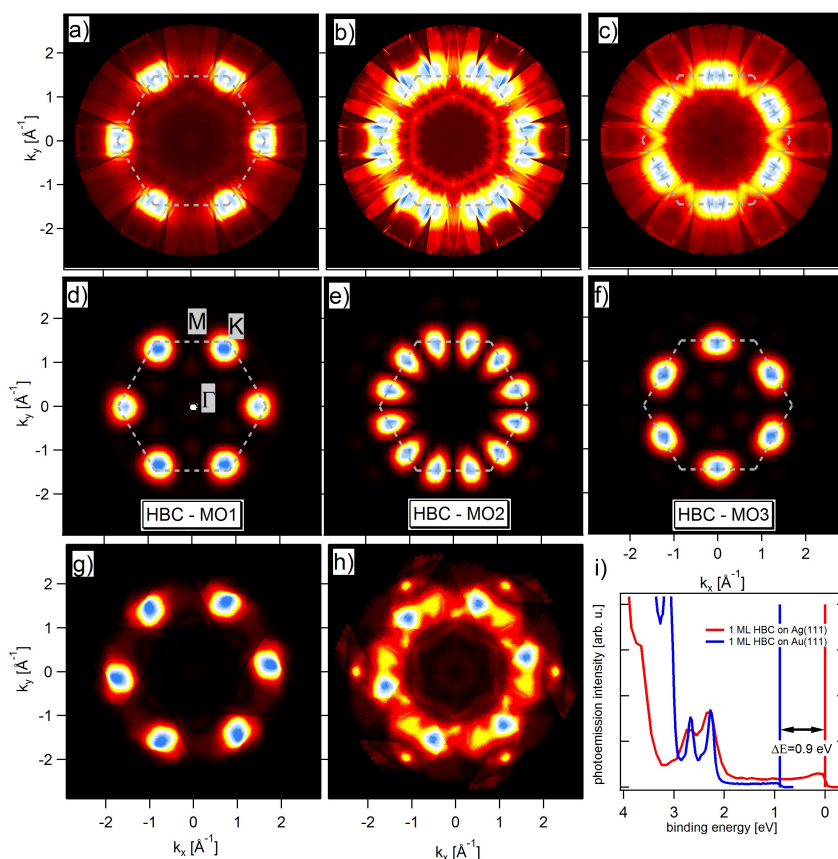
**Abbildung 4.4:**  $k_x - k_y$ -abhängige ARPES Intensitätsverteilungen von einer Monolage Coronen auf Ag(111) mit  $h\nu = 40.8$  eV für die Zustände MO1 a), MO2, b) und MO3 c). Die zugehörigen DFT-basierten Rechnungen an einem isolierten Coronen Molekül sind in d)-f) gezeigt. Die gestrichelten Sechsecke repräsentieren die Brillouin-Zone von Graphen. Bereits erschienen in M. Wießner *et al.* [27].

Abb. 4.4 zeigt den Vergleich der experimentellen a)-c) mit den jeweiligen theoretischen Intensitätsverteilungen d)-f) der drei Orbitale MO1-3. Das HOMO zeigt eine sechsfache Symmetrieachse, mit den Intensitätsmaxima jeweils an den  $\bar{K}$ -Punkten, die sich an den Ecken des gestrichelten Hexagons befinden. Bereits hier zeigt sich eine Ähnlichkeit zur Graphen-Fermifläche [185], bei der ebenfalls an den  $\bar{K}$ -Punkten das  $\pi$ -Band die Fermienergie schneidet. Die Betragsquadrate der zugehörigen Coronen Realraumwellenfunktionen sind in Abb. A4 gezeigt, wobei die Wellenfunktion von MO1  $\pi$ -Charakter hat und jeweils über den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen lokalisiert ist. MO2 ist zu etwas kleineren  $k_{\parallel}$ -Werten verschoben, die Intensitätsmaxima sind hier an den  $\bar{M}$ -Punkten lokalisiert. Für MO3 kann man zwei verschiedene Strukturen erkennen. Zum einen ist ein breites Maximum am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt zu erkennen, welches durch das energetisch niedrigste  $\pi$ -Orbital zu erklären ist (Abb. A4). Zum anderen existiert ein Intensitätsmaximum bei  $k_{\parallel} = 2,0 \text{ \AA}^{-1}$ , das von einem  $\sigma$ -Orbital verursacht wird. Zudem sind zwei weitere  $\sigma$ -Zustände in Abb. 4.3c) bei etwas höherer Bindungsenergie zu erkennen. In der Rechnung sind die  $\pi$ - und  $\sigma$ -Zustände für MO3 energetisch um ca. 0,5 eV voneinander separiert, wohingegen sie im Experiment bei ungefähr gleicher Bindungsenergie auftreten. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Selbstwechselwirkungsfehler

in der DFT-Rechnung für  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitale unterschiedlich sind, wodurch ein Versatz der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungsenergie entstehen kann. Zusätzlich zu den Intensitäten die von Coronen verursacht werden, findet man einen Substratbeitrag in den jeweiligen Verteilungen. Bei MO1 und MO2 befindet sich bei etwas kleineren  $k_{\parallel}$ -Werten ein scharfes Hexagon, welches den Substrat- $sp$ -Bändern zugeordnet werden kann. Bei MO2 überlagert zusätzlich die ansteigende Flanke der Ag-4d-Zustände das Photoemissionssignal des Moleküls, sodass die Verschiebung zu kleineren  $k_{\parallel}$ -Werten hierdurch verursacht sein kann.



**Abbildung 4.5:** Winkelauflöste Verteilung der Photoemissionsintensität als Funktion von Parallelimpuls  $k_x$  und Bindungsenergie in  $\bar{\Gamma} - \bar{K} - \bar{M}$ -Richtung von einer Monolage HBC: a) zeigt die mittels DFT berechnete Intensitätsverteilung für ein isoliertes HBC-Molekül, b) die zugehörigen experimentellen Daten auf Ag(111) für eine Messung mit  $h\nu = 40,8$  eV bei  $T = 70$  K. Die gestrichelten weißen Linien symbolisieren die Graphen-Valenzbandstruktur. Die blauen Linien markieren die Lösungen für die Energieeigenwerte von  $\pi$ -Band-Elektronen von Graphen in einem zylindrischen Quantentrog von der Größe des HBC-Moleküls. c) gibt das winkelintegrierte Spektrum wieder, die im Text näher behandelten HBC-Zustände sind mit MO1-MO3 bezeichnet. Zusätzlich ist unten rechts ein einzelnes HBC-Molekül skizziert. Bereits erschienen in M. Wießner *et al.* [27]



**Abbildung 4.6:** a)-c) zeigen die  $k_x - k_y$ -abhängigen Photoemissionsverteilungen für MO1-MO3 von HBC auf Ag(111) mit  $h\nu=40,8$  eV, d)-f) dazu im Vergleich die theoretischen Winkelverteilungen eines isolierten Moleküls. In g), h) sind schließlich MO1 und MO2 auf einer Au(111) Oberfläche mit  $h\nu = 40$  eV bei  $T = 100$  K dargestellt, MO3 ist auf Au(111) von den Au4*f*-Zuständen verdeckt, wie im EDC in i) ersichtlich ist. Bereits auszugsweise erschienen in M. Wießner *et al.* [27]. Die Messungen von HBC auf Au(111) wurden freundlicherweise von J. Zirotff zur Verfügung gestellt.

Abb. 4.5 und 4.6 zeigen, analog zu Coronen, die winkelaufgelösten Photoemissionsdaten für eine Monolage HBC. Die  $E - k_x$ -Abhängigkeit für HBC auf Ag(111) in Abb. 4.6a), b) gleicht dem oben beschriebenen Coronen. Kleine Änderungen sind in der Energieposition einzelner Zustände erkennbar, außerdem ist die Verbreiterung in  $k_x$ -Richtung etwas geringer. Dies ist auch in den  $k_x - k_y$ -Verteilungen in Abb. 4.6a)-c) erkennbar, wobei MO1 und MO3 eine starke Ähnlichkeit zu MO1 und MO2 von Coronen aufweisen. Die zugehörigen Realraumwellenfunktionen für die HBC-Zustände sind in Abb. A5 dargestellt, wobei man für MO1 eine ähnliche Dichteverteilung wie bei MO1 von Coronen erkennen kann. Die größere Anzahl an Benzolringen führt schließlich dazu, dass die Fouriertransformierte des Orbitals schmalere Breiten in  $k_{\parallel}$ -Richtung zeigt.

Im Gegensatz zu MO1 und MO3 kann man für MO2 keine Entsprechung bei Coronen finden. Für diesen Zustand zeigt sich des Weiteren auch eine geringfügige Abweichung der Theorie von den Messungen. Die zwölf Intensitätsmaxima sind nicht kreisförmig gleichverteilt, wie es die Rechnung vorhersagt, sondern in sechs Zweiergruppen angeordnet. Die Vergleichsmessung dafür auf einem Au(111)-Substrat ist in Abb. 4.6h) gezeigt. Auch hier sind die Maxima in Zweiergruppen angeordnet, zusätzlich kommt es hier noch zu einem Intensitätsunterschied innerhalb einer Zweiergruppe. Letzteres liegt an der Messgeometrie und den daraus resultierenden polarisationsabhängigen Intensitätsunterschieden. Die Verschiebung von Intensität in Zweiergruppen tritt somit sowohl auf Ag(111) als auch auf Au(111) auf, der genaue Mechanismus, der dazu führt, ist allerdings noch nicht eindeutig geklärt. Zum einen könnte Intensität von MO1 fälschlicherweise den Intensitätsverteilungen von MO2 zugeordnet worden sein, da sich die beiden Zustände nur sehr geringfügig in der Bindungsenergie unterscheiden (siehe Abb. 4.6i). Zum anderen könnte eine Verzerrung der Molekülgeometrie auf dem Substrat die Ursache für die Abweichung gegenüber der theoretischen Winkelverteilung sein. Eine leichte Deformation der äußeren Benzolringe würde sich besonders stark in der orbitalen Struktur von MO2 auswirken, da dieses genau an besagten Benzolringen lokalisiert ist (siehe Abb. A5).

## 4.4 Das Molekül als nano-Graphen – Quantenpunktzustände

Mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen ist es also möglich, sowohl die Energie- als auch Impulsverteilungen der planaren Moleküle Coronen und HBC zu beschreiben. Anstatt die elektronische Struktur des Moleküls aus seiner atomaren Zusammensetzung abzuleiten, kann man auch den umgekehrten Ansatz verwenden, indem man das Molekül als räumlich eingeschränktes Graphen betrachtet. Eine solche Einschränkung führt zu einer Diskretisierung von Energieniveaus, wie sie für Coronen oder HBC beobachtet werden kann. Dabei hängt der Abstand zwischen den einzelnen Energieniveaus von der Größe des Quantentrogs ab. Die geometrische Ähnlichkeit zu Graphen wiederum kann man an der Verteilung der Zustände im  $k_{\parallel}$ -Raum erkennen. Um dies deutlich zu machen, sind in Abb. 4.3b,c) für Coronen und in Abb. 4.6a,b) für HBC die Graphen-Bänder der jeweiligen Hochsymmetrierichtung als weiße gestrichelte Linien den Messungen und Rechnungen überlagert [149]. Man kann leicht erkennen, dass das Intensitätsmaximum in  $k_x$ -Richtung aller molekularen Zustände auf den jeweiligen Graphen-Bändern liegt. Offensichtlich genügen bereits drei bzw. vier Benzolringe in einer Richtung, um die Bandstruktur des unendlich ausgedehnten Graphen vorwegzunehmen. Die Ausdehnung des Quantentrogs  $\Delta x$  dagegen bestimmt, neben dem Abstand der Energieniveaus  $\Delta E$ , die Verbreiterung  $\Delta k$  in  $k_{\parallel}$ -Richtung, wie sich bereits aus Heisenbergs Unschärferelation ableiten lässt. Der Unterschied in der lateralen Ausdehnung zwischen Coronen und HBC macht sich deshalb in einer unterschiedlich starken Verbreiterung in  $k_{\parallel}$ -Richtung bemerkbar, so sieht man im Experiment für das HOMO von HBC schärfere Strukturen als

für Coronen (Linienbreite in  $k_x$  ist ca. 7% kleiner). Es ist möglich, mittels eines einfachen Quantentrogmodells die Energiewerte von Coronen und HBC zu berechnen. Erweitert man das einfache quantenmechanische Modell des Teilchens in einem unendlich hohen eindimensionalen Potenzialtopf [84] auf einen zweidimensionalen kreisförmigen Potenzialtopf, kommt man zu folgendem Ergebnis [186, 187]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r) \text{ mit } V(r) = 0 \text{ für } r < R, V(r) = \infty \text{ für } r > R$$

Die Schrödingergleichung mit der reduzierten Planckkonstante  $\hbar$  und der reduzierten Masse  $\mu$  lässt sich auf die Form von

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(r, \theta) = 0, \text{ mit } k^2 = 2\mu E/\hbar^2$$

bringen, wobei die Randbedingung  $\psi(R, \theta) = 0$  erfüllt sein muss. Die Lösungen lassen sich in Winkel- und Radialteil zerlegen:

$$\psi(r, \theta) = R(r)\Theta_m(\theta) \text{ mit } \Theta_m(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\theta}$$

Die Differentialgleichung für die Radialgleichung

$$\frac{d^2R(r)}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dR(r)}{dr} + \left(k^2 - \frac{m^2}{r^2}\right)R(r) = 0,$$

lässt sich als Besselsche Differentialgleichung identifizieren, wobei die Lösungen dieser Gleichung durch die Besselfunktionen  $J_{|m|}(kr)$  gegeben sind. Die Randbedingung  $\psi(R, \theta) = 0$  ist erfüllt, wenn  $J_{|m|}(kR) = 0$  erfüllt ist. Die  $n$ -te Nullstelle der  $m$ -ten Besselfunktion ist durch  $a_{(m,n_r)}$  gegeben, sodass sich die Energieeigenwerte des kreisförmigen Potenzialtopfs wie folgt darstellen lassen [186]:

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}[a_{(m,n_r)}]^2$$

In die Berechnung der Energiewerte der Quantentrogzustände fließen zwei Parameter ein, die Ausdehnung des Quantentrogs  $R$  sowie die effektive Masse des eingesperreten Teilchens  $\mu$ . Die Ausdehnung des Quantentrogs ergibt sich aus dem halben Durchmesser des Moleküls (bestimmt aus der größten Entfernung zwischen zwei Kohlenstoffatomen im Molekül), d.h.  $R_{Cor.} = 3,8 \text{ \AA}$  und  $R_{HBC} = 5,9 \text{ \AA}$ . Die Masse für das Elektron im Quantentrog ist gegeben durch die effektive Masse des jeweiligen Graphen-Bands. Das  $\pi$ -Band von Graphen kann man von seinem Minimum bei  $E_B = 8,4 \text{ eV}$  am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt bis zu einer Bindungsenergie von  $E_B = 2 \text{ eV}$  durch eine Parabel sehr gut nähern, wobei die Steigung der Parabel zu einer effektiven Masse von  $\mu = 1,3m_e$  führt. Für die  $\sigma$ -Bänder bei höheren Bindungsenergien ändert sich die Krümmung in dem Bereich, in dem Molekülzustände lokalisiert sind, sodass sich das einfache Quantentrogmodell für die  $\sigma$ -Zustände

nicht anwenden lässt. Für HBC sind die niederenergetischsten Lösungen des kreisförmigen Potenzialtopfs in Abb. 4.6 als horizontale blaue Linien gezeigt. Hierfür wurde die Bindungsenergie des niedrigsten Quantentrogzustandes auf den niedrigsten  $\pi$ -Zustand bei  $E_B=8,4$  eV geschoben. Obwohl die geometrische Struktur des HBC-Moleküls von einem Kreis deutlich abweicht und die äußeren Kohlenstoffatome in einer anderen chemischen Umgebung sind, kann das Quantentrogmodell die Energien des HBC-Moleküls erstaunlich gut wiedergeben. Somit lassen sich aus den Schnittpunkten des Graphen  $\pi$ -Bandes mit den Quantentrogenergien sowohl die Energie- wie auch die  $k_{\parallel}$ -Position der HBC-Zustände erklären.

Wendet man das Modell für Coronen analog zu HBC an, so erhält man für einen Quantentrogradius von  $R=3,8$  Å deutlich zu große Abstände zwischen den einzelnen Energieniveaus. Erst für einen Radius von  $R=5,0$  Å erhält man eine gute Übereinstimmung der Quantentroglösungen mit den experimentellen und DFT-berechneten Zuständen. Die Energien der Quantentrogzustände für Coronen mit  $R=5,0$  Å sind in Abb. 4.3 ebenfalls als horizontale blaue Linien gezeigt. Offensichtlich ist die Näherung des unendlich hohen kreisförmigen Potenzials für Coronen weniger gut erfüllt als für HBC, sodass man einen effektiv größeren Quantentrogradius erhält. Darüber hinaus existieren noch zwei weitere intensive Zustände, die nicht mit Lösungen des kreisförmigen Potenzials übereinstimmen und sind in Abb. 4.3 durch horizontale gelbe Linien gekennzeichnet. Die beiden Zustände sind jeweils ähnlich weit entfernt von Zuständen, die durch Quantentroglösungen beschrieben werden und durch blaue Linien gekennzeichnet sind. Dies deutet auf einen gemeinsamen Ursprung hin, wahrscheinlich kommt es aufgrund der reduzierten Symmetrie von  $D_{\infty h}$  auf  $D_{6h}$  zu einer Aufhebung entarteter Lösungen und somit zur beobachteten Aufspaltung im Experiment. Diese Aufspaltung ist für Coronen und ebenso für das in Abb. 4.7 gezeigte Circum-Coronen sichtbar, dagegen verschwindet diese für HBC. In den ersten beiden Fällen ist die geometrische Struktur der Moleküle nahezu hexagonal, HBC dagegen lässt sich aufgrund der sechs zusätzlichen Benzolringe offensichtlich besser durch eine Kreisscheibe nähern.

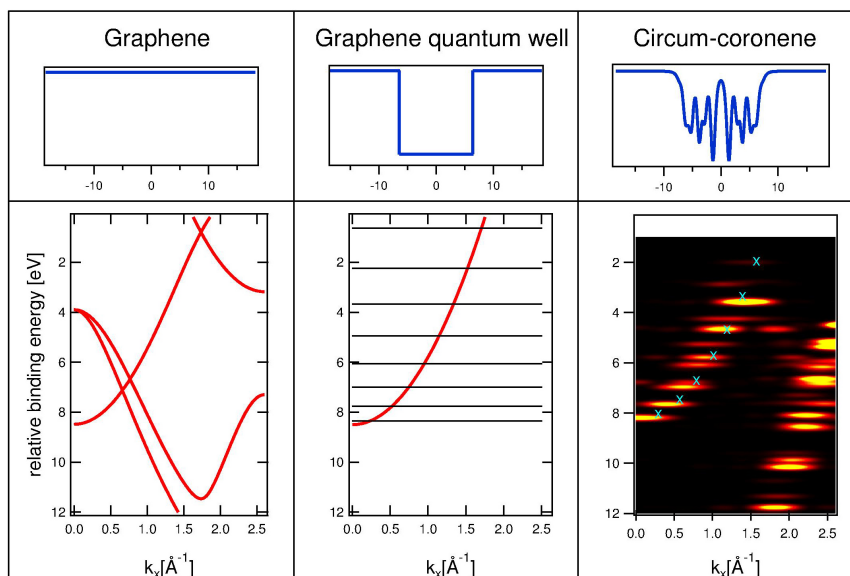
## 4.5 Zusammenfassung

Die scheibenförmigen aromatischen Moleküle Coronen und HBC sind ein hervorragendes Beispiel für schwach wechselwirkende Systeme auf den Edelmetalloberflächen Ag(111) und Au(111). Die Energieposition der einzelnen Molekülzustände unterscheidet sich auf Ag(111) und Au(111) um  $\approx 0.9$  eV, was sich in einem einfachen Bild von Vakuumniveauangleich und der Ausbildung von Oberflächendipolen verstehen lässt. Ein weiterer Hinweis auf die schwache Wechselwirkung zwischen Substrat und Molekül findet man in der Form des höchsten besetzten Coronen-Orbitals. Diese gleicht in Energerichtung stark der Form, wie man sie bei Gasphasenmessungen findet. Durch die Kopplung des Photoelektrons an Molekülschwingungen bildet sich eine charakteristischen Schwingungsprogression aus, die für das HOMO detailliert analysiert werden kann. Die resultierende Energie der effektiven Schwingungsmode  $E_{vib}$  sowie die daraus ab-

geleitete Reorganisationsenergie  $\lambda$  ist für Coronen auf Au(111) und auf Ag(111) ähnlich, wobei die Reorganisationsenergie von Coronen auf Au(111) näher am Wert von Coronen in der Gasphase ist. Einen etwas deutlicheren Einfluss des Substrats erkennt man an den Lorentzbreiten der einzelnen Zustände. Die zugehörige Lebensdauer ist für Coronen in der Gasphase am längsten und wird für die Moleküle im Kontakt mit dem Metall deutlich verringert. Hier bestätigt sich die Tendenz aus den Reorganisationsenergien, Coronen in der Gasphase zeigt die kleinste Verbreiterung, gefolgt von Coronen auf Au(111). Auf Ag(111) zeigt sich schließlich mit  $\Gamma_{(L)}=123$  meV eine fast doppelt so große Verbreiterung wie in den Gasphasenmessungen. Um diesen Wert einordnen zu können, ist ein Vergleich mit dem viel stärker wechselwirkenden System NTCDa auf Ag(110) hilfreich (siehe Tabelle 6.1). Dabei zeigt sich, dass die Verbreiterung von Coronen auf Ag(111) eher gering ist. Das Photoemissionssignal der Moleküle lässt sich also in einer guten Näherung auf das Photoemissionssignal eines einzelnen Moleküls zurückführen, das nur sehr schwach mit dem Substrat und den Nachbarmolekülen wechselwirkt.

In den winkelaufgelösten Photoemissionsspektren bestätigt sich dieses Bild. Die Molekülzustände sind in ihrer  $k_{\parallel}$ -abhängigen Intensitätsverteilung mit einer Grundzustandsrechnung an einem isolierten Molekül beschreibbar. Der Unterschied zwischen Coronen und dem größeren HBC erkennt man an zusätzlichen elektronischen Zuständen des größeren Moleküls. Die Bandbreite, in der sich die  $\pi$ - und  $\sigma$ -Zustände im Valenzbereich anordnen, ändert sich allerdings kaum. Die Verteilung der Valenzzustände in  $k_{\parallel}$ -Richtung folgt für beide Moleküle demselben Trend, der durch die Bandstruktur von Graphen erklärt werden kann.

Die Ähnlichkeit in der mikroskopischen Anordnung der Kohlenstoffatome in Coronen bzw. HBC und Graphen hat demzufolge direkten Einfluss auf die Verteilung der Molekülzustände im  $k_{\parallel}$ -Raum. Die elektronische Struktur der Moleküle kann man auch erklären, wenn man das Molekül als Graphenquantentrog modelliert (Abb. 4.7). Elektronen mit einer effektiven Masse, wie man sie für Graphen in der Nähe des  $\bar{\Gamma}$ -Punktes findet, sind auf die Moleküldimensionen räumlich eingeschränkt. Im oberen Teil von Abb. 4.7 erkennt man, dass das einschränkende Potential des Moleküls (rechts) in einer ersten Näherung durch einen einfachen Kasten, bzw. in zwei Dimensionen durch einen kreisförmigen Potentialwall gegeben ist. Die resultierenden Energiewerte stimmen mit den experimentellen und *ab initio* berechneten Energien überein, sofern man die aufgehobene Entartung aufgrund der reduzierten Symmetrie vernachlässigt. Hierbei zeigt sich auch, dass das Modell nicht auf die zwei Moleküle Coronen und HBC beschränkt ist. In Abb. 4.7 ist die Lösung des Quantentrogmodells für das nächstgrößere scheibenförmige Molekül, Circum-Coronen, skizziert. Experimentell ist die elektronische Struktur dieses Moleküls nicht mehr analog zu den vorhergehenden Messungen zugänglich, da die große Masse dieses Moleküls zu einer Sublimationstemperatur führt, die über der Dekompositionstemperatur des Moleküls liegt. Der Vergleich mit der *ab-initio*-Rechnung zeigt allerdings auch hier eine Übereinstimmung der beiden Modelle. Diese Eigenschaften dieser Molekülfamilie lassen sich somit durch zwei verschiedene Herangehensweisen erklären, wobei das Ergebnis beider Ansätze identisch ist. Die Dichtefunktionaltheorie behandelt



**Abbildung 4.7:** Die Entwicklung von Quantentrogzuständen von molekularer Größe mit Graphen-Eigenschaften: Der Teil oben zeigt die radial gemittelten Potentiale, die die Elektronen räumlich einschränken. Für das unendlich ausgedehnte Graphen (links) verschwindet das Potenzial, für den Quantentrog (Mitte) von der Größe von Circum-Coronene ist dieser kastenförmig. Das Potenzial für das Molekül (rechts) ist von der Breite ähnlich, zeigt allerdings zusätzliche Feinstrukturen. Die zugehörige elektronische Struktur  $I(E, k_x)$  in  $\Gamma - \bar{K} - \bar{M}$ -Richtung ist unter den jeweiligen Potenzialen gezeigt. Die Quantentroglösungen (Mitte) für eine Größe von  $R = 6,55 \text{ \AA}$  sind durch horizontale Striche gekennzeichnet. Die Schnittpunkte mit dem Graphen- $\pi$ -Band entsprechen dann den Punkten, an denen man für ein Molekül dieser Größe Photoemissionsintensität erwarten würde. Diese Punkte sind in der *ab-initio*-Rechnung für Circum-Coronene (rechts) mit türkisen Kreuzen markiert, wobei an diesen Punkten die Intensitätsmaxima des Moleküls liegen. Bereits erschienen in M. Wießner *et al.* [27].

die elektronische Struktur von Coronen, HBC, etc. als aromatisches Molekül, wohingegen das Quantentrogmodell die Eigenschaften des unendlich ausgedehnten Graphens auf die räumlich beschränkten Moleküle übersetzt. Die nicht-lokalen Eigenschaften, wie z.B. die masselosen Ladungsträger am  $K$ -Punkt, gehen durch die Lokalisierung auf Größen von  $\approx 1 \text{ nm}$  verloren, erst durch ein Vergrößern in einer oder zwei Dimensionen kommen diese zum Vorschein [153, 154, 188]. Ähnliche Quantisierungserscheinungen wurde ebenfalls in zahlreichen Untersuchungen in der Literatur diskutiert. Ein Beispiel sind Graphen-Inseln, die man mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) herstellen kann. Für Inseln mit einer Ausdehnung im Bereich von 10 nm mit ähnlicher Geometrie lassen sich dann die  $dI/dV$ -Karten aus Raster-Tunnel-Experimenten ebenfalls durch ein „Teilchen in einem Kasten“-Modell klassifizieren [189–191]. In eindimensionalen Molekülketten, wie Polyphenylen, Polyacenen oder Alkanketten konnte man ebenfalls beobachten, wie sich die elektronischen Zustände auf typischen  $k_{\parallel}$ -Positionen anordnen,



die dann der Bandstruktur der unendlich langen Kette folgen [92, 115, 192]. Anstatt Elektronen innerhalb molekularer Strukturen einzuschränken ist es auch möglich, Elektronen eines Metallsubstrats in aufgebrachte Kavitäten zu sperren, die man mittels organischer Netzwerke selbstorganisiert herstellen kann [193, 194]. Künstlich lassen sich Kavitäten durch Manipulation einzelner Atome mittels einer STM-Spitze herstellen, sodass innerhalb der Kavität ebenfalls stehende Wellen entstehen [195, 196]. Die Vorwegnahme der Bandstruktur des unendlich ausgedehnten Gegenstücks kann man analog zu Coronen oder HBC auch auf vizinalen Oberflächen in lateraler Richtung [197–199] und für dünne Metallfilme in vertikaler Richtung beobachten [200–203].

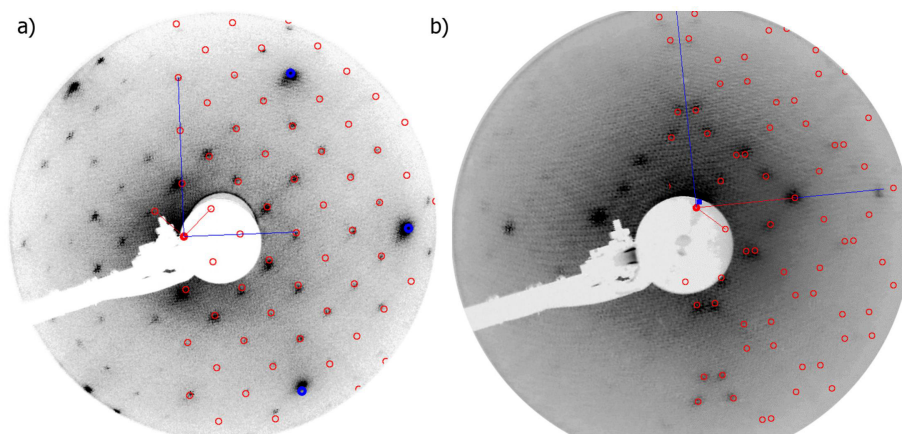


## 5 Die Molekülorbitale von PTCDA und NTCDA in der Photoemission

Für die eindomänigen Systeme Coronen und HBC im vorherigen Kapitel konnte das ARPES-Signal durch eine einfache DFT-Rechnung des molekularen Grundzustandes und einer anschließenden Fouriertransformation erklärt werden. Aufgrund der hohen Symmetrie der Coronen- und HBC-Moleküle ist das HOMO zweifach entartet, das zugehörige Orbital im Real- und Impulsraum ist deshalb nur als Superposition von zwei Molekülorbitalen in den Messungen sichtbar. Ein ähnliches Phänomen lässt sich bei PTCDA auf Ag(110) künstlich erzeugen, hier kann neben einer Monolage in *brickwall*-Struktur mit nur eine Molekülausrichtung eine Fischgräten-Struktur präpariert werden, in der verschiedene Molekülausrichtungen vorliegen. Dadurch werden in der impuls aufgelösten Photoemission ebenfalls kompliziertere Strukturen sichtbar, die sich hier ebenfalls durch eine Superposition von zwei einzelnen Molekülorbitalen erklären lassen. Bei diesen Messungen mit p-polarisierter Strahlung ergibt sich so noch eine gute Übereinstimmung mit den DFT-Rechnungen für das HOMO und LUMO.

Variiert man nun für die eindomänige *brickwall*-Struktur die Lichtpolarisation, ergeben sich für s-Polarisation  $k_{\parallel}$ -Verteilungen mit deutlich veränderten Intensitäten. Größtenteils wird dies durch den geometrischen Effekt aufgrund des  $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$ -Faktors verursacht, für große  $k_{\parallel}$ -Werte zeigen sich aber zusätzliche Abweichungen von den DFT-Rechnungen für den molekularen Grundzustand. In den analog durchgeführten Messungen für das kleinere NTCDA werden diese noch deutlicher sichtbar und lassen sich zudem mit den Berechnungen des Dysonorbitals (vgl. Unterkapitel 2.1) von M. Dauth (Uni Bayreuth) korrelieren. Die Abweichungen zwischen der Berechnung der Photoemissionsimpulsverteilungen über DFT-Grundzustandsorbitale und über Dysonorbitale werden durch Relaxationseffekte verursacht, die dazu führen, dass  $|\Psi_f(N-1)\rangle = |\Psi_i(N-1)\rangle$  (*frozen orbital approximation*) nicht mehr gut erfüllt ist.

Abweichungen von einer weiteren Näherung, der Beschreibung des Photoelektronenendzustands über eine ebene Welle, werden schließlich im Auftreten des zirkularen Dichroismus bei PTCDA auf Ag(110) sichtbar. Dieser lässt sich erst durch eine Entwicklung des Endzustands  $\phi_{f,E_{kin}}$  in Partialwellen erklären, wodurch ein Interferenzphänomen verschiedener Endzustandskanäle auftritt (vgl. Unterkapitel 2.6). Mit Hilfe der Gruppentheorie wird es möglich, die auftretenden Interferenzmuster auf die jeweiligen irredu-



**Abbildung 5.1:** LEED-Diffraktogramme für eine Monolage PTCDA auf Ag(110). Den Bildern ist jeweils die LEED-Simulation überlagert, wobei PTCDA-Reflexe rot markiert sind, Ag(110)-Reflexe blau. a) zeigt die kommensurable *brickwall*-Phase bei 82 eV Elektronenenergie, b) die Fischgräten-Phase bei 36 eV Elektronenenergie. Reprinted figure with permission from M. Wießner *et al.*, Physical Review B86, 045417 (2012). Copyright (2012) by the American Physical Society

ziblen Darstellungen des Orbitals im Grundzustand zurückzuführen und damit die Phasenverteilungen im Molekül zu rekonstruieren.

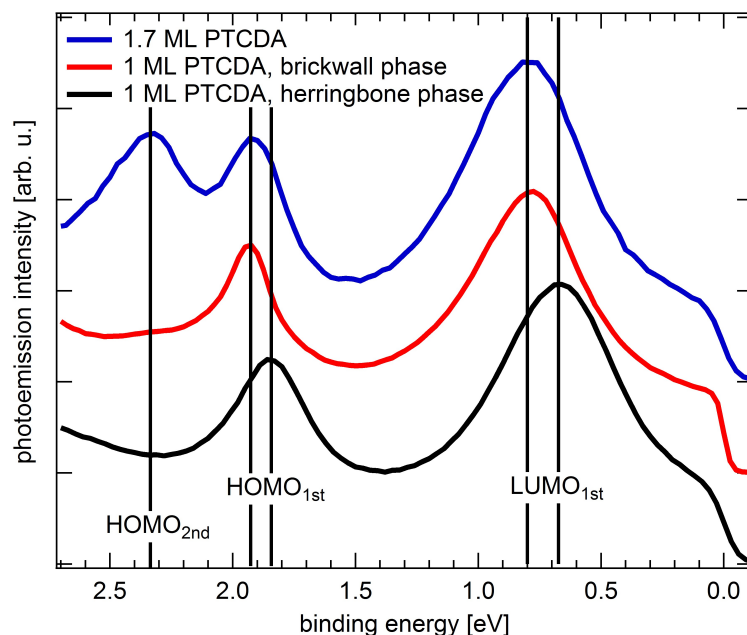
## 5.1 PTCDA in *brickwall*- und Fischgräten-Phase

PTCDA ist bereits seit Jahrzehnten das Modellsystem in der Oberflächenphysik [204, 205], um die komplexen Wechselwirkungsmechanismen mit einem Metallsubstrat zu untersuchen. Dementsprechend existieren zahlreiche Publikationen, die die elektronische Struktur des Moleküls selbst [9, 26, 53, 206, 207] sowie die geometrischen und elektronischen Eigenschaften bei Adsorption auf Festkörperoberflächen behandeln [24, 25, 168, 208–210]. Der größte Unterschied zum Adsorptionsverhalten von Coronen und HBC auf Silber ist sicherlich der auftretende Ladungstransfer zwischen PTCDA und dem Silbersubstrat. Hierdurch kommt es zu einer Füllung des LUMO, sodass dieses in der Photoemission unterhalb der Fermikante sichtbar wird [22, 123]. Auf dem in dieser Arbeit herangezogenen Substrat Ag(110) wächst die erste Lage PTCDA in einer *brickwall*-Struktur auf (Präparation durch direktes Aufdampfen ohne weitere Temperschritte), wie bereits mittels LEED und STM nachgewiesen wurde [208, 211, 212]. Die zugehörige LEED-Messung ist hierfür in Abb. 5.1a) gezeigt; durch Simulation der LEED-Reflexe erhält man die aus der Literatur bekannte Überstrukturmatrix  $\begin{pmatrix} 2 & 3 \\ -2 & 3 \end{pmatrix}$ , mit einer Länge der Einheitsvektoren von  $a = b = 11,92 \text{ \AA}$  und einem Flächeninhalt der Einheitszelle von  $A = 142 \text{ \AA}^2$  [208]. In dieser Anordnung passt genau ein Molekül in die Einheitszelle, sodass alle Moleküle auf der Oberfläche identische Umgebungsbedingungen aufweisen. Damit wird verhindert, dass die Winkelinformation in der Photoemission über mehre-

re gegeneinander verdrehte Moleküle ausschmiert [213] und zum anderen verschiedene Adsorptionsplätze zu einer zusätzlichen Verbreiterung der Bindungsenergien führen [214].

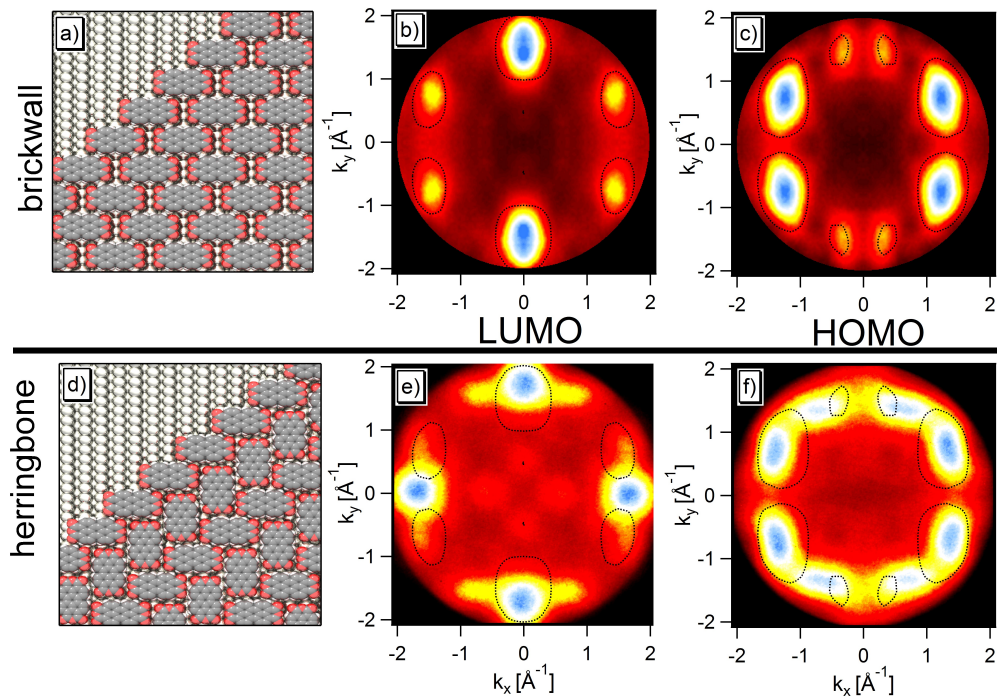
Präpariert man die PTCDA-Monolage auf Ag(110) analog zur Fischgräten-Monolage auf Ag(111) [123] durch Tempern einer Multilage ( $>2$  ML) bei  $T = 550$  K, zeigt die LEED-Messung eine deutlich andere PTCDA-Überstruktur, zu sehen in Abb. 5.1b). Die Simulation der LEED-Reflexe dieser Lage ergibt die Überstrukturmatrix  $\begin{pmatrix} 0 & -11 \\ 1,9 & 3 \end{pmatrix}$  (bzw. in einer alternativen Repräsentation  $\begin{pmatrix} 1,9 & 3 \\ -3,8 & 5 \end{pmatrix}$ ) [122]). Die Einheitszelle hat einen Flächeninhalt von  $(245 \pm 30) \text{ \AA}^2$  und bietet somit Platz für zwei Moleküle. Interessanterweise ist diese Einheitszelle kleiner als die doppelte Einheitszelle der *brickwall*-Phase, d.h. die Moleküle sind in dieser Phase dichter gepackt. Wie bereits die Bezeichnung der Fischgräten-Phase auf Ag(110) hindeutet, ist die Molekülanordnung anders als in der *brickwall*-Phase. Allein aufgrund der Größe der Einheitszelle lässt sich eine ähnliche Anordnung der Moleküle wie auf Ag(111) ( $238,7 \text{ \AA}$  [209]) vermuten. Mit der  $k_{\parallel}$ -aufgelösten Photoemission sollte es möglich sein, die Orientierung der beiden Moleküle zueinander zu bestimmen, da die  $k_{\parallel}$ -Verteilungen der Moleküle in der *brickwall*-Phase bekannt sind.

Abb. 5.2 zeigt einen Vergleich der energetischen Position der PTCDA-Valenzzustände von *brickwall*- und Fischgräten-Phase. Die Spektren wurden bei einem konstanten Emissionswinkel von  $55^\circ$  gegenüber der Probennormale in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung aufgenommen, d.h. entsprechend  $k_x=0 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $k_y=1,7 \text{ \AA}^{-1}$ . Wie bereits oben erwähnt, ist das Signal mit der kleinsten Bindungsenergie das PTCDA-LUMO<sub>1st</sub>, das für Moleküle in der ersten Lage durch Ladungstransfer vom Substrat in das Molekül zustande kommt. Das HOMO<sub>1st</sub> der Monolagenstrukturen zeigt sich bei einer Bindungsenergie von  $E_B \approx 1,9 \text{ eV}$ , für Moleküle in der zweiten Lage auf einer *brickwall*-Monolage findet man ein zu höherer Bindungsenergie verschobenes HOMO<sub>2nd</sub>. Zwischen der *brickwall*- und Fischgräten-Monolage findet man eine signifikante Energieverschiebung von  $\approx 120 \text{ meV}$  für das LUMO, sowie  $\approx 100 \text{ meV}$  für das HOMO. Um diesen Effekt zu verstehen, kann man den Phasenübergang von einer ungeordneten Submonolage zur Fischgräten-Submonolage von PTCDA auf Ag(111) heranziehen [25, 210]. Hier konnte mittels UPS, STM und XSW (Absorption in stehenden Röntgenfeldern) beobachtet werden, dass sich beim Übergang in die Fischgräten-Phase die Adsorptionshöhe von  $2,80 \text{ \AA}$  auf  $2,86 \text{ \AA}$  erhöht, einhergehend mit einer Verschiebung der Bindungsenergie von HOMO und LUMO um  $0,2$  bis  $0,5 \text{ eV}$ . Ein entsprechendes Verhalten lässt sich demnach auch für die unterschiedlichen lateralen Anordnungen von PTCDA auf Ag(110) vermuten. Willenböckel *et al.* [122] dagegen erklären die unterschiedliche Bindungsenergie über die unterschiedliche elektrostatische Wechselwirkung der Molekül untereinander in den jeweiligen Phasen. Eine quantitative Erklärung der unterschiedlichen Bindungsenergien zwischen *brickwall*- und Fischgräten-Struktur kann dieses Modell aber nicht liefern. Neben der Bindungsenergievariation zeigt sich darüber hinaus auch noch eine deutliche Verbreiterung der PTCDA-Zustände in der Fischgräten-Phase. Für das HOMO zeigt sich eine Zunahme der gesamten Halbwertsbreite von  $\approx 220 \text{ meV}$  auf  $\approx 300 \text{ meV}$ , was sich durch den Ver-



**Abbildung 5.2:** Photoemissionsspektren des Valenzbereichs von PTCDA/Ag(110) mit einer Photonenenergie von  $h\nu=21,2$  eV bei  $k_x=0 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $k_y=1,7 \text{ \AA}^{-1}$  für die herringbone-Phase (schwarze Linie), die *brickwall*-Phase (rote Linie) und die Bilage (blaue Linie, 1,7 ML Bedeckung). Alle Spektren wurden auf das LUMO-Maximum normiert. Drei unterschiedliche Signale können identifiziert werden, zum einen das LUMO<sub>1st</sub> und das HOMO<sub>1st</sub> der ersten Lage, sowie das HOMO<sub>2nd</sub> der zweiten Moleküllage. Vgl. auch M. Wießner *et al.* [28]

lust der Kommensurabilität und damit einhergehend einer Vielzahl unterschiedlicher Adsorptionsplätze und unterschiedlicher intermolekularer Wechselwirkung erklären lässt [122, 210, 214]. Für das LUMO zeigt sich eine etwas stärkere Zunahme der Halbwertsbreite. Eine Quantifizierung ist allerdings dadurch erschwert, dass sich für das LUMO eine intermolekulare Dispersion ausbildet, die für beide Phasen unterschiedlich ausfällt (siehe Unterkapitel 6.2). Neben den unterschiedlichen Energiepositionen und Verbreiterungen zeigen sich die offensichtlichsten Unterschiede zwischen den beiden Phasen in den  $k_{\parallel}$ -abhängigen Intensitätsverteilungen. In Abb. 5.3 ist in b) und c) jeweils die Messung für das LUMO und HOMO in der *brickwall*-Struktur gezeigt, in e) und f) analog dazu in der Fischgräten-Struktur. Die Unterschiede zwischen der Fischgräten-Phase und der *brickwall*-Phase können relativ leicht durch zwei verschieden orientierte PTCDA-Moleküle erklärt werden. Neben einem Molekül, das in der identischen Orientierung zum Substrat wie in der *brickwall*-Phase vorliegt, existiert ein weiteres Molekül, das dazu um  $90^\circ$  verdreht ist. Da die Wellenfunktionen der beiden Moleküle in der Einheitszelle nahezu nicht überlappen, lässt sich das Gesamtsignal als Linearkombination der beiden Einzelsignale erzeugen. In Abb. A8 ist die Linearkombination der beiden berechneten Molekülorbitale dargestellt, die genau das Ergebnis der Messungen widerspiegeln. Zusammen mit den LEED-Messungen lässt sich nun auch für die Fischgräten-Phase ein

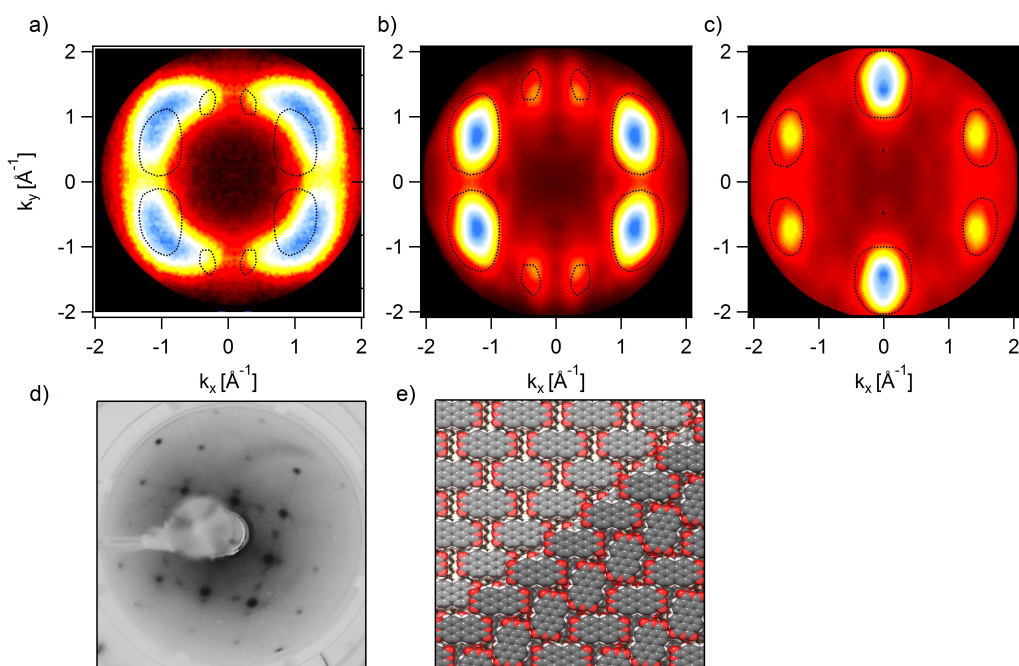


**Abbildung 5.3:**  $k_{\parallel}$ -abhängige Photoemissionsintensität für die verschiedenen Monolagen PTCDA auf Ag(110). a) zeigt das Realraummodell für PTCDA in der *brickwall*-Phase, welches aus den LEED- und  $k$ -PEEM-Messungen abgeleitet werden kann. b) und c) zeigt die  $k_{\parallel}$ -abhängige Intensitätsverteilung für das  $\text{LUMO}_{1st}$  bzw. für das  $\text{HOMO}_{1st}$  der *brickwall*-Phase für Photonen bei 55 eV. d)-f) zeigt analog das Realraummodell bzw. die Messungen für die Fischgräten-Phase mit  $h\nu=21,2$  eV. Die gepunkteten Konturen zeigen jeweils den Verlauf der theoretischen Intensitätsverteilung der *brickwall*-Phase an.

Realraummodell entwickeln. Die LEED-Einheitszelle lässt nur sehr wenig Spielraum für die relative Lage der PTCDA-Moleküle, sodass die beiden Hauptachsen einen Winkel von  $90^\circ$  aufweisen und die Moleküle sich untereinander nicht im Rahmen ihrer van-der-Waals-Radien berühren. Das Ergebnis dieser Rekonstruktion ist in Abb.5.3d) gezeigt und unterstützt deutlich die experimentellen Ergebnisse, die sich bereits im STM bei Seidel *et al.* andeuteten [208].

Diese Methode ist allerdings nicht auf die erste Monolage limitiert, sondern es lässt sich damit auch der Übergang von der Monolage in die Multilage beim Wachstum organischer Schichten beobachten. Voraussetzung dafür ist eine Anisotropie der Molekülorientierung, sodass sich die Winkelverteilungen auf Linearkombinationen einzelner Beiträge zurückführen lassen [213, 215]. Im Fall von PTCDA ist dies möglich. Hier lässt sich eindeutig das Wachstum der zweiten Lage identifizieren, sowohl energetisch als auch aufgrund einer veränderten Geometrie. In Abb. 5.2, bei der Messung für 1,7 Monolagen PTCDA, ist neben dem  $\text{HOMO}_{1st}$  und  $\text{LUMO}_{1st}$  eindeutig ein dritter Zustand zu erkennen, der ab einer Bedeckung  $>1$  Monolage erscheint und mit steigender Bedeckung an





**Abbildung 5.4:** PTCDA-Bilage (Bedeckung 1,7 ML) auf Ag(110). a) zeigt die  $k_{x,y}$ -abhängige Verteilung der Photoemissionsintensität bei  $h\nu=55$  eV für das HOMO<sub>2nd</sub>, b) für das HOMO<sub>1st</sub> und c) für das LUMO<sub>1st</sub>. Da das HOMO<sub>2nd</sub> teilweise mit dem HOMO<sub>1st</sub> überlagert ist, wurde der Anteil vom HOMO<sub>1st</sub> subtrahiert. d) zeigt das LEED-Bild der Bilage PTCDA bei 15 eV Elektronenenergie. e) Aus den LEED- und  $k$ -PEEM-Messungen lässt sich dann ein Realraummodell für die Bilage rekonstruieren, mit einer *brickwall*-Monolage und einer modifizierten Fischgräten-Phase in der zweiten Lage. Gezeigt ist nur eine der symmetrieäquivalenten Domänen der zweiten Lage. Vgl. auch M. Wießner *et al.* [28]

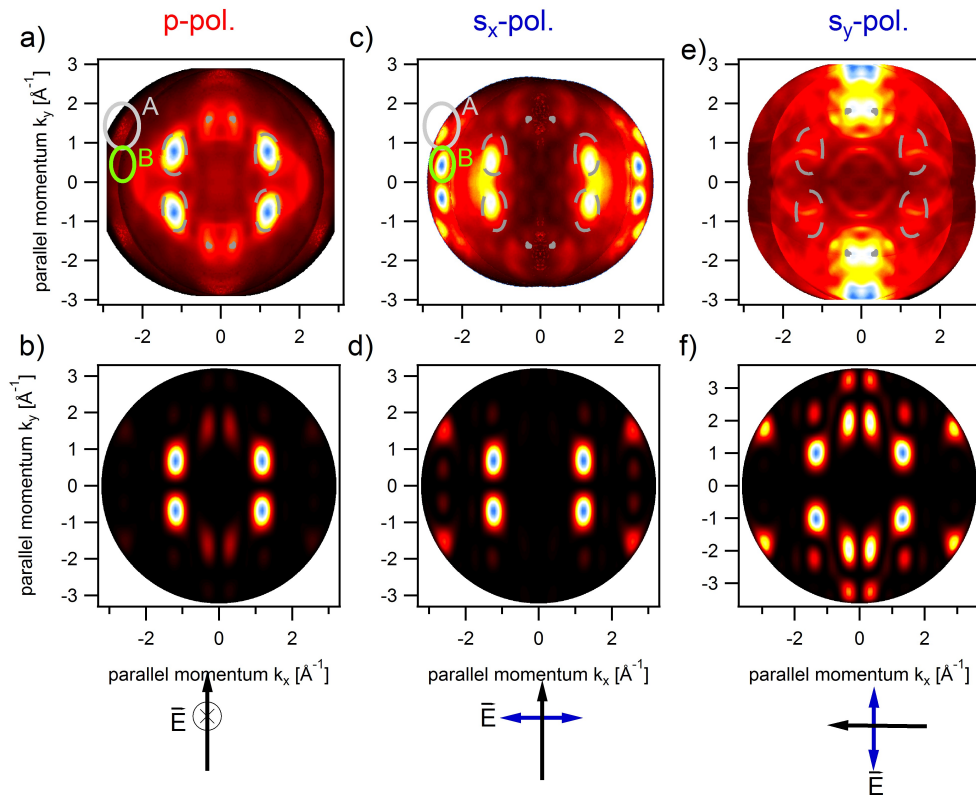
Intensität zunimmt. Wie bereits in zahlreichen anderen Publikationen [123, 216, 217] dargestellt wurde, kann dieses Signal dem HOMO<sub>2nd</sub> der zweiten Lage zugeordnet werden. Ein signifikanter Ladungstransfer vom Metall in die Moleküle der zweiten Lage, bzw. in die Multilage findet nicht statt [123], sodass das LUMO<sub>1st</sub> ausschließlich den Molekülen in der ersten Lage zugeordnet werden kann.

Darüber hinaus lässt sich beobachten, dass sich die Energiepositionen von HOMO<sub>1st</sub> und LUMO<sub>1st</sub> nach Deposition der zweiten Lage nicht verändert, d.h. eine signifikante Wechselwirkung zwischen den Moleküle in der ersten Lage mit den Molekülen in der zweiten Lage findet nicht statt [114]. In Abb. 5.4 sind die zugehörigen  $k_{x,y}$ -Verteilungen gezeigt, die Verteilungen für das HOMO<sub>1st</sub> und LUMO<sub>1st</sub> in Abb. 5.4b,c) sind identisch mit den Verteilungen der *brickwall*-Monolage in Abb. 5.3b,c). Daraus lässt sich direkt ableiten, dass die erste PTCDA-Lage in ihrer ursprünglichen Struktur verbleibt. Das HOMO<sub>2nd</sub> in Abb. 5.4a) dagegen kann weder mit dem HOMO der *brickwall*- noch mit dem HOMO der Fischgräten-Monolage identifiziert werden. Aus der Anisotropie lässt



sich aber schließen, dass die Moleküle eine bevorzugte Adsorptionsposition relativ zur *brickwall*-Monolage haben, da sonst jegliche azimutale Intensitätsvariation verschwinden müsste. Die experimentelle Verteilung lässt sich am besten durch eine Molekülanordnung beschreiben, in der zwei PTCDA-Moleküle einen Winkel von  $\approx 100^\circ$  einschließen. Einen vergleichbaren Fischgräten-Winkel findet man in der  $\alpha$ -Phase von PTCDA in Volumenkristallen [218, 219]. Dies lässt sich damit erklären, dass hier die Molekül-Molekül-Wechselwirkung innerhalb der Ebene über die Molekül-Molekül Wechselwirkung zwischen den Ebenen dominiert. Die Bilage PTCDA zeigt ebenfalls ein geordnetes LEED-Bild (Abb. 5.4d), welches aus einer Superposition von *brickwall*-Monolage und Fischgräten-Bilage erklärt werden kann. Die Überstruktur der Bilage lässt sich mit  $\begin{pmatrix} 2 & 3 \\ -3,3 & 5 \end{pmatrix}$  [122] angeben, womit sich dann auch für das PTCDA-Bilagensystem ein Realraummodell erstellen lässt. Abb. 5.4e) zeigt hierbei eine teilweise bedeckte *brickwall*-Monolage zusammen mit der modifizierten Fischgräten-Phase darüber.

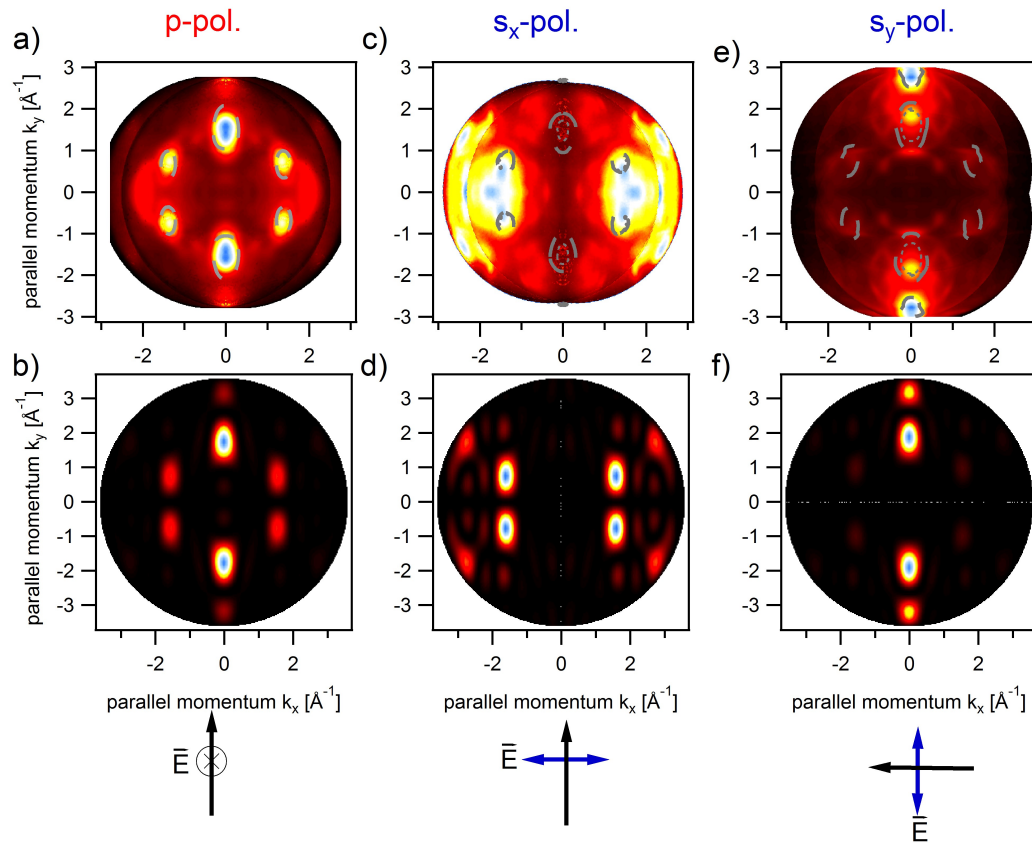
## 5.2 Polarisationsabhängigkeit der PTCDA-Molekülorbitale – Grenzen der theoretischen Beschreibung



**Abbildung 5.5:** HOMO  $k_{||}$ -abhängige Intensitätsverteilungen für 1 ML PTCDA/Ag(110) mit  $h\nu = 50$  eV für unterschiedliche Lichtpolarisationen: Die Einfallsrichtung des Lichts ist unter jeder Spalte durch einen schwarzen Pfeil markiert, die Richtung des  $\vec{E}$ -Feldvektors durch die zusätzlichen (blauen) Pfeile. a) zeigt die Verteilungen für p-polarisiertes Licht, d.h. der  $\vec{E}$ -Feldvektor ist in  $z$ -Richtung orientiert. Als grau gestrichelte Kontur ist die berechnete Intensitätsverteilung aus b) eingezeichnet. b) zeigt die zugehörige theoretische Intensitätsverteilung (freies Molekül DFT-GGA). c) Messung analog zu a) für s-polarisiertes Licht mit dem  $\vec{E}$ -Feldvektor in  $x$ -Richtung. d) theoretische Winkelverteilung analog zu b) multipliziert mit dem Polarisationsfaktor  $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$  für  $\vec{A}$  entlang der  $x$ -Richtung. e, f) zeigen die Intensitätsverteilungen für s-Polarisation mit dem  $\vec{E}$ -Feldvektor orientiert in  $y$ -Richtung. Erklärung für die markierten Bereich A und B siehe Text. Die theoretischen Berechnungen wurden freundlicherweise von M. Dauth zur Verfügung gestellt.

Im vorangegangenen Unterkapitel wurden die komplizierteren Impulsverteilungen durch eine Superposition der jeweiligen molekularen Orbital erklärt. In diesem Unterkapitel soll die Polarisationsabhängigkeit von PTCDA und NTCDA auf Ag(110) in ihren je-

weils eindomänigen Monolagen untersucht werden. Laut Gleichung 2.4 und den Messungen mit verschiedenen Azimutalwinkeln bei p-Polarisation in Abb. 3.5 sollten sich die Messungen mit s-Polarisation ebenfalls durch einen zusätzlichen  $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$ -Faktor erklären lassen, dessen Form in Abb. A1 gezeigt ist.

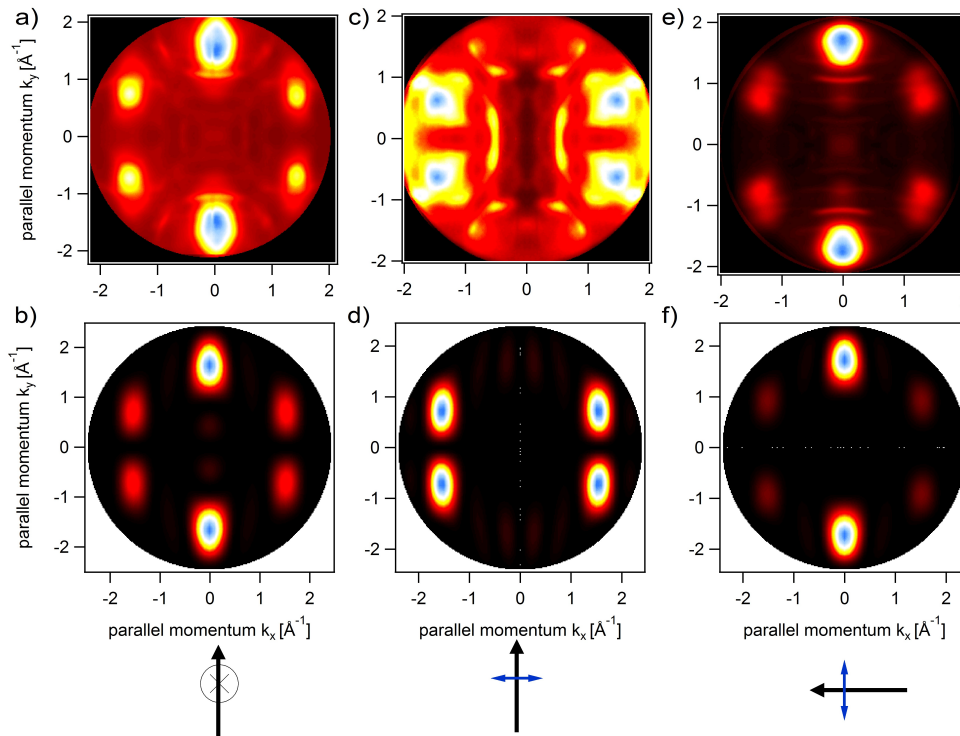


**Abbildung 5.6:** LUMO  $k_{\parallel}$ -abhängige Intensitätsverteilungen für 1 ML PTCDA/Ag(110) mit  $h\nu = 50$  eV für unterschiedliche Lichtpolarisationen: Die Einfallsrichtung des Lichts ist unter jeder Spalte durch einen schwarzen Pfeil markiert, die Richtung des  $\vec{E}$ -Feldvektors durch die zusätzlichen (blauen) Pfeile. a) zeigt die Verteilungen für p-polarisiertes Licht, d.h. der  $\vec{E}$ -Feldvektor ist in  $z$ -Richtung orientiert. Als grau gestrichelte Kontur ist die berechnete Intensitätsverteilung aus b) eingezeichnet. b) zeigt die zugehörige theoretische Intensitätsverteilung (freies Molekül DFT-GGA). c) Messung analog zu a) für s-polarisiertes Licht mit dem  $\vec{E}$ -Feldvektor in  $x$ -Richtung. d) theoretische Winkelverteilung analog zu b) multipliziert mit dem Polarisationsfaktor  $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$  für  $\vec{A}$  entlang der  $x$ -Richtung. e,f) zeigen die Intensitätsverteilungen für s-Polarisation mit dem  $\vec{E}$ -Feldvektor orientiert in  $y$ -Richtung. Die theoretischen Berechnungen wurden freundlicherweise von M. Dauth zur Verfügung gestellt.

Für PTCDA auf Ag(110) sind die zugehörigen Impulsverteilungen bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 50$  eV polarisationsabhängig in Abb. 5.5 für das HOMO und in Abb. 5.6 für das LUMO gezeigt. Für die Messung mit p-Polarisation in Abb. 5.5a) und Abb. 5.6a)

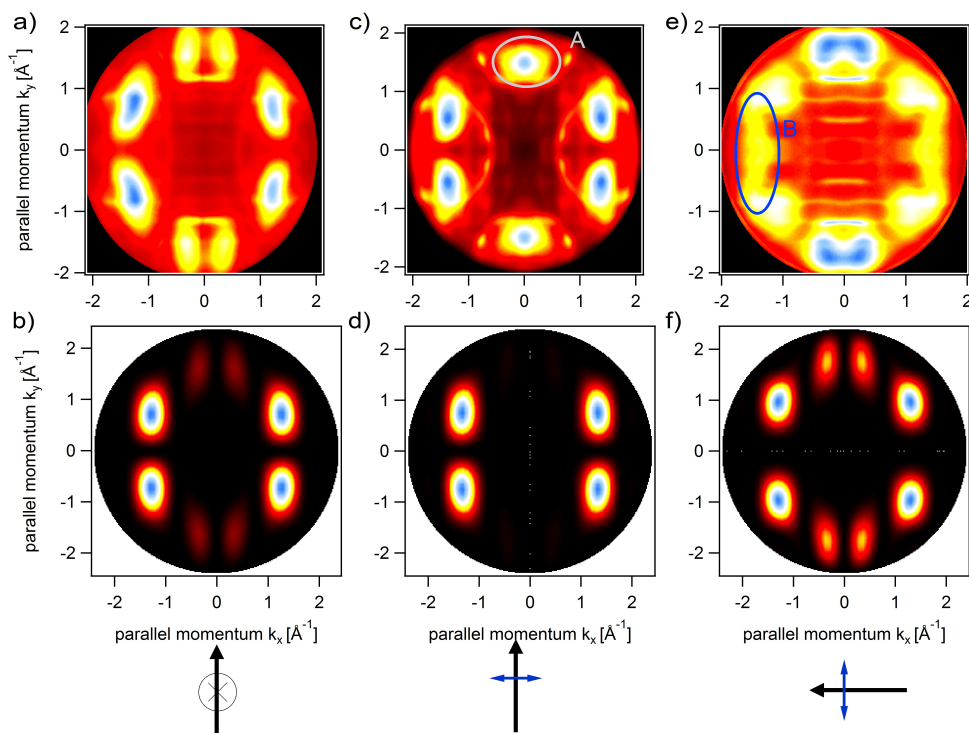
erkennt man sofort die Intensitätsverteilungen wieder, die bereits in der Literatur publiziert wurden [22, 215]. In der vorliegenden Messgeometrie tritt für p-Polarisation eine Intensitätsasymmetrie auf, die in diesem Fall durch Symmetrisieren, d.h. Überlagern der vier identischen Quadranten unterdrückt werden kann. Liegt der Polarisationsvektor allerdings in der Molekülebene, so kann eine Symmetrisierung den Polarisationsvektor nicht mehr unterdrücken. Ist der Polarisationsvektor parallel zur langen Achse des Moleküls, vgl. Abb. 5.5b), so wird die Intensität um  $k_x=0 \text{ \AA}^{-1}$  deutlich schwächer. Dies lässt sich durch den  $\vec{A} \cdot \vec{k}$ -Faktor im Matrixelement erklären. Innerhalb dieser Ebene verschwindet das Skalarprodukt zwischen den beiden Vektoren. Multipliziert man die berechnete Winkelverteilung mit dem Faktor  $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$  (Abb. 5.5c), so zeigt sich eine relativ gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Abweichungen werden hier bei großen  $k_{\parallel}$ -Werten deutlich, d.h. bei  $k_x \geq 2 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $k_y \approx \pm 0,5 \text{ \AA}^{-1}$  (siehe Bereich B in Abb. 5.5c). Hier erhält man eine deutlich höhere Intensität in der Messung als dies von der Rechnung vorhergesagt wird. Beim Vergleich mit der Messung bei p-Polarisation in Abb. 5.5a) findet sich hier im Bereich B keine Intensität. Dass diese Intensität komplett bei p-Polarisation verschwindet und nicht nur eine sehr viel kleinere Intensität als die vier Hauptmaxima aufweist, lässt sich im Vergleich mit den schwachen Intensitäten im grau umrandeten Bereich A nachweisen. Während in Abb. 5.5a) Bereich A im Gegensatz zu Bereich B nachweisbare Intensität aufweist, ist in Abb. 5.5c) Bereich B sehr viel intensiver als Bereich A. Damit lässt sich zeigen, dass die zusätzliche Intensität bei s-Polarisation in Bereich B eine andere Polarisationsabhängigkeit zeigt als die Hauptintensitäten. Dies lässt sich im Rahmen der Dysonorbitale verstehen, wobei Relaxationsprozesse zwischen dem N- und dem N-1-Elektronensystem zu einer Beimischung weiterer Orbitale zum eigentlichen Orbital im Grundzustand führen [38]. Das würde bedeuten, dass die in Kapitel 2.1 eingeführte *frozen orbital approximation* nicht mehr gut erfüllt ist. In einer ersten Näherung unterscheiden sich die Orbitale des neutralen Moleküls und des zurückbleibenden Kations lediglich in ihrer Bindungsenergie und nicht in ihrer Form im Real- bzw. Impulsraum. Dadurch können die Abweichungen für das HOMO in Abb. 5.5c) bei  $k_x \geq 2 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $k_y \approx \pm 0,5 \text{ \AA}^{-1}$  (Bereich B) durch eine Beimischung von benachbarten  $\sigma$ -Orbitalen erklärt werden, die in Abb. A6 MO68 und MO69 gezeigt sind. Die Möglichkeit, dass diese bereits im Grundzustand mit dem HOMO energetisch entartet sind, lässt sich anhand von DFT-Rechnungen ausschließen, da der Bindungsenergieabstand mindestens  $\Delta E > 0,8 \text{ eV}$  beträgt [215].

In einer Berechnung des Dysonorbitals auf Basis von KS-SIC-Rechnungen von M. Dauth (Uni Bayreuth), das dem HOMO in den Messungen zugeordnet werden kann, zeigen sich allerdings keine signifikanten Gewichtungsfaktoren außer dem HOMO als Anfangsorbital. Somit bleiben experimentelle Hinweise für eine Beimischung, auf dem aktuellen Stand der Theorie können diese aber nicht vollständig aufgeklärt werden. Für das im Anschluss an die PTCDA-Messungen gezeigte NTCDA tritt allerdings sowohl bei der Berechnung des Dysonorbitals als auch in der Messung eine signifikante Beimischung weiterer Orbitale auf, sodass ein ähnlicher Mechanismus für das PTCDA-HOMO durchaus möglich ist, aber von den aktuellen Rechnungen noch nicht korrekt beschrieben wird.



**Abbildung 5.7:**  $k_{\parallel}$ -abhängige Intensitätsverteilungen des LUMO für 1 ML PTCDA/Ag(110) mit  $h\nu = 27$  eV für unterschiedliche Lichtpolarisationen: Die Orientierung des Polarisationsvektors  $\vec{A}$  relativ zum Molekül ist jeweils unterhalb der Messung gezeigt, in a) ist diese senkrecht zur Molekülebene (p-Polarisation) für c) ist diese entlang der langen Molekülachse ( $s_x$ -Polarisation) und für e) entlang der kurzen Molekülachse ( $s_y$ -Polarisation). In b), d) und f) sind jeweils die DFT-Rechnungen eines isolierten Moleküls gezeigt (PBE-GGA), wobei für s-Polarisation der Polarisationsfaktor  $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$  berücksichtigt wurde.

In Abb. 5.5e) ist schließlich eine Photoemissionmessung gezeigt, in der der Polarisationsvektor entlang der  $k_y$ -Achse (d.h. parallel zur kurzen Molekülachse) orientiert ist. Hier findet man nur relativ wenig Signal vom Molekül, da der Polarisationsfaktor einen Großteil der Photoemission vom HOMO unterdrückt. In der theoretischen Beschreibung basierend auf dem GGA-HOMO multipliziert mit dem entsprechenden  $|\vec{A} \cdot \vec{k}|$ -Faktor zeigt sich ein Intensitätsüberhöhung bei größeren  $k_y$ -Werten. Dies lässt sich vermutlich auf einen kleinen Ausrichtungsfehler der Probenoberfläche zur optischen Achse des PEEM zurückführen. Im Gegensatz zum HOMO zeigt das LUMO in Abb. 5.6 keine zusätzlichen Beiträge weiterer Orbitale. Hierbei ergibt sich ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der Rechnung ohne Polarisationsfaktor mit der Messung bei p-Polarisation. Für s-Polarisation entlang der  $k_x$ -Achse verschwinden die Hauptmaxima des LUMO, sodass die Nebenmaxima sehr deutlich werden. Die zusätzliche Intensität bei  $k_x = \pm 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$  lässt sich in den  $E_B$ - $k_{\parallel}$ -Darstellungen größtenteils einem Ag- $sp$ -Band zuweisen, sodass hier die LUMO Intensitätsverteilung durch das reine Kohn-Sham-LUMO beschrieben werden kann.



**Abbildung 5.8:**  $k_{\parallel}$ -abhängige Intensitätsverteilungen des HOMO für 1 ML PTCDA/Ag(110) mit  $h\nu = 27$  eV für unterschiedliche Lichtpolarisationen: Die Orientierung des Polarisationsvektors  $\vec{A}$  relativ zum Molekül ist jeweils unterhalb der Messung gezeigt, in a) ist diese senkrecht zur Molekülebene (p-Polarisation) für c) ist diese entlang der langen Molekülachse ( $s_x$ -Polarisation) und für e) entlang der kurzen Molekülachse ( $s_y$ -Polarisation). In b), d) und f) sind jeweils die DFT-Rechnungen eines isolierten Moleküls gezeigt (PBE-GGA), wobei für s-Polarisation der Polarisationsfaktor  $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$  berücksichtigt wurde. Erklärung für die markierten Bereich A und B siehe Text.

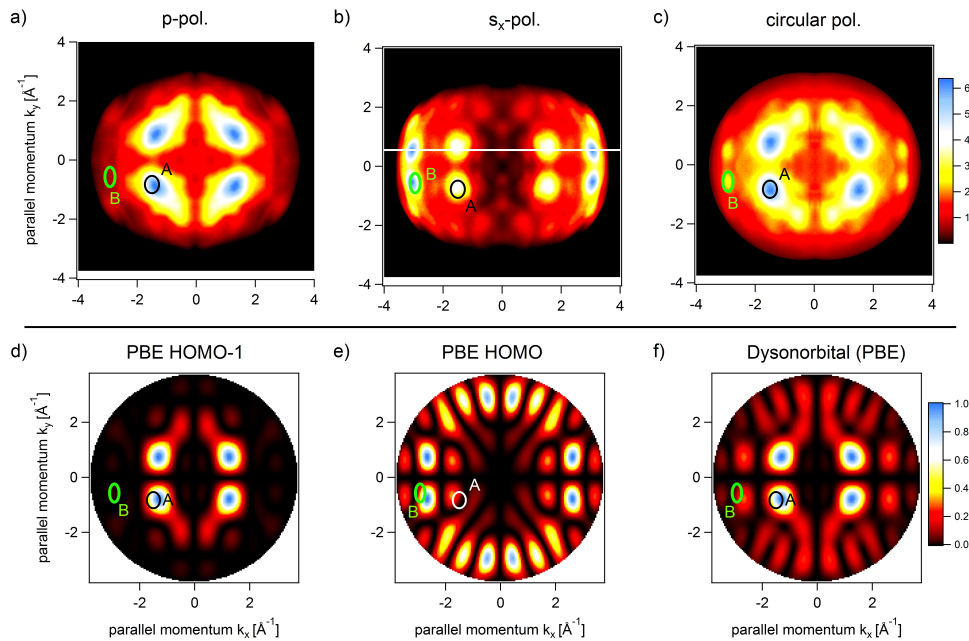
Reduziert man nun die Photonenergie auf  $h\nu = 27$  eV, bleibt die gute Übereinstimmung für das LUMO bei allen Polarisationen erhalten, wie in Abb. 5.7 zu erkennen ist. Beim HOMO sind die im vorherigen Teil gezeigten Abweichungen bei großen  $k_{\parallel}$ -Werten nicht messbar, da die Bereiche bei dieser Photonenenergie außerhalb des Photoemissionshorizonts liegen. Dagegen werden in Abb. 5.8 noch drastischere Unterschiede zwischen Experiment und Theorie sichtbar als dies bei  $h\nu = 50$  eV in Abb. 5.5 der Fall war. Für s-Polarisation mit dem  $\vec{A}$ -Vektor entlang der langen Molekülachse in Abb. 5.8c) finden sich neben den theoretisch berechneten Intensitätsmaxima in Abb. 5.8d) starke Intensitäten bei  $k_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $k_y = \pm 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ , markiert durch den grauen Bereich A. Wäre die Näherung der ebenen Welle in diesem Fall gültig, müsste bei dieser Geometrie die komplette Photoemissionsintensität mit  $k_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$  verschwinden, da hier  $\vec{A} \cdot \vec{k} = 0$  gilt. Dass diese Intensität nicht etwa von Substratbändern verursacht wird, lässt sich anhand der  $E_B(k)$ -Abhängigkeit überprüfen. Hier zeigt die Intensität in Bereich A eindeutig molekularen Charakter, d.h. keine typische  $sp$ -Banddispersion, sodass diese Intensität eindeutig dem PTCDA-Molekül und nicht dem Substrat zugeordnet werden kann. Ebenso findet man

für s-Polarisation mit dem  $\vec{A}$ -Vektor entlang der kurzen Molekülachse in Abb.5.8e) molekulare Intensität im Bereich B, in dem die Rechnung keine Intensität aufweist. Auch hier findet man molekulare Intensität bei  $k_y=0 \text{ \AA}^{-1}$ , obwohl für alle  $k_y=0 \text{ \AA}^{-1}$  die Photoemissionsintensität aufgrund von  $\vec{A} \cdot \vec{k}=0$  verschwinden müsste. Selbst mit einer Beimischung von weiteren Orbitalen, wie es bei den Messungen mit  $h\nu = 50 \text{ eV}$  diskutiert wurde, lässt sich dieses Verhalten nicht erklären, da obiger Polarisationsfaktor die globale Intensität beeinflusst. Interessanterweise zeigen zusätzliche Messungen bei weiteren Photonenenergien (nicht gezeigt) eine deutliche Abnahme der zusätzlichen Intensitäten A und B bei höheren Photonenenergien. Bereits bei  $\approx 36 \text{ eV}$  ist keine Intensität mehr in den Bereichen A und B zu erkennen und die Impulsverteilungen des HOMO entsprechen der Form, die bei  $50 \text{ eV}$  in Abb. 5.5 gezeigt ist. Eine Erklärung für dieses Phänomen könnte sein, dass bei der Photoemission an PTCDA bei s-Polarisation und Photonenenergien um  $27 \text{ eV}$  die bereits angesprochene Näherung der ebenen Welle nicht mehr gilt. Dann kann der Dipoloperator  $\vec{A} \cdot \vec{p}$  nicht mehr als ein einfacher Faktor  $\vec{A} \cdot \vec{k}$  aus dem Matrixelement gezogen werden, sondern muss in der Rechnung explizit berücksichtigt werden. Für anorganische Festkörper sind Photoemissionsrechnungen bereits möglich, die explizit den Endzustand des Photoelektrons beschreiben und unter anderem auch Streuung enthalten [220]. Abweichungen von der Näherung der ebenen Welle lassen sich auch in Unterkapitel 5.4 nachweisen. Der dort beschriebene zirkulare Dichroismus an den Molekülorbitalen von PTCDA kann erst erklärt werden, wenn die Beschreibung des Photoelektronenendzustands von einer ebenen Welle zumindest auf eine Partialwellenentwicklung erweitert wird.

### 5.3 Dysonorbitale für NTCDA/Ag(110)

Während für PTCDA die theoretische Berechnung der Dysonorbitale auf Basis von GGA- oder SIC-Rechnungen keine Beimischung von Molekülorbitalen aufgrund von Relaxationseffekten enthielt, sind die Verhältnisse bei NTCDA zwischen Experiment und Theorie klarer. Das HOMO ist Abb. 5.9a-c) für Messungen mit verschiedenen Polarisierungen gezeigt, eine Gegenüberstellung mit den entsprechenden Messungen am LUMO findet sich im Anhang in Abb. A7. Das HOMO hat seine Hauptintensität bei  $|k_x|=1,7 \text{ \AA}^{-1}$  (Bereich A in Abb.5.9b,c), zusätzliche Intensitäten erkennt man bei Messungen mit  $s_x$ -Polarisation und zirkularer Polarisation bei höheren Parallelimpulswerten von  $k_x = 2,9 \text{ \AA}^{-1}$  (Bereich B in Abb.5.9b,c). Dass die beiden Bereiche A und B nicht von unterschiedlichen elektronischen Übergängen stammen, lässt sich anhand ihrer Bindungsenergie überprüfen. Die beiden Bereiche weisen eine identische Bindungsenergie von  $E_B = 2,4 \text{ eV}$  auf, Abb. 5.10a) zeigt die Anpassung eines Gaussprofils an die EDCs aus den Bereichen A und B bei zirkular polarisiertem Licht, wobei sich die Bindungsenergie nur um  $\approx 20 \text{ meV}$  unterscheidet, d.h. auf einer deutlich kleineren Skala als mit der NanoESCA aufgelöst werden kann ( $\text{FWHM}_{\text{Fermi}}=280 \text{ meV}$ ). Zudem ist dies die typische Skala für intermolekulare Dispersion, für NTCDA lässt sich für die-



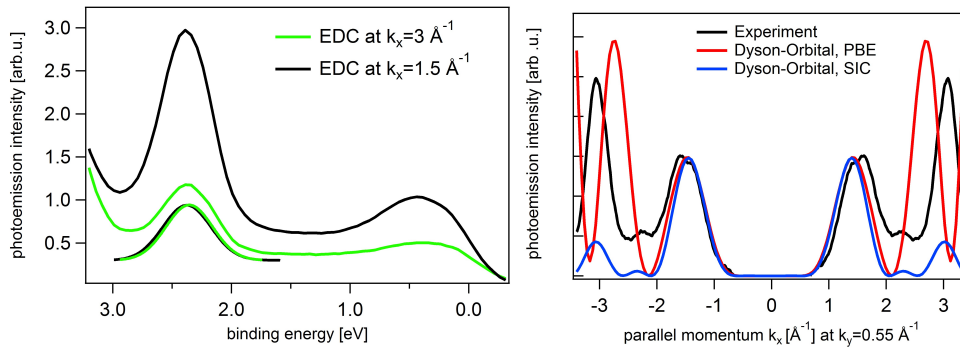


**Abbildung 5.9:** 1 Monolage NTCDA auf Ag(110): a) zeigt die  $k_{\parallel}$ -abhängige Intensitätsverteilung des HOMO bei  $h\nu = 55$  eV mit p-Polarisation. b) analog mit  $s_x$ -Polarisation und c) als Summe von Messungen mit rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht. d) zeigt die theoretisch berechnete Impulsverteilung für das NTCDA-HOMO-1 auf Basis des PBE-GGA-Funktional, e) analog für das HOMO. f) zeigt die Berechnung des Dysonorbitals für den im experiment als HOMO bezeichneten Zustand. Für die Berechnung wurden PBE-GGA-Orbitale als Basis verwendet. In den hier gezeigten graphischen Darstellungen wurde die Farbskala mit einer Gammakorrektur  $\gamma=1,4$  modifiziert, um die schwachen Strukturen bei hohem  $k_x$  sichtbar zu machen. Erklärung für die markierten Bereich A und B siehe Text. Die theoretischen Berechnungen wurden freundlicherweise von M. Dauth zur Verfügung gestellt.

se eine obere Schranke für das HOMO-Dispersion bei  $\approx 50$  meV angeben (vgl. Anhang Abb. A14b).

DFT-Rechnungen zeigen bei NTCDA drastische Änderungen der Orbitalreihenfolge zwischen den üblichen XC-Funktionalen wie LDA, PBE-GGA oder SIC [26]. Hier konnte in Kooperation mit M. Dauth, JProf. T. Körzdörfer und Prof. S. Kümmel (Uni Bayreuth) gezeigt werden, dass mit einer selbstwechselwirkungskorrigierten Rechnung sowohl das HOMO ( $\pi$ -Charakter) als auch das HOMO-1 ( $\pi$ -Charakter) die Messungen mit p-Polarisation erstaunlich gut reproduziert werden konnten [26]. Konstruiert man das Dysonorbital, das dem Photoemissionssignal aus dem HOMO-Grundzustand zugeordnet werden kann, auf Basis von PBE-GGA-Rechnungen, so kommt es zu einem Vermischen verschiedenen Orbitale. Das Dysonorbital kann effektiv beschrieben werden durch eine Superposition des PBE-HOMO (Abb. 5.9e),  $\sigma$ -Charakter) und des PBE-HOMO-1 (Abb. 5.9d),  $\pi$ -Charakter), mit Gewichtungsfaktoren von  $\omega_{HOMO}^{\sigma}=0,76$  und  $\omega_{HOMO-1}^{\pi}=0,63$ . Die entsprechende Impulsraumverteilung ist in Abb. 5.9f) gezeigt, leicht





**Abbildung 5.10:** a) zeigt gemittelte EDCs für Messungen an einer Monolage NTCDA auf Ag(110) mit 55 eV Photonen, wobei hier die Summe aus Messungen mit links- und rechtszirkular polarisiertem Licht gebildet wurde. Die genaue Position im  $k_{\parallel}$ -Raum ist in Abb. 5.9c) markiert, das schwarze Spektrum entspricht Bereich A, das grüne Spektrum Bereich B. Die Bindungsenergie für das HOMO wurde für beide EDCs durch eine Anpassung einer Gausskurve ermittelt, der numerische Wert unterscheidet sich auf einer Größenordnung von 20 meV, d.h. auf einer deutlich kleineren Skala als die experimentelle Auflösung ( $\text{FWHM}_{\text{Fermi}}=280$  meV). b) MDCs, d.h.  $I(k_x, k_y=0,55 \text{ \AA}^{-1})$ , am Bindungsenergiemaximum des HOMO bei  $s_x$ -Polarisation, d.h. entlang der weißen Linie in Abb. 5.9b). Die Messung ist mit der schwarzen Linie dargestellt, das entsprechende MDC des Dysonorbitals basierend auf DFT-PBE-Rechnungen in rot, sowie für das Dysonorbital basierend auf DFT-SIC-Rechnungen in grün. Die theoretischen Berechnungen wurden freundlicherweise von M. Dauth zur Verfügung gestellt.

lässt sich hieran die Superposition aus d) und e) erkennen. Die beste Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt sich mit der Messung mit zirkular polarisiertem Licht, wobei hier die Summe aus Messungen mit rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht gebildet wurde. Durch den Einfallswinkel von  $65^\circ$  hat der  $\vec{A}$ -Vektor im molekularen Koordinatensystem Beiträge in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung, sodass Einflüsse der Lichtpolarisation auf ein Minimum reduziert werden konnten.

Genau diesen Einfluss sieht man an den Messungen mit s- und p-Polarisation in den Abb. 5.9a) und b). Mit p-Polarisation ist vor allem der Anteil des  $\pi$ -artigen PBE-HOMO-1 sichtbar, mit s-Polarisation dagegen der Anteil des  $\sigma$ -artigen PBE-HOMO. Mit gruppentheoretischen Argumenten lässt sich dieses Verhalten nicht erklären, da hierfür nur die Emission entlang Hochsymmetrierichtungen erklärt werden kann [63]. Die Bereiche A und B dagegen liegen nicht auf den Hochsymmetrierichtungen mit  $k_x=0 \text{ \AA}^{-1}$  oder  $k_y=0 \text{ \AA}^{-1}$ . Ein genauer Vergleich der Positionen im  $k_{\parallel}$ -Raum lässt sich anhand der markierten Bereich A und B in den Teilbildern von Abb. 5.9 durchführen. Die Hauptintensität A in Abb. 5.9a) und c) ist in den Rechnungen d) und f) bei leicht kleineren  $k_x$ -Werten zu sehen, ebenfalls das Hauptmaximum B in Abb. 5.9b) im Vergleich zur Rechnung für das PBE-HOMO in e) bzw. zum Dysonorbital in f). Vermutlich lässt sich dies durch einen geringen Kalibrationsfehler der  $k_x$ -Achse erklären, da ein ähnliches Phänomen in  $k_y$ -Richtung nicht vorliegt.

Bei der Berechnung der Dysonorbitale zeigt sich eine Abhängigkeit der zugrunde liegenden DFT-Rechnung. Geht man vom oben angewendeten PBE-GGA-Funktional auf ein SIC-Funktional über, so reduziert sich die Beimischung von weiteren Orbitalen deutlich und es bleibt lediglich das  $\pi$ -artige SIC-HOMO (nahezu identisch mit dem PBE-HOMO-1 in Abb. 5.9d) übrig, das zum Dysonorbital beiträgt. Ein Vergleich der beiden Dysonorbitale auf Basis von PBE-GGA- und SIC-Rechnungen moduliert mit dem  $\vec{A} \cdot \vec{k}$ -Faktor für s-Polarisation ist in Abb. 5.10b) dargestellt, zusammen mit einem MDC für das zugehörige HOMO bei s-Polarisation. Auch hier erkennt man wieder die leichte Verschiebung der experimentellen Maxima zu größeren  $k_x$ -Werten. Das Verhältnis der Intensität bei  $k_x=1,5 \text{ \AA}^{-1}$  zur Intensität bei  $k_x=3,0 \text{ \AA}^{-1}$  ist für das Dysonorbital basierend auf PBE-GGA-Rechnungen deutlich näher am Experiment als für das Dysonorbital basierend auf SIC-Rechnungen [26]. Darauf deuten ebenfalls die Strukturbreiten für den Zustand bei  $k_x=3,0 \text{ \AA}^{-1}$  hin, die experimentelle Halbwertsbreite beträgt  $\Delta k_x^{exp}=0,45 \text{ \AA}^{-1}$ , beim Dysonorbital basierend auf PBE-GGA zeigt die Struktur eine Halbwertsbreite von  $\Delta k_x^{Dy-PBE}=0,46 \text{ \AA}^{-1}$ , basierend auf SIC ist die Struktur dagegen mit  $\Delta k_x^{Dy-SIC}=0,38 \text{ \AA}^{-1}$  signifikant kleiner.

Zusammen mit den Ergebnissen der polarisationsabhängigen Messungen an PTCDA auf Ag(110) lässt sich konstatieren, dass die Beschreibung der Impulsverteilungen von  $\pi$ -konjugierten Molekülen in der Photoemission für Messungen mit p-Polarisation erstaunlich gut mit den DFT-Grundzustandrechnungen erfolgen kann. Geht man dagegen zu s-polarisiertem oder zirkular polarisiertem Licht über, treten zusätzliche Effekte auf, die über die einfache Beschreibung hinaus gehen. Für PTCDA zeigen sich bei Photonenenergien um 27 eV starke Signaturen, die auf eine Abweichung von der Näherung der ebenen Welle hinweisen. Ergänzend zu diesen Ergebnissen wird im folgenden Kapitel dargelegt, dass sich für PTCDA ein zirkularer Dichroismus an den Valenzorbitalen ausbildet, welcher nicht in der Näherung der ebenen Welle auftreten dürfte. Daneben ergeben sich Abweichungen von den DFT-Rechnungen bei großen  $k_{||}$ -Werten, die besonders bei Messungen mit s-Polarisation deutlich werden. Im Bild der Dysonorbitale können diese durch Beimischungen weiterer Molekülorbitale gedeutet werden, die durch das Zusammenbrechen der *frozen orbital approximation* zustande kommen. Die Berechnung dieser Dysonorbitale für  $\pi$ -konjugierte Moleküle von M. Dauth und Prof. S. Kümmel können bereits die Effekte sichtbar an den Messungen von NTCDA erklären, allerdings bleiben noch Fragen bezüglich der Abhängigkeit der zugrunde liegenden Funktionale als auch der Anwendbarkeit für PTCDA offen. Nicht beachtet wurde hierbei jeweils, dass die Moleküle auf eine Silbersubstrat adsorbiert sind und es dadurch zu einem Füllen des LUMO kommt. Daneben führt sie Wechselwirkung mit dem Substrat zu einer Verbiegung der Moleküle. Ebenfalls liegen die Moleküle in einem regelmäßigen Gitter vor, sodass sich intermolekulare Wechselwirkungen ausbilden. Der Einfluss genau dieser Effekte auf die Photoemissionsmessungen wird in Kapitel 6 detailliert diskutiert.

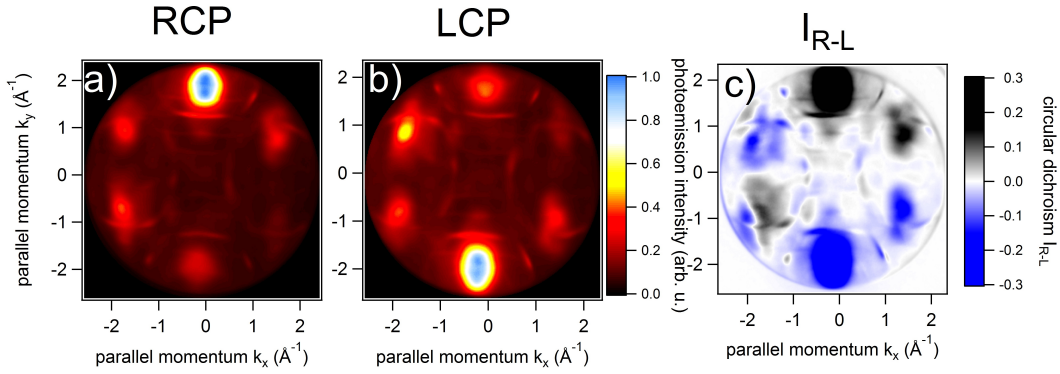
## 5.4 Rekonstruktion der quantenmechanischen Phase mit Hilfe des zirkularen Dichroismus

Wie bereits im vorherigen Unterkapitel erwähnt, können mit dem Ebene-Welle-Endzustand verschiedene Effekte in der Photoemission nicht korrekt beschrieben werden. Der in Kapitel 2.6 beschriebene zirkulare Dichroismus in der Winkelverteilung (CDAD) ist solch ein Effekt, der durch Interferenz von verschiedenen Photoemissionskanälen zustandekommt. Dieses Interferenzphänomen lässt sich durch einen Überlapp der Wellenfunktion im Anfangszustand mit der Wellenfunktion im Endzustand erklären. Würde man nur einen Endzustand im Betragsquadrat des Matrixelements berücksichtigen, wäre der Vorzeichenwechsel des Dipoloperators zwischen den beiden Lichtpolarisationen linkszirkular polarisiert mit  $x - iz$  zu rechtszirkular polarisiert mit  $x + iz$  bei der Bildung des Betragsquadrats verschwunden. Erst durch Berücksichtigen verschiedener Photoemissionskanäle und den daraus folgenden Mischtermen bei der Bildung des Betragsquadrats setzt sich der Vorzeichenwechsel aus dem Überlapp der Anfangswellenfunktion mit dem Endzustand in eine messbare Intensität fort. Durch diesen Mechanismus lässt sich somit die relative Phase des Anfangszustands mit den verschiedenartigen Endzuständen „abtasten“. Ähnliche Interferenzeffekte der quantenmechanischen Phase lassen sich sonst nur bei sehr speziellen Versuchsanordnungen beobachten, wie z.B. dem Aharonov-Bohm Effekt [221, 222].

Um vom CDAD auf die relative Phase der einzelnen Molekülzustände zurückschließen zu können, müssten Photoemissionsrechnungen mit der korrekten Beschreibung des Endzustandes durchgeführt werden. Da solche derzeit noch nicht verfügbar sind, kann der CDAD lediglich indirekt über die irreduziblen Darstellungen der jeweiligen Orbitale auf Basis der Gruppentheorie erklärt werden, wie bereits in Unterkapitel 2.6 angedeutet wurde. Über die irreduziblen Darstellungen ist es möglich, die relativen Vorzeichenverteilungen im Molekül zu rekonstruieren, sodass es möglich wird, die Amplitude und Phase des Moleküls aus dem  $\vec{k}$ -Raum in den Ortsraum zu transformieren.

### 5.4.1 Zirkularer Dichroismus an PTCDA

Die Messung mit zirkular polarisiertem Licht erfolgt analog zu den vorhergehenden Messungen der  $k_{\parallel}$ -abhängigen Intensitätsverteilungen. Um die beiden Intensitätsmessungen voneinander abziehen zu können, wurden die Messungen mit rechtszirkular polarisiertem Licht (Abb. 5.11a) und mit linkszirkular polarisiertem Licht (Abb. 5.11b) mit den exakt gleichen Einstellungen des NanoESCA-Mikroskops auf dem gleichen Probenort durchgeführt. Dadurch kann eine relative Verschiebung im  $k_{\parallel}$ -Raum ausgeschlossen werden, die sonst zu Artefakten hätte führen können. Um den Effekt von Strahlenschaden bzw. strahleninduzierten Veränderungen auszuschließen, wurde die Reihenfolge der Messungen für die beiden Polarisationen variiert. Weiterhin ist zu beachten, dass im Gegensatz



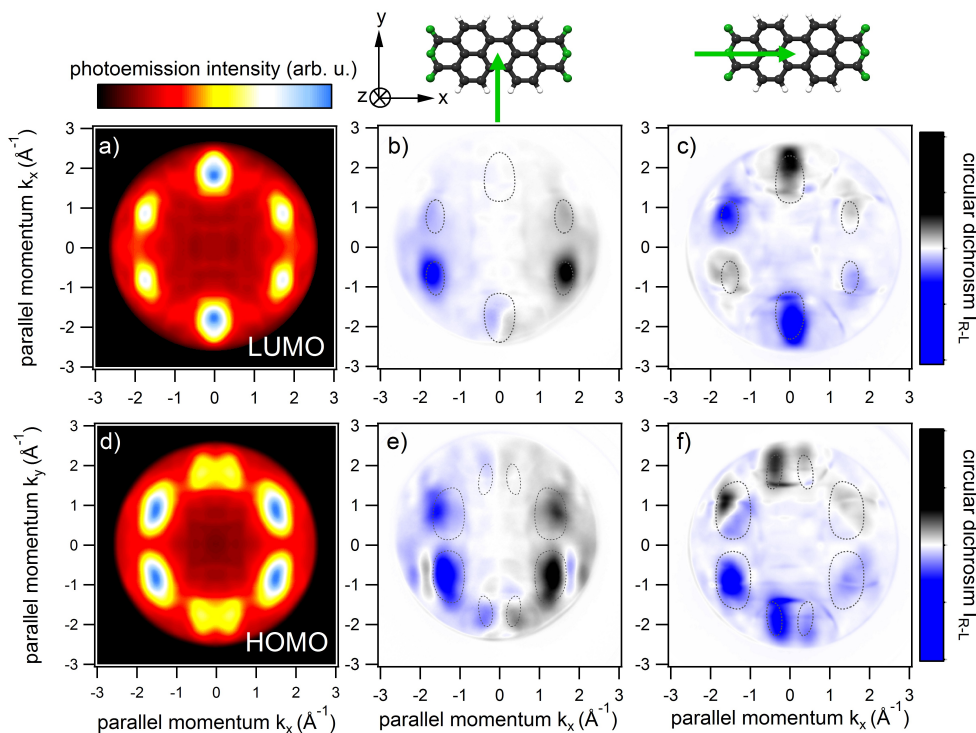
**Abbildung 5.11:** Berechnung des CDAD-Signals für das PTCDA-LUMO, Lichteinfallrichtung in der  $xz$ -Ebene, 25 eV Photonenenergie: a) zeigt die  $(k_x, k_y)$ -abhängige Intensitätsverteilung des PTCDA-LUMO mit rechtzirkular polarisiertem Licht (RCP). b) zeigt die Messung mit den identischen Einstellung für linkszirkular polarisiertes Licht (LCP). Das CDAD-Signal  $I_{R-L}(k_x, k_y)$  in c) ergibt sich dann aus der Differenz der beiden Einzelmessungen  $I_{RCP}(k_x, k_x) - I_{LCP}(k_x, k_x)$

zu den vorangegangenen Messungen der Intensitätsverteilungen die Ergebnisse in diesem Fall nicht symmetrisiert wurden. Somit führt neben dem CDAD-Effekt selbst auch noch der Geometriefaktor  $\vec{A} \cdot \vec{k}$  zu einer Asymmetrie, die in Abb. 5.11 a,b) zwischen links und rechts auftritt. Abweichend zur theoretischen Beschreibung in Unterkapitel 2.6 ist die Einfallrichtung des Lichts nicht entlang einer der Molekülachsen von PTCDA, sondern liegt mit einem Polarwinkel von  $\vartheta = 65^\circ$  gegenüber der Oberflächennormalen in der  $xz$ - bzw.  $yz$ -Ebene des Moleküls. Um den CDAD im Koordinatensystem des Moleküls betrachten zu können, muss der Polarisationsvektor  $1/\sqrt{2}(1, i, 0)$  in Jones-Darstellung geeignet transformiert werden. Weiterhin ist der Lichteinfall in azimuthaler Richtung nicht genau auf einer Molekülachse, sondern weicht um ca.  $\varphi = 2 - 4^\circ$  in den experimentellen Messungen vom Idealfall ab. Dies lässt sich durch Anwendung von zwei Drehmatrizen auf den Polarisationsvektor berücksichtigen, wobei hier die Einfallrichtung in der  $xz$ -Ebene liegen soll ( $\vartheta = 65^\circ$ ,  $\varphi = 3^\circ$ ):

$$\vec{A}_{exp} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cos \vartheta & 0 & \sin \vartheta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \vartheta & 0 & \cos \vartheta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,30 - 0,02i \\ 0,04 + 0,71i \\ -0,64 + 0,03i \end{pmatrix}$$

Wie man sieht, ergibt sich sowohl für die  $x$ - als auch für die  $z$ -Richtung ein signifikanter ( $> 0,1$ ) reeller Anteil der Lichtpolarisation, wohingegen nur in  $y$ -Richtung ein signifikanter imaginärer Betrag existiert. Somit treten Interferenzeffekte zwischen der  $x$ - und  $y$ -Richtung als auch zwischen der  $z$ - und  $y$ -Richtung des Systems auf.

Aus dieser einzelnen CDAD-Messung in Abb. 5.11c) lässt sich, wie in der Einleitung bereits erwähnt, nur mit Hilfe von Photoemissionsrechnungen Informationen über den Anfangszustand herausfinden. Zum jetzigen Zeitpunkt existiert für PTCDA keine Rechnung, die den CDAD-Effekt vollständig beschreiben kann, vor allem die korrekte Be-



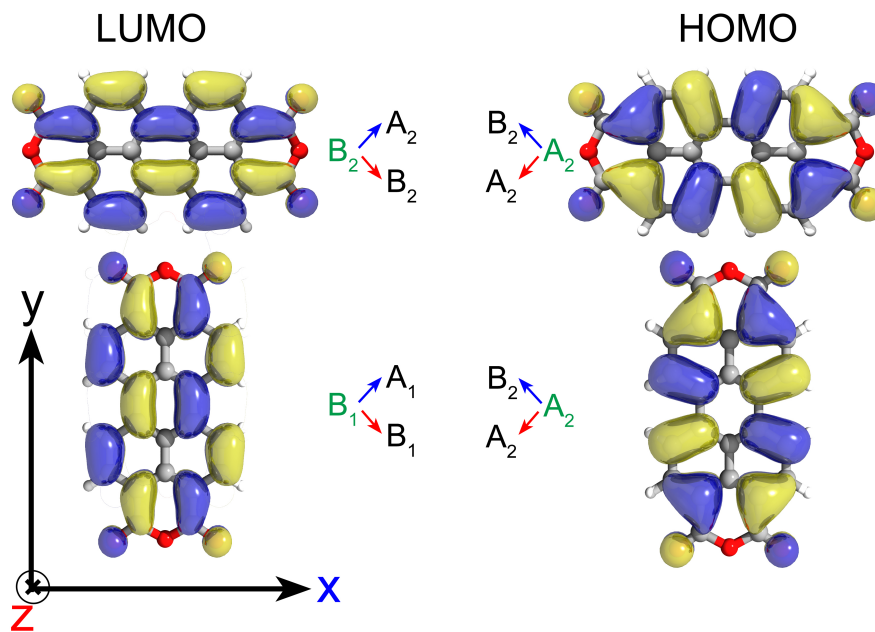
**Abbildung 5.12:**  $k_{\parallel}$ -abhängige Intensitätsverteilungen des Photoemissionssignals für PTCDA auf Ag(110) bei Raumtemperatur. a) zeigt das LUMO bei einer Photonenenergie von 27 eV als Summe von rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht  $I(k_x, k_y)_{R+L}$ , d.h. äquivalent zu einer Messung mit unpolarisiertem Licht. b) zeigt das CDAD-Signal  $I_{R-L}(k_x, k_y)$  für das LUMO mit der Lichteinfallrichtung in der  $yz$ -Ebene. Die gepunkteten Linien stellen Isointensitätslinien aus der Messung in a) dar. Die relative Orientierung der Lichteinfallrichtung relativ zum PTCDA ist oberhalb von b) skizziert, wobei der grüne Pfeil die Richtung des Lichts andeutet. c) CDAD-Signal  $I_{R-L}(k_x, k_y)$  dazu analog mit der Lichteinfallrichtung in der  $xz$ -Ebene. Für das HOMO sind die äquivalenten Messungen in d)-f) dargestellt.

rücksichtigung des Endzustandes in der Photoemission ist in der von Puschnig *et al.* [21, 44] entwickelten Methode noch nicht allumfassend behandelt. Aus dem Vergleich von Messungen in unterschiedlichen Geometrien sowie von unterschiedlichen Zuständen lässt sich allerdings mittels Gruppentheorie auf die beteiligten Orbitale im Anfangszustand zurückschließen. Abb. 5.12 zeigt dies am Beispiel von PTCDA auf Ag(110), das bereits im vorherigen Unterkapitel strukturell charakterisiert wurde. In Abb. 5.12a,d) ist nochmals die übliche  $k_{\parallel}$ -abhängige Intensitätsverteilung für das LUMO und HOMO dargestellt, hier als symmetrisierte Summe von LCP- und RCP-Messung, d.h. das Ergebnis ist vergleichbar mit einer Messung ohne Vorzugsrichtung des Polarisationsvektors  $\vec{A}$ . In Abb. 5.12b) ist die CDAD-Messung für das LUMO zu sehen, wobei die Lichteinfallrichtung in der  $yz$ -Ebene liegt. Eine entsprechende Messung am LUMO für eine um  $90^\circ$

gedrehte Moleküllage findet sich in Abb. 5.12c). Hierbei wird ein charakteristischer Unterschied zwischen den beiden Messungen deutlich. Während in Abb. 5.12b) nur eine links-rechts Asymmetrie vorliegt (d.h. links negativ (blau), rechts positiv (schwarz)), ist der CDAD in Abb. 5.12c) deutlich komplizierter. Die  $90^\circ$  Drehung führt zu einer starken Asymmetrie zwischen positiv oben (schwarz) und negativ unten (blau) bei  $k_x=0$ . Die schwächeren Intensitäten zeigen allerdings bei  $k_x=-1,7 \text{ \AA}^{-1}$  entgegengesetztes Verhalten, d.h. negativ oben (blau) und positiv unten (schwarz). Dagegen folgen die Nebenmaxima bei  $k_x=+1,7 \text{ \AA}^{-1}$  den Hauptmaxima bei  $k_x=0$ .

Für das HOMO beobachtet man ein Verhalten, welches sich deutlich vom LUMO unterscheidet. Für die Orientierung in Abb. 5.12e), d.h. Lichteinfall analog zu b), ergibt sich eine dem LUMO ähnliche links-rechts Asymmetrie. Lediglich bei  $k_x = \pm 1,9 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $k_y = [-0,2 \dots -1,2] \text{ \AA}^{-1}$  erkennt man jeweils einen schwachen Streifen mit invertiertem CDAD-Signal. Für die um  $90^\circ$  gedrehte Messgeometrie in Abb. 5.12f) bildet sich die Asymmetrie zwischen oben (schwarz) und unten (blau) aus.

Die Messungen für unterschiedliche Orbitale und Messgeometrien lassen sich basierend auf den Eigenschaften der  $C_{2v}$ -Symmetrie verstehen (siehe Unterkapitel 2.5). Die Invarianz unter  $90^\circ$ -Drehung für das HOMO lässt sich durch eine gleichbleibende Händigkeit für beide Ausrichtungen erklären, d.h. für den Anfangszustand müssen die beiden Spiegelebenen  $\sigma_{xz}$  und  $\sigma_{yz}$  das gleiche Vorzeichen besitzen. Hierfür kommen nur die  $A_1$ - oder  $A_2$ -Repräsentationen in Frage. Da aber für das vollsymmetrische  $A_1$  die Händigkeit verschwindet, lässt sich die  $A_2$ -Repräsentation für das HOMO identifizieren (vgl. vorläufige Berechnung des CDAD-Signals mittels Partialwellenmethode in Abb. A9: Für den  $A_2$ -artigen Zustand ergibt sich eine relativ gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie). Für das LUMO hingegen müssen zwei unterschiedliche Spiegelebenen vorliegen, die das unterschiedliche Verhalten unter der  $90^\circ$ -Drehung erklären können. Hierfür kommen die beiden Repräsentationen  $B_1$  und  $B_2$  in Frage. Bei einer ungeraden Symmetrieebene erhält man aufgrund des Nulldurchgangs an der Ebene einen Knoten, d.h. in der  $k_{\parallel}$ -abhängigen Intensitätsverteilung verschwindende Intensität. Dies ist für das LUMO entlang der  $x$ -Achse der Fall, wohingegen auf der  $y$ -Achse eine von Null verschiedene Intensität beobachtet werden kann. Somit ist für das LUMO nur eine  $B_2$ -artige Symmetrie der Wellenfunktion möglich. In einer äquivalenten gruppentheoretischen Darstellungsweise lässt sich das unterschiedliche Verhalten der beiden PTCDA Orbitale anschaulich darstellen. Anstatt wie in Abb. 5.12 die Lichteinfallsrichtung um  $90^\circ$  zu drehen, ist es für die gruppentheoretische Betrachtung anschaulicher, stattdessen die Moleküle jeweils um  $90^\circ$  zu drehen und die Lichteinfallsrichtung entlang der  $y$ -Achse beizubehalten. In Abb. 5.13 sind hierfür die beiden PTCDA-Zustände LUMO (linke Spalte) und HOMO (rechte Spalte) gezeigt. In der Ausrichtung der PTCDA-Moleküle mit der langen Achse entlang der  $x$ -Richtung lässt sich das LUMO durch eine  $B_2$ -Darstellung beschreiben, das HOMO durch eine  $A_2$ -Darstellung. Der Charaktertafel in Tabelle 2.1 lässt sich entnehmen, dass sich die  $x$ -Komponente des Dipoloperators wie  $B_1$  transformiert, die  $z$ -Komponente wie  $A_1$ . Damit lassen sich die möglichen Endzustände berechnen, für das LUMO ergibt sich für die  $x$ -Richtung  $B_2 \cdot B_1 = A_2$  sowie für die  $y$ -Richtung  $B_2 \cdot A_1 = B_2$ . Die Ergebnisse für das HOMO sowie für die beiden Orbitale in der  $90^\circ$  verdrehten Geo-

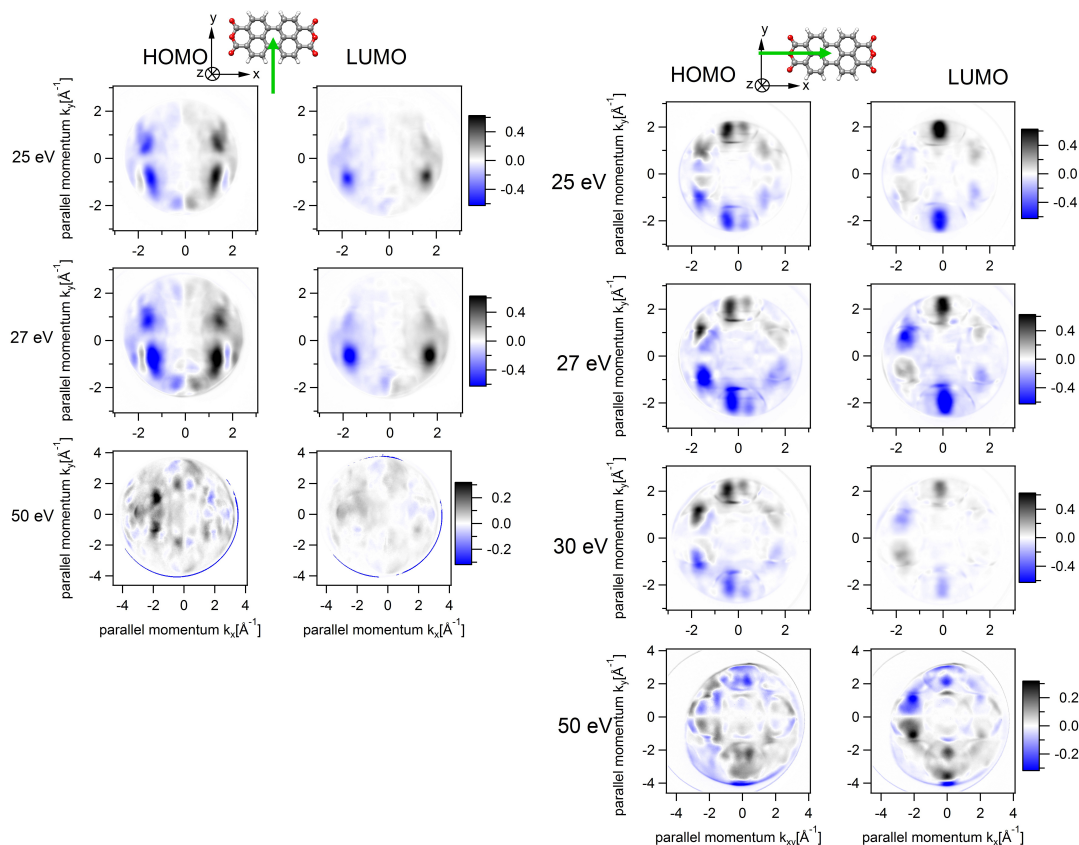


**Abbildung 5.13:** Mögliche irreduzible Repräsentationen des Photoemissionsendzustands für das LUMO (Orbital im Realraum links) und HOMO (Orbital im Realraum rechts) von PTCDA in unterschiedlichen Messgeometrien. Die irreduzible Darstellung des Endzustands (schwarze Schriftfarbe) ergibt sich aus dem Produkt der irreduziblen Darstellung des Anfangszustands (grüne Schriftfarbe) mit der irreduziblen Darstellung des Dipoloperators (durch Pfeile symbolisiert). Für den Lichteinfall entlang der  $y$ -Richtung weist der Dipoloperator Beiträge in  $x$ -Richtung (durch blaue Farbe des Pfeils symbolisiert) und  $z$ -Richtung (durch rote Farbe des Pfeils symbolisiert) auf. Mit den in Tabelle 2.1 dargestellten irreduziblen Repräsentationen des Dipoloperators und der Produkttabelle in Tabelle 2.2 lassen sich mögliche Endzustände berechnen, die miteinander interferieren. Für den Anfangszustand  $B_2$  ergibt sich für die Komponente des Dipoloperators in  $x$ -Richtung ( $B_1$ ) ein Endzustand von  $B_2 \cdot B_1 = A_2$ , die Berechnung der übrigen Endzustände erfolgt analog dazu.

metrie sind in Abb. 5.13 zusammengefasst. Daraus lässt sich leicht erkennen, dass die Endzustände für das HOMO identisch sind, für das LUMO dagegen unterschiedlich. Somit lässt sich mit dieser Betrachtungsweise die oben geführte Argumentation bestätigen und die experimentelle Beobachtung auf die unterschiedlichen irreduziblen Repräsentationen der beiden Zustände zurückführen.

Um auszuschließen, dass der Unterschied zwischen HOMO und LUMO durch den Photoelektronenendzustand selbst dominiert ist, sind in Abb. 5.14 photonenergieabhängige CDAD-Messungen gezeigt [76]. Hier zeigt sich, dass das CDAD-Signal bei 27 eV am stärksten ausgeprägt ist, für 25 eV und 30 eV ist das Signal qualitativ ähnlich. Damit ist es gerechtfertigt, für das HOMO ( $E_B = 2,0$  eV) und LUMO ( $E_B = 0,8$  eV) die gleichen Endzustände zu verwenden, bei 27 eV hat das HOMO eine kinetische Energie von  $E_{kin,H} = 25$  eV und mit 25 eV Photonenenergie das LUMO  $E_{kin,L} = 24,2$  eV (jeweils ohne





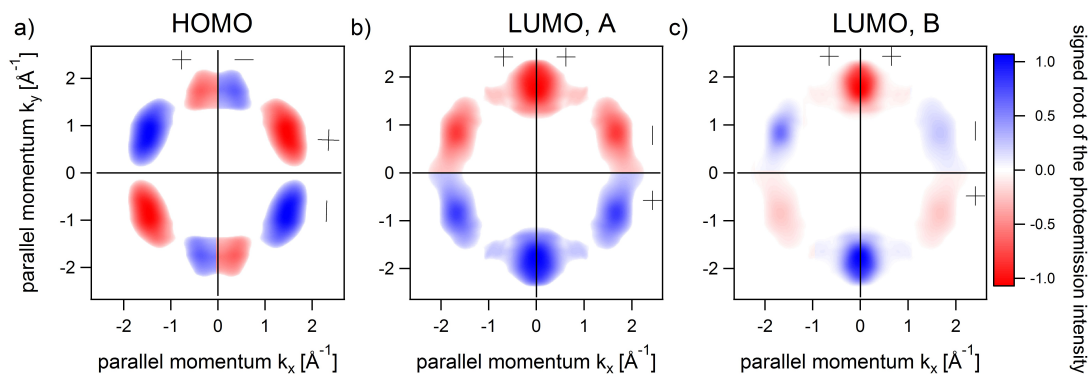
**Abbildung 5.14:** CDAD-Signal  $I_{R-L}(k_x, k_y)$  für verschiedene Photonenergien und Licht-einfallrichtungen für PTCDA/Ag(110) für das HOMO und LUMO. Die Farbskala ist für die Messungen bei 25, 27 und 30 eV identisch, bei 50 eV wurde diese reskaliert.

Berücksichtigung der in beiden Fällen gleich großen Austrittsarbeit). Verändert man die kinetische Energie allerdings über einen größeren Bereich (siehe CDAD für 50 eV Photonenergie in Abb. 5.14), so reduziert sich die Intensitätsasymmetrie deutlich, darüber hinaus kehrt sich auch das Vorzeichen des CDAD-Signals von HOMO und LUMO um. Dies lässt sich mit der Energieabhängigkeit der Phasenverschiebung  $\delta_l(E_{kin})$  der verschiedenen auslaufenden Partialwellen erklären. Sowohl Größe als auch Vorzeichen des CDAD-Signals werden von der Differenz  $\sin(\delta_l(E_{kin}) - \delta_{l'}(E_{kin}))$  bestimmt, sodass damit die beobachtete Energieabhängigkeit des CDAD qualitativ beschrieben werden kann [68, 76, 81].

### 5.4.2 Rekonstruktion der Phase im $k$ -Raum

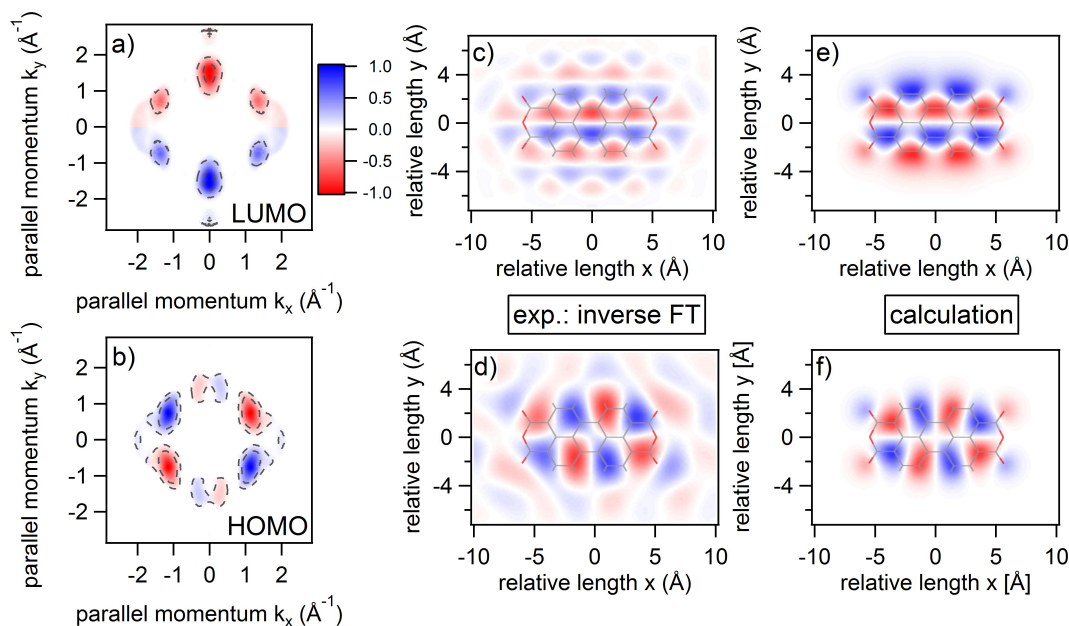
Mit den ermittelten irreduziblen Repräsentationen für die beiden Valenzorbitale lassen sich die Vorzeichen der Amplitude der Wellenfunktion  $A = \sqrt{I(k_x, k_y)_{R+L}}$  rekonstruieren, der Betrag der Amplitude ist über die Intensität zugänglich. Für das HOMO ( $A_2$ ) müssen die Vorzeichen aufgrund der beiden ungeraden Symmetrieebenen  $\sigma_{xz}$  und  $\sigma_{yz}$





**Abbildung 5.15:** Rekonstruktion der Phasenverteilung der PTCDA-Zustände, für das HOMO in a) und LUMO in b,c). Hierfür wurde jeweils die Wurzel der Photoemissionsintensität  $\sqrt{I(k_x, k_y)_{R+L}}$  (vgl. Abb. 5.12) mit der Phasenverteilung multipliziert, die aufgrund der irreduziblen Repräsentationen  $A_2$  für das HOMO möglich ist. Die beiden Symmetrieebenen  $\sigma_{xz}$  und  $\sigma_{yz}$  sind jeweils ungerade, was durch die beiden Vorzeichen + und – gekennzeichnet wurde. Während das HOMO eindeutig ist, existieren für das LUMO mit einer ungeraden Spiegelebene  $\sigma_{xz}$  (gekennzeichnet mit + –) und einer geraden Spiegelebene  $\sigma_{yz}$  (gekennzeichnet mit + +) zwei Möglichkeiten der Vorzeichenverteilung LUMO,A und LUMO,B, die dieselbe irreduziblen Repräsentationen besitzen.

zwischen allen vier Quadranten alternieren. Zusätzlich existiert zwischen den Hauptmaxima bei  $|k_x \approx 1,5 \text{ \AA}^{-1}|$  und den Nebenmaxima  $|k_x \approx 0,4 \text{ \AA}^{-1}|$  eine scharfe Abgrenzung, die nur durch einen Nulldurchgang des Vorzeichens entstehen kann, sodass man die in Abb. 5.15a) gezeigte  $k_{\parallel}$ -abhängige Wellenfunktion erhält. Für das LUMO ergibt sich eine ungerade Spiegelebene  $\sigma_{xz}$  und eine gerade Spiegelebene  $\sigma_{yz}$ , die Restriktionen an die Wellenfunktion liefern hier keine eindeutige Lösung. Hier existieren zwei Möglichkeiten: entweder die  $k_{\parallel}$ -abhängige Wellenfunktion LUMO,A in Abb. 5.15b) oder LUMO,B in Abb. 5.15c). Eine Unterscheidung sollte möglich sein, wenn man direkt den CDAD der beiden Realraumorbitale mit einer Methode ausrechnen kann, die den Endzustand korrekt beschreibt. Eine vorläufige Berechnung mittels Partialwellenmethode ausgehend vom Molekülzentrum zeigt für eine Vorzeichenverteilung im Realraum entsprechend LUMO,A eine qualitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie (siehe Abb. A9). Dies ist allerdings nur für den Lichteinfall in der  $xz$ -Ebene gegeben. Für die  $90^\circ$  gedrehte Einfallsgometrie zeigt sich in einigen Punkten eine Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie. Dies lässt sich vermutlich auf die grobe Näherung des Zentralpotenzials für die auslaufenden Wellen des PTCDA Endzustands zurückführen, was besonders in dieser Geometrie zum Tragen kommt. Insofern die Ähnlichkeit zwischen Experiment und Theorie für die eine Einfallrichtung nicht zufällig zu Stande kommt, lässt sich somit auch für das LUMO die komplette Information im  $k_{\parallel}$ -Raum rekonstruieren.



**Abbildung 5.16:** Rekonstruierte Phasenverteilung für das LUMO in a) und HOMO in b) von einer Monolage PTCDA für  $h\nu=50$  eV. Hierfür wurde analog zu Abb. 5.15 die Wurzel der Photoemissionsintensität  $\sqrt{I(k_x, k_y)_{R+L}}$  mit der Phasenverteilung multipliziert. c) und d) zeigen die Fouriertransformierte der beiden  $k_{\parallel}$ -Raum-Orbitale im Realraum. Zum Vergleich sind in e) und f) horizontale Schnitte durch die Realraumorbitale von PTCDA gezeigt, die mittels DFT an einem freien Molekül berechnet wurden. Den Realraumorbitalen in c)-f) ist jeweils das PTCDA-Molekül als Gittermodell in DFT-Geometrie überlagert.

### 5.4.3 Transformation in den Realraum

Damit ist nun der Weg frei, um aus den gemessenen Orbitalen im  $k_{\parallel}$ -Raum durch eine Fouriertransformation die Ortsraumorbitale inklusive deren Phasenverteilung sichtbar zu machen. Damit die Fouriertransformation die exakte Wellenfunktion wiedergeben kann, muss die  $k_{\parallel}$ -Raumverteilung in allen drei Dimensionen an allen Punkten bekannt sein. Mittels Photoemission ist aber nur ein eingeschränkter Bereich überhaupt zugänglich, der durch den Photoemissionshorizont  $k^{max}(E_{kin}) = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{kin}}$  eingeschränkt wird. Bei der Photonenenergie von 27 eV ist dieser  $k^{max} = 2,4 \text{ \AA}^{-1}$ . Um Informationen mit höherem Impuls bzw. mit höheren Frequenzen auch noch erfassen zu können, wurde die Phasenrekonstruktion mit der Information des CDAD bei  $h\nu=27$  eV auf die Messung bei  $h\nu=50$  eV übertragen ( $k^{max} = 3,4 \text{ \AA}^{-1}$ ). Dies ist aufgrund der planaren Struktur des Moleküls möglich. Für strikt zweidimensionale Systeme verschwindet die  $k_{\perp}$ -Abhängigkeit in der Photoemission. Für das HOMO und LUMO von PTCDA handelt es sich um  $\pi$ -Orbitale, sodass lediglich eine sehr langsam variierende  $k_{\perp}$ -Abhängigkeit auftritt, die Phase ändert hierbei nur beim Durchgang durch die Molekülebene ihr Vorzeichen. Die Fouriertransformation für einen Schnitt bei konstantem  $|\vec{k}|$ , d.h. der  $k_{\parallel}$ -Verteilung, enthält dann die Information über die laterale Struktur des jeweiligen Orbitals, mit einer Ver-

zerrung aufgrund des Kugelschnittes. Diese Probleme lassen sich prinzipiell umgehen, wenn man aus einer photonenenergieabhängigen Messserie direkt die dreidimensionale  $k_{\parallel}$ -Raumverteilung des Photoemissionssignals rekonstruiert [223]. Die laterale Information lässt sich aber bereits mit hoher Genauigkeit aus den Messungen bei  $h\nu=50$  eV analysieren, weshalb die Auswertung auf den zweidimensionalen Fall beschränkt bleiben soll.

In Abb. 5.16 sind nun nochmals die  $k_{\parallel}$ -Verteilungen mit Vorzeichen für das LUMO (Abb. 5.16a) und HOMO (Abb. 5.16b) gezeigt. Der Realteil der Fouriertransformierten ist jeweils in c) für das LUMO und in d) für das HOMO dargestellt (für das Betragsquadrat siehe Abb. A10). Die Fouriertransformation selbst wurde mit einem Fast-Fourier-Algorithmus (FFT) in Matlab durchgeführt. Hierbei ist es notwendig, dass die Ausgangsdaten auf einem Datengitter mit einer Seitenlänge von  $2^N$  vorliegen. Um dieses Kriterium zu erfüllen, wurde ein sogenanntes „zero-padding“ durchgeführt. Dabei werden Datenpunkte mit Intensität Null um das eigentliche Datengitter herum symmetrisch eingefügt, bis das  $2^N$ -Kriterium erfüllt wird. Da allerdings die spätere Auflösung im Ortsraum mit dem größten gemessenen  $k_{\parallel}$ -Wert über  $\Delta x \cdot \Delta k > 1$  korreliert ist [139], wird dadurch die Ortsauflösung scheinbar größer. Mit dem größten gemessenen  $k_{\parallel}=3,6 \text{ \AA}^{-1}$  ergibt sich eine Ortsauflösung von  $\Delta x = 0,28 \text{ \AA}$ , durch das „zero-padding“ erhöht sich die Auflösung scheinbar auf  $\Delta x = 0,14 \text{ \AA}$ .

Im Ergebnis zeigen beide Orbitale eine längliche Ausdehnung von etwa  $12 \text{ \AA}$  in  $x$ - und  $7 \text{ \AA}$  in  $y$ -Richtung, die Form der einzelnen Maxima und Knoten ist deutlich unterschiedlich. Auch hier lassen sich die unterschiedlichen irreduziblen Repräsentationen von HOMO und LUMO wiederfinden. Das  $B_2$ -artige LUMO zeigt in  $x$ -Richtung ein gerades Vorzeichen, d.h. in dieser Richtung findet man für das Realraumorbital keine Knotenebenen, sondern lediglich in  $y$ -Richtung. Für das  $A_2$ -artige HOMO dagegen treten in beiden Richtungen Knotenebenen auf. Ein Vergleich der gemessenen Schnitte von HOMO und LUMO im Realraum lässt sich in erster Näherung mit den horizontalen Schnitten durch das berechnete LUMO in Abb.5.16e) bzw. durch das berechnete HOMO in Abb.5.16f) durchführen. Die Schnitte wurden hier einer DFT-Rechnung an einem freien Molekül mit dem PBE-GGA-Funktional entnommen. Abb.5.16c)-f) ist zudem das PTCDA-Molekül in einem Gittermodell überlagert, um den Vergleich von Theorie und Experiment zu erleichtern. Die Übereinstimmung mit dem Experiment sowohl in der Form der Wellenfunktion an sich, als auch der relativen Phasenverteilung ist für das HOMO sehr gut, beim LUMO zeigen sich einige zusätzliche Oszillationen bei größeren  $x, y$ -Werten. Diese lassen sich entweder auf den begrenzt messbaren  $k_{\parallel}$ -Bereich zurückführen oder werden durch schwächere Intensitäten verursacht, die durch den begrenzten Dynamikumfang des Detektorsystems im Analysator nicht ausreichend in der  $I(k_x, k_y)$ -Verteilung repräsentiert sind.

## 5.5 Zusammenfassung

Am Anfang dieses Kapitels wurde dargelegt, wie man mit der Orbitaltomographie in Kombination mit LEED die geometrische Anordnung der verschiedenen Phasen von PTCDA auf Ag(110) nachweisen kann und welchen Einfluss diese auf die elektronischen Eigenschaften aufweisen. Mit Kenntnis über die genaue Anordnung der Moleküle war es im weiteren Verlauf des Kapitels möglich, Effekte nachzuweisen, die nicht durch die in Unterkapitel 2.3 eingeführte Methode der Fouriertransformation molekularer Grundzustandsorbitale abgebildet werden [21]. Durch Messungen mit verschiedenen Lichtpolarisationen werden Strukturen sichtbar, die eindeutige Hinweise auf Beimischungen weiterer Orbitale zum jeweiligen Dysonorbital zeigen, d.h. die *frozen orbital approximation* ist bei der Photoemission aus Orbitalen  $\pi$ -konjugierter Moleküle nicht gut erfüllt. Darüber hinaus zeigen sich abhängig von der Photonenenergie Abweichungen von der Näherung der Ebenen-Welle für den Photoelektronenendzustand, zum einen durch Intensitäten am HOMO an Positionen im  $k_{\parallel}$ -Raum, die eigentlich durch den Modulationsfaktor  $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$  unterdrückt sein sollten. Zum anderen muss bereits schon für das Entstehen von zirkularem Dichroismus in der Impulsverteilung von Photoelektronen der Endzustand komplizierter aufgebaut sein, als dies in der Näherung der Ebenen-Welle der Fall ist.

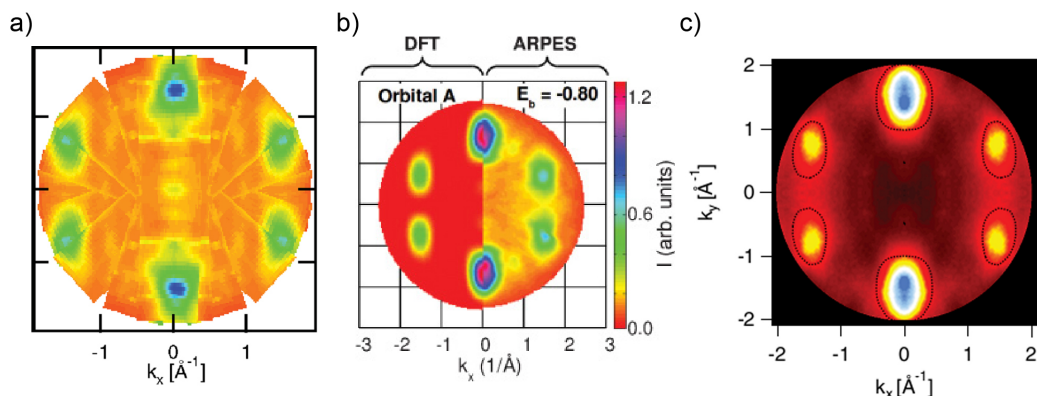
Eine quantitative Erklärung für Strukturen des Dichroismus am HOMO und LUMO von PTCDA existiert dementsprechend noch nicht, allerdings lässt sich das Verhalten dieses Signals unter Drehungen mit den jeweiligen zugrunde liegenden irreduziblen Darstellungen der Orbitale korrelieren. Dadurch ist es möglich, die Verteilung der Vorzeichen innerhalb der Molekülorbitale zu rekonstruieren, eine Information die gewöhnlicherweise beim Bilden des Betragsquadrats verloren geht. Da man nun die komplette Information über das Molekülorbital auf einer Kugeloberfläche im  $\vec{k}$ -Raum vorliegen hat, lässt sich mit einer Fouriertransformation das Orbital im Realraum in lateraler Richtung berechnen, mit einer Ortsauflösung von  $\Delta x = 0,28 \text{ \AA}$ .





## 6 Ausbildung von delokalisierten Zuständen an der Molekül-Metall-Grenzfläche

Nachdem in den bisherigen Betrachtungen die Effekte aus der periodischen Anordnung der Moleküle und insbesondere die Wechselwirkung mit dem Substrat eher als Nebenprodukte angesehen wurde, die die Beschreibung der Moleküle von theoretischer Seite verkomplizieren, werden diese Effekte in diesem Kapitel genauer betrachtet. Die Wechselwirkung der Moleküle untereinander und mit einem Metallsubstrat führen zu charakteristischen Signaturen in der Photoemission, aus denen die Art und Stärke der jeweiligen Wechselwirkung abgeleitet werden kann. Vor allem das durch Adsorption gefüllte LUMO von NTCDA und PTCDA zeigt kleine, aber charakteristische Änderungen, die eindeutig mit einer Hybridisierung der Moleküle untereinander bzw. zwischen den Molekülen und dem Substrat in Verbindung gebracht werden können. Das Verständnis dieser fundamentalen Eigenschaften ist im Hinblick auf mögliche Anwendungen dahingehend wichtig, dass durch eine geeignete Wahl des Moleküls und des Metallkontaktes die elektronischen Eigenschaften des Metall-Organik-Systems gezielt verändert werden können. Wichtig hierfür sind die Ladungsträgerinjektionsbarrieren, d.h. der Abstand zwischen der Fermienergie und den höchsten besetzten bzw. niedrigsten unbesetzten Zustände [224–226]. Für bestimmte Adsorbatsysteme wird das LUMO nur teilweise besetzt, d.h. der Zustand wird von der Fermikante abgeschnitten [123, 227]. Daraus folgt eine verschwindende Energielücke, da Elektronen aus dem LUMO in den direkt über der Fermikante lokalisierten unbesetzten Teil des LUMO angeregt werden können (falls man Effekte der intramolekularen Coulombwechselwirkung vernachlässigt). Diese Eigenschaft ist charakteristisch für Metalle [123, 228], weshalb derartige molekulare Monolagen in der Literatur auch als “soft metallic contacts“ bezeichnet werden [229]. Das Adsorptionsverhalten von PTCDA und NTCDA auf Metalloberflächen wird in der Literatur oft mit einem Newns-Anderson-Ansatz erklärt [25, 104, 230, 231], der ursprünglich für die Chemisorption von Wasserstoff auf Übergangsmetalloberflächen entwickelt wurde. Hierbei lassen sich die Stärke der Wechselwirkung von Molekül und Metall mit der Position und Breite der Adsorbatszstände korrelieren. Auf das aktuelle Problem übertragen, lässt sich für ein bestimmtes Molekül durch Verändern der Substratart (Gold, Silber, Kupfer) [24, 173] oder Substratorientierung ( (111), (100), (110) ) [104, 205] die Wechselwirkungsstärke verändern. Wie stark die Kopplung zwischen Molekül und Substrat ist, lässt sich an mehreren Parametern ablesen. Durch eine starke Molekül-Metall-Wechselwirkung wird die Lebensdauer des Photolochs reduziert, was



**Abbildung 6.1:** Verschiedene Messungen zum LUMO von PTCDA auf Ag(110) in der Literatur: a) zeigt Messungen von Zirossoff *et al.* [22] bei  $h\nu=21.2$  eV mit einem konventionellem 2D-Halbkugelanalysator, wobei zur Messung der einzelnen Streifen der Polarwinkel verändert wurde, zusätzlich wurden Streifen mit unterschiedlichem Azimutalwinkel gemessen. Die Lichtpolarisation ist bei Normalemission vorwiegend s-polarisiert und verändert sich bei unterschiedlichen Polarwinkeln der Geometrie entsprechend. b) zeigt Messungen von Puschnig *et al.* [215] bei  $h\nu=30$  eV und p-Polarisation mit einem Toroidanalysator, wobei der Azimutalwinkel zur Messung des ganzen  $k_{x,y}$ -Bereiches verändert wurde. c) zeigt Messungen von Wießner *et al.* [28] bei  $h\nu=55$  eV und p-Polarisation mit einem  $k$ -auflösenden PEEM (nanoESCA) mit fixierter Probengeometrie. a) Reprinted figure with permission from J. Zirossoff *et al.*, Physical Review Letters, vol. 104, 233004 (2010). Copyright (2010) by the American Physical Society. b) Reprinted figure with permission from P. Puschnig *et al.*, Physical Review B, vol. 84, 235427 (2011). Copyright (2011) by the American Physical Society. c) Reprinted figure with permission from M. Wießner *et al.*, Physical Review B, vol. 86, 045417 (2012). Copyright (2012) by the American Physical Society.

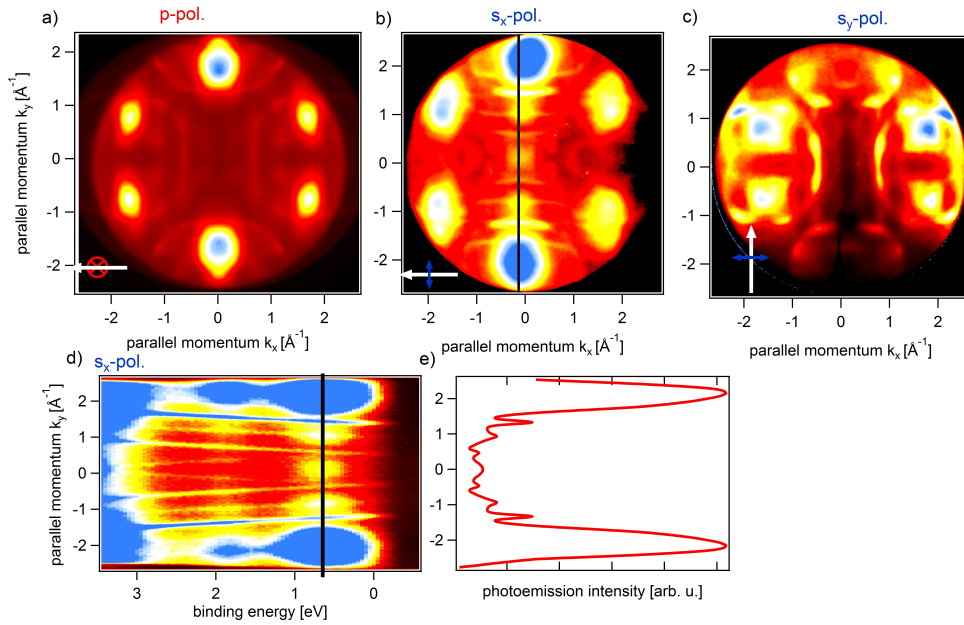
sich in einer Erhöhung der Lorentzbreite widerspiegelt (vgl. Verbreiterung des Coronen HOMO in Kapitel 4.2). Falls ein Ladungstransfer vom Metall in das Molekül stattfindet, so lässt sich in ausgewählten Systemen zusätzlich zum ARPES-Signal vom molekularen LUMO ein Hybridisierungszustand erkennen, der charakteristisch für die Wechselwirkung von Molekül und Metall ist [22, 232]. Die Wechselwirkung der Moleküle untereinander lässt sich für zwei gestapelte Moleküle in einer Aufspaltung der Energiezustände erkennen, z.B. zeigen metallhaltige Phthalocyanine eine Aufspaltung des HOMO um einige 100 meV, sobald die Moleküle in einer  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung vorliegen [233, 234]. Erfolgt die Hybridisierung nicht in vertikaler Stapelrichtung der Moleküle sondern in lateraler Richtung innerhalb der Moleküllage, so führt die periodische Anordnung der wechselwirkenden Moleküle zu einer Banddispersion in  $k_{\parallel}$ -Richtung. Durch die zusätzliche Metall-Molekül-Hybridisierung kommt es zusätzlich zu einer Wechselwirkung der Hybridisierungszustände, d.h. die intermolekulare Banddispersion wird durch ein Vermischen der Molekül- und Metallwellenfunktionen verstärkt.



## 6.1 Hybridisierung von Molekül und Metall

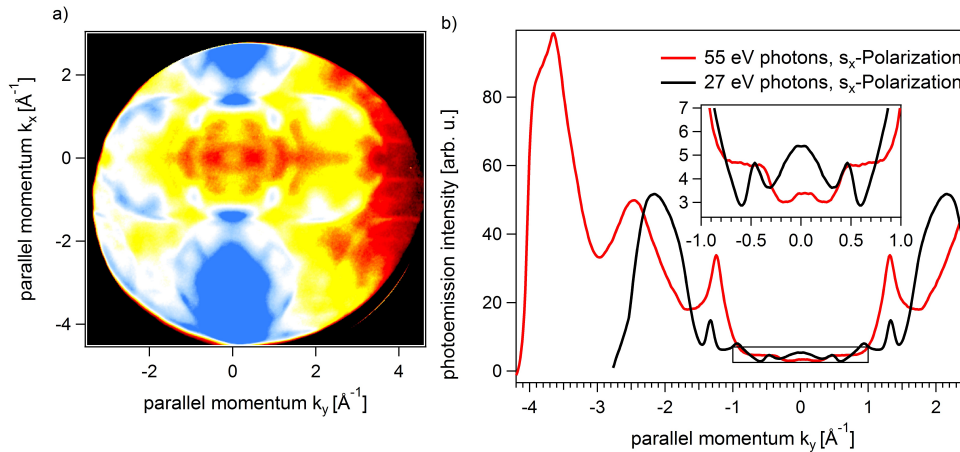
Abb. 6.1 zeigt den aktuellen Stand in der Literatur zum PTCDA-LUMO-Hybridisierungszustand, der in Abb. 6.1a) bei  $k_x = k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$  zu erkennen ist. Diesen Zustand findet man nicht in der Gasphasenrechnung mittels DFT, weshalb Ref. [22] eine Hybridisierung der Molekülwellenfunktion mit dem Substrat für das Zustandekommen dieses Zustands verantwortlich macht. Im Lichte der in Unterkapitel 5.2 beschriebenen Abweichungen von der Näherung der ebenen Welle für den Photoelektronenendzustand und der *frozen orbital approximation* wäre eine ähnliche Erklärung der zusätzlichen Intensität für das LUMO bei  $k_x = k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$  ebenfalls möglich. Zwei Punkte sprechen dem allerdings entgegen. Zum einen die Abhängigkeit der Photonenenergie, ab  $h\nu=36 \text{ eV}$  waren die Abweichungen für das HOMO verschwunden wohingegen der hier untersuchte Zustand selbst bei  $h\nu=55 \text{ eV}$  noch nachweisbar ist. Zum anderen zeigen Messungen auf verschiedenen Metallsubstraten eine Korrelation der Intensität bei  $k_x = k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$  mit der Reaktivität des Substrats [232]. In anderen Veröffentlichungen tritt dieser Zustand nicht auf, wobei der Grund hierfür in einer Polarisations- oder Energieabhängigkeit des Zustandes vermutet wurde. Ein weiterer Grund für die Diskrepanz zwischen den verschiedenen Messungen in der Literatur bei  $k_x = k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$  wurde von Ref. [215] mit der Emission von unbedeckten Bereichen des Ag(110)-Substrats gegeben. Mittels polarisationsabhängigen Messungen in Abb. 6.2 lässt sich einfach aufklären, weshalb der Hybridisierungszustand in Refs. [28, 215] nicht auftritt. Abb. 6.2a) zeigt die LUMO-Intensitätsverteilung für p-polarisierte Photonen mit  $h\nu=27 \text{ eV}$ . Hier lässt sich eine deutliche Ähnlichkeit zu Abb. 6.1b,c) erkennen. Wie bereits in Unterkapitel 5.2 gezeigt, lässt sich durch Variation der Polarisationsrichtung durch Matrixelementeffekte die Sensitivität für Zustände mit verschiedenem Charakter einstellen. Dies wird an Abb. 6.2b) deutlich, wobei mit  $s_x$ -Polarisation der Hybridisierungszustand bei  $k_{x,y}=0 \text{ \AA}^{-1}$  sichtbar ist. Dreht man die Einfallrichtung und somit den Polarisationsvektor um  $90^\circ$  auf  $s_y$ -Polarisation, so verschwindet der Hybridisierungszustand.

Eine Differenzierung zwischen *sp*-Bändern vom Ag-Substrat und molekularen Zuständen lässt sich anhand der unterschiedlichen Energiedispersion erkennen. In Abb. 6.2d) ist die Photoemissionsintensität als Funktion von  $E$  und  $k_x$  bei  $s_x$ -Polarisation dargestellt. Während die Ag-*sp*-Bänder als scharfe Linien über einen großen Energiebereich dispergieren, zeigt die Bindungsenergie der molekularen Zustände fast keine  $k_{||}$ -Abhängigkeit. Der Zustand bei  $k_y=0 \text{ \AA}^{-1}$  zeigt die identische Bindungsenergie und Verbreiterung wie die Zustände um  $k_y=2 \text{ \AA}^{-1}$  (analog zu Zirossoff *et al.* [22]). Die Intensitätsverhältnisse des reinen Molekülzustands bei  $k_x=0 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $k_y=1,7 \text{ \AA}^{-1}$  und des Hybridisierungszustands bei  $k_x=0 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $k_y=0 \text{ \AA}^{-1}$  lassen sich am MDC in Abb. 6.2e) ablesen. Bei der gegebenen Photonenenergie und Lichtpolarisation zeigt sich ein deutlich kleineres Verhältnis als es in Zirossoff *et al.* [22] zu finden ist. Neben dem Zustand bei  $k_{x,y}=0 \text{ \AA}^{-1}$  zeigen Zirossoff *et al.* [22] einen zusätzlichen Zustand bei  $k_{||}=0,9 \text{ \AA}^{-1}$  für PTCDA/Ag(111), ein ähnlicher Zustand lässt sich in den Daten für PTCDA/Ag(110) in Abb. 6.2b,d) erkennen.



**Abbildung 6.2:** Polarisationsabhängigkeit des PTCD-LUMO-Hybridisierungszustandes bei  $h\nu=27$  eV: a) zeigt das LUMO mit p-Polarisation, analog zu Experiment und Theorie in [28, 215]. In b) wird der Hybridisierungszustand bei Verwendung von  $s_x$ -Polarisation am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt sichtbar. Dreht man Einfallsrichtung und somit den Polarisationsvektor um  $90^\circ$ , verschwindet die Intensität am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Die Einfallsrichtung der Photonen in a)-c) ist jeweils durch den weißen Pfeil gekennzeichnet, die Polarisationsrichtung durch das rote/blau Symbol für p-/s-Polarisation. d) illustriert die  $E - k_y$ -Abhängigkeit des Hybridisierungszustandes bei  $k_x=0$  (schwarze Linie in b), wobei hierbei der Unterschied zwischen (rückgestreuten)  $sp$ -Bändern und Molekülzuständen deutlich wird. Die Intensitätsverteilung zwischen Hybridisierungszustand und LUMO-Maximum ist schließlich in e) anhand eines MDC bei  $E_B=0,7$  eV visualisiert (vgl. schwarze Linie in b,d).

Analysiert man den zusätzlichen LUMO-Beitrag mit Hilfe der Gruppentheorie, so lässt sich für den Anfangszustand auf eine irreduzible Repräsentation  $B_2$  schließen. Für diese Repräsentation ergibt sich nämlich ein  $B_2$ -artiger Endzustand für p-Polarisation ( $B_2 \cdot A_1 = B_2$ ) und folglich ein Knoten in der  $xz$ -Ebene (siehe Tabelle 2.2); für  $s_y$ -Polarisation erhält man ebenfalls vom  $A_2$ -Endzustand ( $B_2 \cdot B_1 = A_2$ ) Knotenebenen in der  $xz$ - und  $yz$ -Ebene. Lediglich für  $s_x$ -Polarisation erlaubt der  $A_1$ -Endzustand ( $B_2 \cdot B_2 = A_1$ ) eine messbare Intensität bei  $k_{x,y} = 0$ . Daraus lassen sich Einschränkungen für die Wellenfunktion ableiten, etwa eine ungerade Spiegelebene in  $xz$ - und eine gerade Spiegelebene in  $yz$ -Richtung. Betrachtet man die partielle Ladungsdichte der LUMO-Hybridwellenfunktion im Realraum in Abb. 6.9d), so finden sich hier streifenförmige Maxima der Ladungsdichte in  $y$ -Richtung, die sich mit geringen Ladungsdichten abwechseln. Dass sich die Streifen in  $y$ -Richtung anordnen, ist konsistent mit der Symmetriebetrachtung der ARPES-Intensität. Die ungerade Spiegelebene in der  $yz$ -Ebene führt zu Knoten in  $y$ -Richtung, wohingegen die gerade Spiegelebene in  $x$ -Richtung keine solche Einschränkung zur Folge hat. Der parallele Impuls der beiden kleineren Maxima von  $k_y \approx 0,8 \text{ \AA}^{-1}$



**Abbildung 6.3:** Photonenenergieabhängigkeit des PTCDA-LUMO-Hybridisierungszustandes: a) zeigt das LUMO mit  $s_x$ -Polarisation analog zu Abb. 6.2b) bei  $h\nu=55$  eV, wobei die Farbcodierung so angepasst wurde, dass der Hybridisierungszustand bei  $k_{x,y}=0 \text{ \AA}^{-1}$  sichtbar wird. b) LUMO-Impulsverteilungen für  $k_x=0 \text{ \AA}^{-1}$  mit  $h\nu=55$  eV (rot) und  $h\nu=27$  eV (schwarz), die Intensitäten sind auf das LUMO-Maximum bei  $k_y \approx -2 \text{ \AA}^{-1}$  normiert. Der durch den schwarzen Kasten markierte Bereich zeigt in der Vergrößerung in der Bildmitte den Bereich um den Hybridisierungszustand bei  $k_y=0 \text{ \AA}^{-1}$ .

entspricht hierbei ungefähr dem Abstand der PTCDA-Molekülreihen in  $y$ -Richtung von  $\Delta x=8,7 \text{ \AA}$ , d.h.  $k_{row-y}=0,72 \text{ \AA}^{-1}$ .

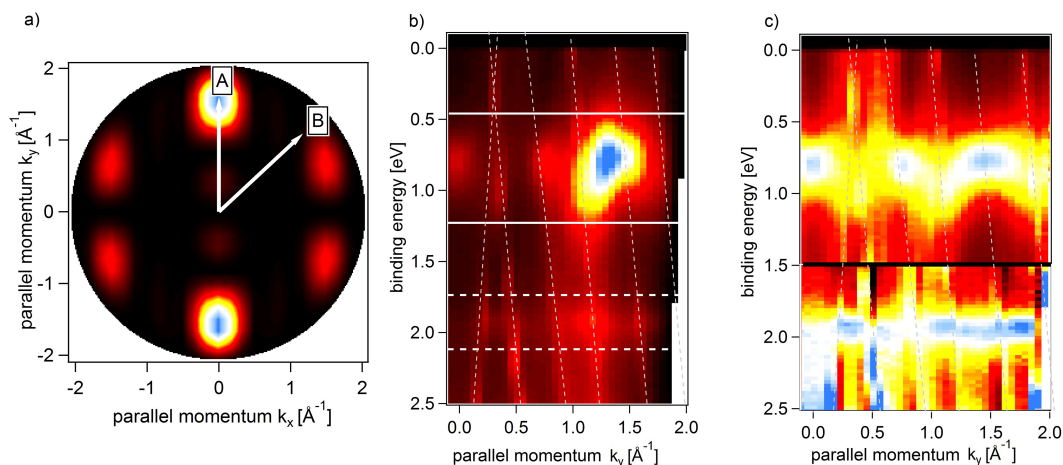
Um neben der lateralen Ausdehnung Informationen über die detaillierte Form in vertikaler Richtung zu erhalten, müsste die dreidimensionale Wellenfunktion im  $\vec{k}$ -Raum mit unterschiedlichen Photonenenergien vermessen werden. Dadurch variiert man den Radius der Photoemissionshemisphäre, und somit die Abhängigkeit der Wellenfunktion von der senkrechten Impulskomponente  $k_z$ . In Abb. 6.3a) ist die LUMO-Intensitätsverteilung für eine deutlich größere Photonenenergie von  $h\nu=55$  eV dargestellt, wobei auch hier bei  $k_{x,y}=0 \text{ \AA}^{-1}$  ein schwacher Zustand erkennbar ist. Um die Intensität relativ zum molekularen Beitrag vergleichen zu können, sind in Abb. 6.3b) MDCs entlang  $k_x=0 \text{ \AA}^{-1}$  gezeigt. Die Intensität des Hybridisierungszustands fällt dabei mit höheren Photonenenergien stärker ab als die des molekularen. Die kleinere Breite in  $k_z$  deutet damit auf eine größere Ausdehnung in  $z$ -Richtung hin. Durch zusätzliche Messungen bei unterschiedlichen Photonenenergien sollte sich damit auch quantitativ die Form in  $z$ -Richtung dieses Zustandes bestimmen lassen.

## 6.2 Ausbildung der Banddispersion in PTCDA

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass die Molekül-Substrat-Wechselwirkung zur Formation eines zusätzlichen Hybridisierungszustandes im PTCDA-LUMO führt. Die

Molekül-Molekül-Wechselwirkung für das PTCDA-Monolagen-Szenario wurde bisher noch vernachlässigt. Für dünne Molekülschichten konnte beobachtet werden, dass Moleküle die in  $\pi$ -Stapelrichtung in Kontakt gebracht werden, miteinander hybridisieren und sich so z.B. das HOMO im Dimer aufspaltet [233, 234]. Für Multilagen und im speziellen für Einkristalle führt diese Wechselwirkung zur Formation von blochartigen Bändern mit Bandbreiten von einigen hundert meV [115–117, 119, 235–239]. Hierbei zeigt sich eine starke Anisotropie, sodass die Bandbreite in  $\pi$ -Stapelrichtung oder Fischgräten-Richtung relativ groß ist, dagegen in lateraler Richtung sehr klein [240–242]. Ein zusammenhängendes Verständnis, wie sich die Stärke der Molekül-Molekül-Wechselwirkung und somit die Bandbreite in molekularen Schichten beeinflussen lässt, wäre dabei wünschenswert. Besonders im Hinblick auf den Ladungsträgertransport ist dies von großer Bedeutung, da kohärenter Transport in delokalisierten Bändern um Größenordnungen effektiver ist als thermisch aktivierter Hoppingtransport [52, 108, 170, 243–245]. Mögliche Manipulationsmechanismen sind entweder das Dotieren von molekularen Schichten mit Alkalimetallen [246], oder aber eine Hybridisierung der Moleküle mit Metallzuständen [247, 248]. Hierbei können die Hybridisierungszustände wiederum miteinander wechselwirken und somit einen delokalisierten Zustand ausbilden. Der Effekt einer solchen substratvermittelten Kopplung von Molekülen wurde in der Literatur bereits in zahlreichen Publikationen diskutiert [178, 179, 181, 182, 249–252], allerdings stammen die dispersiven Zustände hauptsächlich von (modifizierten) Substratzuständen. So zeigt sich, dass der stark dispergierende Shockley-Oberflächenzustand von Ag(111) durch die Adsorption von geordneten molekularen Monolagen in Energierichtung verschoben erscheint und zusätzlich durch die Substratüberstruktur zurückgestreut wird [178, 179, 249, 251]. Ein wirkliches Vermischen von Substrat- und Molekülzuständen tritt in obigen Publikationen also nicht auf [181, 182, 252].

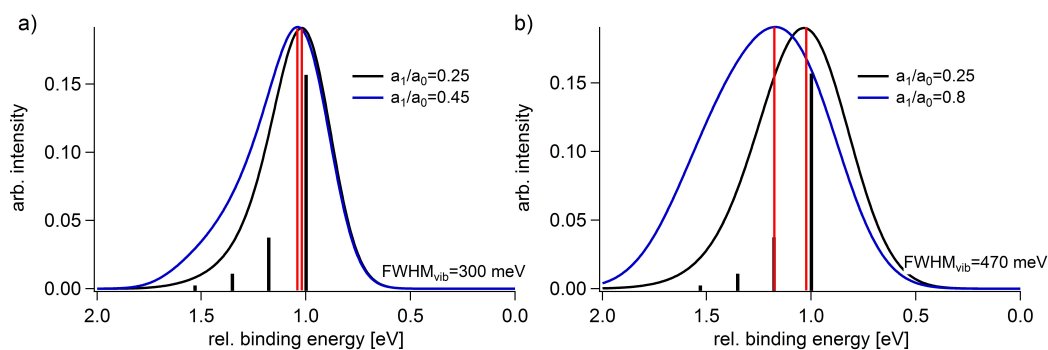
Dagegen zeigt sich für das bereits erwähnte System PTCDA/Ag(110), sowie für NTCDA/Ag(110), dass die Molekül-Substrat-Wechselwirkung entscheidend zur Ausbildung eines delokalisierten LUMO-Zustandes beiträgt. Wie in den vorherigen Kapiteln bereits erwähnt, wird das LUMO von NTCDA oder PTCDA auf Ag(110) durch Ladungstransfer vom Substrat in das Molekül gefüllt. Im Folgenden soll nun gezeigt werden, dass das PTCDA-LUMO einen delokalisierten Charakter aufweist, der durch das Substrat vermittelt wird. Nachweisbar ist dies in der winkelaufgelösten Photoemission; allerdings ist eine genaue Auswertung der  $k_{\parallel}$ -abhängigen Bindungsenergievariation durch die starke Intensitätsvariation der Molekülzustände erschwert. Im folgenden Abschnitt 6.2.1 soll zunächst erläutert werden, wie die ARPES-Messungen normiert wurden, um die Bandbreite von HOMO und LUMO bestimmen zu können. Neben der starken Intensitätsvariation von molekularen Zuständen ergeben sich allerdings noch weitere Schwierigkeiten, die eine eindeutige Auswertung der Dispersion behindern können. Darauf wird in Abschnitt 6.2.2 eingegangen, sodass schließlich in Abschnitt 6.2.3 die Dispersion der PTCDA-Lage analysiert werden kann.



**Abbildung 6.4:** Normierung der PTCDA-Photoemissionsintensität: a) theoretisch berechnete LUMO  $k_{\parallel}$ -abhängige Intensitätsverteilung in einem Falschfarbenplot. Die beiden weißen Pfeile A und B zeigen in die Richtungen, in die die Dispersionsmessungen in Abb.6.7 entstanden sind. b)  $E - k_y$ -Intensitätsverteilung entlang Richtung A, die (rückgestreuten)  $sp$ -Bänder sind durch nahezu vertikale gestrichelte weiße Linien angedeutet. Die weißen horizontalen Linien geben den Bereich an, der zur Normierung des HOMO (gestrichelt) und LUMO (durchgezogen) verwendet wurde. c) normierte  $E - k_y$ -Intensitätsverteilung, wobei der Bereich über dem schwarzen horizontalen Strich für das LUMO normiert wurde, der Bereich darunter für das HOMO. Aus M. Wießner *et al.* - Supplementary Information [30], Copyright (2013) by Macmillan Publishers Ltd.

### 6.2.1 Intensitätsnormierung der Molekülzustände

Die Photoemissionsintensität von geordneten Moleküllagen zeigt üblicherweise eine sehr starke Variation mit dem Emissionswinkel (vgl. Unterkapitel 2.3), wodurch sich die korrekte Auswertung der Bindungsenergie in Abhängigkeit von  $k_{\parallel}$  schwierig gestaltet. Für das PTCDA-LUMO ist dies in Abb. 6.4a) nochmals dargestellt. Besonders entlang der Richtung für  $k_x=0 \text{ \AA}^{-1}$  wird die Variation der Intensität über mehrere Größenordnungen offensichtlich. Die  $E - k_y$ -Intensitätsverteilung in Abb. 6.4b) zeigt die Intensitätsvariation in einer bestimmten Richtung,  $k_y$ -abhängige Bindungsenergien lassen sich so nicht direkt bestimmen. Bei einem guten Signal-Rausch-Verhältnis ist es allerdings möglich, die Photoemissionsdaten auf die LUMO- (HOMO-)Intensität zu normieren, sodass für jedes einzelne EDC die integrale Intensität über den Bereich um das LUMO (HOMO) identisch ist. Das Ergebnis dieser Normierungsprozedur ist in Abb. 6.4c) dargestellt, wobei für den Bereich um das HOMO eine andere Normierung als für den Bereich um das LUMO gewählt wurde. Auf diese Weise ist es möglich, die Bindungsenergien bei verschiedenen  $k_{\parallel}$ -Werten auszuwerten.

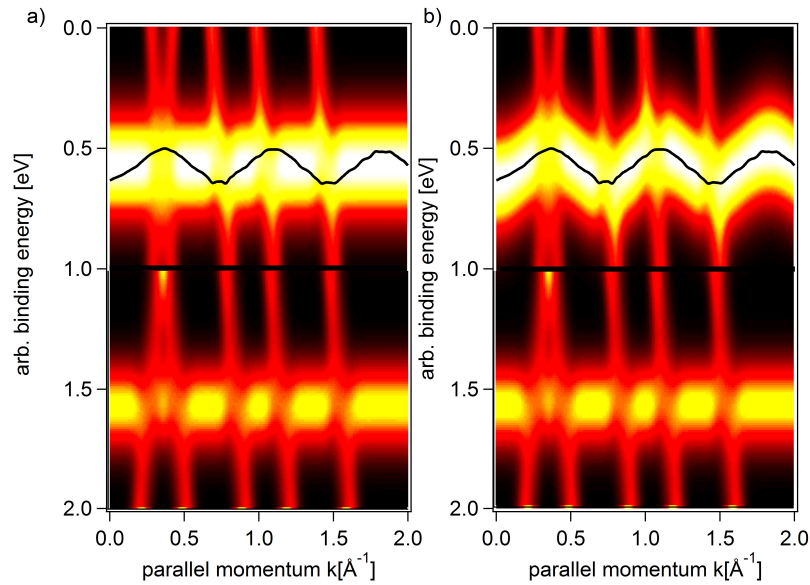


**Abbildung 6.5:** Einfluss einer  $a_1/a_0$ -Variation des Schwingungsprofils auf das LUMO-Maximum (rote Linien) d.h. die scheinbare LUMO-Bindungsenergie. a) Superposition von vier vibronischen Zuständen, wobei die Breite der einzelnen vibronischen Zustände durch  $\text{FWHM}_{\text{vib}}=300$  meV und die energetische Aufspaltung durch  $\hbar\omega = 180$  meV gegeben ist. Eine Änderung von  $a_1/a_0$  von 0,25 auf 0,45 führt zu einer scheinbaren Verschiebung von  $\Delta E \approx 20$  meV. b) Erst für breitere Strukturen mit  $\text{FWHM}_{\text{vib}}=470$  meV und einer deutlich größeren  $a_1/a_0$  Variation erhält man eine scheinbare Verschiebung von  $\Delta E \approx 160$  meV. Die Zusammensetzung aus den vier Einzelzuständen ist in beiden Fällen jeweils für die  $a_1/a_0=0,25$  Komponente durch schwarze Balken skizziert.

## 6.2.2 Mögliche Fehlerquellen bei der Bestimmung der Bandbreite

Die Bestimmung der  $k_{\parallel}$ -Abhängigkeit der Bindungsenergie von Molekülzuständen kann durch mehrere Ursachen erschwert sein. Auf Effekte, die eine scheinbare  $k_{\parallel}$ -Dispersion generieren können, soll im Folgenden eingegangen werden. Zwei oder mehr Molekülzustände, die nur einen kleinen nicht auflösbaren Bindungsenergieunterschied aufweisen, können durch eine unterschiedliche  $k_{\parallel}$ -abhängige Intensitätsvariation zu einer scheinbaren  $k_{\parallel}$ -abhängigen Bindungsenergievariation des Gesamtsignals führen. Dieser Effekt kann für die PTCDA/Ag(110)-Messungen in der *brickwall*-Geometrie ausgeschlossen werden, da die Einheitszelle nur ein Molekül enthält, sodass keine Adsorptionsplatzabhängigkeit auftritt. Weiterhin zeigen weder das HOMO noch das LUMO eine energetische Entartung, die bei der Adsorption evtl. aufgehoben werden könnte; außerdem ist kein weiteres Molekülorbital energetisch in der Nähe von HOMO und LUMO [26, 100, 168, 208, 253–256]. Durch den Photoemissionsprozess selbst werden Molekülschwingungen angeregt, die zu zusätzlichen Signalen führen und für das LUMO nicht einzeln auflösbar sind. Für Pentacen und CuPc wurde eine Winkelabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von Hauptresonanz  $a_0$  zum ersten Schwingungsoberton  $a_1$  nachgewiesen [51, 57], die molekülunabhängig ein Minimum bei  $0^\circ$  und ein Maximum bei etwa  $40^\circ$  zeigt. Die Variation der Intensität  $a_1/a_0$  für Pentacen liegt zwischen 25% und 45% [57]. Überträgt man diese Variation auf das PTCDA/Ag(110)-System, ergibt sich daraus eine scheinbare Verschiebung des LUMO Maximums um  $\Delta E \approx 30$  meV (siehe Abb. 6.5a). Hierbei wurde eine Gaussbreite der einzelnen Zustände von  $\text{FWHM}_{\text{vib}}=300$  meV sowie eine Aufspaltung von  $\hbar\omega = 180$  meV angenommen, die sich aus den experimentellen





**Abbildung 6.6:** Simulation zum Einfluss von rückgestreuten  $sp$ -Bändern auf die Moleküldispersion: a)  $E - k$ -Intensitätsverteilung für eine Superposition von  $sp$ -Bänder und einem flachen LUMO-Zustand. Die Intensitäten wurden dabei analog zu Abb. 6.4 normiert. b) zeigt das Ergebnis der Simulation für ein LUMO mit der experimentell beobachteten Dispersion und identischer Intensitätsnormierung wie a). Beiden Simulationen ist jeweils die angenommene molekulare  $E - k$ -Relation als schwarze Linie überlagert. Aus M. Wießner *et al.* - Supplementary Information [30], Copyright (2013) by Macmillan Publishers Ltd.

Daten ableiten lässt. Erst für breitere Zustände und für einen deutlich größeren Variationsbereich von  $a_1/a_0$  kann eine scheinbare LUMO-Verschiebung von  $\Delta E \approx 170$  meV entstehen ( Abb. 6.5b), d.h. von der gleichen Größenordnung wie die beobachtete Bandbreite von  $\approx 230$  meV. Folglich kann eine winkelabhängige Vibrationsfeinstruktur nicht für die beobachtete Dispersion verantwortlich sein, zum einen ist die Verschiebung um eine Größenordnung zu klein, zum anderen zeigt die experimentell beobachtete Dispersion eine abweichende Periodizität in  $k_{\parallel}$ -Richtung.

Eine andere Möglichkeit, die zu einer fehlerhaften Bestimmung der Moleküldispersion führen kann, sind Beiträge vom Ag(110)-Substrat, die im selben Energiebereich auftreten, in dem HOMO oder LUMO zu finden sind. Die Ag-4d-Zustände treten erst bei Bindungsenergien  $E_B > 3$  eV auf, fallen also nicht in den relevanten Bereich. Durch die Verwendung einer monochromatisierten Lichtquelle können Satellitenanregungen der Ag-4d-Zustände ebenfalls ausgeschlossen werden. Weiterhin befindet sich auf dem unbedeckten Ag(110) ein Shockley-Oberflächenzustand am  $\bar{Y}$ -Punkt bei einer Bindungsenergie von etwa  $E_B \approx 60$  meV [257, 258], der durch die Adsorption von PTCDA aber vermutlich zu kleineren Bindungsenergien oder in den unbesetzten Bereich verschoben wird [178, 179, 181, 249–251]. Lediglich die Ag- $sp$ -Bänder tragen zur Photoemissionsintensität im Bereich von HOMO und LUMO bei. Diese treten als fast vertikal dispensierende schmale Streifen in den Messungen in Abb. 6.4b) auf. Um deren Einfluss,

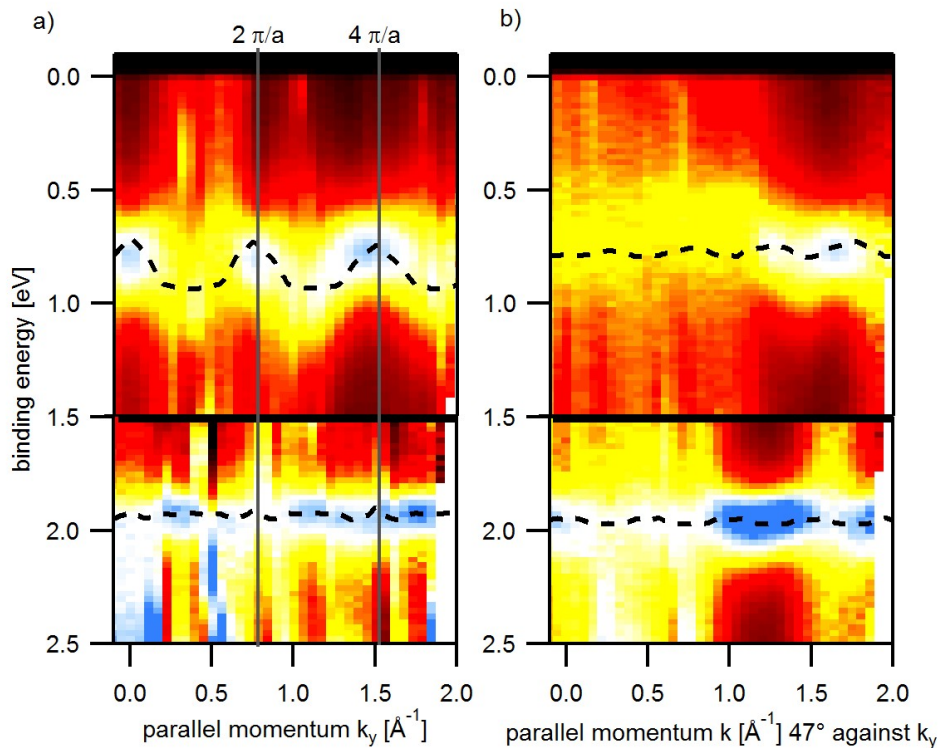
vor allem unter der Normierungsprozedur, zu bestimmen, ist in Abb. 6.6 eine Simulation gezeigt. Hierbei wurde eine Superposition von einem flachen LUMO und den durch Umklappprozessen an der PTCDA-Überstruktur zurückgestreuten  $sp$ -Bänder angenommen [259]. Die  $sp$ -Bänder wurden dabei mit Parabeln konstanter Intensität angenähert, wobei die Krümmung und Energieverbreiterung dem Experiment (Abb. 6.4b)) entnommen sind. Diese Superposition wurde dann auf die gleiche Art und Weise normiert, wie dies mit den experimentellen Ergebnissen erfolgt ist. Zum Vergleich wurde dieselbe Simulation mit einem dispergierenden LUMO durchgeführt, die Ergebnisse der beiden Simulationen sind in Abb. 6.6 zu finden. Hierbei zeigt sich, dass die Superposition aus Molekülzuständen und  $sp$ -Bändern des Substrats nicht zu einem scheinbar dispergierenden LUMO-Zustand führen kann. Artefakte, die von der winkelaufgelösten Photoemissionsmessung selbst stammen, lassen sich ausschließen, da diese identische Auswirkungen auf das gleichzeitig gemessene HOMO haben müssten.

### 6.2.3 Experimenteller Nachweis der LUMO-Banddispersion

Die intensitätsnormierten ARPES-Messungen für eine Monolage PTCDA in *brickwall*-Phase auf Ag(110) in verschiedenen Richtungen sind in Abb. 6.7 dargestellt. Neben den von der PTCDA-Überstruktur zurückgestreuten Ag- $sp$ -Bändern, die als nahezu vertikale Streifen verlaufen, erkennt man das LUMO bei  $E_B \approx 0.8$  eV und das HOMO bei  $E_B \approx 2.0$  eV. Für die Messungen entlang der  $k_x$ -Richtung (Substrat  $[1\bar{1}0]$ -Richtung) in Abb. 6.7a) lässt sich eindeutig eine periodische Variation der LUMO-Bindungsenergie mit einer Bandbreite von etwa  $\approx 230$  meV erkennen. Dies lässt sich mit der Ausbildung von delokalisierten blochartigen Zuständen erklären [139], die eine durch die PTCDA-Überstruktur gegebenen Periodizität von  $(2\pi/a)$  aufweisen. Der Zustand selbst hat im Vergleich zu den bereits erwähnten Arbeiten in der Literatur seinen Ursprung im PTCDA-LUMO, wie die Intensitätsverteilung in Abb. 6.2a) klar zeigt [22, 28, 215].

Im Gegensatz zum LUMO zeigt das HOMO in Abb. 6.7a) nahezu keine Energiedispersion, eine obere Grenze für die Bandbreite kann mit 50 meV abgeschätzt werden. Ähnlich kleine Bandbreiten für tiefer gebundene Zustände lassen sich auch in ARPES-Messungen an unterschiedlichen Systemen erkennen [236, 239]. Die Bandbreite der Energiedispersion ist aber nicht nur abhängig vom jeweiligen Zustand, sondern auch von der Richtung innerhalb der molekularen Schicht. Diese starke Anisotropie lässt sich deutlich im Vergleich von Abb. 6.7a) und b) erkennen, wobei die Richtungen der ARPES-Messungen um  $47^\circ$  gegeneinander verdreht sind. Für das HOMO ergibt sich auch in dieser Richtung nur eine Variation der Bindungsenergie von  $< 50$  meV, dagegen ändert sich die Dispersion des LUMO deutlich. Die Bandbreite reduziert sich entlang dieser Richtung auf  $\approx 70$  meV.

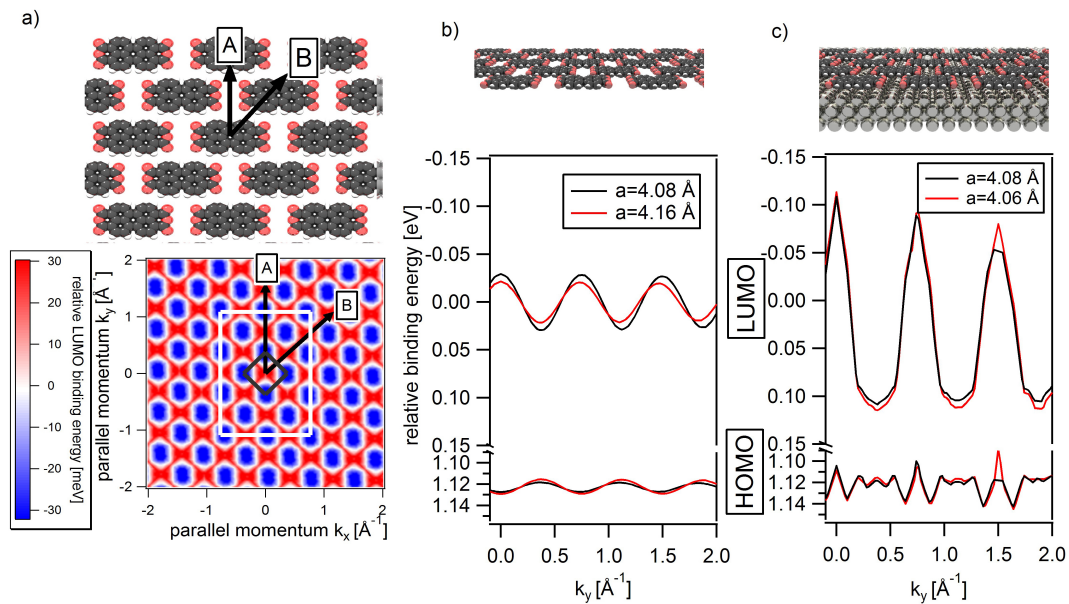




**Abbildung 6.7:** Intensitätsnormierte winkelaufgelöste Photoemissionsdaten von PTCDA auf Ag(110) bei  $T=45$  K: für a) entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Substratrichtung, d.h. für  $k_x=0 \text{ \AA}^{-1}$  und b) für eine um  $47^\circ$  zur  $[1\bar{1}0]$ -Orientierung gedrehten Richtung. Die grauen vertikal verlaufenden Linien markieren die Grenzen der PTCDA-Brillouinzone. Die gestrichelten Linien geben die Ergebnisse der DFT-Rechnung für das HOMO und LUMO von einer Lage PTCDA auf einer vier Lagen dicken Ag(110)-Schicht wieder. Aus M. Wießner *et al.* [30], Copyright (2013) by Macmillan Publishers Ltd.

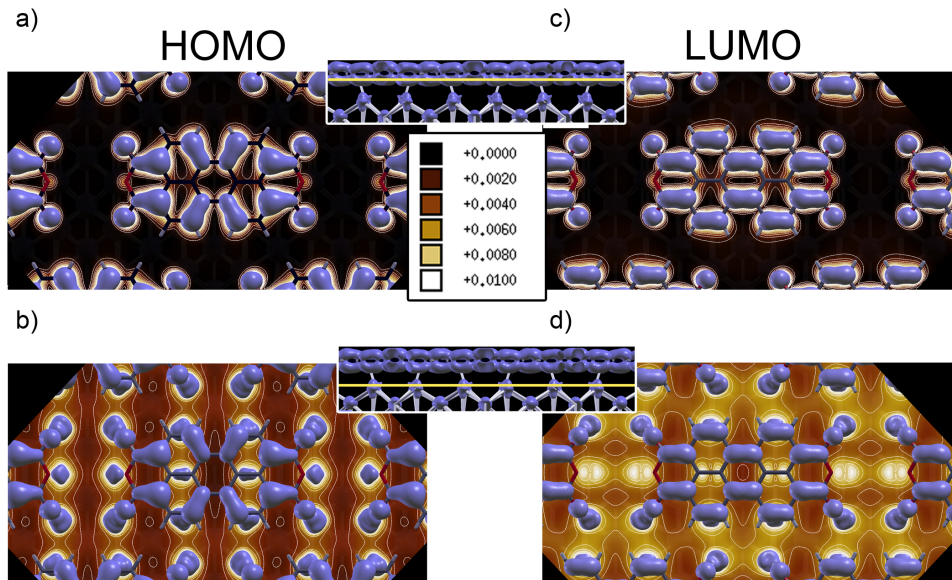
### 6.2.4 Theoretische Modellierung des LUMO-Zustandes

Um den Ursprung dieser Dispersion genauer zu verstehen, wurden die Moleküle in der Monolagegeometrie mittels DFT modelliert (in Zusammenarbeit mit P. Puschnig, Uni Graz). In einer ersten Näherung kann man die Moleküle freistehend in der  $\begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 2 & -3 \end{pmatrix}$  Überstrukturanordnung simulieren, wobei die Moleküleinheitszelle in lateraler Ebene periodisch fortgesetzt wird (projector augmented wave method). Neben der geometrischen Anordnung, die vom Substrat der Moleküllage aufgeprägt wird [208, 255], wurde darüber hinaus die Verbiegung der Moleküle als Substrateffekt in diese erste Rechnung aufgenommen [100, 104, 260]. Die Austausch-Korrelations-Effekte werden hier in der GGA-PBE-Näherung behandelt, wobei zusätzlich die auftretenden van-der-Waals-Wechselwirkungen mit einer empirischen Korrektur berücksichtigt wurden. Die genauen Details zu den DFT-Rechnungen sind in Ref. [30] angeführt. Die Variation der Bindungs-



**Abbildung 6.8:** DFT-Rechnung für das HOMO und LUMO von PTCDA: a) zeigt die theoretische  $k_{\parallel}$ -Verteilung der LUMO Bindungsenergie (unten) für eine isolierte Lage PTCDA (oben). Die graue Raute markiert hierbei die PTCDA-Brillouinzone, das weiße Rechteck die Brillouinzone des Ag(110)-Substrats. Die beiden schwarzen Pfeile mit der Bezeichnung A und B markieren die Richtungen in denen die Messungen in Abb. 6.7a) und b) entstanden sind. b) zeigt die relative Bindungsenergie von HOMO und LUMO als Funktion von  $k_y$  (unten) der isolierten PTCDA-Lage (oben). c) zeigt die gleiche Rechnung für PTCDA adsorbiert auf vier Lagen Silber in der Ag(110) Geometrie (oben). Die Rechnungen in b),c) wurden für leicht unterschiedliche Gitterkonstanten  $a$  berechnet, um eine temperaturbedingte Expansion des Kristallsubstrates zu modellieren. Aus M. Wießner *et al.* [30], Copyright (2013) by Macmillan Publishers Ltd.

energie des PTCDA-LUMO in  $k_{\parallel}$ -Richtung ist in Abb. 6.8a) unten gezeigt. Die in den ARPES-Messungen beobachtete periodische Variation der Bindungsenergie wird sehr gut reproduziert. Auch die starke Anisotropie, die sich beim Vergleich von Abb. 6.7a) und b) erkennen lässt, wird von der Rechnung abgebildet. Hierbei ist es sogar möglich, die Bandbreite für beliebige Richtungen zu berechnen. Das Ergebnis ist in Abb. 6.8a) gezeigt. Die Messungen wurden in den durch die beiden schwarzen Pfeile verdeutlichten Richtungen durchgeführt. Die Größe der LUMO-Bandbreite lässt sich in Abb. 6.8b) ablesen, zusätzlich ist ebenfalls die Bandstruktur des PTCDA-HOMO gezeigt. Während die Bandbreite für das HOMO ungefähr dem Experiment entspricht, ist die Bandbreite für das LUMO mit 60 meV um einen Faktor von vier zu klein. Offensichtlich reicht der direkte Wellenfunktionsüberlapp benachbarter Moleküle nicht aus, um die gemessene Bandbreite zu reproduzieren. Die gezeigten Rechnungen vernachlässigen den Ladungstransfer in die Molekülschicht. Würde man jedoch künstlich jedes Molekül einfach oder zweifach negativ laden, sollte dies zu einer Lockerung der Bindungen im Molekül führen. DFT-Rechnungen an einzelnen Molekülen mit einfach bzw. zweifach negativer Ladung



**Abbildung 6.9:** Partielle Zustandsdichten für PTCDA/Ag(110): In lila sind jeweils Isoflächen der Wahrscheinlichkeitsdichte dargestellt, in der Aufsicht für das HOMO in a,b) sowie für das LUMO in c,d). Eine Seitenansicht auf das LUMO ist in den mittleren Bildern gezeigt, in denen die Lage der horizontalen Schnitte durch die jeweilige partielle Zustandsdichte markiert ist. In a) und c) ist jeweils die ortsabhängige partielle Zustandsdichte als Falschfarbendiagramm für einen Schnitt in der Höhe des LUMO-Maximums gezeigt. In b) und d) ist die partielle Zustandsdichte in der Ebene der obersten Ag-Atome dargestellt. Aus M. Wießner *et al.* [30], Copyright (2013) by Macmillan Publishers Ltd.

zeigen allerdings nur eine Vergrößerung des Bindungsabstands von  $\approx 1\%$ . Dadurch lässt sich der intermolekulare Wellenfunktionsüberlapp nicht erreichen, der für eine viermal größere Bandbreite nötig wäre.

Eine deutliche Änderung ergibt sich dagegen, wenn man das Substrat in die Rechnungen miteinbezieht. Diese Rechnungen in  $k_y$ -Richtung für das HOMO und LUMO sind in Abb. 6.8c) dargestellt und zeigen eine deutliche Zunahme der theoretischen LUMO-Bandbreite auf 220 meV. Dieser Wert ist nahezu identisch mit der Bandbreite, die aus dem Experiment bekannt ist (230 meV). Die HOMO-Dispersion zeigt dagegen keine Zunahme der Bandbreite. Lediglich einige Artefakte lassen sich erkennen, die technikbedingt bei der Verwendung eines  $8 \times 8$ -großen  $k$ -Punktgitters zur Abdeckung der Brillouinzone in der Rechnung auftreten. Die Verwendung eines engmaschigeren, aber rechenintensiveren Gitters würde dies reduzieren, die Größe der Bandbreite würde sich dadurch aber nicht signifikant ändern. Dagegen reagieren DFT-Rechnungen sehr sensitiv auf die Anzahl an Ag-Lagen, wie in Unterkapitel E.1 beschrieben wird. Insgesamt zeigt sich eine hervorragende Übereinstimmung der Rechnung mit dem Experiment, wie sich anhand der Abb. 6.7 erkennen lässt. Sowohl Bandbreite als auch Periodizität und Anisotropie lassen sich mit der DFT-Rechnung erklären.

Die Zunahme der Bandbreite hat auch seine Konsequenz in der effektiven Masse des LUMO-Zustandes. In einer parabolischen Näherung um den  $\Gamma$ -Punkt reduziert sich die effektive Masse von der freistehenden PTCDA-Lage mit  $m_{\text{eff}} = 3,9 m_e$  auf  $m_{\text{eff}} = 1,1 m_e$  für die adsorbierte PTCDA-Lage. Der genaue Zahlenwert der Bandbreite bzw. der effektiven Masse der freistehenden PTCDA-Lage unterliegt allerdings einer größeren Unsicherheit als die der adsorbierten Lage. Während im adsorbierten Fall das LUMO gefüllt ist, ist dieses in der freistehenden Lage unbesetzt. Dieser Unterschied ist besonders im Hinblick auf die verwendete Theorie wichtig, da die KS-Eigenenergien aus der DFT-Rechnung nicht per se den experimentellen Ionisationspotenzialen bzw. Elektronenaffinitäten entsprechen [261]. Der KS-Energieeigenwert des HOMO lässt sich ähnlich wie bei Koopmans Theorem dem Ionisationspotenzial zuordnen (Janaks Theorem [262, 263]). Für die unbesetzten bzw. virtuellen Zustände zeigt sich allerdings, dass der energetische Abstand zum HOMO systematisch unterschätzt wird (*DFT gap problem* [264]), sowie die Zustände ihre energetische Reihenfolge vertauschen [265]. Durch ein Identifizieren der Orbitalform der einzelnen Zustände lässt sich das Problem einer möglichen Orbitalvertauschung ausschließen. Weiterhin ist die absolute Energie der Zustände in der Auswertung der Banddispersion nicht relevant, lediglich die Form und Ausdehnung bzw. der Überlapp zwischen Orbitalen benachbarter Moleküle geht in die Auswertung der Bandbreite ein. Der Wellenfunktionsüberlapp für große Abstände, wie sie im vorliegenden Fall auftreten, wird in der DFT in der verwendeten PBE-GGA-Näherung aufgrund des falschen asymptotischen Verhaltens des XC-Funktional ebenfalls nicht korrekt beschrieben. Die Größenordnung des Fehlers für ein ähnliches System wurde explizit in der Literatur behandelt. Für das Transferintegral von zwei gestapelten  $\text{H}_2\text{Pc}$ -Molekülen ergibt der Vergleich zwischen einer B3LYP-Rechnung und einer Rechnung mit einem Funktional, welches die richtige  $1/r$ -Asymptotik beinhaltet, eine Abweichung von ca. 13 % [266]. Auf das untersuchte System übertragen bedeutet dies, dass die effektive Masse der freistehenden Lage von der Rechnung tendenziell überschätzt wird, eine viermal kleinere Masse lässt sich dadurch aber nicht erklären.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass erst durch die Wechselwirkung des PTCDA mit dem Ag-Substrat die LUMO-Bandbreite erklärt werden kann. Ladungsträger, die in dieses Band injiziert werden, weisen aufgrund der verringerten Masse eine viermal höhere Beweglichkeit auf. Der Mechanismus der dazu führt, dass sich die LUMO-Bandbreite verstärkt, während die HOMO-Bandbreite konstant bleibt, ist in der Hybridisierung mit den Ag-*sp*-Zuständen begründet [22, 123]. Wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, bildet sich nur für das LUMO ein Hybridisierungszustand aus, der die starke Delokalisierung verursacht. Ein tieferes Verständnis über den Mechanismus, der zur Kopplung der Moleküle führt, lässt sich anhand der partiellen Zustandsdichten gewinnen.

In Abb. 6.9 ist die partielle Zustandsdichte (pDOS) integriert über den HOMO- sowie über den LUMO-Bereich dargestellt. Die Iso-Flächen zeigen die aus der Literatur bekannte Form [215]. Ein schwacher intermolekularer Überlapp, der zur gemessenen lateralen Dispersion führt, lässt sich am besten durch horizontale Schnittbilder der jeweili-

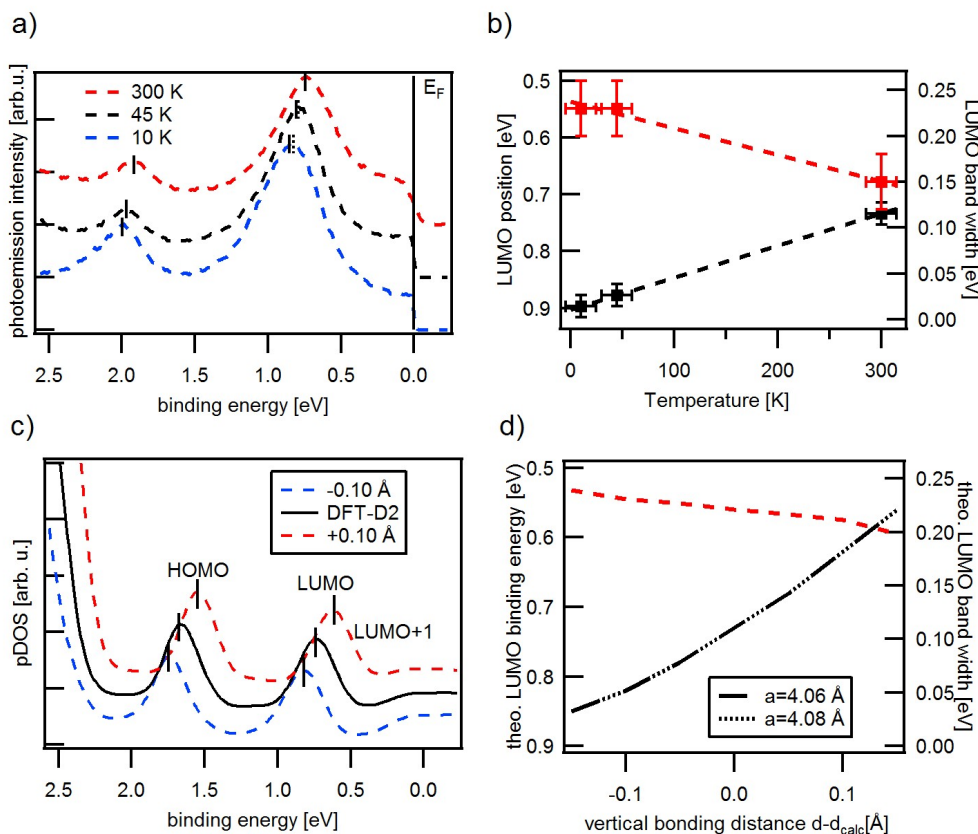
gen partiellen Zustandsdichte visualisieren. Dabei zeigt sich, dass in der Ebene, in der das HOMO wie auch das LUMO ihre maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben (Abb. 6.9a,c), keine Zustandsdichte zwischen den Molekülen zu finden ist. In der Ebene, in der die obersten Ag-Atome lokalisiert sind (Abb. 6.9b), ist für das HOMO lediglich eine geringe Delokalisierung zwischen den Molekülen erkennbar. Ein deutlich größerer Überlapp wird im LUMO-Energiebereich offensichtlich. Die pDOS ist hier am höchsten für den Bereich zwischen den einzelnen Molekülen. Die erhöhte partielle Zustandsdichte zwischen den Molekülen kann hierbei nicht durch reine Substratbänder erklärt werden, denn die gezeigte pDOS weist eine der PTCDA-Lage entsprechende Periodizität auf (siehe dazu auch Abb. A13). Zusammenfassend lässt sich also der delokalisierte Charakter des PTCDA-LUMO zu 75% auf die Hybridisierung mit den Substratbändern und zu 25% auf direkten intermolekularen Wellenfunktionsüberlapp zurückführen.

## 6.3 Temperaturabhängigkeit des PTCDA-LUMO

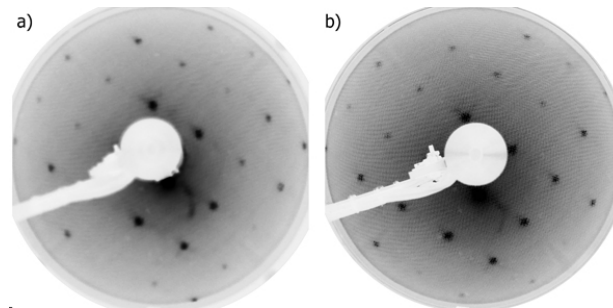
Werden die UPS-Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, zeigt sich eine leichte Variation der molekularen Bindungsenergien, wie in Abb. 6.10a) zu sehen ist. Eine Änderung der lateralen Adsorbatanordnung, wie sie etwa beim Heizen einer Multilage PTCDA auf Ag(110) über  $T = 550$  K oder einer Monolage NTCDA auf Ag(111) über  $T = 180$  K stattfindet [28, 227], existiert im untersuchten Temperaturbereich nicht. Entsprechend zeigen die LEED-Messungen in Abb. 6.11 ein identisches Muster bei Raumtemperatur als auch bei  $T \approx 60$  K.

Als wahrscheinlichster Grund für die temperaturabhängige Variation der HOMO- und LUMO-Bindungsenergien kommt eine temperaturabhängige Veränderung der Adsorptionshöhe in Frage. Einen ähnlichen Trend konnte Kilian *et al.* [210] an PTCDA/Ag(111) nachweisen, wobei hier die Bindungsenergie von HOMO und LUMO mit der Adsorptionshöhe (aus XSW-Messungen) korreliert, allerdings kommt es zusätzlich zu einer Veränderung der geometrischen Struktur. Für das hier untersuchte PTCDA/Ag(110)-System existieren bis zum jetzigen Zeitpunkt keine temperaturabhängigen XSW-Messungen, die einen direkten Zugang zur Adsorptionshöhe geben könnten. DFT-Rechnungen mit der van-der-Waals-Korrektur deuten aber auf eine Änderung der Adsorptionshöhe hin. Abb. 6.10c) zeigt die auf das PTCDA projizierte partielle Zustandsdichte als Funktion der Bindungsenergie; neben dem Fall für PTCDA im Gleichgewichtsabstand ist weiterhin die pDOS für eine vergrößerte bzw. verringerte Adsorptionshöhe dargestellt, wobei die Verbiegung des PTCDA-Moleküls in allen drei Fällen identisch war. Dies führt dazu, dass sich bei vergrößerter Adsorptionshöhe die molekularen Zustände zu kleineren Bindungsenergien verschieben, bei verkleinerter Adsorptionshöhe analog zu größeren Bindungsenergien. Nimmt man an, dass bei der UPS-Messung bei  $T = 10$  K die Moleküle noch im Gleichgewichtsabstand der DFT-Rechnung (entspricht  $T = 0$  K) vorliegen, so kann man die beobachtete Verschiebung der elektronischen Zustände von  $\Delta E_B = 150$  meV einer Änderung der Adsorptionshöhe zuordnen. Um in der DFT-Rechnung die Zustände





**Abbildung 6.10:** Temperaturabhängigkeit von Bindungsenergie und LUMO-Bandbreite für PTCDA/Ag(110): a) zeigt UPS-Spektren des HOMO und LUMO für unterschiedliche Temperaturen bei  $k_y=1.45 \text{ \AA}^{-1}$ , die Intensitätsmaxima sind jeweils durch schwarze Striche markiert. b) Position des LUMO (schwarze Punkte) sowie die experimentell bestimmte Bandbreite des LUMO (rote Punkte) als Funktion der Temperatur. c) die zugehörigen Dichtefunktionalrechnungen für PTCDA adsorbiert auf Ag(110), gezeigt ist hierbei die auf die Moleküle projizierte partielle Zustandsdichte (pDOS) in Abhängigkeit von verschiedenen Adsorptionshöhen. Die schwarze Kurve repräsentiert die pDOS im Gleichgewichtsabstand der PBE-GGA+vdW-Rechnung, die roten und blauen Kurven jeweils in einer  $+0,1 \text{ \AA}$  bzw.  $-0,1 \text{ \AA}$  veränderten Adsorptionshöhe. d) korreliert die theoretische LUMO-Position (schwarze Kurve) mit der relativen Adsorptionshöhe, sowie die theoretische Bandbreite des LUMO mit der relativen Adsorptionshöhe. Aus M. Wießner *et al.* [30], Copyright (2013) by Macmillan Publishers Ltd.



**Abbildung 6.11:** Temperaturabhängigkeit der lateralen Ordnung von PTCDA/Ag(110): a) LEED-Messung für 1 ML PTCDA bei einer Proben­temperatur von  $T \approx 60$  K mit einer Elektronenenergie von 25 eV. b) analog dazu die Messung bei Raumtemperatur. Aus M. Wießner *et al.* [30], Copyright (2013) by Macmillan Publishers Ltd.

um diesen Energiebetrag zu verschieben, muss sich folglich die Adsorptionshöhe im Mittel um  $\approx 0,1$  Å verändert haben. Nicht beachtet wurden in dieser Abschätzung Abschirmungseffekte vom Metall auf das gemessene Photoemissionsspektrum, da diese nicht in der DFT-Rechnung enthalten sind. Die Richtung und Größenordnung dieses Effekts lässt sich anhand einer Vielteilchenstörungsrechnung ( $G_0W_0@LDA$ ) an einem ähnlichem System abschätzen [96]. Dabei erhält man eine Zunahme der Bindungsenergie mit größerem Molekül-Substrat-Abstand um  $\approx 100$  meV, wenn man eine ähnliche Abstandsänderung von  $0,1$  Å annimmt. Daraus folgt schließlich, dass die Abschirmung den temperaturabhängigen Trend in der Bindungsenergie tendenziell noch verstärkt. Die Größenordnung der beobachteten Adsorptionshöhenänderung von  $\approx 0,1$  Å ist plausibel, eine ähnliche Größenordnung lässt sich auch in der Literatur bei PTCDA/Ag(111) wiederfinden [210]. An einem anderen System, Azobenzol auf Ag(111), wurde ebenfalls eine Änderung des Bindungsabstands zwischen  $T=0$  K und  $T=210$  K auf eine temperaturabhängige Anharmonizität der molekularen Schwingungen zurückgeführt, wobei die Änderung in einem ähnlichen Bereich von  $\Delta d=0,1-0,2$  Å liegt [267].

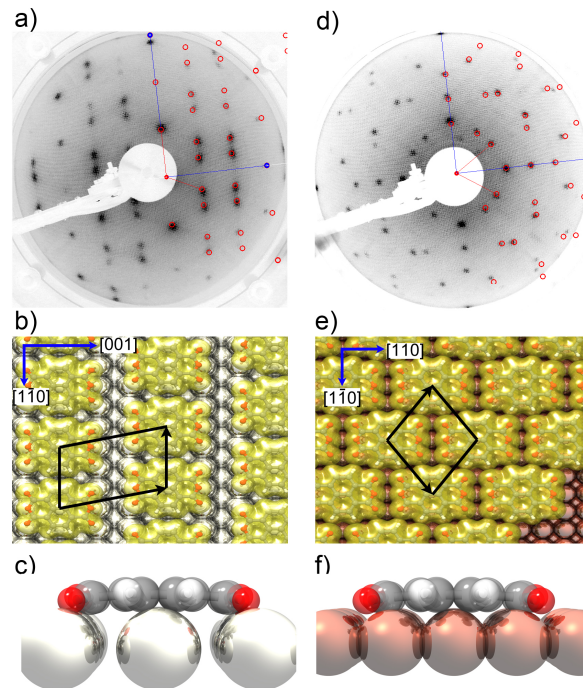
Interessant ist diese Adsorptionshöhenänderung nun im Hinblick auf die beobachtbare LUMO-Dispersion. Ein größerer Gleichgewichtsabstand bei hohen Temperaturen sollte auch eine Änderung der Molekül-Substrat-Wechselwirkung zur Folge haben. Und da diese Wechselwirkung für die Verstärkung der intermolekularen Banddispersion verantwortlich ist, lässt sich ein Einfluss auf die Bandbreite erwarten. In Abb. 6.10b) sind die experimentell ermittelten LUMO-Bandbreiten als Funktion der Temperatur aufgetragen. Wie erwartet findet eine Abnahme der Bandbreite für höhere Temperaturen statt. Im Vergleich zur Bestimmung der Energieposition des LUMOs ist die Bestimmung der Bandbreite mit einem größeren Fehler behaftet. Ein Trend lässt sich dennoch aus den Daten ableiten. Mit zunehmender Temperatur erhöht sich der Gleichgewichtsabstand, dies führt zu einer schwächeren Molekül-Metall-Hybridisierung und folglich zu einer kleineren LUMO-Bandbreite. Diese reduziert sich von 230 meV bei  $T = 10$  K auf etwa 150 meV bei  $T = 300$  K, wobei neben der veränderten Hybridisierung noch weitere temperaturabhängige Effekte auftreten. So verändert sich die Gitterkonstante des Substrats in diesem Temperaturbereich von  $4,069$  Å bei 10 K auf  $4,084$  Å bei 300 K [268],

allerdings führt dies in den theoretischen Rechnungen weder auf eine Änderung der Bindungsenergie noch Bandbreite des LUMO. Ein weiterer Effekt, der sich direkt auf die Bandbreite auswirkt, sind Vibrationen des Moleküls sowie deren Kopplung an die Phononen des Substrats. Die Größe dieses Beitrags kann mit der theoretischen Beschreibung auf Basis von DFT nicht abgeschätzt werden, da dieses lediglich den Grundzustand des Systems beschreibt. In der Literatur existieren zwei verschiedene Modelle für die Temperaturabhängigkeit der effektiven Masse in Molekülkristallen. Zum einen die von Hannewald *et al.* [118, 241] verfolgte Methode, lokale und nicht-lokale Elektron-Phononkopplungen in einem Holstein-Peierls-Modell zu berücksichtigen, und somit sowohl Hüpf- als auch Bandtransport beschreiben zu können. Ausgehend von Transferintegralen aus LDA-Rechnungen kann dieses Modell den Einfluss der lokalen Kopplung auf die Bandbreite (Holstein-Modell) und der nicht-lokalen Kopplung (Peierls-Modell) beschreiben. Für Molekülkristalle von kleinen Acenen führt dies typischerweise zu einer starken Reduktion der Bandbreite bei Raumtemperatur, wobei vor allem der nicht-lokale Term, d.h. intermolekulare Phononen, für dieses Verhalten entscheidend sind [118]. Eine andere Methode, die Temperaturabhängigkeit zu erklären, zeigen Hatch *et al.* [242] für die Elektron-Phonon-Kopplung in dicken kristallinen Pentacenschichten. Analog zur Beschreibung in Metallen lässt sich aus den temperaturabhängigen HOMO-Energiebreiten von Pentacene die Elektron-Phonon-Kopplung bestimmen, die eine Erhöhung der effektiven Masse  $m^* = m_0(1 + \lambda)$  zur Folge hat [34, 242]. Die resultierende Verkleinerung der HOMO-Bandbreite beläuft sich für Pentacene hierbei auf etwa 15% für eine Erhöhung der Temperatur von 75 K auf 300 K. Weiterhin stellt sich heraus, dass die temperaturbedingte Reduktion der Bandbreite für Polyacene mit der Anzahl der Benzolringe abnimmt. Damit lässt sich argumentieren, dass die im PTCDA/Ag(110) temperaturbedingte Reduktion der LUMO-Bandbreite um  $\approx 35\%$  nur zu einem Teil durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung beeinflusst worden ist. Um die gesamte Veränderung erklären zu können, muss sehr wahrscheinlich die Hybridisierung/Adsorptionshöhe verändert sein. Zusammenfassend bestätigt also die temperaturbedingte Variation der LUMO-Bandbreite die in Abschnitt 6.2.4 beschriebene Kopplung der Moleküle über das Substrat, für eine quantitative Bestimmung der Temperaturabhängigkeit müsste zusätzlich die Elektron-Phonon-Kopplung des Systems mit berücksichtigt werden.

## 6.4 Grenzflächenzustand für NTCDA auf Ag(110) und Cu(100)

Durch die temperaturabhängigen Messungen konnte die Molekül-Substrat-Wechselwirkung in einem kleinen Bereich variiert werden. Um den Effekt der substratvermittelten intermolekularen Wechselwirkung für einen größeren Bereich von verschiedenen Wechselwirkungsstärken zu erforschen, ist es sinnvoll, sowohl unterschiedliche Adsorbate als auch Substrate zu untersuchen. Um die Banddispersion eindeutig auswerten zu können, müssen die untersuchten Systeme hochgeordnet, mit möglichst einmolekularen Einheitszellen auf Metallsubstraten aufwachsen. Andernfalls erhält man eine





**Abbildung 6.12:** Geometrische Anordnung von NTCDA auf Ag(110) sowie Cu(100): a) LEED-Diffraktogramm von einer Monolage NTCDA auf Ag(110) bei 51 eV Elektronenenergie. b) resultierende laterale Anordnung der Moleküle im Realraum. c) DFT-berechnete (PBE-GGA+vdW) vertikale Adsorptionsposition. d-f) analoge Resultate für eine Monolage NTCDA auf Cu(100), als Elektronenenergie für die LEED-Messung wurden 55 eV eingestellt. Reprinted figure with permission from M. Wießner *et al.*, Physical Review B, vol. 88, 075437 (2013). Copyright (2013) by the American Physical Society.

Überlagerung von Photoemissionsintensitäten unterschiedlicher Domänen oder nicht-äquivalenter Moleküle, die sich dann höchstens nach komplizierten Fitprozeduren analysieren lassen. Eine eindeutige Auswertung der Moleküldispersion lässt sich für die Systeme NTCDA auf Ag(110) sowie auf Cu(100) durchführen, wie im Folgenden gezeigt werden soll.

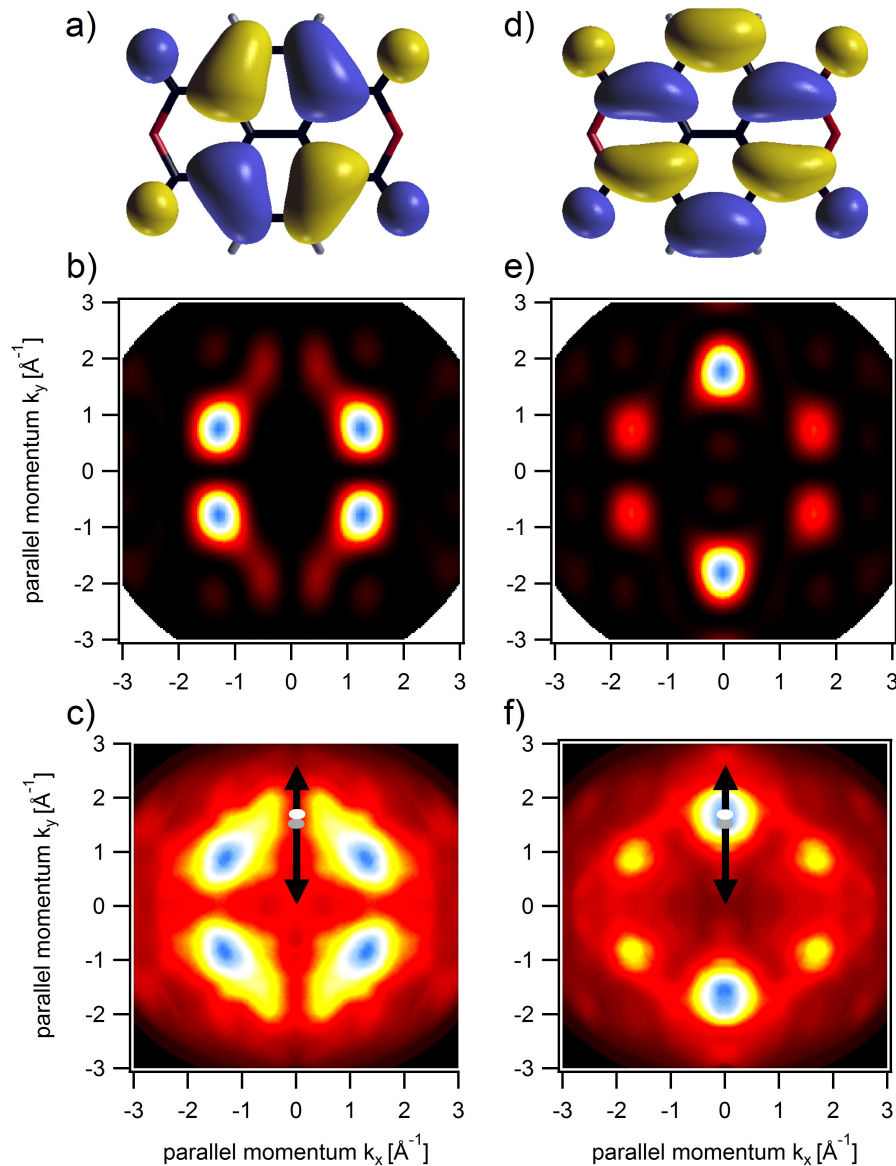
Abb. 6.12a) zeigt das Ergebnis der LEED-Messung von NTCDA auf Ag(110). Die Überstrukturmatrix hierfür ist  $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$ , wobei die Fläche der zugehörigen Einheitszelle von  $106,4 \text{ \AA}^2$  nur Platz für ein Molekül bietet [269]. Auf Cu(100) ergibt sich eine Überstrukturmatrix von  $\begin{pmatrix} 2 & -3 \\ 2 & 3 \end{pmatrix}$ . Die Fläche der Einheitszelle von  $76,2 \text{ \AA}^2$  deutet auf eine dichtere Packung der Moleküle hin, wobei ebenfalls nur ein Molekül in der Einheitszelle vorhanden ist [269]. Von NEXAFS-Messungen auf Ag(111) und Cu(100) ist bekannt, dass die NTCDA-Moleküle in der ersten Monolage flach liegen. Dagegen sind die Moleküle der zweiten und höheren Lagen in einer aufrecht stehenden Geometrie, sofern die Schichtpräparation bei Raumtemperatur stattgefunden hat [270, 271]. Dies sollte sich auch auf Ag(110) übertragen lassen, sodass sich damit ein Realraummodell der lateralen Ordnung der Moleküle auf den Metalloberflächen zeichnen lässt. Abb. 6.12b) zeigt

das Modell für NTCDA auf Ag(110), wobei auf dieser Oberfläche alle Moleküle den gleichen Adsorptionsplatz sowie die gleiche Ausrichtung besitzen. Die Moleküle sind in  $y$ -Richtung relativ dicht gepackt, wohingegen in  $x$ -Richtung relativ große Abstände zwischen den Molekülen sichtbar sind. Für NTCDA auf Cu(100) ist die laterale Anordnung in Abb. 6.12e skizziert, die Molekülschicht ist hier deutlich dichter gepackt. Der größte Unterschied ergibt sich hier aus der vierfachen Drehachse des Substrats (im Unterschied zur zweifachen Drehachse des Ag(110)-Substrats und des NTCDA Moleküls), sodass neben der gezeigten Orientierung in Abb. 6.12e noch eine um  $90^\circ$  gedrehte Moleküldomäne existiert. Ähnlich zu PTCDA auf Ag(111) [131, 272] sollte auch NTCDA auf Cu(100) Domänen bilden, die im Bereich von Hundert Nanometern liegen. Daraus ergeben sich ungefähr 10000 Moleküle pro Domäne, d.h. Randeffekte sollten beim Vergleich von Ag(110) und Cu(100) vernachlässigbar sein. Die Koexistenz der beiden Rotationsdomänen führt somit zu einer Linearkombination der beiden Domänen im Photoemissionssignal. Die Signale der verschiedenen Domänen für das LUMO lassen sich in diesem Fall aufgrund ihrer Winkelabhängigkeit leicht voneinander trennen, wie in Abb. 6.16 deutlich wird.

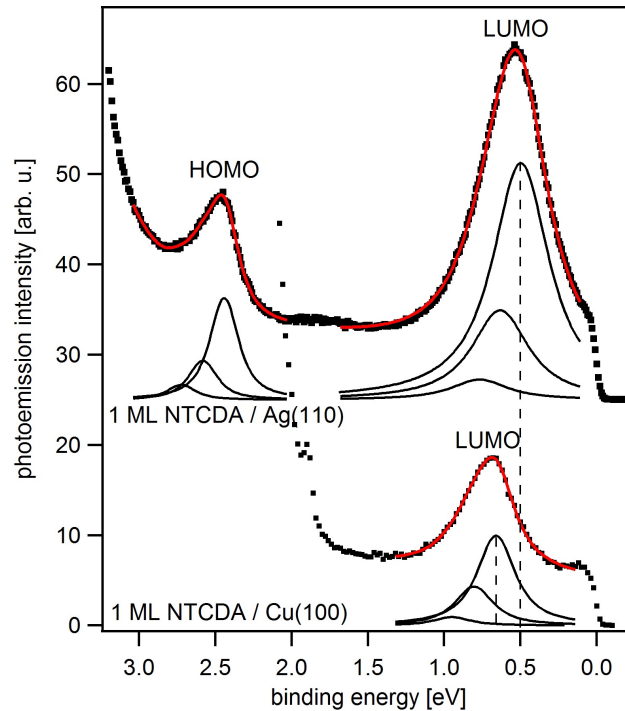
### 6.4.1 Linienform des Photoemissionssignals

Bevor die Dispersion der beiden Adsorbatsysteme diskutiert werden soll, werden die Systeme zunächst anhand der Linienform in Energie- als auch in Impulsrichtung charakterisiert. Dadurch lassen sich im Anschluss die Ergebnisse aus den Dispersionsmessungen deutlich einfacher verstehen. Abb. 6.14 zeigt Photoemissionsmessungen von einer Monolage NTCDA auf einem Ag(110)-Substrat bei  $k_x = 0$ ,  $k_y = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$  (oben) und auf einem Cu(100)-Substrat (unten) bei  $k_x = 0$ ,  $k_y = 1,7 \text{ \AA}^{-1}$ . Das Energiespektrum von NTCDA auf Ag(110) ähnelt dem von PTCDA auf Ag(110). So lassen sich ebenfalls ein Zustand in der Nähe der Fermienergie bei  $E_B = 0,5 \text{ eV}$  sowie ein weiterer Zustand bei  $E_B = 2,4 \text{ eV}$  identifizieren. Abb. 6.13 zeigt die zugehörigen  $k_{\parallel}$ -abhängigen Messungen, sowie die berechneten Verteilungen für das HOMO und LUMO von NTCDA. Analog zu PTCDA auf Ag(110) erfolgt also auch für NTCDA auf Ag(110) ein Ladungstransfer in das Molekül, sodass das LUMO besetzt wird und in der direkten Photoemission sichtbar wird [22, 123, 273].

Für NTCDA auf Cu(100) wird ebenfalls das LUMO gefüllt, sodass ganz in der Nähe der Fermikante, d.h. in Abb. 6.14 bei  $E_B = 0,66 \text{ eV}$  ein Zustand der ersten Lage sichtbar wird. Das HOMO ist in diesem Fall von den intensiven Cu- $3d$ -Zuständen überlagert. Der Fakt, dass die Spektren an unterschiedlichen Punkten im  $k_{\parallel}$ -Raum erstellt wurden, ist der unterschiedlichen Dispersion der LUMO-Zustände geschuldet (vgl. Abb. 6.13 c, f) grauer Punkt für NTCDA/Ag(110), weißer Punkt für NTCDA/Cu(100)). Da die Einheitszelle der Überstrukturen unterschiedlich groß ist, erscheint das Minimum der LUMO Bindungsenergie an unterschiedlichen Punkten im  $k_{\parallel}$ -Raum (Details hierzu in Abschnitt 6.4.3).



**Abbildung 6.13:** a), d) NTCDA-Realraumverteilung von HOMO und LUMO in einer Isoflächendarstellung. b), e) zeigen die zugehörigen Schnitte durch das theoretisch berechnete Orbital im  $\vec{k}$ -Raum für eine Photonenenergie von 55 eV. c), f) zeigen die  $k_{\parallel}$ -abhängigen Messungen für eine Monolage NTCDA auf Ag(110) in einem Intervall von  $\Delta E=200$  meV um das HOMO- bzw. LUMO-Intensitätsmaximum ( $h\nu=55$  eV, p-Polarisation, Raumtemperatur). Die grauen bzw. weißen Punkte markieren den Bereich im  $k_{\parallel}$ -Raum, an dem die EDC-Messungen aus Abb. 6.14 erstellt wurden. Reprinted figure with permission from M. Wießner *et al.*, Physical Review B, vol. 88, 075437 (2013). Copyright (2013) by the American Physical Society



**Abbildung 6.14:** Photoemissionsmessungen für eine Monolage NTCDA auf Ag(110) und Cu(100). Gezeigt sind jeweils EDCs bei  $k_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $k_y = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$  auf Ag(110) bzw. bei  $k_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $k_y = 1,7 \text{ \AA}^{-1}$  auf Cu(100), d.h. am Minimum der LUMO-Bindungsenergie. Zusätzlich ist für jeden Zustand ein Anpassung mit drei Voigtprofilen (schwarze Linien) sowie deren Summe (rote Linie) eingezeichnet. Reprinted figure with permission from M. Wießner *et al.*, Physical Review B, vol. 88, 075437 (2013). Copyright (2013) by the American Physical Society

Analog zur Analyse der Linienform für die Systeme Coronen auf Ag(111) bzw. Au(111) in Unterkapitel 4.2, zeigen auch die Systeme NTCDA auf Ag(110) bzw. Cu(100) charakteristische Unterschiede in der Linienform der Valenzzustände. Die Linienform der Zustände zeigt ebenfalls eine scharfe Flanke auf der niederenergetischen Seite sowie eine deutlich stärkere Verbreiterung auf der hochenergetischen Seite, die für eine Vibrationsprogression typisch ist. Mit Hilfe der Näherung einer effektiven Mode lassen sich mit einem rein experimentellen Ansatz die effektive Schwingungsenergie  $E_{vib}$ , der Huang-Rhys-Faktor  $S$  [51, 52, 58, 61] sowie die Lebensdauer des Photolochs bestimmen [51].

In Abb. 6.14 ist für die drei sichtbaren NTCDA-Zustände, d.h. HOMO und LUMO auf Ag(110), bzw. LUMO auf Cu(100) eine Analyse mit einer effektiven Mode dargestellt. Um die Vibrationsprogression bestimmen zu können, wurden für die Anpassung jeweils drei Komponenten pro Zustand angenommen. Die Zahlenwerte der einzelnen Parameter sind in Tabelle 6.1 angegeben, wobei für die Anpassung an die experimentellen Daten der Abstand zwischen den einzelnen vibronischen Zuständen durch  $E_{vib}$  gegeben ist. Für die Form der einzelnen Komponenten wurde ein Voigtprofil angenommen, mit jeweils

**Tabelle 6.1:** Parameter für eine Monolage NTCDA auf Ag(110) und Cu(100) extrahiert aus einer Modellanpassung an die experimentellen Daten.  $E_B$  gibt hierbei die Bindungsenergie des 0-0 Übergangs an,  $E_{vib}$  den Abstand zwischen zwei benachbarten Komponenten.  $\Gamma_{(L)}$  gibt die Lorentzbreite,  $\Delta_{(G)}$  die Gaussbreite der Voigtprofile und S den Huang-Rhys-Faktor. Mit Hilfe der Gleichung  $\lambda=2 S E_{vib}$  lässt sich die Ladungsreorganisationsenergie bestimmen. Die Parameter für das HOMO von NTCDA in der Gasphase wurden Ref.[54] entnommen.

	$E_B$ [eV]	$E_{vib}$ [meV]	$\Gamma_{(L)}$ [meV]	$\Delta_{(G)}$ [meV]	S	$\lambda$ [meV]
HOMO Ag(110)	2.44	140±30	190±50	91±30	0.40±0.1	112±12
LUMO Ag(110)	0.50	135±15	427±30	91±30	0.41±0.1	111±8
LUMO Cu(100)	0.66	145±15	270±30	91±30	0.54±0.1	156±7
HOMO gas ph.[54]	-	153±4	37	91	0.51	156

gleicher Breite für alle drei Beiträge. Im Besonderen für die LUMO-Zustände ist die gaussartige Verbreiterung deutlich kleiner als der lorentzartige Beitrag, sodass dieser auf dem Wert der Gasphasenmessung aus Ref. [54] festgehalten wurde. Das Verhältnis der Intensität des 0-0 Übergangs zum 0-1 Übergang ergibt den Huang-Rhys-Faktor. In allen drei Fällen reduziert sich die Energie der Vibrationsmode  $E_{vib}$  von 153 meV in der Gasphase [54] auf  $\approx 140$  meV in den Messungen für das adsorbierte Molekül. Ein ähnliches Phänomen wird auch in der Literatur im Fall von Pentacen auf HOPG beobachtet, wobei eine Abnahme von 167 meV auf 158 meV stattfindet [57, 59, 169, 231]. Dies konnte mittels theoretischen Berechnungen auf eine elektronische Kopplung zwischen dem Molekül und dem Substrat zurückgeführt werden, was sich auch auf das aktuelle System übertragen lässt. Zusammen mit dem Huang-Rhys-Faktor lässt sich die Ladungsreorganisationsenergie  $\lambda = 2 \cdot S h \nu$  nach Ref. [51] berechnen. Für NTCDA auf Ag(110) beobachtet man die größte Veränderung in Relation zur Ladungsreorganisationsenergie des freien Moleküls in der Gasphase, der Wert für NTCDA auf Cu(100) liegt dazwischen. Die Zahlenwerte für  $\lambda$  sind für das HOMO/LUMO auf Ag(110) 112 meV bzw. 111 meV, für das LUMO auf Cu(100) steigt diese auf 156 meV und ist somit identisch mit dem Wert von 156 meV für das HOMO in der Gasphase.

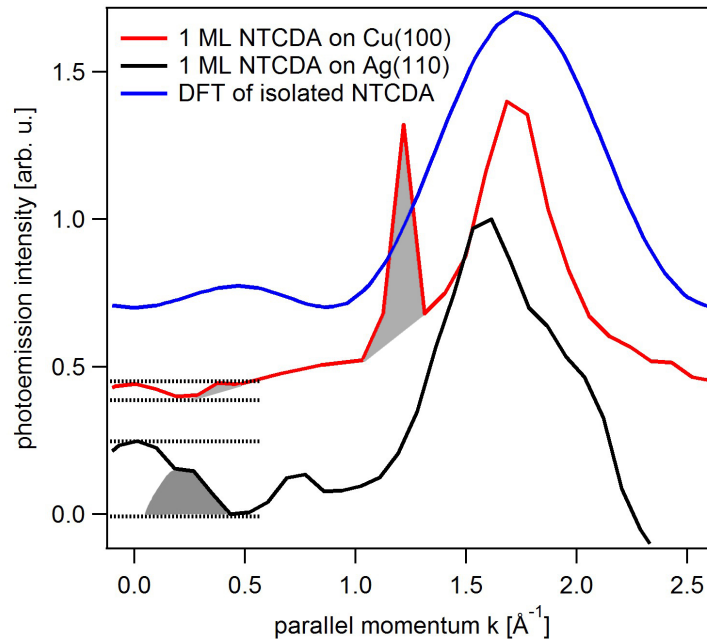
Noch deutlicher zeigt sich die Wechselwirkung zwischen Metall und Molekül in den Linienbreiten, d.h. im Lorentzanteil zur Halbwertsbreite. In Tabelle 6.1 sind die einzelnen Werte zusammengefasst, wobei sich für das Molekül in der Gasphase der kleinste Wert (37 meV [54]) ergibt, für das HOMO auf Ag(110) erhöht sich dieser bereits um einen Faktor von fünf auf 190 meV. Die beiden LUMO Zustände weisen eine nochmals deutlich größere Breite auf, wobei das LUMO auf Ag(110) mit 427 meV um einen Faktor von  $\approx 1,6$  breiter ist als das LUMO auf Cu(100) mit  $\Gamma_{(L)}=270$  meV. In erster Näherung lassen sich die Lorentzbreiten mit der Lebensdauer des Photolochs im Rahmen der Unschärferelation  $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$  erklären [51, 274]. Eine kürzere Lebensdauer des Photolochs würde somit auf eine bessere Kopplung zwischen Substrat und Molekül hindeuten. Analog zu den Ladungsreorganisationsenergien  $\lambda$  zeigt NTCDA/Ag(110) am LUMO die stärkste Kopplung ans Substrat. Der große Unterschied zwischen NTCDA/Ag(110) HOMO und LUMO kann dadurch erklärt werden, dass das LUMO nicht einfach nur

durch einen Ladungstransfer entsteht, sondern sich darüber hinaus eine Hybridisierung der Wellenfunktion von Substrat und LUMO ausbildet (analog zu PTCDA/Ag(110) bzw. PTCDA/Ag(111) in Ref.[22] bzw. in Unterkapitel 6.1). Auf die Größe dieser Hybridisierung wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen. Für das HOMO beobachtet man keine Hybridisierung in den Photoemissionsmessungen, womit sich die deutlich geringere Linienbreite erklären lässt. Weitere Effekte, die zur lorentzartigen Linienbreite beitragen, sind in diesem Fall deutlich kleiner. Zum einen wurden die EDCs über einen endlich großen Bereich im  $k_{\parallel}$ -Raum von  $\Delta k=0,1 \text{ \AA}^{-1}$  gemessen, sodass sich die vorhandene Dispersion der Zustände in eine zusätzliche Verbreiterung von  $\leq 50 \text{ meV}$  in die EDCs fortpflanzt. Da die Bandbreite des LUMO auf Ag(110) und Cu(100) aber vergleichbar ist (vgl. Abschnitt 6.4.3), lassen sich mit der Dispersion die deutlichen Unterschiede der beiden Systeme nicht erklären. Zum anderen führt die Elektron-Phonon-Kopplung zu einer Verbreiterung von elektronischen Zuständen. Diese nimmt allerdings mit zunehmendem Abstand von der Fermikante zu [275] und kann somit die vorliegenden Trends nicht erklären. Damit ist es sehr wahrscheinlich, dass die Ergebnisse aus der Analyse der Linienform bedeuten, dass für das System NTCDA auf Ag(110) eine stärkere Kopplung bzw. Hybridisierung zwischen Molekül und Substrat vorliegt als für das System NTCDA auf Cu(100).

## 6.4.2 Intensität des Hybridisierungszustandes

In Unterkapitel 6.1 wurde bereits der Hybridisierungszustand von PTCDA/Ag(110) diskutiert. Darüber hinaus konnte in den vorherigen Kapiteln gezeigt werden, dass die Wechselwirkung, d.h. die Hybridisierung mit dem Substrat sowohl zu einer verkürzten Lebensdauer des Photolochs als auch zu einer substratvermittelten Banddispersion des LUMO führen kann. Für die verschiedenen Modifikationen der Bandbreite ist ein Vergleich der Intensitäten bei  $k_{x,y}=0 \text{ \AA}^{-1}$  im Verhältnis zum LUMO-Maximum hilfreich. In Abb. 6.15 sind jeweils Schnitte entlang  $k_x=0 \text{ \AA}^{-1}$  gezeigt. Für Abb. 6.15 wurden die Intensitäten so normiert, dass das Signal zwischen den Molekülmaxima und  $sp$ -Bändern auf gleichem Untergrund, sowie die absoluten Maxima auf gleicher Höhe liegen. Im Falle von NTCDA/Ag(110) schneidet ein  $sp$ -Band des Silbersubstrats den LUMO-Bereich, sodass die genaue Intensität nicht abgeschätzt werden kann. Weiterhin ist für NTCDA/Cu(100) zu beachten, dass das LUMO-Maximum nur eine Domäne repräsentiert, während die  $\Gamma$ -Intensität im Prinzip von beiden Domänen stammen kann. Für PTCDA/Ag(110) wurde eine starke Polarisationsabhängigkeit des Hybridisierungszustandes in Unterkapitel 6.1 nachgewiesen, wobei nur für Lichteinfall entlang der langen Molekülachse dieser sichtbar wurde. Da die Form des LUMO von NTCDA dem von PTCDA sehr ähnlich ist (beide  $B_2$ -Repräsentation) lässt sich vermuten, dass der Hybridisierungszustand von NTCDA auf Cu(100) ebenfalls nur von der Domäne stammt, in der die lange Molekülachse parallel zur Lichteinfallrichtung liegt.

Neben Substratbeiträgen (grau schattiert) weicht die Messung von der Rechnung an einem freien Molekül in zwei Punkten deutlich ab. Zum einen ist die  $k_{\parallel}$ -Breite für die Messungen kleiner als von der Theorie vorhergesagt. Dies liegt an dem Energiefenster,



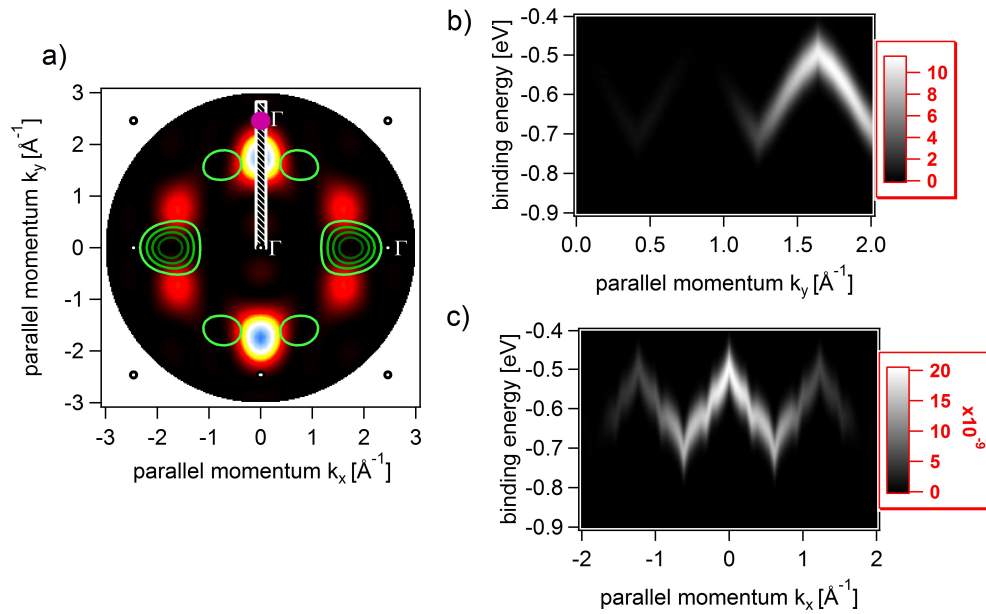
**Abbildung 6.15:** Hybridisierungszustand für verschiedene Adsorbatsysteme: Gezeigt ist jeweils ein  $k_y$ -abhängiger Schnitt bei konstanter Bindungsenergie, wobei die Richtung vom  $\Gamma$ -Punkt zum LUMO-Maximum zeigt. Für NTCDA/Ag(110) wurde die Messung mit  $h\nu=36$  eV bei  $T=100$  K durchgeführt, bei NTCDA/Cu(100) mit  $h\nu=40,8$  eV bei  $T=60$  K. Die Normierung der Impulsverteilungen ist so gewählt, dass die Untergrundintensität im Bereich von  $k_y=0,5 \text{\AA}^{-1}$  sowie alle Maximalintensitäten identisch sind. Intensitäten, die durch  $sp$ -Bänder des Substrats verursacht werden, sind grau schattiert. Reprinted figure with permission from M. Wießner *et al.*, Physical Review B, vol. 88, 075437 (2013). Copyright (2013) by the American Physical Society.

über das für die Erstellung des MDCs integriert wurde, welches mit  $\Delta E=50$  meV kleiner als die Bandbreite der Dispersion ist. Zum anderen existiert ein zusätzlicher Beitrag bei  $k_{\parallel}=0$ , die Intensität des Hybridisierungszustandes. Die größte Intensität relativ zum LUMO-Maximum bei  $k_y=1,7 \text{\AA}^{-1}$  tritt für NTCDA/Ag(110) auf. Für NTCDA/Cu(100) ist dieser auch sichtbar, allerdings deutlich weniger intensiv. Die impulsabhängigen Messungen sind somit konsistent mit den Ergebnissen aus der Auswertung der Linienform in Energierichtung. Die Hybridisierung zwischen dem NTCDA-LUMO und den Substratelektronen des Ag(110) ist signifikant größer als zwischen dem NTCDA-LUMO und den Substratelektronen des Cu(100).

### 6.4.3 NTCDA-Dispersion

Wie bereits oben erwähnt, soll im Folgenden die Dispersion des NTCDA-LUMO auf den beiden Substraten Ag(110) und Cu(100) analysiert werden. Um die Banddispersion auf Cu(100) auswerten zu können, ist es vorher nötig, den Einfluss der zwei  $90^\circ$  verdrehten



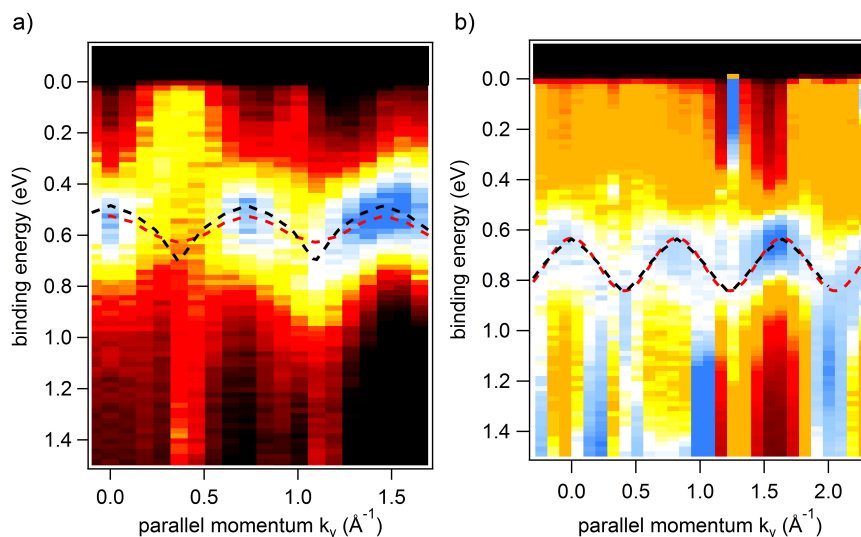


**Abbildung 6.16:** a) Berechnete Winkelverteilung der Photoemissionsintensität für das NTCDA-LUMO auf Cu(100). Als Falschfarbenplot ist hierbei die Emission von einer Domäne dargestellt, die Emission der 90° rotierten Domäne ist als Konturplot eingezeichnet. Weiterhin sind die zugehörigen  $\bar{\Gamma}$ -Punkte der Cu(100) Oberfläche als kleine schwarze Kreise eingezeichnet. b) zeigt die Intensität des LUMO Bandes in Abhängigkeit der Bindungsenergie und des parallelen Impulses  $k_y$  bei  $k_x = 0$ , d.h. von  $\bar{\Gamma}$  zum LUMO Maximum. c) zeigt die gleiche Rechnung für die um 90° gedrehte Richtung, d.h.  $k_x$  bei  $k_y = 0$ . Zu beachten sind die unterschiedlichen Farbskalen in b) und c). a) Reprinted figure with permission from M. Wießner *et al.*, Physical Review B, vol. 88, 075437 (2013). Copyright (2013) by the American Physical Society. b) und c) wurden freundlicherweise von P. Puschnig zur Verfügung gestellt.

Domänen in Betracht zu ziehen. Abb. 6.16a) zeigt als schwarz-weiß schraffierten Balken die Messrichtung, in der die Dispersion gemessen werden soll. Für die in der Farbkodierung gezeigte Domäne erwartet man die  $I(E_B, k_y)$ -Verteilung in Abb. 6.16b). Für die um 90° gedrehte Domäne sollte das Photoemissionssignal  $I(E_B, k_x)$  ähnlich zu Abb. 6.16c) sein. Zu beachten sind hier die stark unterschiedlichen Grauwertskalen. Die maximale Intensität für Messungen entlang dieser Richtung ist mehrere Größenordnung kleiner als für die Messung entlang der  $k_y$ -Richtung. Somit ist es gerechtfertigt, die Messungen am NTCDA-LUMO auf Cu(100) ab einem Wert für  $k_y \approx 1,0 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $k_y = 2,0 \text{ \AA}^{-1}$  mit den Eigenschaften einer Domäne zu identifizieren.

Abb. 6.17 zeigt die intensitätsnormierten ARPES-Messungen an NTCDA auf Ag(110) sowie auf Cu(100), wobei die Richtung der Messungen zu der für PTCDA in Abb. 6.7a) vergleichbar ist. Auf Ag(110) ist die Situation ähnlich zu der für PTCDA. Neben einem schmalen, kaum dispergierenden HOMO bei einer Bindungsenergie von  $E_B = 2,4 \text{ eV}$  (siehe Abb. A14) zeigt das LUMO eine deutlich erkennbare Dispersion, mit einer Bandbreite





**Abbildung 6.17:** Intensitätsnormierte ARPES Messungen von einer Monolage NTCDA a) auf Ag(110) mit einer Photonenenergie von 36 eV bei  $T = 100$  K und b) auf Cu(100) gemessen mit  $\text{HeII}_\alpha$ -Photonen bei  $T = 60$  K. Die roten gestrichelten Linien markieren jeweils die theoretischen LUMO-Bänder aus einer Rechnung von einer freistehenden Lage NTCDA, die schwarzen gestrichelten Linien jeweils für eine Lage NTCDA adsorbiert auf den jeweiligen Metall-slabs. Reprinted figure with permission from M. Wießner *et al.*, Physical Review B, vol. 88, 075437 (2013). Copyright (2013) by the American Physical Society.

von etwa 180 meV, d.h. etwa 50 meV kleiner als für PTCDA auf Ag(110). Bei kleinen  $k_y$ -Werten kommt es zu einer Abweichung von der periodischen Bindungsenergievariation. Dies lässt sich sehr wahrscheinlich auf ein Artefakt aus der Intensitätsnormierung zurückführen, da gerade im Bereich der größten Abweichung ein  $sp$ -Band das NTCDA-LUMO kreuzt.

Die theoretischen Berechnungen ergeben eine Bandbreite von 100 meV für eine freistehende Lage von NTCDA-Molekülen in der NTCDA/Ag(110)-Überstruktur. Diese erhöht sich auf 220 meV, wenn man stattdessen die Rechnung für eine Moleküllage auf einem Silber-slab mit vier Lagen durchführt (im Gegensatz zu PTCDA/Ag(110) zeigt sich für dieses System keine Ag-Lagenabhängigkeit des LUMO in der DFT-Rechnung). Im Vergleich zu PTCDA ist die Bandbreite der freistehenden Lage mit 100 meV signifikant größer (PTCDA: 60 meV). Dies lässt sich auf die unterschiedlichen Adsorptionsstrukturen zurückführen, wobei NTCDA auf Ag(110) in der für die Dispersion relevanten Richtung in Reihen angeordnet ist, während PTCDA versetzt in einer *brickwall*-Struktur aufwächst. Der intermolekulare Abstand ist in dieser Richtung zwar der gleiche, jedoch führt die unterschiedliche Geometrie zu einem größeren Überlapp der LUMOs. Dagegen ist die Verstärkung der Dispersion, die durch das Substrat verursacht wird, für NTCDA auf Ag(110) kleiner. Für PTCDA führt das Substrat in den Rechnungen zu einer viermal

größeren Bandbreite, im Fall von NTCDA nur zu einer 2,2-mal so großen Bandbreite.

Für NTCDA auf Cu(100) lässt sich in Abb. 6.17b) eine ähnliche Bandbreite von  $200 \pm 50$  meV bestimmen. Die Rechnungen zeigen für NTCDA in der freistehenden Lage in Cu(100) Geometrie eine Bandbreite von 210 meV und stimmen somit weitgehend mit dem Experiment überein. Die Berechnung der Moleküldispersion für NTCDA in seiner Adsorptionsstruktur auf einem Cu-*slab* zeigt ebenfalls eine Bandbreite von 210 meV und ist somit identisch zur freistehenden Lage. Offensichtlich liegt zwischen NTCDA und Cu(100) eine deutlich schwächere Kopplung vor, sodass die Bandbreite des LUMO nicht beeinflusst wird. Die größere Bandbreite der freistehenden Lage lässt sich durch die veränderte Geometrie erklären. NTCDA ist auf Cu(100) mit einer Fläche von  $76,2 \text{ \AA}^2$  pro Einheitszelle deutlich dichter gepackt als auf Ag(110) mit einer Fläche von  $106,4 \text{ \AA}^2$  [269]. Somit wird der intermolekulare Überlapp der Wellenfunktionen ebenfalls größer und daraus resultierend auch die Bandbreite des LUMO. Dagegen zeigt sich keine Veränderung der Bandbreite, wenn in der Rechnung das Substrat als vier Lagen dicker Cu-*slab* mit berücksichtigt wird. Dies lässt sich im Zusammenhang mit der vorausgegangenen Analysen der Linienbreite der einzelnen vibronischen Komponenten des LUMO als auch des Hybridisierungszustandes am  $\Gamma$ -Punkt verstehen. Auf Cu(100) ist die Kopplung der Molekülwellenfunktion von NTCDA mit dem Kupfer-Substrat deutlich schwächer als mit dem Silber-Substrat, sodass sich keine substratinduzierte Verstärkung der intermolekularen Dispersion ausbilden kann.

Die unterschiedlichen Veränderungen der LUMO-Bandbreite für die Systeme PTCDA auf Ag(110), NTCDA auf Ag(110) sowie NTCDA auf Cu(100) lassen sich mit dem vertikalen Bindungsabstand zwischen Metall und Molekül korrelieren. Für die Substrate Ag(110) und Cu(100) existieren in der Literatur jedoch keine vollständigen Datensätze zur experimentellen Bestimmung der Adsorptionshöhe mittels XSW. Für die unterschiedlich starke Kopplungsstärke zwischen NTCDA und PTCDA lässt sich der Vergleich der Systeme auf Ag(111) heranziehen. Für PTCDA wurde hier ein Abstand von  $2,86 \text{ \AA}$  zwischen dem Perylensystem und dem Ag(111)-Substrat angegeben [25], für NTCDA ein Abstand von  $3,0 \text{ \AA}$  zwischen dem Naphthalensystem und dem Ag(111)-Substrat [276]. Der Trend, dass PTCDA eine geringere Adsorptionshöhe als NTCDA aufweist, lässt sich auf der Ag(110)-Oberfläche mittels van-der-Waals korrigierter DFT bestätigen [103]. Für PTCDA/Ag(110) beträgt der berechnete Abstand  $2,5 \text{ \AA}$  zwischen Perylensystem und Substrat, während NTCDA mit  $2,63 \text{ \AA}$  den größeren Abstand zur Metalloberfläche zeigt [277–279]. Für PTCDA/Ag(110) lässt sich der berechnete Wert mit XSW-Experimenten vergleichen, die Abweichung zwischen Theorie und Experiment ist mit  $0,08 \text{ \AA}$  kleiner als der systematische Trend [104]. Eine analoge Rechnung für das NTCDA/Cu(100)-System zeigt entgegen den Erwartungen aus den vorangegangenen ARPES-Messungen einen deutlich kleineren Abstand zwischen Molekül und Substrat von  $2,10 \text{ \AA}$ , gemessen zwischen den Carboxylsauerstoffatomen und den obersten Kupferatomen. Der vergleichbare Abstand auf Ag(110) beträgt  $2,32 \text{ \AA}$  zwischen den Carboxylsauerstoffatomen und den obersten Silberatomen. Berücksichtigt man allerdings, dass die Cu- und Ag-Atome unterschiedlich groß sind, verändert sich die Si-

tuation. In einer ersten Näherung lassen sich die unterschiedlichen Atomgrößen auf die jeweiligen van-der-Waals-Radien referenzieren, d.h.  $r_{vdw-Ag} = 1,72 \text{ \AA}$  für Ag(110) und  $r_{vdw-Cu} = 1,40 \text{ \AA}$  für Cu(100) [280, 281]. Daraus lässt sich der van-der-Waals-korrigierte Bindungsabstand berechnen, sodass die Mittelpunkte der Kohlenstoffatome der Moleküle auf Ag(110)  $0,6 \text{ \AA}$  von der van-der-Waals-Oberfläche der Silberatome entfernt sind. Auf Cu(100) sind diese dagegen etwas weiter entfernt, hier beträgt der Abstand  $0,7 \text{ \AA}$ .

Mit den verschiedenen Adsorptionshöhen lassen sich nun auch die verschiedenen starken Änderungen der LUMO-Bandbreite beschreiben. Wie bereits erwähnt, lässt sich die Bandbreite der freien Moleküllage mit dem intermolekularen Abstand korrelieren. Je nach Adsorbatsystem kann diese zwischen  $60 \text{ meV}$  (PTCDA/Ag(110)) und  $210 \text{ meV}$  (NTCDA/Cu(100)) liegen. Für die Vergrößerung der Bandbreite ist hingegen der vertikale Abstand wichtig, d.h. der Überlapp zwischen Molekül- und Substratwellenfunktion. Für PTCDA/Ag(110) mit dem kleinsten Bindungsabstand führt dies zu einer viermal größeren Bandbreite verglichen mit einer PTCDA-Lage ohne Metallsubstrat. Für das um  $\approx 0,1 \text{ \AA}$  weiter entfernte NTCDA auf Ag(110) ist die Vergrößerung der Bandbreite nur noch 2,2-mal so groß. NTCDA auf Cu(100) ist nochmals  $0,1 \text{ \AA}$  weiter entfernt vom Metallsubstrat, mit der Konsequenz, dass in diesem Fall die Bandbreite des molekularen LUMO vom Metall nicht beeinflusst wird.

## 6.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass zwischen den Molekülen NTCDA bzw. PTCDA und bestimmten Metallsubstraten eine messbare Hybridisierung entsteht. Diese lässt sich direkt in der  $k_{\parallel}$ -Verteilung nachweisen, wobei die jeweils beobachtbare Intensität mit der Wechselwirkungsstärke zwischen Substrat und Molekül korreliert. Über diese Wechselwirkung vermischen die Eigenschaften von Molekül und Festkörper, so dass eine zusätzliche intermolekulare Banddispersion in die Molekülschicht induziert wird, die sich mit der ARPES-Methode erstmals eindeutig quantifizieren ließ. Die Änderung der Bandbreite im Vergleich zur theoretisch ermittelten Bandbreite ohne Substrat lässt sich hierbei in Verbindung bringen mit den Intensitäten des Hybridisierungszustands und den berechneten vertikalen Bindungsabständen zwischen Molekül und Substrat. Darüber hinaus gibt auch die Lebensdauer verbreiterung der einzelnen vibronischen Komponenten, wie sie bereits für die Systeme Coronen auf Ag(111) bzw. Au(111) eingeführt wurden, eindeutige Hinweise auf die Wechselwirkungsstärke. Somit lässt sich für die untersuchten Systeme eine stärkere Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat in Verbindung bringen mit einer größeren Lorentzverbreiterung, einer höheren Intensität des Hybridisierungszustandes, einem kleineren vertikalen Bindungsabstand, d.h. einem größeren Überlapp der Wellenfunktionen, und einer größeren Verstärkung der intermolekularen Bandbreite.



## 7 Diskussion und Ausblick

Nachdem in den vorherigen Kapiteln Messungen an verschiedenen Modellsystemen vorgestellt wurden, sollen diese im Folgenden in einem größeren Rahmen diskutiert und in der Literatur eingeordnet werden. ARPES ist eine sehr mächtige Methode, um physikalische Parameter von (organischen) Adsorbatsystemen zu bestimmen. Dabei ist es wichtig, molekulare Filme in höchster struktureller Ordnung auf verschiedenen Substraten selbstorganisiert aufzuwachsen, um beim Vergleich untereinander als auch mit theoretischen Modellen Veränderungen systematisch analysieren zu können. Der Vergleich mit Dichtefunktionalrechnungen über den von Peter Puschnig vorgestellten Ansatz [21] hat es ermöglicht, Molekülorbitale zu identifizieren und deren energetische Reihenfolge für verschiedene Moleküle experimentell zu bestimmen. Für die Berechnung der Molekülorbitale von aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Coronen, HBC (Unterkapitel 4.3), Pentacen oder Sexiphenyl [21, 92, 282] zeigt die DFT-GGA-Methode eine sehr guten Übereinstimmung mit dem Experiment. Die elektronische Struktur von Coronen und HBC selbst lässt sich beispielsweise für die  $\pi$ -Orbitale durch einen Quantentrog nähern, d.h. durch Energiezustände die durch ein effektives Ein-Teilchen-Potential beschrieben werden können. Die Beschreibung von  $\pi$ -konjugierten Molekülen mit funktionellen Gruppen ist dagegen mit deutlich größeren Schwierigkeiten verbunden. Hier kann die Kombination aus Dichtefunktionalrechnung und ARPES dazu beitragen, die theoretischen Methoden zur Berechnung der elektronischen Struktur von kleinen Molekülen deutlich zu verbessern. Zum einen tritt ein Selbstwechselwirkungsfehler in den gebräuchlichen Funktionalen auf, der dazu führt, dass sich die berechneten Orbitalenergien je nach Lokalisierung der Orbitale unterschiedlich stark verschieben. Zum anderen ist die Beschreibung der Photoemission mit Grundzustandsrechnungen, wie etwa DFT, in vielen Fällen nur unzureichend. Aufbauend auf DFT-Rechnungen lassen sich etwa Dysonorbitale konstruieren, die einige Abweichungen bei den Systemen PTCDA und NTCDA zwischen Experiment und DFT-Rechnung des Grundzustands erklären können. Weitere Verbesserungen der theoretischen Beschreibung der Photoemission von Molekülen auf Metalloberflächen sind die Berücksichtigung von *GW*-Korrekturen, mit denen die Anregung des Systems in den Rechnungen zum Tragen kommt [96, 163]. Außerdem zeigte sich bei polarisationsabhängigen Messungen am PTCDA-HOMO, dass der Photoelektronenendzustand bei s-Polarisation vermutlich nicht korrekt durch eine ebene Welle beschrieben werden kann. Dies erschwert die Interpretation der Messungen, da der Zusammenhang zwischen Realraumorbital und  $k_{\parallel}$ -Verteilung über eine Fouriertransformation nicht mehr gegeben ist. Eine noch größere Schwierigkeit als die Beschreibung von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Orbitalen tritt bei den Phthalocyanine mit zentralem Metallatom (MePc) auf. Hier muss die DFT-Rechnung gleichzeitig lokalisierte Metallzustände und deloka-

lisierte  $\pi$ -Orbitale verlässlich beschreiben, um die Wechselwirkung mit einem Substrat hinreichend gut erklären zu können. Deshalb kommen einige Publikationen zum Schluss, dass die Wechselwirkung von MePcs mit dem Substrat durch das Metallatom dominiert wird [283–286], während in den ARPES-Karten keine Signatur dieses Zustands im besetzten Valenzbereich zu finden ist [287, 288]. Zukünftige Experimente an verschiedenen MePcs sollten hier Klarheit verschaffen, ob es mit der ARPES-Methode möglich ist, Orbitale, die von Metallliganden dominiert sind, zu vermessen und deren Beitrag zur Bindung zu verstehen. Ebenfalls noch ungeklärt ist, in wie fern sich die Orbitaltomographie auf andere Systeme erweitern lässt. Zum einen wären dies dreidimensionale Molekülstrukturen, wie z.B. Fullere (z.B. C<sub>60</sub> oder C<sub>70</sub>) oder Metall-Organik-Komplexe [289]. Zum anderen könnte die Methode neue Einblicke in anorganische Systeme mit einzelnen, lokal geordneten Strukturen geben, wie z.B. von Defektzustände in Oxidmaterialien oder über den Übergang von lokalen Quantenpunkten zum Festkörper [290].

Die bereits erwähnte Abweichung von der Ebenen-Welle-Näherung lässt sich bei PTCDA auch an einem weiteren physikalischen Effekt ausmachen, dem Auftreten von zirkularem Dichroismus in der Impulsverteilung von HOMO und LUMO. Damit ist es möglich die irreduzible Darstellung des jeweils untersuchten Orbitals festzustellen und die relative Phasenverteilung innerhalb des Moleküls zu rekonstruieren. In Unterkapitel 5.4 konnten so die gemessenen Impulsverteilungen von PTCDA für HOMO und LUMO in den Realraum fouriertransformiert werden, so dass die laterale Struktur sichtbar wird. Die dreidimensionale Messung der Molekülorbitale ist ebenfalls möglich, wobei durch eine Variation der Photonenenergie  $k_{\perp}$  durchgestimmt werden kann. Die Auflösung im Ortsraum bei der Orbitalmessung ist hierbei verknüpft mit der maximalen kinetischen Energie der Photoelektronen, in der Auswertung in Unterkapitel 5.4 führt dies bei einer Photonenenergie von 55 eV zu einer Ortsauflösung in lateraler Richtung von 0,27 Å. Um einen größeren  $k_{\parallel}$ -Bereich abdecken zu können, müssten Experimente mit höheren Photonenenergien durchgeführt werden. Dies ist prinzipiell instrumentenseitig nicht limitiert, lediglich der zunehmende Strahlenschaden in Kombination mit dem sinkenden Wirkungsquerschnitt gestalten derartige Messungen aufwändig.

Neben der Identifikation von einzelnen Molekülorbitalen sollten sich in Zukunft mit der Orbitaltomographie noch deutlich kompliziertere physikalische Phänomene aufklären lassen. In dieser Arbeit wurde bereits gezeigt, wie mit der Orbitaltomographie in Verbindung mit LEED die Anordnung der PTCDA-Moleküle in der Fischgrätenstruktur auf Ag(110) aufgeklärt werden konnte. Ähnliche Arbeiten wurden bereits für den Verkipfungswinkel von Pentacene-Molekülen durchgeführt [21]. Veränderungen der geometrischen Struktur können dann an molekularen Schaltern beobachtet werden, beispielsweise an Azobenzol-basierten Molekülen [291–293], die durch Einstrahlung von Licht ihre Konformation ändern können. Genau dieser Übergang zwischen der *cis*- und *trans*-Konfiguration führt zu einer deutlichen Änderung der Valenzorbitale, sowohl von deren Bindungsenergie als auch deren Form (siehe Simulation in Abb. A15). Ein weiteres Feld ist die Vermessung von chemischen Reaktionen auf der Oberfläche, wie es bereits mit STM gezeigt wurde [154, 247, 294]. Durch die schnelle Datenaufnahme sollte es mit

dem NanoESCA-PEEM darüber hinaus möglich sein, sogar während der chemischen Reaktion die Änderungen auf einer Sekundenzeitskala zu beobachten. Deutlich aufwendigere Messaufbauten mit gepulsten (X)UV-Lasern aus hohen Harmonischen oder freie-Elektronen-Laser-Quellen sollten in Zukunft auch Einblicke in die Dynamik von chemischen Prozessen auf der fs-Zeitskala erlauben, die mit einem Anregungs-Abfrage-Experiment realisiert werden können [49]. Mit diesen Lichtquellen können dann auch Flugzeitspektrometer verwendet werden, um die Winkelverteilung der Photoelektronen zu detektieren. Im Vergleich zum NanoESCA erlauben diese PES-Messungen mit deutlich höherer Auflösung, bei Paralleldetektion von  $k_x$ - und  $k_y$ - sowie Energieinformationen.

Neben der Vermessung der Molekülorbitale selbst, sind mit der winkelaufgelösten Photoemission noch deutlich mehr Informationen über das Molekül-Metall-Adsorbatsystem zugänglich. Während die Wechselwirkung der einzelnen Atome im Molekül zu Bandbreiten von  $\approx 10$  eV führen (vgl. Bandbreite des  $\pi$ - und  $\sigma$ -Bandes in Graphen [295]), sind die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen bzw. zwischen Molekül und Substrat deutlich kleiner. In den untersuchten Systemen führen diese etwa zu Bandbreiten von bis zu einigen 100 meV, d.h. zwei Größenordnungen schwächer als die intramolekularen Wechselwirkungen. Daraus ließ sich ableiten, dass die Form der Orbitale durch die geometrische Anordnung der Atome im Molekül dominiert wird; und solange keine Änderung dieser stattfindet, bleibt die Orbitalform größtenteils unverändert. Selbst nach künstlichem Hinzufügen von Metallatomen und einer daraus resultierenden starken Verbiegung des Moleküls bleibt die grobe Form der Orbitale erhalten [247]. Bei PTCDA und NTCDA sieht man beispielsweise lediglich am LUMO eine geringfügige zusätzliche Ladungsdichte, die auf eine konkrete Modifikation des Orbitals selbst hinweist (Unterkapitel 6.1 und [22, 31]). Damit wird aber auch nachgewiesen, dass es sich bei den Molekülen auf der Metalloberfläche nicht um zwei isolierte Systeme handelt, zwischen denen (eventuell) nur Ladung ausgetauscht wird. Die Wechselwirkung hat viele Auswirkungen auf das System, zum einen auf die Elektronen im Substrat, zum anderen auf die Elektronen im Metall.

Direkte Auswirkungen auf die Metallelektronen äußern sich an einer Verschiebung von Oberflächenzuständen [179, 180, 182, 183, 252]. Diese Arbeit behandelt dagegen primär die Änderungen an den molekularen Strukturen, die anhand der Photoemission ersichtlich werden. Die Wechselwirkung zum Substrat äußert sich in zusätzlichen Strukturen in der Winkelverteilung des LUMO, an der intermolekularen lateralen Dispersion und an der energetischen Verbreiterung der molekularen Zustände. Für die Analyse der energetischen Verbreiterung ist es wichtig, die verschiedenen Verbreiterungsmechanismen identifizieren und voneinander trennen zu können. Vor allem unterschiedliche geometrische Anordnungen mit unterschiedlichen Adsorptionsplätzen verwischen die molekularen Fingerabdrücke im Linienprofil der Molekülzustände [51]. Die hexagonalen, planaren Moleküle Coronen und HBC ordnen sich auf den beiden Substraten Ag(111) und Au(111) in kommensurablen Monolagen an (Coronen  $4 \times 4$ -Überstruktur, HBC  $5 \times 5$ -Überstruktur jeweils auf Au(111) und Ag(111)). Durch die nahezu identische Größe der Flächeneinheit zelle von Ag(111) ( $a_0 = 4.085$  Å [296]) und Au(111)

**Tabelle 7.1:** Lorentzbreite  $\Gamma_{(L)}$  der molekularen Zustände mit niedrigster Bindungsenergie für verschiedene Adsorbatsystems. Als Vergleich ist jeweils die Lorentzbreite des HOMO aus Gasphasenmessungen gezeigt, für NTCDA aus Ref.[54] sowie für Coronen aus Ref.[62]

$\Gamma_{(L)}$ [meV]	Coronen			NTCDA		
	Gas ph.	Au(111)	Ag(111)	Gas ph.	Cu(100)	Ag(110)
	69±40	76±30	123±40	37±30	270±30	427±30

( $a_0 = 4.070 \text{ \AA}$  [297]) sind die beiden Überstrukturen nahezu gleich, so dass die Unterschiede in der PES-Messung durch verschiedene Wechselwirkungsstärken auf Ag(111) und Au(111) zurückgeführt werden können. Die Linienbreite, im Speziellen der Lorentzanteil zu den experimentell bestimmten Voigtprofilen, erweist sich als sehr sensitive Methode, um die Stärke der Wechselwirkung mit dem Metall zu bestimmen. Die Lorentzbreite ist in erster Näherung durch die Lebensdauer des Photo Lochs auf dem Molekül gegeben, wobei eine stärkere Molekül-Metall-Kopplung demzufolge zu einem schnelleren Auffüllen des Photo Lochs und somit zu einer größeren Lorentzbreite führt. Für sehr viel stärker wechselwirkende Systeme als Coronen bzw. HBC auf Ag(111) oder Au(111), d.h. Systeme mit Ladungstransfer zwischen Molekül und Metall bereits im Grundzustand, führt dies zu sehr viel größeren Linienbreiten bzw. kürzeren Lebensdauern. Tabelle 7.1 fasst die Resultate der vorherigen Kapitel zusammen.

Als Referenzpunkt für die Linienbreite, die eine verschwindende Substratkopplung zeigt, wurde jeweils die zugehörige PES-Messungen in der Gasphase angeführt, wobei der Lorentzanteil jeweils im Bereich einiger 10 meV liegt. Diese Linienbreite ist allerdings auch nicht molekulspezifisch, da die Druckverbreiterung im Experiment die messbare Lebensdauer begrenzt [53]. Prinzipiell ließen sich Messungen mit noch kleineren Lorentzbreiten (<10 meV) durchführen, allerdings finden sich in der Literatur kaum PES-Messungen für Moleküle auf Edeltgasschichten [298]. Vom Gesichtspunkt der Lebensdauer des Photo Lochs ist somit Coronen auf Au(111) noch am ehesten durch ein isoliertes Molekül beschreibbar, wohingegen NTCDA oder PTCDA sehr viel stärkere Kopplungen an die untersuchten Metallsubstrate aufweisen.

Für die Adsorbatsysteme PTCDA und NTCDA, bei denen die Wechselwirkung so stark ist, dass es zu einem Ladungstransfer zwischen Molekül und Metall kommt, wird ein zusätzlicher Zustand in der Winkelverteilung der Photoelektronen detektierbar [22]. So korreliert etwa die Intensität dieses Hybridisierungszustandes beim NTCDA LUMO auf unterschiedlichen Substraten mit der Wechselwirkungsstärke, die sich aufgrund der Lorentzverbreiterung ergibt. Für das ähnliche PTCDA konnte der genauere Charakter des Hybridisierungszustandes am LUMO mit polarisationsabhängigen Messungen identifizieren werden. In der MP2-Rechnung von Abassi *et al.* [100] an einem PTCDA-Ag-Cluster tritt ebenfalls ein zusätzlicher Zustand unterhalb des Moleküls auf, der eine  $p$ -artige Symmetrie entlang der kurzen Molekülachse aufweist. Die DFT-Rechnung mit vdW-Korrektur in einer periodische Anordnung zeigt hingegen an verschiedenen Stellen unterhalb des Moleküls  $p$ -artige Zustandsdichte (siehe Abb. A13). Die Verteilung der



Knotenebenen, wie sie in der DFT-Rechnung erkennbar ist, wird dabei von der Polarisationsabhängigkeit in den Messungen bestätigt. Hier ist es also zwingend nötig, die *brick-wall*-Monolage von PTCDA als periodische Struktur zu beschreiben, da die Hybridisierung mit dem Substratbändern zu einem delokalisierten Zustand führt.

Zusätzlich zu dem beschriebenen Hybridisierungszustand hat die periodische Anordnung noch weitere Folgen auf die spektroskopische Signatur molekularer Monolagen. Das Überlappintegral zwischen benachbarten Molekülen ist für bestimmte Orbitale so groß, dass dies zu einer messbaren Bandbreite des LUMO-Bandes führt. Während Messungen an organischen Einkristallen und dicken Schichten intensiv in der Literatur untersucht wurden, ist dies für molekulare Monolagen von PTCDA oder NTCDA erst in Unterkapitel 6.2 bzw. [30, 31] eindeutig gezeigt worden. In der Kombination mit der Dichtefunktionaltheorie lässt sich zudem zeigen, dass die Banddispersion in den untersuchten Systemen aufgrund von unterschiedlichen Wechselwirkungsmechanismen zustande kommt. Während für PTCDA auf Ag(110) der direkte Überlapp der Wellenfunktion nur zu 25% zur beobachteten Bandbreite beiträgt, ist dies für NTCDA auf Cu(100) zu 100% der Fall. Im ersten Fall führt die starke Metall-Substrat-Hybridisierung dazu, dass sich der metallische delokalisierte Charakter mit den Molekülen vermischt, so dass sich folglich auch die Delokalisierung des LUMO erhöht und die Bandbreite dadurch vervierfacht wird. Im zweiten Fall ist die Metall-Substrat-Hybridisierung deutlich kleiner, wie die Lorentzbreite,  $k_{\parallel}$ -Verteilung und der vertikale Bindungsabstand zum Substrat nahelegt, sodass die substratinduzierte Delokalisierung nahezu unterbleibt. Die damit einhergehende Verbesserung der Ladungsträgermobilität durch die substratinduzierte Delokalisierung verbessert sowohl die Effizienz des Hoppingtransports als auch des Bandtransports. Allerdings werden in diesen Strukturen die Lochladungsträger durch das benachbarte Metall extrem effizient gefüllt, sodass die erhöhte Mobilität parallel zur Metalloberfläche keine relevante Verbesserung für das Funktionieren elektronischer Bauteile basierend auf organischen Schichten zur Folge hat.

Einige Fragen bleiben allerdings noch ungeklärt, so z.B. welche Rolle die funktionellen Sauerstoffgruppen bei der Hybridisierung mit dem Substrat spielen. In aktuellen Publikationen wurde versucht, den genauen Mechanismus zu erklären, der zu der starken Wechselwirkung zwischen organischen Molekülen mit funktionellen Gruppen und Silber oder Kupfersubstraten führt. Heimel *et al.* [173] erklären die Adsorption von Molekülen mit funktionellen Sauerstoffbindungen mit einer aromatischen Stabilisierung des Moleküls, die durch die Bindung des Sauerstoffs an die Substratome ermöglicht wird. Bauer *et al.* sowie darauf aufbauende Veröffentlichungen [104, 260, 299] erklären die Adsorption von PTCDA mit einem Blyholder-ähnlichen Modell, bei dem die Formation von lokalen O-Ag-Bindungen, ein Ladungstransfer in das Molekül und Repulsion des Perylenkerns in einem Wechselkreislauf stattfindet. Beide Modelle behandeln PTCDA auf den kristallinen Metalloberflächen als lokales Problem, wohingegen diese Arbeit verschiedene Indizien liefert, dass die periodische Anordnung von PTCDA zu intermolekularer Banddispersion und zusätzlichen Hybridisierungszuständen führt. Ein weiteres Problem für beide Modelle, die den Hauptwechselwirkungskanal den lokalen O-Ag-Bindungen zuschreiben, ist die Erklärung des Adsorptionsverhaltens von Diindenoperylen (DIP).

Obwohl hier die Sauerstoffgruppen durch Indengruppen ersetzt sind, findet auch hier ein Ladungstransfer in der Monolage statt [300], außerdem ist der Abstand des Perylenkerns zum Substrat mit  $d_{DIP}=2,94 \text{ \AA}$  nicht signifikant größer als bei PTCDA mit  $d_{PTCDA}=2,86 \text{ \AA}$  [105, 301] (zum Vergleich: Beim physisorbierten PTCDA auf Au(111) erhöht sich der Abstand des Perylensystems auf deutlich größere  $d_{PTCDA}=3,27 \text{ \AA}$  [302], berücksichtigt man zusätzlich noch die unterschiedlichen van-der-Waals-Radien erhöht sich der effektive Abstand auf Gold nochmals um weitere  $\Delta d_{PTCDA-vdW} = 0,06 \text{ \AA}$ ). Hier könnten weitere Messungen, unter anderem auch APRES, einen tieferen Einblick in den genauen Adsorptionsmechanismus erlauben. Neben DIP sind für das Verständnis der Adsorption von Molekülen auf Metalloberflächen weitere PTCDA-Derivate im Hinblick auf die Ausbildung von Hybridisierungszuständen und substratverstärkter Banddispersion interessant. Zum einen Perylen selbst, d.h. das Grundgerüst von PTCDA ohne den funktionelle Sauerstoffgruppen [158, 303], zum anderen Perylen-3,4,9,10-tetracarboxylic-3,4,9,10-diimide (PTCDI), bei dem der Anhydridsauerstoff durch Stickstoff ersetzt ist [304–306].

Eine weitere offene Frage ist, wie stark die Substrat-Molekül-Wechselwirkung noch werden kann. Durch eine geschickte Wahl der Moleküle und des Substrats könnte es möglich sein, noch größere Bandbreiten oder Verstärkungen zu generieren. Leider wächst sowohl PTCDA als auch NTCDA auf der noch reaktivieren Cu(110)-Oberfläche in einer komplizierten Überstruktur auf, sodass eine eindeutige Messung der Bandstruktur an diesen Systemen nicht möglich ist. Als mögliche alternative Moleküle lassen sich beispielsweise verschiedene Polyacene auf den Kupfer- Silber- und Goldoberflächen in hoher Ordnung aufwachsen [115, 116, 307]. Neben der Variation der Molekülart könnten auch andere Substrate zu einer stärkeren Hybridisierung führen. Metalle mit einer höheren Zustandsdichte in der Nähe der Fermikante zeigen im Allgemeinen auch einen größere Chemisorptionsstärke [231]. Hier ist aber zu beachten, dass sich die Chemisorptionsstärke für geordnete Molekül-Metall-Grenzflächen systembedingt nicht beliebig variieren lässt. Wird sie zu groß, wie z.B. bei Nickel-Oberflächen, lassen sich keine geordneten Molekülschichten mehr präparieren [308–310], auf Fe(100) kommt es gar zur katalytischen Dekomposition von adsorbierten Molekülen [311].





## 8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit demonstriert an Hand von verschiedenen Modellsystemen wie detailliert sich die grundlegenden Eigenschaften molekularer Adsorbate mit der winkelaufgelösten Photoemission erkunden lassen. Die von Peter Puschnig *et al.* [21] vorgestellte Verknüpfung zwischen Photoemissionsintensität und den Molekülorbitalen im Grundzustand mittels einer Fouriertransformation war dabei entscheidend, um die verschiedenen physikalischen Effekte einordnen und verstehen zu können.

Während für Coronen oder HBC die Orbitale im Grundzustand sehr gut zum Experiment passen, lassen sich für PTCDA und NTCDA einige Abweichungen von der DFT-Rechnung auf Basis der (semi-)lokalen GGA- oder LDA-Funktionale erkennen, die sich bei Messungen mit s-Polarisation hervorheben lassen. Diese können auf den Einfluss des Endzustandes in der Photoemission zurückgeführt werden. Im Rahmen der Dysorbitale lassen sich die dafür verantwortlichen Relaxationseffekte zwischen dem N-Elektronensystem des Moleküls im Grundzustand und dem N-1-Elektronensystem des zurückbleibenden Kations explizit beschreiben. Die Berechnung des Photoemissionssignals mittels Fouriertransformation des Grundzustandes kann darüber hinaus weitere physikalische Effekte nicht korrekt berücksichtigen. Erste Anzeichen hierfür konnten am PTCDA-HOMO bei einer Photonenenergie von 27 eV und s-Polarisation detektiert werden. Darüber hinaus kann die Näherung des Photoelektronenendzustands als ebene Welle den beobachteten zirkularen Dichroismus am HOMO und LUMO von PTCDA nicht erklären. Erst in der Erweiterung durch eine Partialwellenzerlegung des Photoelektronenendzustands tritt ein dichroisches Signal in der theoretischen Beschreibung auf. Für das delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem von PTCDA ist aber selbst diese Verfeinerung noch nicht ausreichend, um das Experiment korrekt beschreiben und weitere Eigenschaften vorhersagen zu können. Qualitativ lassen sich die Veränderungen im CDAD bei der Transformation um  $90^\circ$  für HOMO und LUMO mit einem gruppentheoretischen Ansatz verstehen. Damit ist es möglich, den molekularen Zuständen ihre irreduzible Darstellung zuzuweisen, worüber sich für PTCDA die Verteilung der quantenmechanischen Phase rekonstruieren lässt. Dies ist deshalb äußerst bemerkenswert, da üblicherweise in physikalischen Experimenten nur die Intensität und keine Informationen über die Phase messbar sind. Damit können die Photoemissionsmessungen im  $k_{\parallel}$ -Raum vollständig in den Realraum transformiert werden, wodurch die laterale Ortsinformation über die höchsten besetzten Molekülorbitale von PTCDA zugänglich wird.

Neben der Bestimmung der molekularen Orbitale, deren Struktur von der Anordnung der Atome im Molekül dominiert wird, enthält die winkelaufgelöste Photoemission Informationen über die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung. Für hoch geordnete Monolagen ist

es möglich, die verschiedenen Verbreiterungsmechanismen zu trennen und zu analysieren. Bei den untersuchten Systemen sind die Verbreiterungen aufgrund von unterschiedlichen Adsorptionsplätzen oder Probeninhomogenitäten ebenso wie die experimentelle Auflösung der 2D-Analysatoren vernachlässigbar gegenüber Lebensdauereffekten und evtl. Verbreiterung aufgrund von Dispersionseffekten. Bereits bei den äußerst schwach wechselwirkenden Systemen Coronen auf Ag(111) und Au(111) unterscheiden sich die beiden Systeme in ihrer Lorentzverbreiterung beim HOMO. In erster Näherung lässt sich dies auf eine Lebensdauer des entstandenen Photolochs zurückführen, welches je nach Stärke der Substratkopplung unterschiedlich schnell mit Substratelektronen aufgefüllt werden kann. Die Lorentzbreite als Indikator für die Wechselwirkung bzw. Hybridisierungsstärke zeigt für die Systeme mit Ladungstransfer vom Substrat in das Molekül eine sehr viel größere Verbreiterung. Zum Beispiel beträgt die Lorentzbreite des LUMO für NTCDA/Ag(110)  $\Gamma_{(L)} = 427$  meV, und somit eine mehr als fünfmal so große Verbreiterung als für das HOMO von Coronen/Au(111). Diese starke Verbreiterung geht im Fall von NTCDA/Ag(110) wie auch bei den untersuchten Systemen NTCDA/Cu(100) und PTCDA/Ag(110) einher mit einem Ladungstransfer vom Substrat ins Molekül, sowie mit der Ausbildung eines zusätzlichen charakteristischen Signals in der Winkelverteilung des LUMO, dem Hybridisierungszustand bei  $k_{x,y}=0 \text{ \AA}^{-1}$ . Die Intensität dieses Zustands korreliert bei den Systemen NTCDA auf Cu(100) bzw. auf Ag(110) jeweils mit der Lorentzbreite des LUMO-Zustands. Die Hybridisierung zwischen Molekül und Substrat hat noch weitere Auswirkungen auf die beobachtbaren physikalischen Eigenschaften. So führt die starke Hybridisierung mit dem Substrat wiederum dazu, dass sich die intermolekulare Dispersion für die Elektronen im LUMO-Zustand deutlich verstärkt. Der direkte Überlapp der Wellenfunktionen ist im System PTCDA/Ag(110) laut DFT-Rechnungen relativ klein und führt lediglich zu einer Bandbreite von 60 meV. Durch die Hybridisierung mit den delokalisierten Substratbändern erhöht sich der Grad der Delokalisierung im LUMO-Zustand, d.h. die Bandbreite steigt auf 230 meV, wie das Experiment bestätigt. Im Gegensatz zu früheren STM/STS-basierten Messungen [178] kann mit der Kombination aus DFT-Rechnung und ARPES-Experiment eindeutig nachgewiesen werden, dass das Substrat im Fall von PTCDA/Ag(110) die Bandbreite verstärken kann, sodass sich die effektive Masse der Lochladungsträger von  $m_{\text{eff}} = 3,9m_e$  auf  $m_{\text{eff}} = 1,1m_e$  reduziert.

Im Blick auf die eingangs gestellte Frage, ob sich molekulare Adsorbate eher wie isolierte Moleküle oder als periodische Festkörper beschreiben lassen, kommt diese Arbeit auf ein differenziertes Ergebnis. In den Impulsverteilungen, die sich aus der Form der molekularen Wellenfunktionen ableiten lassen, spiegelt sich eindeutig der isolierte molekulare Charakter wieder. Dagegen zeigt sich in der Energiedispersion  $E(k_{\parallel})$  ein delokalisierte, blochartiger Charakter, und es konnte demonstriert werden, dass es zu einem Vermischen von Metall- und Molekülwellenfunktionen kommt. Molekulare Adsorbate sind also beides, isolierte Moleküle und zweidimensionale Kristalle mit delokalisierten Zuständen.

## Summary

This work demonstrates the versatility of angular resolved photoemission (ARPES) in extracting fundamental properties of molecular condensates. With the technique proposed by Peter Puschnig *et al.* [21], ARPES intensities of aromatic molecules can be linked to the absolute square of the fourier transformed molecular orbital. This allows to experimentally identify individual orbitals and understand different physical mechanisms at the interface between an organic layer and a metal.

This technique shows a clear agreement between theoretical intensity distributions, as e.g. derived from density functional theory (DFT), and the measurements on systems like coronene and HBC. Opposite to that, deviations occur on PTCDA and NTCDA for both local and semilocal density functionals, if s-polarized light is used. Additional measurements with different polarisation directions show, that relaxation effects in the final state lead to a mixing of the N-particle initial state with the N-1-particle final state. This phenomenon can be described theoretically within the framework of Dyson orbitals, in an approximate way already by introducing self-interaction corrected density functionals.

Additional deviations from the simple approximation of the photoelectron by a plane wave can be made visible with circular polarised light. For the PTCDA HOMO and LUMO, circular dichroism appears in the angular distribution of the photoemission intensity, an effect that is by definition not included in the plane wave approximation. A refined approximation given by the partial wave expansion of the final state shows a distinct dichroism of both the HOMO and LUMO. But apparently this approximation is not able to describe the detailed circular dichroism angular distribution. In the future, this might be possible by applying the Independent Atomic Center (IAC) approximation including multiple intramolecular scattering. The origin of the dichroic signal can be elucidated by measurements with different incidence directions and applying group theory. The changes in the dichroism signal of the HOMO and LUMO upon rotation by  $90^\circ$  is different indicating on different irreducible representations for both states. This paves the way to reconstruct the intramolecular phase distribution for the rather simple PTCDA HOMO and LUMO. Access to this distribution is usually hindered by the measurement process itself due to the absolute square in the evaluation of the photoemission matrix elements. And finally with the knowledge of the intensity and the phase a transformation of the HOMO and LUMO to real space is possible.

Next to the measurement of individual molecular orbitals, ARPES contains signatures from the molecule substrate interaction. For a unique identification of the several interaction mechanisms a commensurate lattice of molecules is indispensable. Otherwise

different adsorption sites would sum up to a broad photoemission signal, both in energy and momentum direction. For the commensurate systems of coronene or HBC on the Ag(111) and Au(111) surfaces, this prerequisite is fulfilled. The analysis of the peak shape shows different Lorentzian broadenings of the adiabatic vibronic transition of the HOMO. This width can be approximately correlated to the lifetime of the photo hole. Therefore a stronger molecule metal interaction leads to a faster decay of the photo hole on the molecule and consequently to broader Lorentzian line width. For example the Lorentzian width of the hybridized NTCDA on Ag(110) is of  $\Gamma_{(L)} = 427$  meV and therewith five times larger than the rather weakly interacting coronene on Au(111). The strong interaction for NTCDA on Ag(110) but also for the investigated systems NTCDA on Cu(100) and PTCDA on Ag(110) goes along with charge transfer from the substrate to the molecule, i.e. the LUMO gets filled for the molecules in the first layer. Moreover a hybridization occurs between the metal and the molecule resulting in an additional contribution to the LUMO in the momentum distribution at  $k_{x,y}=0 \text{ \AA}^{-1}$  [22]. In the direct comparison of the NTCDA/Ag(110) and NTCDA/Cu(100) adsorption systems, this intensity of this contribution can be linked to the interaction strength deduced from the Lorentzian width of the respective LUMO. The hybridization has even more consequences on this interface system. The observable intermolecular band dispersion gets drastically enhanced due to the increased interaction strength mediated by the molecule substrate hybridization. The direct overlap of the PTCDA LUMO wave function is according to the DFT calculation rather small leading to a band width of only 60 meV. Opposite to that, the experiment as well as the calculation for a PTCDA layer adsorbed on a silver slab show a band width of 230 meV, which can only be explained by the additional adsorbate. And opposite to previous STM/STS measurements [178] the observed substrate mediated band width enhancement is clearly observed for a molecular state, whose effective mass is reduced by this mechanism from  $m_{\text{eff}} = 3,9m_e$  to  $m_{\text{eff}} = 1,1m_e$ .

In conclusion, this work demonstrates how the properties of electrons in molecules and at interfaces to a metal can be detected and characterised by the photoemission technique. If these systems are rather characterized by localized molecular orbitals than by delocalized Bloch waves, depends on the individual properties. On the one hand the momentum dependency of the photoemission intensity of individual orbitals match nearly perfectly the calculation on isolated molecules. On the other hand, the momentum dependent binding energies  $E(k_{\parallel})$  show a Bloch-like character, whose band width is amplified by the substrate interaction. This means, the molecular adsorbate is both, molecules and a 2D-crystal with delocalized states.

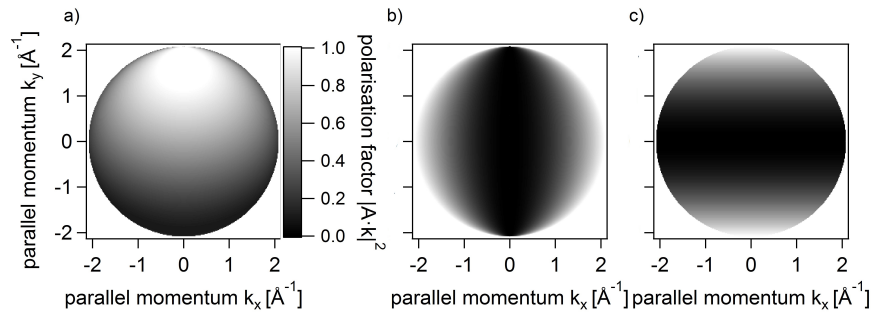






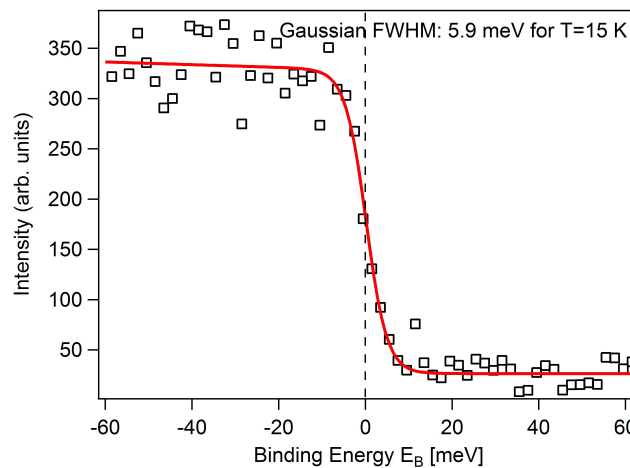
# Anhang

## A Der Polarisationsfaktor $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$ in der Photoemission



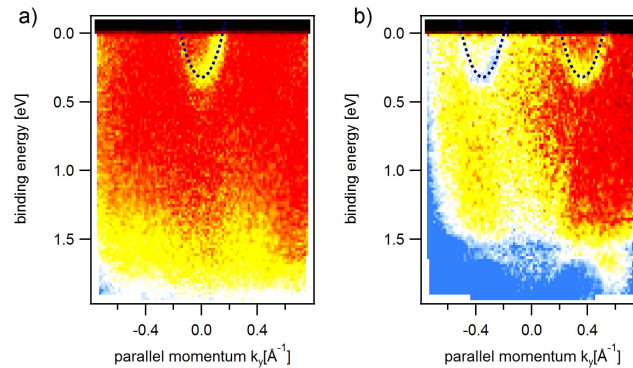
**Abbildung A1:**  $k_{\parallel}$ -Abhängigkeit des Polarisationsfaktors  $|\vec{A} \cdot \vec{k}|^2$  für verschiedene Polarisationsrichtungen: a) p-Polarisation, Einfallswinkel  $\alpha_{in}=60^\circ$  gegen Probennormale, Einfallrichtung entlang y-Achse. b) analog zu a) nur für s-Polarisation. c) analog zu a) nur für s-Polarisation, Einfallrichtung entlang x-Achse.

## B Anpassung einer Fermifunktion an die experimentellen Daten

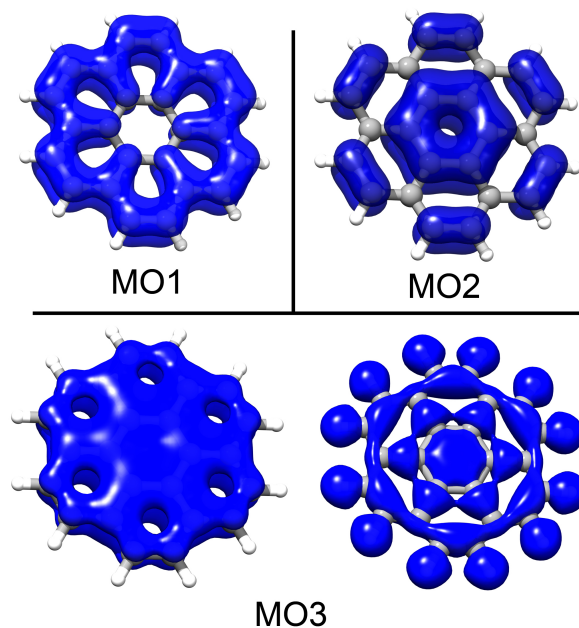


**Abbildung A2:** Fermikante einer Cu(111)-Probe außerhalb der Bandlücke um den  $L$ -Punkt, gemessen mit He  $I_{\alpha}$  bei  $T \approx 15$  K (Einstellungen des *SES200*-Analytators: 2 eV Passenergie, Winkelmodus, gerader Eintrittsspalt mit 0,1 mm). Zur Gesamtbreite trägt neben der Temperaturverbreiterung von 15 K die apparative Auflösung mit  $\Delta E \approx 5,9$  meV bei.

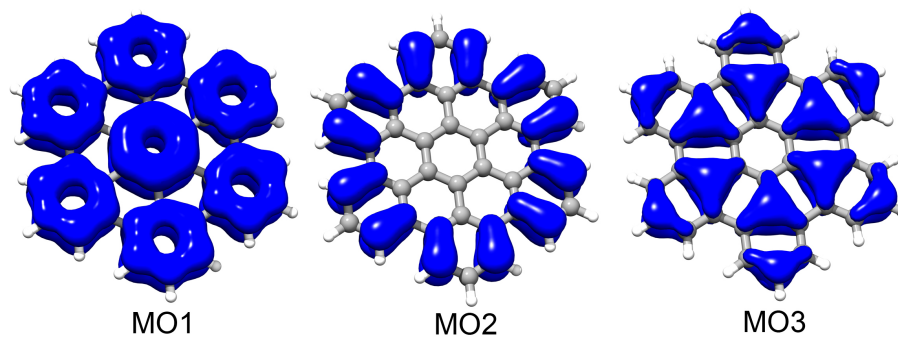
## C Ergänzende Messungen und Rechnungen für Coronen bzw. HBC



**Abbildung A3:** Winkelaufgelöste Photoemissionsmessung von einer Monolage Coronen auf Au(111): Shockley-Oberflächenzustand. a) Zeigt einen Schnitt am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt in  $k_y$ -Richtung. b) zeigt einen Schnitt bei  $k_x = 0,53 \pm 0,1 \text{ \AA}^{-1}$  in  $k_y$ -Richtung. Die Scheitelpunkte der Parabeln liegen bei  $k_y = \pm 0,35 \pm 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ . Der Abstand zum nächsten  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Überstruktur beträgt  $\Delta k = 2\pi/a = 0,55 \text{ \AA}^{-1}$ . Die Bindungsenergie des Oberflächenzustandes beträgt jeweils  $E_B = 320 \pm 40 \text{ meV}$ , die effektive Masse  $m^*/m_e = 0,27 \pm 0,05$ .

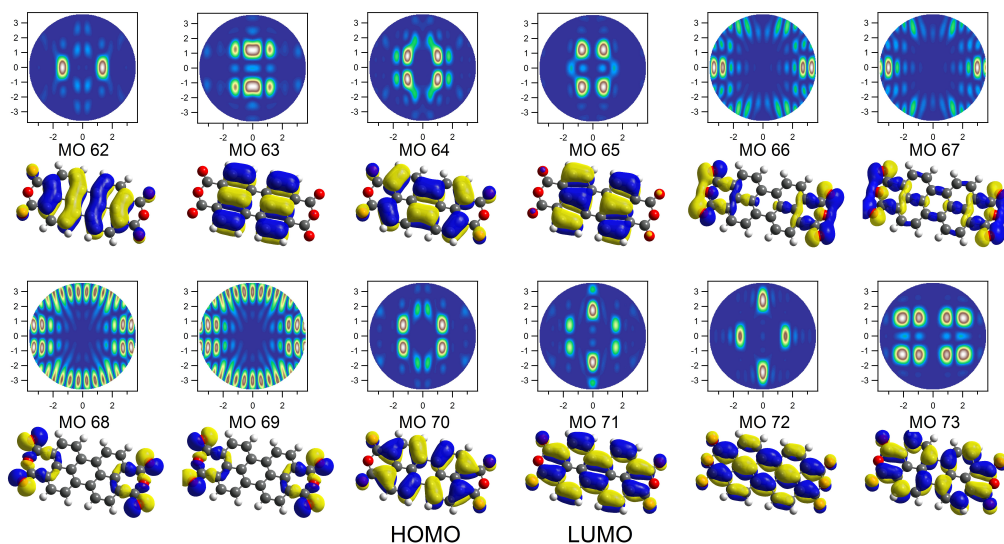


**Abbildung A4:** Betragssquadrat der Coronen Realraumwellenfunktionen der Zustände MO1,MO2,MO3 berechnet mit *Gaussian 03*, mit dem Austauschkorrelationsfunktional B3LYP unter Verwendung des 6-311G++ Basissatzes.

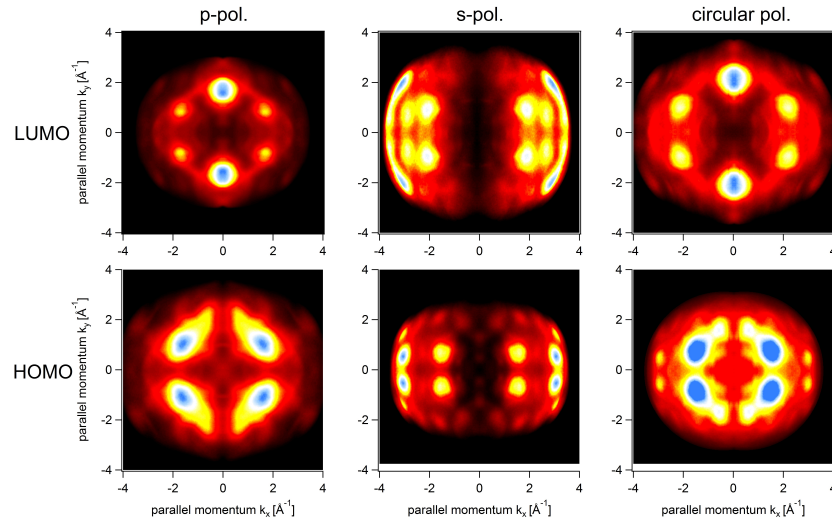


**Abbildung A5:** Betragssquadrat der HBC Realraumwellenfunktionen der Zustände MO1,MO2,MO3 berechnet mit *Gaussian 03*, mit dem Austauschkorrelationsfunktional B3LYP unter Verwendung des 6-311G++ Basissatzes.

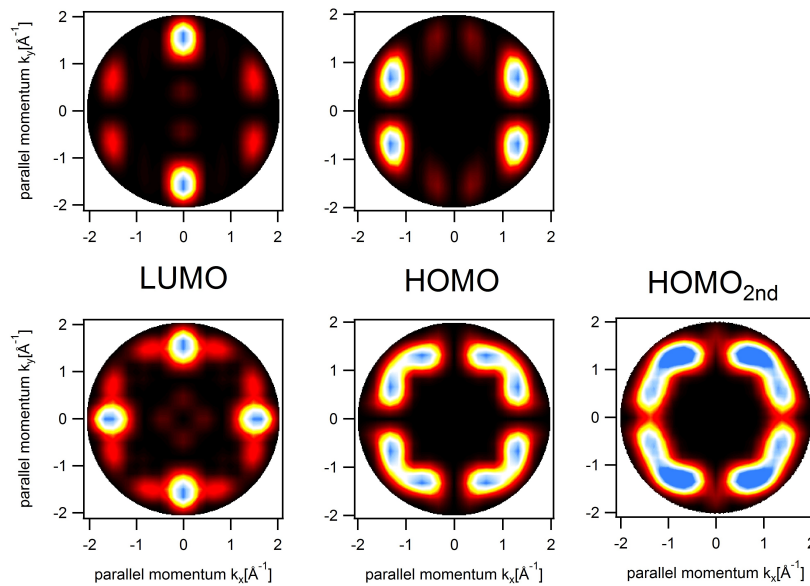
## D Ergänzende Realraumorbitale und Impulsverteilungen für PTCDA und NTCDA



**Abbildung A6:** Berechnete PTCDA-Molekülorbitale: Gezeigt sind die Kohn-Sham-Orbitale einer DFT-Rechnung die mit dem ABINIT-Programmpaket durchgeführt wurde (PBE-GGA, 30 Ry cutoff). Die Molekülorbitale eines isolierten Moleküls sind bis MO 70 besetzt, ab MO 71 sind diese unbesetzt. Gezeigt ist jeweils in der oberen Reihe die  $k_{\parallel}$ -Verteilung in  $\text{\AA}^{-1}$  auf einem Halbkugelschnitt für  $E_{kin}=50$  eV, in der Reihe darunter ist jeweils das Orbital im Ortsraum in einer Iso-Flächendarstellung gezeigt.



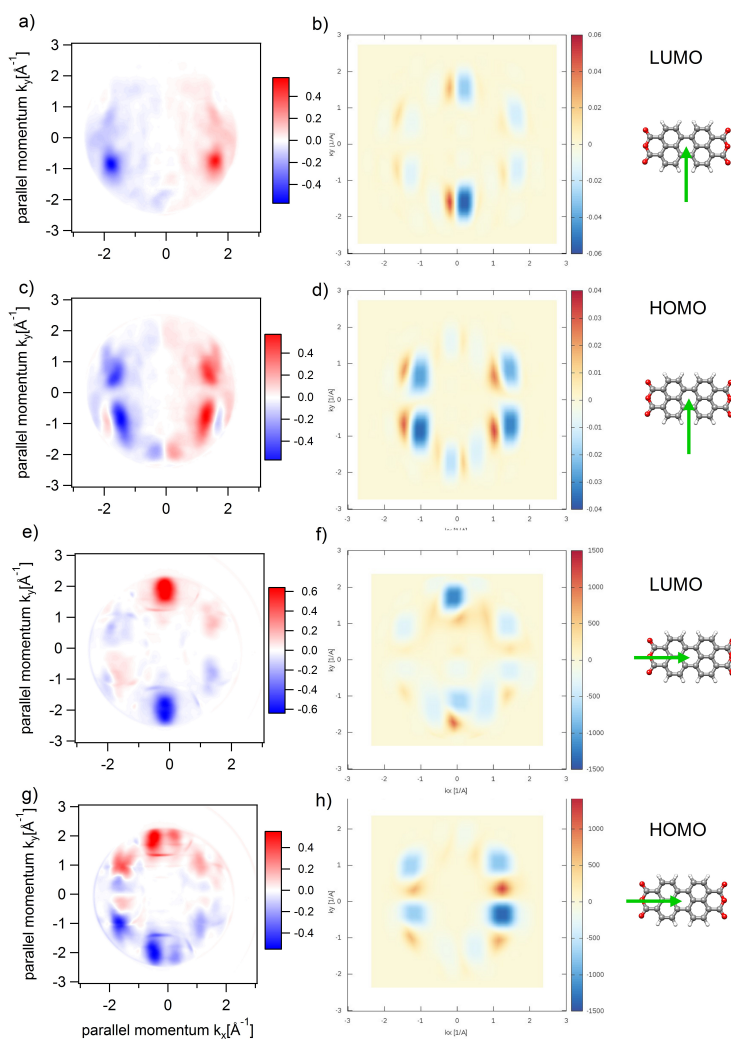
**Abbildung A7:** Polarisationsabhängige  $k_{||}$ -Verteilungen von NTCDA auf Ag(110): In der oberen Reihe ist die Verteilung für das LUMO, in der unteren Reihe für das HOMO gezeigt. Neben Messungen mit p-Polarisation (links) sind in der Mitte Messungen mit s-Polarisation gezeigt, wobei der  $\vec{A}$ -Vektor entlang der  $x$ -Richtung orientiert ist. Messungen mit zirkular polarisiertem Licht sind rechts dargestellt, ebenfalls mit der Einfallrichtung in der  $yz$ -Ebene.



**Abbildung A8:** theoretische  $k_{||}$ -abhängige Photoemissionsintensitäten für die verschiedenen Monolagen PTCDA auf Ag(110). Oben ist jeweils für LUMO und HOMO die  $k_{x,y}$ -Verteilung in der *brickwall*-Struktur gezeigt, unten in der Fischgräten-Struktur, d.h. die Linearkombination von zwei um  $90^\circ$  gegeneinander verdrehten Verteilungen. Für das HOMO<sub>2nd</sub> der zweiten Lage existiert nur eine Phase in Fischgräten-Geometrie, wobei hier der Fischgräten-Winkel  $\approx 100^\circ$  beträgt.



## D.1 Berechnung des CDAD für PTCDA mittels Partialwellenzerlegung

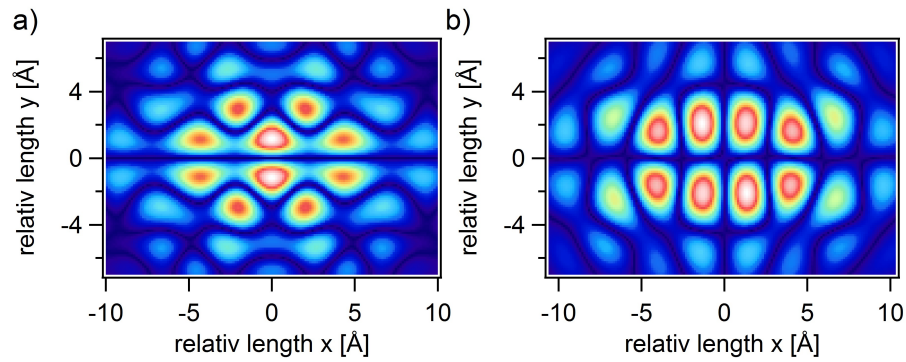


**Abbildung A9:** Vergleich des experimentell bestimmten CDAD-Signals  $I_{R-L}(k_x, k_y)$  mit der Rechnung basierend auf der Partialwellenmethode. a) zeigt die Messung des LUMO von PTCDA/Ag(110) mit 25 eV Photonenenergie mit der Einfallrichtung in der  $yz$ -Ebene, b) die zugehörige Rechnung. c) und d) analog für das HOMO. e)-h) zeigen die experimentellen und theoretischen Ergebnisse für die Lichteinfallrichtung in der  $xz$ -Ebene. Die Rechnung wurde freundlicherweise von M. Dauth (Uni Bayreuth) zur Verfügung gestellt.

Zur Berechnung des zirkularen Dichroismus in der Winkelverteilung von PTCDA auf einer Ag(110) Oberfläche kann man in erster Näherung den Endzustand mittels Partialwellenmethode nähern [68]. Die Rechnung wurde freundlicherweise von M. Dauth (Uni Bayreuth) zur Verfügung gestellt und ist zusammen mit der Messung in Abb. A9 gezeigt. Für die Rechnung geht man davon aus, dass sich der Endzustand in Streuzu-

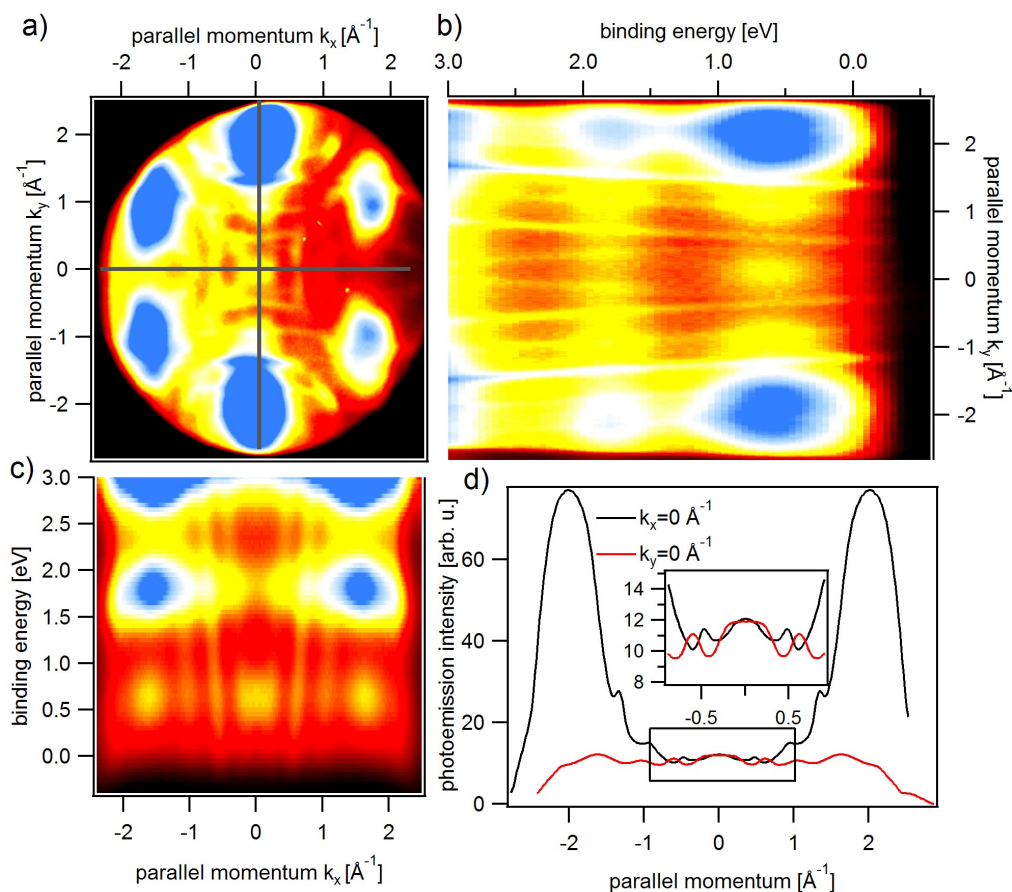
ständen des Wasserstoffproblems entwickeln lässt, die aus dem Molekülzentrum auslaufen.

## D.2 Betragsquadrat von HOMO und LUMO im Realraum



**Abbildung A10:** HOMO und LUMO einer Monolage PTCDA auf Ag(110): Gezeigt ist das Betragsquadrat der Fouriertransformation in den Realraum der gemessenen  $k_{\parallel}$ -Verteilungen von LUMO (links) und HOMO (rechts) bei einer Photonenenergie von  $h\nu=50$  eV

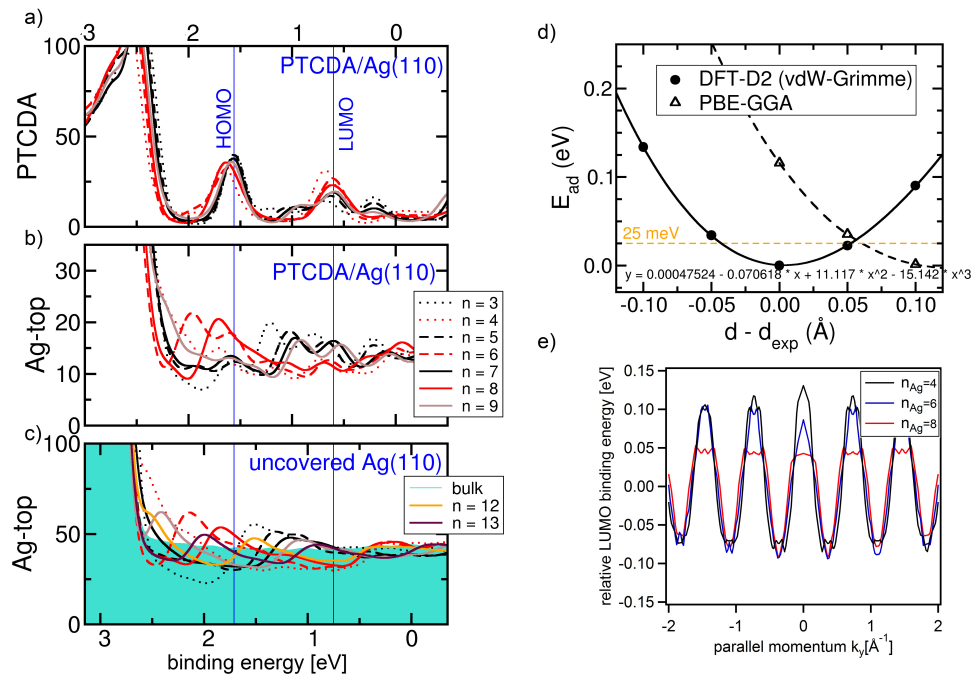
## E Ergänzende Messungen und Rechnungen zur Wechselwirkung von PTCDA und NTCDA



**Abbildung A11:** PTCDA-LUMO-Hybridisierungszustand bei  $h\nu=27$  eV mit der Summe aus links- und rechtszirkularer Lichtpolarisation: a) zeigt die  $k_x - k_y$ -abhängige Intensitätsverteilung des PTCDA-LUMO. In b) ist die Intensitätsverteilungen als Funktion von  $E - k_y$  bei  $k_x=0 \text{ \AA}^{-1}$  (vertikale graue Linie) dargestellt, analog dazu in c) als Funktion von  $E - k_x$  bei  $k_y=0 \text{ \AA}^{-1}$  (horizontale graue Linie). Die absoluten Intensitätsverhältnisse der Molekülzustände bei  $k_x = \pm 2 \text{ \AA}^{-1}$  zum Hybridisierungszustand bei  $k_x=0 \text{ \AA}^{-1}$  lassen sich in d) erkennen.

### E.1 Abhängigkeit der DFT-Rechnungen von der Silberlagenanzahl

Die Anzahl der Ag-Lagen in der DFT-Rechnung zeigt einen starken Einfluss auf die partielle Zustandsdichte (pDOS), die man für das PTCDA/Ag(110)-System erhält. Abb. A12a)



**Abbildung A12:** Einfluss der Ag-Lagenanzahl im PTCDA/Ag(110)-System auf die DFT-Rechnungen: a) zeigt die partielle Zustandsdichte (pDOS) für PTCDA in Abhängigkeit der Silberlagen  $n$ . Geradzahlige Lagen sind durch rote Linien gezeichnet, ungeradzahlige Linien durch schwarze Linien. In b) ist analog dazu die pDOS für die oberste Lage des Ag-slabs geplottet. Um die Randeffekte, die durch die limitierte Anzahl an Silberlagen identifizieren zu können, ist in c) die pDOS der obersten Ag-Lage ohne PTCDA-Adsorbat gezeigt. d) zeigt die Gesamtenergie des PTCDA/Ag(110)-Systems mit vier Silberlagen in Abhängigkeit der PTCDA-Adsorptionshöhe. Die experimentell ermittelte Adsorptionshöhe beträgt  $d_{\text{exp}}=2.56$  Å [104]. e) Abhängigkeit der Bandbreite von der Anzahl an Substratlagen. Die theoretischen Berechnungen wurden freundlicherweise von P. Puschnig zur Verfügung gestellt.

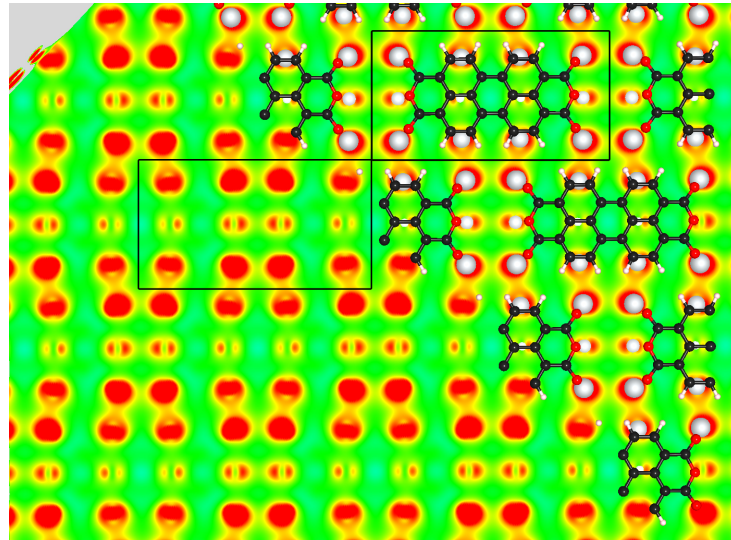
gibt den Einfluss für unterschiedlich dicke Ag-slabs auf die pDOS vom PTCDA-Molekül wieder. Während man für eine gerade Anzahl an Lagen einen HOMO- und einen LUMO-Zustand erhält, deren Form nahezu keine Dickenabhängigkeit zeigt, sieht man für eine ungerade Anzahl eine deutliche Veränderung. Das LUMO zeigt eine Aufspaltung in drei Teile, wobei die Intensität der zusätzlichen Anteile mit zunehmender Lagenanzahl abnimmt. In der Literatur findet man eine solche Aufspaltung des LUMO ebenfalls in DFT-Rechnungen für PTCDA/Ag(111) [168, 312], allerdings wird die Form nicht näher beleuchtet. Von anderen Adsorbat-Rechnungen mit *slab-layer*-Ansätzen weiß man allerdings, dass für Substrate mit weniger als  $\approx 20$  Lagen die beiden Seiten des slabs miteinander wechselwirken können und dadurch zusätzliche Zustände auftreten. In Ref. [313] wird etwa gezeigt, dass die Hybridisierungsenergie der Au(111)-Shockleyzustände von Vorder- und Rückseite für fünf Lagen im Bereich von 0,9 eV liegt, und erst für 23 La-

gen auf 5 meV abgesunken ist. In Falle von PTCDA auf Ag(110) lassen sich so dicke Modelle aufgrund der größeren Einheitszelle und damit verbundene höhere Anzahl an Atomen/Elektronen rechenzeitbedingt noch nicht realisieren. Um dennoch die Randeffekte in den Griff zu bekommen, kann man die partielle Zustandsdichte der obersten Ag-Lage mit (Abb. A12b)) und ohne adsorbiertem PTCDA (Abb. A12c)) vergleichen. Während die Artefakte für eine gerade Anzahl an Schichten in beiden Fällen nahezu identisch sind, sieht man für die ungeradzahlig Schichten besonders im Energiebereich des LUMO zusätzliche Zustände.

Um die Artefakte durch die begrenzten Schichtanzahl so klein wie möglich zu halten, werden im Weiteren nur noch Rechnungen für eine gerade Anzahl an Ag-Schichten betrachtet. Neben der berechneten Zustandsdichte, die das gemessene UPS Spektrum wiedergeben sollten, ist die Adsorptionshöhe ein Qualitätskriterium für die DFT-Rechnung [103]. Den Gleichgewichtsabstand der PTCDA-Moleküle erhält man hierbei, indem man die Gesamtenergie des Systems minimiert. Abb. A12d) zeigt die Gesamtenergie als Funktion des Abstandes zum Substrat; es wird deutlich, dass erst durch die empirische Korrektur der van-der-Waals-Effekte im bisher verwendeten DFT-D2-Ansatz die experimentell ermittelte Geometrie reproduziert wird, würde man mit einem reinen PBE-GGA-Funktional rechnen, würde der Gleichgewichtsabstand überschätzt werden [103].

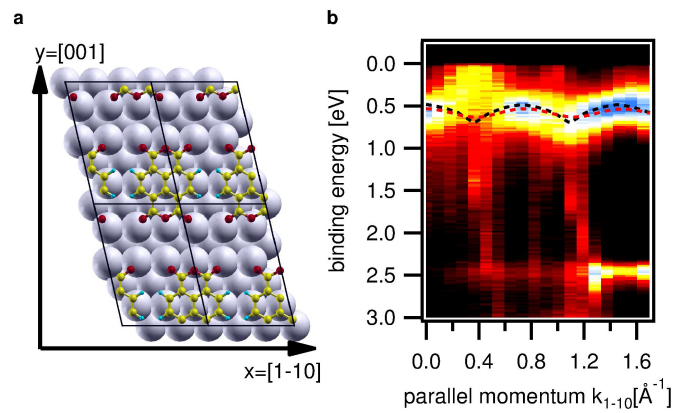
Nachdem die Anwendbarkeit der Methode für das aktuelle Problem via pDOS und Adsorptionshöhe getestet wurde, kann man die Methode verwenden, um die Bandbreiten des PTCDA-LUMO auszuwerten. In Abb. A12e) sind die LUMO Bänder für eine unterschiedliche Anzahl an Silberlagen  $n_{Ag}$  dargestellt. Die Form und Größe für den Fall von  $n_{Ag}=4$  und  $n_{Ag}=6$  ist hierbei nahezu identisch. Lediglich für  $n_{Ag}=8$  erkennt man eine Abweichung in dem oberen Teil der Kurve. Dies lässt sich vermutlich auf Artefakte zurückführen, die vom diskreten  $k$ -Punktgitter in der Rechnung stammen.

## E.2 Periodizität der pDOS für den LUMO-Hybridisierungszustand



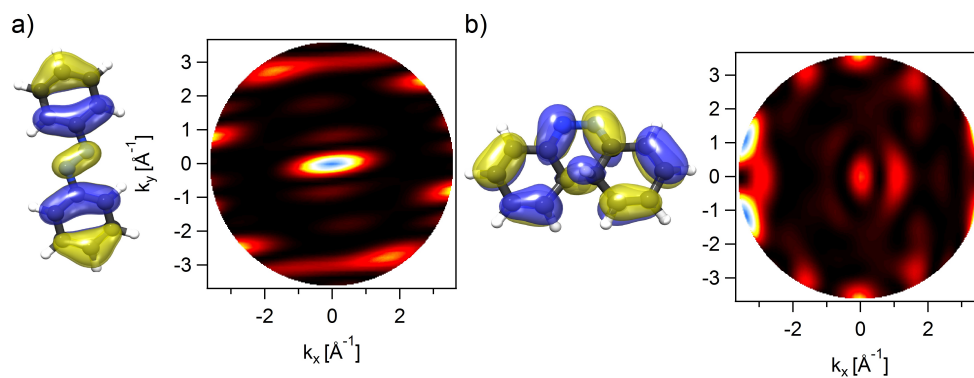
**Abbildung A13:** Partielle Zustandsdichte für das PTCDA/Ag(110)-LUMO in der obersten Silberebene. Man kann deutlich erkennen, dass die pDOS in dieser Ebene analog zur PTCDA-Überstruktur moduliert ist. Diese theoretische Berechnung wurde freundlicherweise von P. Puschnig zur Verfügung gestellt.

### E.3 NTCDA auf Ag(110): Bestimmung der Bandbreite von HOMO und LUMO mittels ARPES



**Abbildung A14:** a) Realraummodell von NTCDA auf Ag(110) b) Winkelauflöste Photoemissionsdaten einer Monolage NTCDA auf Ag(110) mit  $h\nu=36$  eV bei  $T=100$  K entlang der  $[1\bar{1}0]$  Substratrichtung. Bei einer Bindungsenergie um  $E_B=0,5$  eV ist das LUMO zu erkennen, bei  $E_B=2,4$  eV das HOMO. Für das LUMO ist jeweils die theoretisch berechnete LUMO-Dispersion durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet, für die freistehende Lage mit einer roten Linie sowie für die auf einem vier Lagen dicken Ag-slab adsorbierte Lage mit einer schwarzen Linie. Aus M. Wießner *et al.* [30], Copyright (2013) by Macmillan Publishers Ltd.

## F Azobenzol - Theoretische Berechnung



**Abbildung A15:** DFT-Rechnungen zur photoinduzierten Konformationsänderung von Azobenzol ( $C_{12}H_{10}N_2$ ). a) zeigt die stabile *trans*-Konformation überlagert mit dem HOMO, daneben die zugehörige  $k_{||}$ -Verteilung bei einer kinetischen Energie von 50 eV. b) zeigt die *cis*-Konformation ebenfalls überlagert mit dem HOMO im Realraum, rechts daneben die zugehörige  $k_{||}$ -Verteilung bei einer kinetischen Energie von 50 eV



# Abkürzungen

<b>ARPES</b>	Winkelaufgelöste Photoemission
<b>B3LYP</b>	Becke, drei-Parameter, Lee-Yang-Par XC Funktional
<b>CDAD</b>	Zirkularer Dichroismus in der Winkelverteilung der Photoelektronen
<b>CuPc</b>	Kupfer-Phthalocyanin
<b>DFT</b>	Dichtefunktionaltheorie
<b>DOS</b>	Zustandsdichte
<b>EDC</b>	Energy distribution curve
<b>GGA</b>	Gradientennäherung in der Dichtefunktionaltheorie
<b>GW</b>	Näherung der Selbstenergie mittels Einteilchen-Greensfunktion G und abgeschirmter Coulomb-Wechselwirkung W
<b>H<sub>2</sub>Pc</b>	Phthalocyanin
<b>HBC</b>	Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronen
<b>Hg-PEEM</b>	Photoelektronenemissionsmikroskopie mit Quecksilberdampflampen-UV-Beleuchtung
<b>KS</b>	Kohn-Sham
<b>HOMO</b>	Höchstes besetztes Molekülorbital
<b>LCP</b>	Linkszirkular polarisiert
<b>LDA</b>	Lokale Dichtenäherung in der Dichtefunktionaltheorie
<b>LDAD</b>	Linearer Dichroismus in der Winkelverteilung der Photoelektronen
<b>LEED</b>	Beugung niederenergetischer Elektronen
<b>LEED-IV</b>	Spannungsabhängigkeit der LEED-Intensität
<b>LUMO</b>	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
<b>MDC</b>	Momentum distribution curve
<b>MePc</b>	Phthalocyanin mit metallischem Zentralatom Me
<b>ML</b>	Monolage
<b>MO<sub>x</sub></b>	Molekülorbital Nr.x
<b>NEXAFS</b>	Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie
<b>NTCDA</b>	1,4,5,8-Naphthalin-Tetracarbonsäure-Dianhydrid
<b>PBE</b>	Perdew-Burke-Ernzerhof Parametrisierung für GGA
<b>pDOS</b>	partielle Zustandsdichte
<b>PES</b>	Photoelektronenspektroskopie
<b>PTCDA</b>	3,4,9,10-Perylen-Tetracarbonsäure-Dianhydrid
<b>RCP</b>	Rechtszirkular polarisiert
<b>RT</b>	Raumtemperatur
<b>SIC</b>	Korrektur der Selbstwechselwirkung in der DFT
<b>STM</b>	Rastertunnelmikroskop

<b>UPS</b>	UV Photoelektronenspektroskopie
<b>vdW-Grimme</b>	van-der-Waals Korrektur in der Dichtefunktionalrechnung nach S. Grimme (Uni Münster)
<b>XC</b>	Austausch-Korrelations-Funktional
<b>XMCD</b>	Zirkularer magnetischer Dichrosismus bei der Adsorption von Röntgenstrahlung
<b>XPD</b>	Photoelektronenbeugung bei Anregung mit Röntgenlicht
<b>XSW</b>	Absorption in stehenden Röntgenfeldern

---

# Literaturverzeichnis

- [1] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films," *Nature*, vol. 353, pp. 737–740, Oct. 1991.
- [2] G. Horowitz, "Organic Field-Effect Transistors," *Adv. Mater.*, vol. 10, no. 5, pp. 365–377, 1998.
- [3] N. A. Rakow and K. S. Suslick, "A colorimetric sensor array for odour visualization," *Nature*, vol. 406, pp. 710–713, Aug. 2000.
- [4] H. Klauk, U. Zschieschang, J. Pflaum, and M. Halik, "Ultralow-power organic complementary circuits," *Nature*, vol. 445, pp. 745–748, Feb. 2007.
- [5] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lussem, and K. Leo, "White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency," *Nature*, vol. 459, pp. 234–238, May 2009.
- [6] F. Sedona, M. Di Marino, D. Forrer, A. Vittadini, M. Casarin, A. Cossaro, L. Floreano, A. Verdini, and M. Sambì, "Tuning the catalytic activity of Ag(110)-supported Fe phthalocyanine in the oxygen reduction reaction," *Nat. Mater.*, vol. 11, pp. 970–977, Nov. 2012.
- [7] D. N. Congreve, J. Lee, N. J. Thompson, E. Hontz, S. R. Yost, P. D. Reuswig, M. E. Bahlke, S. Reineke, T. Van Voorhis, and M. A. Baldo, "External Quantum Efficiency Above 100 % in a Singlet-Exciton-Fission-Based Organic Photovoltaic Cell," *Science*, vol. 340, no. 6130, pp. 334–337, 2013.
- [8] W. Kohn, "Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 71, pp. 1253–1266, Oct 1999.
- [9] N. Dori, M. Menon, L. Kilian, M. Sokolowski, L. Kronik, and E. Umbach, "Valence electronic structure of gas-phase 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid dianhydride: Experiment and theory," *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 195208, May 2006.
- [10] J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojković, A. Gourdon, and C. Joachim, "Molecules on Insulating Films: Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, p. 026803, Jan 2005.

- [11] W.-H. Soe, C. Manzano, A. De Sarkar, N. Chandrasekhar, and C. Joachim, "Direct Observation of Molecular Orbitals of Pentacene Physisorbed on Au(111) by Scanning Tunneling Microscope," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 176102, May 2009.
- [12] L. Gross, N. Moll, F. Mohn, A. Curioni, G. Meyer, F. Hanke, and M. Persson, "High-Resolution Molecular Orbital Imaging Using a  $p$ -Wave STM Tip," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 086101, Aug 2011.
- [13] O. Guillermet, S. Gauthier, C. Joachim, P. de Mendoza, T. Lauterbach, and A. Echavarren, "STM and AFM high resolution intramolecular imaging of a single decastarphene molecule," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 511, no. 4–6, pp. 482 – 485, 2011.
- [14] H. T. Zhou, J. H. Mao, G. Li, Y. L. Wang, X. L. Feng, S. X. Du, K. Müllen, and H.-J. Gao, "Direct imaging of intrinsic molecular orbitals using two-dimensional, epitaxially-grown, nanostructured graphene for study of single molecule and interactions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 15, p. 153101, 2011.
- [15] Q. Guo, M. Huang, Z. Qin, and G. Cao, "Molecular orbital imaging of cobalt phthalocyanine on native oxidized copper layers using STM," *Ultramicroscopy*, vol. 118, no. 0, pp. 17 – 20, 2012.
- [16] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pepin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve, "Tomographic imaging of molecular orbitals," *Nature*, vol. 432, pp. 867–871, Dec. 2004.
- [17] S. Haessler, J. Caillat, W. Boutu, C. Giovanetti-Teixeira, T. Ruchon, T. Auguste, Z. Diveki, P. Breger, A. Maquet, B. Carre, R. Taieb, and P. Salieres, "Attosecond imaging of molecular electronic wavepackets," *Nat. Phys.*, vol. 6, pp. 200–206, Mar. 2010.
- [18] C. Vozzi, M. Negro, F. Calegari, G. Sansone, M. Nisoli, S. De Silvestri, and S. Stagira, "Generalized molecular orbital tomography," *Nat. Phys.*, vol. 7, pp. 822–826, Oct. 2011.
- [19] J. B. Bertrand, H. J. Worner, P. Salieres, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, "Linked attosecond phase interferometry for molecular frame measurements," *Nat. Phys.*, vol. 9, pp. 174–178, Mar. 2013.
- [20] S. Kera, S. Tanaka, H. Yamane, D. Yoshimura, K. Okudaira, K. Seki, and N. Ueno, "Quantitative analysis of photoelectron angular distribution of single-domain organic monolayer film: NTCDA on GeS(001)," *Chem. Phys.*, vol. 325, no. 1, pp. 113 – 120, 2006.
- [21] P. Puschnig, S. Berkebile, A. J. Fleming, G. Koller, K. Emtsev, T. Seyller, J. D. Riley, C. Ambrosch-Draxl, F. P. Netzer, and M. G. Ramsey, "Reconstruction of Molecular Orbital Densities from Photoemission Data," *Science*, vol. 326, no. 5953, pp. 702–706, 2009.

- [22] J. Ziroff, F. Forster, A. Schöll, P. Puschnig, and F. Reinert, "Hybridization of Organic Molecular Orbitals with Substrate States at Interfaces: PTCDA on Silver," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, p. 233004, Jun 2010.
- [23] S. Berkebile, T. Ules, P. Puschnig, L. Romaner, G. Koller, A. J. Fleming, K. Emtsev, T. Seyller, C. Ambrosch-Draxl, F. P. Netzer, and M. G. Ramsey, "A momentum space view of the surface chemical bond," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, pp. 3604–3611, 2011.
- [24] S. Duhm, A. Gerlach, I. Salzmann, B. Bröker, R. Johnson, F. Schreiber, and N. Koch, "PTCDA on Au (111), Ag (111) and Cu (111): Correlation of interface charge transfer to bonding distance," *Org. Electron.*, vol. 9, no. 1, pp. 111–118, 2008.
- [25] A. Hauschild, R. Temirov, S. Soubatch, O. Bauer, A. Schöll, B. C. C. Cowie, T.-L. Lee, F. S. Tautz, and M. Sokolowski, "Normal-incidence x-ray standing-wave determination of the adsorption geometry of PTCDA on Ag(111): Comparison of the ordered room-temperature and disordered low-temperature phases," *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 125432, Mar 2010.
- [26] M. Dauth, T. Körzdörfer, S. Kümmel, J. Ziroff, M. Wiessner, A. Schöll, F. Reinert, M. Arita, and K. Shimada, "Orbital Density Reconstruction for Molecules," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 193002, Nov 2011.
- [27] M. Wießner, N. S. R. Lastra, J. Ziroff, F. Forster, P. Puschnig, L. Dössel, K. Müllen, A. Schöll, and F. Reinert, "Different views on the electronic structure of nanoscale graphene: aromatic molecule versus quantum dot," *New J. Phys.*, vol. 14, no. 11, p. 113008, 2012.
- [28] M. Wießner, D. Hauschild, A. Schöll, F. Reinert, V. Feyer, K. Winkler, and B. Krömker, "Electronic and geometric structure of the PTCDA/Ag(110) interface probed by angle-resolved photoemission," *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 045417, Jul 2012.
- [29] M. Wießner, D. Hauschild, C. Sauer, V. Feyer, A. Schöll, and F. Reinert, "Recovering the quantum mechanical phase symmetry from photoemission with circular polarized light," *submitted*, 2013.
- [30] M. Wießner, J. Ziroff, F. Forster, M. Arita, K. Shimada, P. Puschnig, A. Schöll, and F. Reinert, "Substrate-mediated band-dispersion of adsorbate molecular states," *Nat. Commun.*, vol. 4, no. 1514, p. 1514, 2013.
- [31] M. Wießner, J. Kübert, V. Feyer, P. Puschnig, A. Schöll, and F. Reinert, "Lateral band formation and hybridization in molecular monolayers: NTCDA on Ag(110) and Cu(100)," *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 075437, 2013.
- [32] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy : principles and applications*. Springer series in solid-state sciences ; 82, Berlin u.a.: Springer, 2. ed. ed., 1996.

- [33] L. Hedin and J. Lee, "Sudden approximation in photoemission and beyond," *J. Electron Spectrosc.*, vol. 124, no. 2–3, pp. 289 – 315, 2002. >Frontiers in photoemission spectroscopy of solids and surfaces.
- [34] F. Reinert and S. Hüfner, "Photoemission Spectroscopy with Very High Energy Resolution: Studying the Influence of Electronic Correlations on the Millielectronvolt Scale," in *Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy* (S. Hüfner, ed.), vol. 715 of *Lecture Notes in Physics*, pp. 13–53, Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [35] A. Einstein, "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt," *Ann. Phys.*, vol. 322, no. 6, pp. 132–148, 1905.
- [36] J. J. Sakurai, *Modern quantum mechanics*. Reading, Mass. [u.a.]: Addison-Wesley, rev. ed., 1994.
- [37] M. Walter and H. Häkkinen, "Photoelectron spectra from first principles: from the many-body to the single-particle picture," *New J. Phys.*, vol. 10, no. 4, p. 043018, 2008.
- [38] M. Dauth, M. Wießner, A. Schöll, F. Reinert, and S. Kümmel, "Linking single particle orbitals to photoemission experiments: Approximations to Dyson orbitals," *to be published 2013*, 2013.
- [39] C. M. Oana and A. I. Krylov, "Cross sections and photoelectron angular distributions in photodetachment from negative ions using equation-of-motion coupled-cluster Dyson orbitals," *J. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 12, p. 124114, 2009.
- [40] W. D. Grobman, "Angle-resolved photoemission from molecules in the independent-atomic-center approximation," *Phys. Rev. B*, vol. 17, pp. 4573–4585, Jun 1978.
- [41] J. W. Gadzuk, "Surface molecules and chemisorption. II. Photoemission angular distributions," *Phys. Rev. B*, vol. 10, pp. 5030–5044, Dec 1974.
- [42] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Graduate texts in physics, Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [43] N. Ueno, S. Kera, and K. Kanai, "Fundamental Electronic Structure of Organic Solids and Their Interfaces by Photoemission Spectroscopy and Related Methods," in *The Molecule-Metal Interface* (N. Koch, N. Ueno, and A. T. S. Wee, eds.), ch. 7, pp. 173–217, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [44] P. Puschnig, G. Koller, C. Draxl, and M. Ramsey, "The Structure of Molecular Orbitals Investigated by Angle-Resolved Photoemission," in *Small Organic Molecules on Surfaces* (H. Sitter, C. Draxl, and M. Ramsey, eds.), vol. 173 of *Springer Series in Materials Science*, pp. 3–23, Springer Berlin Heidelberg, 2013.

- [45] H. Pfnür, M. Lindroos, and D. Menzel, "Investigation of adsorbates with low energy electron diffraction at very low energies (VLEED)," *Surf. Sci.*, vol. 248, no. 1–2, pp. 1 – 10, 1991.
- [46] J. Lobo-Checa, J. E. Ortega, A. Mascaraque, E. G. Michel, and E. E. Krasovskii, "Effect of photoelectron mean free path on the photoemission cross-section of Cu(111) and Ag(111) Shockley states," *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 245419, Dec 2011.
- [47] J. E. Demuth, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, "Overlayer structure determination by LEED at low energies: Na on Ni (001)," *J. Phys. C Solid State*, vol. 8, no. 2, p. L25, 1975.
- [48] M. Potthoff, G. Hilgers, N. Müller, U. Heinzmann, L. Haurert, J. Braun, and G. Borstel, "Structure investigations of Xe-adsorbate layers by spin-polarized low-energy electron diffraction I. ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) R30°-Xe/Pt (111)," *Surf. Sci.*, vol. 322, no. 1–3, pp. 193 – 206, 1995.
- [49] M. Greif, L. Castiglioni, A. P. Seitsonen, S. Roth, J. Osterwalder, and M. Hengsberger, "Photoelectron diffraction in the x-ray and ultraviolet regime: Sn-phthalocyanine on Ag(111)," *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 085429, Feb 2013.
- [50] U. De Giovannini, D. Varsano, M. A. L. Marques, H. Appel, E. K. U. Gross, and A. Rubio, "Ab initio angle- and energy-resolved photoelectron spectroscopy with time-dependent density-functional theory," *Phys. Rev. A*, vol. 85, p. 062515, Jun 2012.
- [51] S. Kera, H. Yamane, and N. Ueno, "First-principles measurements of charge mobility in organic semiconductors: Valence hole-vibration coupling in organic ultrathin films," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 84, no. 5–6, pp. 135 – 154, 2009.
- [52] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, and J. Cornil, "Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in  $\pi$ -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 11, pp. 4971–5004, 2004.
- [53] J. Sauther, J. Wüsten, S. Lach, and C. Ziegler, "Gas phase and bulk photoemission spectra of highest occupied molecular orbitals of pi-conjugated organic molecules," *Phys. Status Solidi C*, vol. 4, no. 6, pp. 1844–1851, 2007.
- [54] J. Sauther, J. Wüsten, S. Lach, and C. Ziegler, "Gas phase and bulk ultraviolet photoemission spectroscopy of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic dianhydride, 1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylic dianhydride, and 1,8-naphthalene-dicarboxylic anhydride," *J. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 3, p. 034711, 2009.
- [55] R. A. Marcus, "Electron Transfer Reactions in Chemistry: Theory and Experiment (Nobel Lecture)," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 32, no. 8, pp. 1111–1121, 1993.

- [56] M. Malagoli, V. Coropceanu, D. A. da Silva Filho, and J. L. Brédas, "A multimode analysis of the gas-phase photoelectron spectra in oligoacenes," *J. Chem. Phys.*, vol. 120, no. 16, pp. 7490–7496, 2004.
- [57] H. Yamane, S. Nagamatsu, H. Fukagawa, S. Kera, R. Friedlein, K. K. Okudaira, and N. Ueno, "Hole-vibration coupling of the highest occupied state in pentacene thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 153412, Oct 2005.
- [58] S. Kera, S. Hosoumi, K. Sato, H. Fukagawa, S.-i. Nagamatsu, Y. Sakamoto, T. Suzuki, H. Huang, W. Chen, A. T. S. Wee, V. Coropceanu, and N. Ueno, "Experimental Reorganization Energies of Pentacene and Perfluoropentacene: Effects of Perfluorination," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117 (43), pp. 22428–22437, 2013.
- [59] P. B. Paramonov, V. Coropceanu, and J.-L. Brédas, "Electronic and vibronic interactions at weakly bound organic interfaces: The case of pentacene on graphite," *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 041403, Jul 2008.
- [60] V. Shklover, F. Tautz, R. Scholz, S. Sloboshanin, M. Sokolowski, J. Schaefer, and E. Umbach, "Differences in vibronic and electronic excitations of PTCDA on Ag(111) and Ag(110)," *Surf. Sci.*, vol. 454-456, no. 0, pp. 60 – 66, 2000.
- [61] S. Duhm, Q. Xin, S. Hosoumi, H. Fukagawa, K. Sato, N. Ueno, and S. Kera, "Charge Reorganization Energy and Small Polaron Binding Energy of Rubrene Thin Films by Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 7, pp. 901–905, 2012.
- [62] E. Clar, J. M. Robertson, R. Schloegl, and W. Schmidt, "Photoelectron spectra of polynuclear aromatics. 6. Applications to structural elucidation: „circumanthracene“," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 103, no. 6, pp. 1320–1328, 1981.
- [63] H.-P. Steinrück, "Angle-resolved photoemission studies of adsorbed hydrocarbons," *J. Phys.-Condens. Mat.*, vol. 8, no. 36, p. 6465, 1996.
- [64] W. Demtröder, *Molekülphysik : theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. München [u.a.]: Oldenbourg, 2003. Auf dem Titelblatt teilw. fälschlich: Molekülphysik.
- [65] J. Stöhr, "X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy of transition metal thin films," *J. Electron. Spectrosc.*, vol. 75, no. 0, pp. 253 – 272, 1995. Future Perspectives for Electron Spectroscopy with Synchrotron Radiation.
- [66] N. Böwering, T. Lischke, B. Schmidtke, N. Müller, T. Khalil, and U. Heinzmann, "Asymmetry in Photoelectron Emission from Chiral Molecules Induced by Circularly Polarized Light," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 1187–1190, Feb 2001.
- [67] G. Contini, S. Turchini, S. Sanna, D. Catone, J. Fujii, I. Vobornik, T. Prospero, and N. Zema, "Transfer of chirality from adsorbed chiral molecules to the substrate highlighted by



- circular dichroism in angle-resolved valence photoelectron spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 035426, Jul 2012.
- [68] G. Schönhense, “Circular Dichroism and Spin Polarization in Photoemission from Adsorbates and Non-Magnetic Solids,” *Phys. Scripta*, vol. T31, no. T31, p. 255, 1990.
- [69] J. Bansmann, M. Getzlaff, C. Westphal, F. Feghel, and G. Schönhense, “Magnetic circular dichroism in valence-band photoemission from iron (100),” *Surf. Sci.*, vol. 269-270, no. 0, pp. 622 – 626, 1992.
- [70] Y. Ishida, H. Kanto, A. Kikkawa, Y. Taguchi, Y. Ito, Y. Ota, K. Okazaki, W. Malaeb, M. Mulazzi, M. Okawa, S. Watanabe, C.-T. Chen, M. Kim, C. Bell, Y. Kozuka, H. Y. Hwang, Y. Tokura, and S. Shin, “Common Origin of the Circular-Dichroism Pattern in Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy of SrTiO<sub>3</sub> and Cu<sub>x</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 077601, Aug 2011.
- [71] Y. H. Wang, D. Hsieh, D. Pilon, L. Fu, D. R. Gardner, Y. S. Lee, and N. Gedik, “Observation of a Warped Helical Spin Texture in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> from Circular Dichroism Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 207602, Nov 2011.
- [72] W. Jung, Y. Kim, B. Kim, Y. Koh, C. Kim, M. Matsunami, S.-i. Kimura, M. Arita, K. Shimada, J. H. Han, J. Kim, B. Cho, and C. Kim, “Warping effects in the band and angular-momentum structures of the topological insulator Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 245435, Dec 2011.
- [73] I. Gierz, M. Lindroos, H. Höchst, C. R. Ast, and K. Kern, “Graphene Sublattice Symmetry and Isospin Determined by Circular Dichroism in Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 8, pp. 3900–3904, 2012.
- [74] D. Niesner, T. Fauster, S. V. Eremeev, T. V. Menshchikova, Y. M. Koroteev, A. P. Protopogonov, E. V. Chulkov, O. E. Tereshchenko, K. A. Kokh, O. Alekperov, A. Nadjafov, and N. Mamedov, “Unoccupied topological states on bismuth chalcogenides,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 205403, Nov 2012.
- [75] Y. Wang and N. Gedik, “Circular dichroism in angle-resolved photoemission spectroscopy of topological insulators,” *Phys. Status Solidi RRL*, vol. 7, no. 1-2, pp. 64–71, 2013.
- [76] M. R. Scholz, J. Sánchez-Barriga, J. Braun, D. Marchenko, A. Varykhalov, M. Lindroos, Y. J. Wang, H. Lin, A. Bansil, J. Minár, H. Ebert, A. Volykhov, L. V. Yashina, and O. Rader, “Reversal of the Circular Dichroism in Angle-Resolved Photoemission from Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 216801, May 2013.
- [77] C. Jozwiak, C.-H. Park, K. Gotlieb, C. Hwang, D.-H. Lee, S. G. Louie, J. D. Denlinger, C. R. Rotundu, R. J. Birgeneau, Z. Hussain, and A. Lanzara, “Photoelectron spin-flipping and texture manipulation in a topological insulator,” *Nat. Phys.*, vol. 9, pp. 293–298, May 2013.

- [78] N. Cherepkov, "Circular dichroism of molecules in the continuous absorption region," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 4, pp. 344–348, 1982.
- [79] R. L. Dubs, S. N. Dixit, and V. McKoy, "Circular Dichroism in Photoelectron Angular Distributions from Oriented Linear Molecules," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 54, pp. 1249–1251, Mar 1985.
- [80] C. Westphal, J. Bansmann, M. Getzlaff, and G. Schönhense, "Circular dichroism in the angular distribution of photoelectrons from oriented CO molecules," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 63, pp. 151–154, Jul 1989.
- [81] S. Goldberg, C. Fadley, and S. Kono, "Photoionization cross-sections for atomic orbitals with random and fixed spatial orientation," *J. Electron. Spectrosc.*, vol. 21, no. 4, pp. 285–363, 1981.
- [82] C. Westphal, *Zirkularer Dichroismus in der Photoemission von Adsorbaten*. PhD thesis, 1991.
- [83] J. W. Gadzuk, "Angle-resolved photoemission from crystal-field split  $d$  shells of adsorbed atoms," *Phys. Rev. B*, vol. 12, pp. 5608–5614, Dec 1975.
- [84] S. Gasiorowicz, *Quantum physics*. Wiley, 2003.
- [85] D. A. Egger, V. G. Ruiz, W. A. Saidi, T. Bučko, A. Tkatchenko, and E. Zojer, "Understanding Structure and Bonding of Multilayered Metal-Organic Nanostructures," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 6, pp. 3055–3061, 2013.
- [86] F. Neese, "Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange-coupling," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 253, no. 5-6, pp. 526–563, 2009. Theory and Computing in Contemporary Coordination Chemistry.
- [87] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, and W. Yang, "Challenges for Density Functional Theory," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 1, pp. 289–320, 2012.
- [88] J. F. Janak, "Proof that  $\partial e/\partial n_i = \epsilon$  in density-functional theory," *Phys. Rev. B*, vol. 18, pp. 7165–7168, Dec 1978.
- [89] C.-O. Almbladh and U. von Barth, "Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues," *Phys. Rev. B*, vol. 31, pp. 3231–3244, Mar 1985.
- [90] D. D. Koelling, "Self-consistent energy band calculations," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 44, no. 2, p. 139, 1981.

- [91] P. Fulde, *Electron correlations in molecules and solids*. Springer series in solid state sciences ; 100, Berlin [u.a.]: Springer, 3. enlarged ed. ed., 2002.
- [92] S. Berkebile, P. Puschnig, G. Koller, M. Oehzelt, F. P. Netzer, C. Ambrosch-Draxl, and M. G. Ramsey, "Electronic band structure of pentacene: An experimental and theoretical study," *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 11, p. 115312, 2008.
- [93] J. P. Perdew and M. Levy, "Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 51, pp. 1884–1887, Nov 1983.
- [94] F. Flores, E. Abad, J. I. Martínez, B. Pieczyrak, and J. Ortega, "On the organic energy gap problem," *J. Phys.-Condens. Mat.*, vol. 25, no. 9, p. 094007, 2013.
- [95] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, "Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies," *Phys. Rev. B*, vol. 34, pp. 5390–5413, Oct 1986.
- [96] P. Puschnig, P. Amiri, and C. Draxl, "Band renormalization of a polymer physisorbed on graphene investigated by many-body perturbation theory," *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 085107, Aug 2012.
- [97] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Phys. Rev. B*, vol. 23, pp. 5048–5079, May 1981.
- [98] W. Nelson, P. Bokes, P. Rinke, and R. W. Godby, "Self-interaction in Green's-function theory of the hydrogen atom," *Phys. Rev. A*, vol. 75, p. 032505, Mar 2007.
- [99] A. Tkatchenko, L. Romaner, O. T. Hofmann, E. Zojer, C. Ambrosch-Draxl, and M. Scheffler, "Van der Waals Interactions Between Organic Adsorbates and at Organic/Inorganic Interfaces," *MRS Bull.*, vol. 35, pp. 435–442, 6 2010.
- [100] A. Abbasi and R. Scholz, "Ab Initio Calculation of the Dispersion Interaction between a Polyaromatic Molecule and a Noble Metal Substrate: PTCDA on Ag(110)," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 46, pp. 19897–19904, 2009.
- [101] S. Grimme, "Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections," *J. Comput. Chem.*, vol. 25, no. 12, pp. 1463–1473, 2004.
- [102] S. Grimme, "Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction," *J. Comput. Chem.*, vol. 27, p. 1787, 2006.
- [103] V. G. Ruiz, W. Liu, E. Zojer, M. Scheffler, and A. Tkatchenko, "Density-Functional Theory with Screened van der Waals Interactions for the Modeling of Hybrid Inorganic-Organic Systems," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 146103, Apr 2012.

- [104] O. Bauer, G. Mercurio, M. Willenbockel, W. Reckien, C. Heinrich Schmitz, B. Fiedler, S. Soubatch, T. Bredow, F. S. Tautz, and M. Sokolowski, "Role of functional groups in surface bonding of planar  $\pi$ -conjugated molecules," *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 235431, Dec 2012.
- [105] C. Bürker, N. Ferri, A. Tkatchenko, A. Gerlach, J. Niederhausen, T. Hosokai, S. Duhm, J. Zegenhagen, N. Koch, and F. Schreiber, "Exploring the bonding of large hydrocarbons on noble metals: Diindoperylene on Cu(111), Ag(111), and Au(111)," *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 165443, Apr 2013.
- [106] J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho, and J. Cornil, "Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport," *P. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 99, no. 9, pp. 5804–5809, 2002.
- [107] G. Czycholl, ed., *Theoretische Festkörperphysik : von den klassischen Modellen zu modernen Forschungsthemen*. Springer-Lehrbuch, Berlin [u.a.]: Springer, 3., aktualisierte Aufl. ed., 2008.
- [108] F. Ortmann, F. Bechstedt, and K. Hannewald, "Charge transport in organic crystals: Theory and modelling," *Phys. Status Solidi B*, vol. 248, no. 3, pp. 511–525, 2011.
- [109] K. Seki, U. Karlsson, R. Engelhardt, and E. Koch, "Intramolecular energy band dispersion of n-C<sub>36</sub>H<sub>74</sub> observed by angle-resolved photoemission with synchrotron radiation," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 5, pp. 343 – 346, 1984.
- [110] H. Fujimoto, T. Mori, H. Inokuchi, N. Ueno, K. Sugita, and K. Seki, "Intramolecular band mapping of n-CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>34</sub>CH<sub>3</sub> over the whole Brillouin zone by angle-resolved photoemission," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 141, no. 6, pp. 485 – 488, 1987.
- [111] N. Ueno, K. Seki, N. Sato, H. Fujimoto, T. Kuramochi, K. Sugita, and H. Inokuchi, "Energy-band dispersion in oriented thin films of pentatriacontan-18-one by angle-resolved photoemission with synchrotron radiation," *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 1176–1183, Jan 1990.
- [112] D. Yoshimura, H. Ishii, Y. Ouchi, E. Ito, T. Miyamae, S. Hasegawa, K. K. Okudaira, N. Ueno, and K. Seki, "Ultraviolet photoelectron spectroscopy and theoretical simulation of a well-ordered ultrathin film of tetratetracontane ( $n - C_{44}H_{90}$ ) on Cu(100): Molecular orientation and intramolecular energy-band dispersion," *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 9046–9060, Sep 1999.
- [113] A. J. Heeger, "Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, pp. 681–700, Sep 2001.
- [114] H. Yamane, S. Kera, K. K. Okudaira, D. Yoshimura, K. Seki, and N. Ueno, "Intermolecular energy-band dispersion in PTCDA multilayers," *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 033102, Jul 2003.

- [115] G. Koller, S. Berkebile, M. Oehzelt, P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, F. P. Netzer, and M. G. Ramsey, "Intra- and Intermolecular Band Dispersion in an Organic Crystal," *Science*, vol. 317, no. 5836, pp. 351–355, 2007.
- [116] S. Berkebile, G. Koller, A. Fleming, P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, K. Emtsev, T. Seyller, J. Riley, and M. Ramsey, "The electronic structure of pentacene revisited," *J. Electron Spectrosc.*, vol. 174, no. 1–3, pp. 22 – 27, 2009.
- [117] S.-i. Machida, Y. Nakayama, S. Duhm, Q. Xin, A. Funakoshi, N. Ogawa, S. Kera, N. Ueno, and H. Ishii, "Highest-Occupied-Molecular-Orbital Band Dispersion of Rubrene Single Crystals as Observed by Angle-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, p. 156401, Apr 2010.
- [118] K. Hannewald, V. M. Stojanović, J. M. T. Schellekens, P. A. Bobbert, G. Kresse, and J. Hafner, "Theory of polaron bandwidth narrowing in organic molecular crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 075211, Feb 2004.
- [119] N. Koch, A. Vollmer, I. Salzmann, B. Nickel, H. Weiss, and J. P. Rabe, "Evidence for Temperature-Dependent Electron Band Dispersion in Pentacene," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 156803, Apr 2006.
- [120] M. Van Hove, W. Weinberg, and C. Chan, *Low-energy electron diffraction: experiment, theory and surface structure determination*. Springer series in surface sciences, Springer-Verlag, 1986.
- [121] C. Wagner, D. Kasemann, C. Golnik, R. Forker, M. Esslinger, K. Müllen, and T. Fritz, "Repulsion between molecules on a metal: Monolayers and submonolayers of hexa-*peri*-hexabenzocoronene on Au(111)," *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 035423, Jan 2010.
- [122] M. Willenbockel, B. Stadtmüller, K. Schönauer, F. C. Bocquet, D. Lüftner, E. M. Reinisch, T. Ules, G. Koller, C. Kumpf, S. Soubatch, P. Puschnig, M. G. Ramsey, and F. S. Tautz, "Energy offsets within a molecular monolayer: the influence of the molecular environment," *New J. Phys.*, vol. 15, no. 3, p. 033017, 2013.
- [123] Y. Zou, L. Kilian, A. Scholl, T. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach, "Chemical bonding of PTCDA on Ag surfaces and the formation of interface states," *Surf. Sci.*, vol. 600, pp. 1240–1251, 2006.
- [124] A. Schöll, Y. Zou, T. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach, "Energy calibration and intensity normalization in high-resolution NEXAFS spectroscopy," *J. Electron. Spectrosc.*, vol. 129, no. 1, pp. 1 – 8, 2003.
- [125] M. Klein, *Starke Korrelationen in Festkörpern: von lokalisierten zu itineranten Elektronen*. PhD thesis, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2009.

- [126] C. A. Lucchesi and J. E. Lester, "Electron spectroscopy instrumentation," *J. Chem. Educ.*, vol. 50, no. 4, p. A205, 1973.
- [127] <http://www.omicron.de/en/products/nanoesca-/further-details>, abgerufen 30.06.2013.
- [128] Omicron-NanoTechnology, "NanoESCA Operating Manual: Nexus Software, k-Space - Annex Version 1.0," tech. rep., Limburger Straße 75, 65232 Taunusstein, Germany, April 15, 2008.
- [129] M. Escher, N. Weber, M. Merkel, C. Ziethen, P. Bernhard, G. Schönhense, S. Schmidt, F. Forster, F. Reinert, B. Krömker, and D. Funnemann, "NanoESCA: a novel energy filter for imaging x-ray photoemission spectroscopy," *J. Phys.-Condens. Mat.*, vol. 17, no. 16, p. S1329, 2005.
- [130] M. Escher, K. Winkler, O. Renault, and N. Barrett, "Applications of high lateral and energy resolution imaging XPS with a double hemispherical analyser based spectromicroscope," *J. Electron. Spectrosc.*, vol. 178-179, no. 0, pp. 303 – 316, 2010. Trends in X-ray Photoelectron Spectroscopy of solids (theory, techniques and applications).
- [131] H. Marchetto, U. Groh, T. Schmidt, R. Fink, H.-J. Freund, and E. Umbach, "Influence of substrate morphology on organic layer growth: PTCDA on Ag(111) ," *Chem. Phys.*, vol. 325, no. 1, pp. 178 – 184, 2006.
- [132] O. Renault, R. Brochier, A. Roule, P.-H. Haumesser, B. Krömker, and D. Funnemann, "Work-function imaging of oriented copper grains by photoemission," *Surf. Interface Anal.*, vol. 38, no. 4, pp. 375–377, 2006.
- [133] O. Renault, N. Barrett, A. Bailly, L. Zagonel, D. Mariolle, J. Cezar, N. Brookes, K. Winkler, B. Krömker, and D. Funnemann, "Energy-filtered XPEEM with NanoESCA using synchrotron and laboratory X-ray sources: Principles and first demonstrated results," *Surf. Sci.*, vol. 601, no. 20, pp. 4727 – 4732, 2007. Proceedings of the Fifth International Conference on LEEM/PEEM.
- [134] C. Wiemann, M. Patt, I. P. Krug, N. B. Weber, M. Escher, M. Merkel, and C. M. Schneider, "A New Nanospectroscopy Tool with Synchrotron Radiation: NanoESCA@Elettra," *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, vol. 9, pp. 395–399, 2011.
- [135] B. Krömker, M. Escher, D. Funnemann, D. Hartung, H. Engelhard, and J. Kirschner, "Development of a momentum microscope for time resolved band structure imaging," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 79, no. 5, p. 053702, 2008.
- [136] A. Winkelmann, C. Tusche, A. A. Ünal, M. Ellguth, J. Henk, and J. Kirschner, "Analysis of the electronic structure of copper via two-dimensional photoelectron momentum distribution patterns," *New J. Phys.*, vol. 14, no. 4, p. 043009, 2012.

- [137] C. Schneider, C. Wiemann, M. Patt, V. Feyer, L. Plucinski, I. Krug, M. Escher, N. Weber, M. Merkel, O. Renault, and N. Barrett, “Expanding the view into complex material systems: From micro-ARPES to nanoscale HAXPES,” *J. Electron. Spectrosc.*, vol. 185, no. 10, pp. 330 – 339, 2012. Photoelectron microscopy, Time resolved pump-probe PES.
- [138] N. Barrett, K. Winkler, B. Krömker, and E. Conrad, “Laboratory-based real and reciprocal space imaging of the electronic structure of few layer graphene on SiC(0001<sup>-</sup>) using photoelectron emission microscopy,” *Ultramicroscopy*, vol. 130, no. 0, pp. 94–100, 2013.
- [139] N. Ashcroft and D. Merim, *Festkörperphysik, 3. Auflage*. Oldenbourg, 2007.
- [140] F. S. Tautz, S. Sloboshanin, J. A. Schaefer, R. Scholz, V. Shklover, M. Sokolowski, and E. Umbach, “Vibrational properties of ultrathin PTCDA films on Ag(110),” *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. 16933–16947, Jun 2000.
- [141] <https://www.elettra.trieste.it/lightsources/elettra/elettra-beamlines/nanoesca/specifications/all.html>, abgerufen 30.06.2013.
- [142] J. Yeh and I. Lindau, “Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 \leq z \leq 103$ ,” *Atom. Data Nucl. Data*, vol. 32, no. 1, pp. 1 – 155, 1985.
- [143] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [144] P. R. Wallace, “The Band Theory of Graphite,” *Phys. Rev.*, vol. 71, pp. 622–634, May 1947.
- [145] P. R. Wallace, “Erratum: The Band Theory of Graphite [Phys. Rev. 71, 622 (1947)],” *Phys. Rev.*, vol. 72, pp. 258–258, Aug 1947.
- [146] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth, “The structure of suspended graphene sheets,” *Nature*, vol. 446, pp. 60–63, Mar. 2007.
- [147] K. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. Stormer, “Ultrahigh electron mobility in suspended graphene,” *Solid State Commun.*, vol. 146, no. 9–10, pp. 351 – 355, 2008.
- [148] M. Katsnelson and K. Novoselov, “Graphene: New bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics,” *Solid State Commun.*, vol. 143, pp. 3 – 13, 2007.
- [149] T. Seyller, A. Bostwick, K. V. Emtsev, K. Horn, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, J. D. Riley, E. Rotenberg, and F. Speck, “Epitaxial graphene: a new material,” *Phys. Status Solidi B*, vol. 245, no. 7, pp. 1436–1446, 2008.

- [150] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, no. 1, pp. 109–162, 2009.
- [151] I. Khrapach, F. Withers, T. H. Bointon, D. K. Polyushkin, W. L. Barnes, S. Russo, and M. F. Craciun, "Novel Highly Conductive and Transparent Graphene-Based Conductors," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 21, pp. 2844–2849, 2012.
- [152] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Mullen, and R. Fasel, "Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons," *Nature*, vol. 466, pp. 470–473, July 2010.
- [153] C. Tao, L. Jiao, O. V. Yazyev, Y.-C. Chen, J. Feng, X. Zhang, R. B. Capaz, J. M. Tour, A. Zettl, S. G. Louie, H. Dai, and M. F. Crommie, "Spatially resolving edge states of chiral graphene nanoribbons," *Nat. Phys.*, vol. 7, pp. 616–620, Aug. 2011.
- [154] P. Ruffieux, J. Cai, N. C. Plumb, L. Patthey, D. Prezzi, A. Ferretti, E. Molinari, X. Feng, K. Müllen, C. A. Pignedoli, and R. Fasel, "Electronic Structure of Atomically Precise Graphene Nanoribbons," *ACS Nano*, vol. 6, no. 8, pp. 6930–6935, 2012.
- [155] L. Zhi and K. Mullen, "A bottom-up approach from molecular nanographenes to unconventional carbon materials," *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 13, pp. 1472–1484, 2008.
- [156] K. Müllen and J. P. Rabe, "Nanographenes as Active Components of Single-Molecule Electronics and How a Scanning Tunneling Microscope Puts Them To Work," *Accounts Chem. Res.*, vol. 41, pp. 511–520, 2008.
- [157] M. Fujihara, Y. Miyata, R. Kitaura, Y. Nishimura, C. Camacho, S. Irle, Y. Iizumi, T. Okazaki, and H. Shinohara, "Dimerization-Initiated Preferential Formation of Coronene-Based Graphene Nanoribbons in Carbon Nanotubes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 0, pp. 15141–15145, 2012.
- [158] C. Seidel, R. Ellerbrake, L. Gross, and H. Fuchs, "Structural transitions of perylene and coronene on silver and gold surfaces: A molecular-beam epitaxy LIKED study," *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 195418, NOV 15 2001.
- [159] S. Yoshimoto, R. Narita, M. Wakisaka, and K. Itaya, "The structure of a coronene adlayer formed in a benzene solution: studies by in situ STM and ex situ LEED," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 532, no. 1–2, pp. 331 – 335, 2002.
- [160] M. Lackinger, S. Griessl, W. Heckl, and M. Hietschold, "Coronene on Ag(111) investigated by LEED and STM in UHV," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, pp. 4482–4485, MAY 2 2002.
- [161] F. Sellam, T. Schmitz-Hübsch, M. Toerker, S. Mannsfeld, H. Proehl, T. Fritz, K. Leo, C. Simpson, and K. Müllen, "LEED and STM investigations of organic-organic hete-



- rostructures grown by molecular beam epitaxy,” *Surf. Sci.*, vol. 478, no. 1–2, pp. 113 – 121, 2001.
- [162] D. Kasemann, C. Wagner, R. Forker, T. Dienel, K. Müllen, and T. Fritz, “Line-on-Line Organic-Organic Heteroepitaxy of Quaterylene on Hexa-peri-hexabenzocoronene on Au(111),” *Langmuir*, vol. 25, no. 21, pp. 12569–12573, 2009.
- [163] J. B. Neaton, M. S. Hybertsen, and S. G. Louie, “Renormalization of Molecular Electronic Levels at Metal-Molecule Interfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, p. 216405, Nov 2006.
- [164] H. Vázquez, W. Gao, F. Flores, and A. Kahn, “Energy level alignment at organic heterojunctions: Role of the charge neutrality level,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 041306, Jan 2005.
- [165] H. Fukagawa, S. Kera, T. Kataoka, S. Hosoumi, Y. Watanabe, K. Kudo, and N. Ueno, “The Role of the Ionization Potential in Vacuum-Level Alignment at Organic Semiconductor Interfaces,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 5, pp. 665–668, 2007.
- [166] R. Paniago, R. Matzdorf, G. Meister, and A. Goldmann, “Temperature dependence of Shockley-type surface energy bands on Cu(111), Ag(111) and Au(111),” *Surf. Sci.*, vol. 336, pp. 113 – 122, 1995.
- [167] S. Zhong, J. Q. Zhong, H. Y. Mao, J. L. Zhang, J. D. Lin, and W. Chen, “The role of gap states in the energy level alignment at the organic-organic heterojunction interfaces,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 41, pp. 14127–14141, 2012.
- [168] L. Romaner, D. Nabok, P. Puschnig, E. Zojer, and C. Ambrosch-Draxl, “Theoretical study of PTCDA adsorbed on the coinage metal surfaces, Ag(111), Au(111) and Cu(111),” *New J. Phys.*, vol. 11, p. 053010, MAY 22 2009.
- [169] V. Coropceanu, M. Malagoli, D. A. da Silva Filho, N. E. Gruhn, T. G. Bill, and J. L. Brédas, “Hole- and Electron-Vibrational Couplings in Oligoacene Crystals: Intramolecular Contributions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 275503, Dec 2002.
- [170] N. Ueno and S. Kera, “Electron spectroscopy of functional organic thin films: Deep insights into valence electronic structure in relation to charge transport property,” *Prog. Surf. Sci.*, vol. 83, no. 10–12, pp. 490 – 557, 2008.
- [171] R. Boschi and W. Schmidt, “Photoelectron spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons. Pyrene and coronene,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 13, no. 25, pp. 2577 – 2580, 1972.
- [172] B. Stadtmüller, I. Kröger, F. Reinert, and C. Kumpf, “Submonolayer growth of CuPc on noble metal surfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 085416, Feb 2011.
- [173] G. Heimel, S. Duhm, I. Salzmann, A. Gerlach, A. Strozecka, J. Niederhausen, C. Bürker, T. Hosokai, I. Fernandez-Torrente, G. Schulze, S. Winkler, A. Wilke, R. Schlesinger,

- J. Frisch, B. Bröker, A. Vollmer, B. Detlefs, J. Pflaum, S. Kera, K. Franke, N. Ueno, J. Pascual, F. Schreiber, and N. Koch, "Charged and metallic molecular monolayers through surface-induced aromatic stabilization," *Nat. Chem.*, vol. 5, pp. 187–194, Mar. 2013.
- [174] T. Kato and T. Yamabe, "Electron–intramolecular-phonon coupling and possible superconductivity in negatively charged coronene and corannulene," *J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 5, pp. 2324–2331, 2002.
- [175] X. Feng, V. Marcon, W. Pisula, M. R. Hansen, J. Kirkpatrick, F. Grozema, D. Andrienko, K. Kremer, and K. Mullen, "Towards high charge-carrier mobilities by rational design of the shape and periphery of discotics," *Nat Mater*, vol. 8, pp. 421–426, May 2009.
- [176] C. Jing, H. Jing-Dan, X. Bu-Yi, L. Quan, and Z. Ke-Qing, "Theoretical Study on the Charge Transport Properties of Coronene and Its Derivatives," *Chin. J. Struct. Chem.*, vol. 28, no. 7, 2009.
- [177] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Hüfner, "Direct measurements of the L-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 115415, Mar 2001.
- [178] R. Temirov, S. Soubatch, A. Luican, and F. S. Tautz, "Free-electron-like dispersion in an organic monolayer film on a metal substrate," *Nature*, vol. 444, pp. 350–353, Nov. 2006.
- [179] C. H. Schwalb, S. Sachs, M. Marks, A. Scholl, F. Reinert, E. Umbach, and U. Hofer, "Electron lifetime in a shockley-type metal-organic interface state," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 146801, Oct. 2008.
- [180] J. Ziroff, P. Gold, A. Bendounan, F. Forster, and F. Reinert, "Adsorption energy and geometry of physisorbed organic molecules on Au(111) probed by surface-state photoemission," *Surf. Sci.*, vol. 603, pp. 354–358, 2009.
- [181] M. S. Dyer and M. Persson, "The nature of the observed free-electron-like state in a PTCDA monolayer on Ag(111)," *New J. Phys.*, vol. 12, no. 6, p. 063014, 2010.
- [182] N. Zaitsev, I. Nechaev, and E. Chulkov, "Change in surface states of Ag(111) thin films upon adsorption of a monolayer of PTCDA organic molecules," *J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 110, pp. 114–120, 2010.
- [183] M. Marks, N. L. Zaitsev, B. Schmidt, C. H. Schwalb, A. Schöll, I. A. Nechaev, P. M. Echenique, E. V. Chulkov, and U. Höfer, "Energy shift and wave function overlap of metal-organic interface states," *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 081301, Aug 2011.
- [184] P. E. Trevisanutto, C. Giorgetti, L. Reining, M. Ladisa, and V. Olevano, "Ab Initio GW Many-Body Effects in Graphene," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 226405, Nov 2008.

- [185] W. S. Jung, C. S. Leem, C. Kim, S. R. Park, S. Y. Park, B. J. Kim, E. Rotenberg, and C. Kim, "Imaging the electron density in solids by using multi-Brillouin-zone angle resolved photoelectron spectroscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 235105, Dec 2010.
- [186] R. Robinett, "Visualizing the solutions for the circular infinite well in quantum and classical mechanics," *Am. J. Phys.*, vol. 64, no. 4, pp. 440–445, 1996.
- [187] R. W. Robinett, "Visualizing classical periodic orbits from the quantum energy spectrum via the Fourier transform: Simple infinite well examples," *Am. J. Phys.*, vol. 65, no. 12, pp. 1167–1175, 1997.
- [188] H. Xu, T. Heinzl, and I. V. Zozoulenko, "Edge disorder and localization regimes in bilayer graphene nanoribbons," *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 045308, Jul 2009.
- [189] S. K. Hämäläinen, Z. Sun, M. P. Boneschanscher, A. Uppstu, M. Ijäs, A. Harju, D. Vanmaekelbergh, and P. Liljeroth, "Quantum-Confined Electronic States in Atomically Well-Defined Graphene Nanostructures," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 236803, Nov 2011.
- [190] D. Subramaniam, F. Libisch, Y. Li, C. Pauly, V. Geringer, R. Reiter, T. Mashoff, M. Liebmann, J. Burgdörfer, C. Busse, T. Michely, R. Mazzarello, M. Pratzer, and M. Morgenstern, "Wave-Function Mapping of Graphene Quantum Dots with Soft Confinement," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 046801, Jan 2012.
- [191] S. J. Altenburg, J. Kröger, T. O. Wehling, B. Sachs, A. I. Lichtenstein, and R. Berndt, "Local Gating of an Ir(111) Surface Resonance by Graphene Islands," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 206805, May 2012.
- [192] M. Häming, J. Ziroff, E. Salomon, O. Seitz, D. Cahen, A. Kahn, A. Scholl, F. Reinert, and E. Umbach, "Electronic band structure and ensemble effect in monolayers of linear molecules investigated by photoelectron spectroscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 155418, 2009.
- [193] Y. Pennec, W. Auwaerter, A. Schiffrin, A. Weber-Bargioni, A. Riemann, and J. V. Barth, "Supramolecular gratings for tuneable confinement of electrons on metal surfaces," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 2, pp. 99–103, FEB 2007.
- [194] F. Klappenberger, D. Kühne, W. Krenner, I. Silanes, A. Arnau, F. J. García de Abajo, S. Klyatskaya, M. Ruben, and J. V. Barth, "Tunable Quantum Dot Arrays Formed from Self-Assembled Metal-Organic Networks," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 2, p. 026802, 2011.
- [195] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, "Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal Surface," *Science*, vol. 262, no. 5131, pp. 218–220, 1993.
- [196] E. J. Heller, M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, "Scattering and absorption of surface electron waves in quantum corrals," *Nature*, vol. 369, pp. 464–466, June 1994.

- [197] A. Mugarza and J. E. Ortega, "Electronic states at vicinal surfaces," *J. Phys.-Condens. Mat.*, vol. 15, no. 47, p. S3281, 2003.
- [198] F. Baumberger, M. Hengsberger, M. Muntwiler, M. Shi, J. Krempasky, L. Patthey, J. Osterwalder, and T. Greber, "Localization of surface states in disordered step lattices," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 196805, 2004.
- [199] A. Mugarza, F. Schiller, J. Kuntze, J. Cerdón, M. Ruiz-Osés, and J. E. Ortega, "Modelling nanostructures with vicinal surfaces," *J. Phys.-Condens. Mat.*, vol. 18, no. 13, p. S27, 2006.
- [200] J. J. Paggel, T. Miller, D. A. Luh, and T. C. Chiang, "Quantum well photoemission from atomically uniform Ag films: determination of electronic band structure and quasi-particle lifetime in Ag(100)," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 162-163, pp. 78 – 85, 2000.
- [201] L. Bürgi, L. Petersen, H. Brune, and K. Kern, "Noble metal surface states: deviations from parabolic dispersion," *Surf. Sci.*, vol. 447, no. 1-3, pp. L157 – L161, 2000.
- [202] Y. Z. Wu, C. Y. Won, E. Rotenberg, H. W. Zhao, F. Toyoma, N. V. Smith, and Z. Q. Qiu, "Dispersion of quantum well states in Cu/Co/Cu(001)," *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 245418, Dec 2002.
- [203] A. Mugarza, A. Marini, T. Strasser, W. Schattke, A. Rubio, F. J. García de Abajo, J. Lobo, E. G. Michel, J. Kuntze, and J. E. Ortega, "Accurate band mapping via photoemission from thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 115422, Mar 2004.
- [204] E. Umbach, "Characterization of organic overlayers on well-defined substrates," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 35, no. 1-4, pp. 113 – 127, 1990.
- [205] F. S. Tautz, "Structure and bonding of large aromatic molecules on noble metal surfaces: The example of PTCDA," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 82, pp. 479–520, SEP-DEC 2007.
- [206] T. Körzdörfer, R. M. Parrish, N. Marom, J. S. Sears, C. D. Sherrill, and J.-L. Brédas, "Assessment of the performance of tuned range-separated hybrid density functionals in predicting accurate quasiparticle spectra," *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 205110, Nov 2012.
- [207] L. Kronik, T. Stein, S. Refaely-Abramson, and R. Baer, "Excitation Gaps of Finite-Sized Systems from Optimally Tuned Range-Separated Hybrid Functionals," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 8, no. 5, pp. 1515–1531, 2012.
- [208] C. Seidel, C. Awater, X. Liu, R. Ellerbrake, and H. Fuchs, "A combined STM, LEED and molecular modelling study of PTCDA grown on Ag(110)," *Surf. Sci.*, vol. 371, no. 1, pp. 123 – 130, 1997.
- [209] L. Kilian, E. Umbach, and M. Sokolowski, "Molecular beam epitaxy of organic films investigated by high resolution low energy electron diffraction (SPA-LEED) 3,4,9,10-

- perylene-tetracarboxylic-acid-dianhydride (PTCDA) on Ag(111),” *Surf. Sci.*, vol. 573, no. 3, pp. 359 – 378, 2004.
- [210] L. Kilian, A. Hauschild, R. Temirov, S. Soubatch, A. Schöll, A. Bendounan, F. Reinert, T.-L. Lee, F. S. Tautz, M. Sokolowski, and E. Umbach, “Role of Intermolecular Interactions on the Electronic and Geometric Structure of a Large  $\pi$ -Conjugated Molecule Adsorbed on a Metal Surface,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 136103, Apr 2008.
- [211] C. Seidel, J. Poppensieker, and H. Fuchs, “Real-time monitoring of phase transitions of vacuum deposited organic films by molecular beam deposition LEED,” *Surf. Sci.*, vol. 408, no. 1-3, pp. 223 – 231, 1998.
- [212] K. Glöckler, C. Seidel, A. Soukopp, M. Sokolowski, E. Umbach, M. Böhringer, R. Berndt, and W.-D. Schneider, “Highly ordered structures and submolecular scanning tunnelling microscopy contrast of PTCDA and DM-PBDCI monolayers on Ag(111) and Ag(110),” *Surf. Sci.*, vol. 405, no. 1, pp. 1 – 20, 1998.
- [213] B. Stadtmüller, M. Willenbockel, E. M. Reinisch, T. Ules, F. C. Bocquet, S. Soubatch, P. Puschnig, G. Koller, M. G. Ramsey, F. S. Tautz, and C. Kumpf, “Orbital tomography for highly symmetric adsorbate systems,” *Europhys. Lett.*, vol. 100, no. 2, p. 26008, 2012.
- [214] S. Soubatch, C. Weiss, R. Temirov, and F. S. Tautz, “Site-Specific Polarization Screening in Organic Thin Films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 177405, May 2009.
- [215] P. Puschnig, E.-M. Reinisch, T. Ules, G. Koller, S. Soubatch, M. Ostler, L. Romaner, F. S. Tautz, C. Ambrosch-Draxl, and M. G. Ramsey, “Orbital tomography: Deconvoluting photoemission spectra of organic molecules,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 235427, Dec 2011.
- [216] M. Jung, U. Baston, G. Schnitzler, M. Kaiser, J. Papst, T. Porwol, H. Freund, and E. Umbach, “The electronic structure of adsorbed aromatic molecules: Perylene and PTCDA on Si(111) and Ag(111),” *J. Mol. Struct.*, vol. 293, no. 0, pp. 239 – 244, 1993.
- [217] I. Kröger, B. Stadtmüller, C. Stadler, J. Ziroff, M. Kochler, A. Stahl, F. Pollinger, T.-L. Lee, J. Zegenhagen, F. Reinert, and C. Kumpf, “Submonolayer growth of copper-phthalocyanine on Ag(111),” *New J. Phys.*, vol. 12, no. 8, p. 083038, 2010.
- [218] S. R. Forrest, M. L. Kaplan, and P. H. Schmidt, “Organic-on-inorganic semiconductor contact barrier diodes. I. Theory with applications to organic thin films and prototype devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 6, pp. 1492–1507, 1984.
- [219] M. Möbus, N. Karl, and T. Kobayashi, “Structure of perylene-tetracarboxylic-dianhydride thin films on alkali halide crystal substrates,” *J. Cryst. Growth*, vol. 116, no. 3–4, pp. 495 – 504, 1992.
- [220] J. Minár, J. Braun, S. Mankovsky, and H. Ebert, “Calculation of angle-resolved photo emission spectra within the one-step model of photo emission - Recent developments,” *J.*

- Electron. Spectrosc.*, vol. 184, no. 3-6, pp. 91 – 99, 2011. Advances in Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics: The 37th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2010).
- [221] W. Ehrenberg and R. E. Siday, “The Refractive Index in Electron Optics and the Principles of Dynamics,” *Proceedings of the Physical Society. Section B*, vol. 62, no. 1, p. 8, 1949.
- [222] Y. Aharonov and D. Bohm, “Significance of Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory,” *Phys. Rev.*, vol. 115, pp. 485–491, Aug 1959.
- [223] P. Nigge, M. Wießner, M. Graus, V. Feyer, A. Schöll, and F. Reinert, “Unpublished results: Photonenergy dependent orbital tomography of PTCDA, Pentacene and Coronene,” 2013.
- [224] W. Chen, C. Huang, X. Y. Gao, L. Wang, C. G. Zhen, D. Qi, S. Chen, H. L. Zhang, K. P. Loh, Z. K. Chen, and A. T. S. Wee, “Tuning the Hole Injection Barrier at the Organic/Metal Interface with Self-Assembled Functionalized Aromatic Thiols,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 51, pp. 26075–26080, 2006.
- [225] K. Ihm, B. Kim, T.-H. Kang, K.-J. Kim, M. H. Joo, T. H. Kim, S. S. Yoon, and S. Chung, “Molecular orientation dependence of hole-injection barrier in pentacene thin film on the Au surface in organic thin film transistor,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 3, p. 033504, 2006.
- [226] W. Chen, D.-C. Qi, H. Huang, X. Gao, and A. T. S. Wee, “Organic-Organic Heterojunction Interfaces: Effect of Molecular Orientation,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 3, pp. 410–424, 2011.
- [227] A. Schöll, L. Kilian, Y. Zou, J. Zirotz, S. Hame, F. Reinert, E. Umbach, and R. H. Fink, “Disordering of an Organic Overlayer on a Metal Surface Upon Cooling,” *Science*, vol. 329, no. 5989, pp. 303–305, 2010.
- [228] F. S. Tautz, M. Eremtchenko, J. A. Schaefer, M. Sokolowski, V. Shklover, and E. Umbach, “Strong electron-phonon coupling at a metal/organic interface: PTCDA/Ag(111),” *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 125405, Feb 2002.
- [229] H. Glowatzki, B. Bröker, R.-P. Blum, O. T. Hofmann, A. Vollmer, R. Rieger, K. Müllen, E. Zojer, J. P. Rabe, and N. Koch, “SSoft”Metallic Contact to Isolated C60 Molecules,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 11, pp. 3825–3829, 2008. PMID: 18954123.
- [230] D. M. Newns, “Self-Consistent Model of Hydrogen Chemisorption,” *Phys. Rev.*, vol. 178, pp. 1123–1135, Feb 1969.
- [231] J. K. Norsko, “Chemisorption on metal surfaces,” *Rep. Prog. Phys.*, vol. 53, no. 10, p. 1253, 1990.
- [232] J. Zirotz, F. Forster, A. Schoell, P. Puschnig, and F. Reinert, “Unpublished results: Angular resolved photoemission of PTCDA on Au(111), Ag(111) and Cu(111).” 2010.

- [233] S. Kera, H. Fukagawa, T. Kataoka, S. Hosoumi, H. Yamane, and N. Ueno, "Spectroscopic evidence of strong  $\pi$ - $\pi$  interorbital interaction in a lead-phthalocyanine bilayer film attributed to the dimer nanostructure," *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 121305, Mar 2007.
- [234] M. Häming, C. Scheuermann, A. Schöll, F. Reinert, and E. Umbach, "Coverage dependent organic-metal interaction studied by high-resolution core level spectroscopy: SnPc (sub)monolayers on Ag(111)," *J. Electron. Spectrosc.*, vol. 174, no. 1–3, pp. 59–64, 2009.
- [235] H. Kakuta, T. Hirahara, I. Matsuda, T. Nagao, S. Hasegawa, N. Ueno, and K. Sakamoto, "Electronic Structures of the Highest Occupied Molecular Orbital Bands of a Pentacene Ultrathin Film," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 247601, Jun 2007.
- [236] H. Yamane, D. Yoshimura, E. Kawabe, R. Sumii, K. Kanai, Y. Ouchi, N. Ueno, and K. Seki, "Electronic structure at highly ordered organic/metal interfaces: Pentacene on Cu(110)," *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 165436, Oct 2007.
- [237] R. C. Hatch, D. L. Huber, and H. Höchst, "HOMO band structure and anisotropic effective hole mass in thin crystalline pentacene films," *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 081411, Aug 2009.
- [238] K. Toyoda, I. Hamada, S. Yanagisawa, and Y. Morikawa, "Origin of Surface-Band Dispersion at the Pentacene/Cu Interface," *Appl. Phys. Express*, vol. 3, no. 2, p. 025701, 2010.
- [239] Q. Xin, S. Duhm, F. Bussolotti, K. Akaike, Y. Kubozono, H. Aoki, T. Kosugi, S. Kera, and N. Ueno, "Accessing Surface Brillouin Zone and Band Structure of Picene Single Crystals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 226401, May 2012.
- [240] C. Reese and Z. Bao, "Organic single-crystal field-effect transistors," *Mater. Today*, vol. 10, no. 3, pp. 20–27, 2007.
- [241] F. Ortmann, K. Hannewald, and F. Bechstedt, "Ab initio description and visualization of charge transport in durene crystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 22, p. 222105, 2008.
- [242] R. C. Hatch, D. L. Huber, and H. Höchst, "Electron-Phonon Coupling in Crystalline Pentacene Films," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, p. 047601, Jan 2010.
- [243] R. Marcus and N. Sutin, "Electron transfers in chemistry and biology," *Biochim. Biophys. Acta*, vol. 811, no. 3, pp. 265–322, 1985.
- [244] W. Warta, R. Stehle, and N. Karl, "Ultrapure, high mobility organic photoconductors," *Appl. Phys. A-Mater.*, vol. 36, pp. 163–170, 1985.
- [245] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J.-L. Brédas, "Charge Transport in Organic Semiconductors," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 4, pp. 926–952, 2007.

- [246] E. Annese, J. Fujii, I. Vobornik, and G. Rossi, "Electronic Band and Orbital Properties of Cs-Doped Pentacene Thin Films," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 3, pp. 2382–2389, 2012.
- [247] J. Repp, G. Meyer, S. Paavilainen, F. E. Olsson, and M. Persson, "Imaging Bond Formation Between a Gold Atom and Pentacene on an Insulating Surface," *Science*, vol. 312, no. 5777, pp. 1196–1199, 2006.
- [248] A. Ferretti, C. Baldacchini, A. Calzolari, R. Di Felice, A. Ruini, E. Molinari, and M. G. Betti, "Mixing of Electronic States in Pentacene Adsorption on Copper," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 046802, Jul 2007.
- [249] N. Gonzalez-Lakunza, I. Fernández-Torrente, K. J. Franke, N. Lorente, A. Arnau, and J. I. Pascual, "Formation of Dispersive Hybrid Bands at an Organic-Metal Interface," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 156805, Apr 2008.
- [250] K. M. Andrews and T. P. Pearl, "Modification of Ag(111) surface electronic structure via weak molecular adsorption of adenine measured with low temperature scanning tunneling microscopy and spectroscopy," *J. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 21, p. 214701, 2010.
- [251] B. W. Heinrich, L. Limot, M. V. Rastei, C. Iacovita, J. P. Bucher, D. M. Djimbi, C. Masobrio, and M. Boero, "Dispersion and Localization of Electronic States at a Ferrocene/Cu(111) Interface," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 216801, Nov 2011.
- [252] N. L. Zaitsev, I. A. Nechaev, P. M. Echenique, and E. V. Chulkov, "Transformation of the Ag(111) surface state due to molecule-surface interaction with ordered organic molecular monolayers," *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 115301, Mar 2012.
- [253] A. Greuling, M. Rohlfing, R. Temirov, F. S. Tautz, and F. B. Anders, "Ab initio study of a mechanically gated molecule: From weak to strong correlation," *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 125413, Sep 2011.
- [254] S. Refaely-Abramson, S. Sharifzadeh, N. Govind, J. Autschbach, J. B. Neaton, R. Barer, and L. Kronik, "Quasiparticle spectra from a nonempirical optimally tuned range-separated hybrid density functional," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, p. 226405, Nov 2012.
- [255] M. Böhlinger, W.-D. Schneider, K. Glöckler, E. Umbach, and R. Berndt, "Adsorption site determination of PTCDA on Ag(110) by manipulation of adatoms," *Surf. Sci.*, vol. 419, no. 1, pp. L95 – L99, 1998.
- [256] D. Braun, A. Schirmeisen, and H. Fuchs, "Molecular growth and sub-molecular resolution of a thin multilayer of PTCDA on Ag(110) observed by scanning tunneling microscopy," *Surf. Sci.*, vol. 575, no. 1-2, pp. 3 – 11, 2005.
- [257] R. A. Bartynski and T. Gustafsson, "Experimental study of surface states on the (110) faces of the noble metals," *Phys. Rev. B*, vol. 33, pp. 6588–6598, May 1986.



- [258] J. Hayoz, T. Pillo, D. Naumovic, P. Aebi, and L. Schlapbach, "Growth of Au on Ag(110): electronic structure by photoemission," *Surf. Sci.*, vol. 433-435, no. 0, pp. 104 – 108, 1999.
- [259] F. C. Bocquet, L. Giovanelli, P. Amsalem, L. Petaccia, D. Topwal, S. Gorovikov, M. Abel, N. Koch, L. Porte, A. Goldoni, and J.-M. Themlin, "Final-state diffraction effects in angle-resolved photoemission at an organic-metal interface," *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 241407, Dec 2011.
- [260] G. Mercurio, O. Bauer, M. Willenbockel, N. Fairley, W. Reckien, C. H. Schmitz, B. Fiedler, S. Soubatch, T. Bredow, M. Sokolowski, and F. S. Tautz, "Adsorption height determination of nonequivalent C and O species of PTCDA on Ag(110) using x-ray standing waves," *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 045421, Jan 2013.
- [261] P. Fulde, *Electron correlations in molecules and solids*. Springer, 3. enlarged ed. ed., 1995.
- [262] R. O. Jones and O. Gunnarsson, "The density functional formalism, its applications and prospects," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 61, pp. 689–746, Jul 1989.
- [263] D. J. Tozer, R. D. Amos, N. C. Handy, B. O. Roos, and L. Serrano-Andres, "Does density functional theory contribute to the understanding of excited states of unsaturated organic compounds?," *Mol. Phys.*, vol. 97, no. 7, pp. 859–868, 1999.
- [264] T. Stein, J. Autschbach, N. Govind, L. Kronik, and R. Baer, "Curvature and Frontier Orbital Energies in Density Functional Theory," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 24, pp. 3740–3744, 2012.
- [265] R. Stowasser and R. Hoffmann, "What Do the Kohn-Sham Orbitals and Eigenvalues Mean?," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 14, pp. 3414–3420, 1999.
- [266] M. M. Mikolajczyk, R. Zalesny, Z. Czyznikowska, P. Toman, J. Leszczynski, and W. Bartkowiak, "Long-range corrected DFT calculations of charge-transfer integrals in model metal-free phthalocyanine complexes," *J. Mol. Model.*, vol. 17, p. 3025, NOV 2011.
- [267] G. Mercurio, R. J. Maurer, W. Liu, S. Hagen, F. Leyssner, P. Tegeder, J. Meyer, A. Tkatchenko, S. Soubatch, K. Reuter, and F. S. Tautz, "Quantification of finite-temperature effects on adsorption geometries of  $\pi$ -conjugated molecules: Azobenzene/ag(111)," *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 035421, Jul 2013.
- [268] M. E. Straumanis and C. L. Woodward, "Lattice parameters and thermal expansion coefficients of Al, Ag and Mo at low temperatures. Comparison with dilatometric data," *Acta Crystallogr. A*, vol. 27, pp. 549–551, Nov 1971.
- [269] R. Fink, D. Gador, U. Stahl, Y. Zou, and E. Umbach, "Substrate-dependent lateral order in naphthalene-tetracarboxylic-dianhydride monolayers," *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 2818–2826, Jul 1999.

- [270] D. Gador, C. Buchberger, R. Fink, and E. Umbach, "Characterization of high-quality NTCDA films on metal substrates," *J. Electron. Spectrosc.*, vol. 96, no. 1–3, pp. 11 – 17, 1998.
- [271] D. Gador, *Organische Dünnschichten auf Einkristalloberflächen: Wachstumsverhalten und elektronische Struktur an Grenzflächen*. PhD thesis, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 1999.
- [272] E. Umbach, K. Glöckler, and M. Sokolowski, "Surface „architecture“ with large organic molecules: interface order and epitaxy," *Surf. Sci.*, vol. 402-404, no. 0, pp. 20 – 31, 1998.
- [273] A. Bendounan, F. Forster, A. Schöll, D. Batchelor, J. Ziroff, E. Umbach, and F. Reinert, "Electronic structure of 1 ML NTCDA/Ag(1 1 1) studied by photoemission spectroscopy," *Surf. Sci.*, vol. 601, no. 18, pp. 4013 – 4017, 2007.
- [274] R. Matzdorf, "Uv-photoelectron spectroscopy at highest resolution - direct access to lifetime effects in solids?," *Appl. Phys. A-Mater.*, vol. 63, pp. 549–555, 1996.
- [275] A. Eiguren, B. Hellsing, F. Reinert, G. Nicolay, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, S. Hüfner, and P. M. Echenique, "Role of Bulk and Surface Phonons in the Decay of Metal Surface States," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, p. 066805, Jan 2002.
- [276] C. Stadler, S. Hansen, A. Schöll, T.-L. Lee, J. Zegenhagen, C. Kumpf, and E. Umbach, "Molecular distortion of NTCDA upon adsorption on Ag(111): a normal incidence x-ray standing wave study," *New J. Phys.*, vol. 9, no. 3, p. 50, 2007.
- [277] Private Kommunikation P. Puschnig.
- [278] A. Alkauskas, A. Baratoff, and C. Bruder, "Site-selective adsorption of naphthalene-tetracarboxylic-dianhydride on Ag(110): First-principles calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 165408, Apr 2006.
- [279] A. Abassi, *Organic adsorbates on metal surfaces: PTCDA and NTCDA on Ag(110)*. PhD thesis, TU Chemnitz, 2010.
- [280] A. Bondi, "van der Waals Volumes and Radii," *J. Phys. Chem.*, vol. 68, no. 3, pp. 441–451, 1964.
- [281] I. Kröger, B. Stadtmüller, C. Kleimann, P. Rajput, and C. Kumpf, "Normal-incidence x-ray standing-wave study of copper phthalocyanine submonolayers on Cu(111) and Au(111)," *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 195414, May 2011.
- [282] S. Berkebile, G. Koller, P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, F. P. Netzer, and M. G. Ramsey, "Angle-resolved photoemission of chain-like molecules: the electronic band structure of sexithiophene and sexiphenyl," *Appl. Phys. A-Mater.*, vol. 95, pp. 101–105, 2009.

- [283] F. Petraki, H. Peisert, F. Latteyer, U. Aygül, A. Vollmer, and T. Chassé, "Impact of the 3d Electronic States of Cobalt and Manganese Phthalocyanines on the Electronic Structure at the Interface to Ag(111)," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 43, pp. 21334–21340, 2011.
- [284] M. Schmid, A. Kaftan, H.-P. Steinrück, and J. M. Gottfried, "The electronic structure of cobalt(II) phthalocyanine adsorbed on Ag(111)," *Surf. Sci.*, vol. 606, no. 11-12, pp. 945–949, 2012.
- [285] M. Toader, P. Shukryna, M. Knupfer, D. R. T. Zahn, and M. Hietschold, "Site-Dependent Donation/Backdonation Charge Transfer at the CoPc/Ag(111) Interface," *Langmuir*, vol. 28, no. 37, pp. 13325–13330, 2012.
- [286] E. Salomon, P. Amsalem, N. Marom, M. Vondracek, L. Kronik, N. Koch, and T. Angot, "Electronic structure of CoPc adsorbed on Ag(100): Evidence for molecule-substrate interaction mediated by Co 3d orbitals," *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 075407, Feb 2013.
- [287] V. Feyer, M. Graus, P. Nigge, M. Wießner, R. G. Acres, C. Wiemann, C. M. Schneider, A. Schöll, and F. Reinert, "Adsorption geometry and electronic structure of iron phthalocyanine on Ag surfaces: A LEED and photoelectron momentum mapping study," *Surf. Sci.*, vol. 621, pp. 64–68, 2013.
- [288] D. Lufnter, M. Milko, S. Huppmann, M. Scholz, M. Wießner, A. Schöll, F. Reinert, and P. Puschnig, "CuPc/Au(110): Determination of the azimuthal alignment by combination of a angle-resolved photoemission and density functional theory," *J. Electron. Spectrosc.*, to be submitted, 2013.
- [289] M. Gonidec, R. Biagi, V. Corradini, F. Moro, V. De Renzi, U. del Pennino, D. Summa, L. Muccioli, C. Zannoni, D. B. Amabilino, and J. Veciana, "Surface Supramolecular Organization of a Terbium(III) Double-Decker Complex on Graphite and its Single Molecule Magnet Behavior," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 17, pp. 6603–6612, 2011.
- [290] D. A. Evans, M. Alonso, R. Cimino, and K. Horn, "Observation of quantum size effects in photoemission from Ag islands on GaAs(110)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, pp. 3483–3486, May 1993.
- [291] J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K.-H. Rieder, and K. Morgenstern, "Reversible cis-trans Isomerization of a Single Azobenzene Molecule," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, no. 4, pp. 603–606, 2006.
- [292] N. Crivillers, A. Liscio, F. Di Stasio, C. Van Dyck, S. Osella, D. Cornil, S. Mian, G. M. Lazzerini, O. Fenwick, E. Orgiu, F. Reinders, S. Braun, M. Fahlman, M. Mayor, J. Cornil, V. Palermo, F. Cacialli, and P. Samori, "Photoinduced work function changes by isomerization of a densely packed azobenzene-based SAM on Au: a joint experimental and theoretical study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, pp. 14302–14310, 2011.

- [293] I. V. Pechenezhskiy, J. Cho, G. D. Nguyen, L. Berbil-Bautista, B. L. Giles, D. A. Poulsen, J. M. J. Fréchet, and M. F. Crommie, "Self-Assembly and Photomechanical Switching of an Azobenzene Derivative on GaAs(110): Scanning Tunneling Microscopy Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 1, pp. 1052–1055, 2012.
- [294] D. G. de Oteyza, P. Gorman, Y.-C. Chen, S. Wickenburg, A. Riss, D. J. Mowbray, G. Etkin, Z. Pedramrazi, H.-Z. Tsai, A. Rubio, M. F. Crommie, and F. R. Fischer, "Direct Imaging of Covalent Bond Structure in Single-Molecule Chemical Reactions," *Science*, vol. 340, no. 6139, pp. 1434–1437, 2013.
- [295] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, "Quasiparticle dynamics in graphene," *Nat. Phys.*, vol. 3, pp. 36–40, Jan. 2007.
- [296] L. gun Liu and W. A. Bassett, "Compression of Ag and phase transformation of NaCl," *J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 4, pp. 1475–1479, 1973.
- [297] D. N. Batchelder and R. O. Simmons, "X-Ray Lattice Constants of Crystals by a Rotating-Camera Method: Al, Ar, Au, CaF<sub>2</sub>, Cu, Ge, Ne, Si," *J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 9, pp. 2864–2868, 1965.
- [298] U. Höfer and E. Umbach, "Vibrational excitation in UV-photoemission of absorbates," *J. Electron. Spectrosc.*, vol. 54-55, no. 0, pp. 591 – 600, 1990.
- [299] G. Mercurio, O. Bauer, M. Willenbockel, B. Fiedler, T. Sueyoshi, C. Weiss, R. Temirov, S. Soubatch, M. Sokolowski, and F. S. Tautz, "Tuning and probing interfacial bonding channels for a functionalized organic molecule by surface modification," *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 121409, Mar 2013.
- [300] S. Krause, *Determination of the transport levels in thin films of organic semiconductors*. PhD thesis, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg, 2009.
- [301] A. Gerlach, S. Sellner, F. Schreiber, N. Koch, and J. Zegenhagen, "Substrate-dependent bonding distances of PTCDA: A comparative x-ray standing-wave study on Cu(111) and Ag(111)," *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 045401, Jan 2007.
- [302] S. Henze, O. Bauer, T.-L. Lee, M. Sokolowski, and F. Tautz, "Vertical bonding distances of PTCDA on Au(111) and Ag(111): Relation to the bonding type," *Surf. Sci.*, vol. 601, no. 6, pp. 1566 – 1573, 2007.
- [303] L. Gao, Z. T. Deng, W. Ji, X. Lin, Z. H. Cheng, X. B. He, D. X. Shi, and H.-J. Gao, "Understanding and controlling the weakly interacting interface in perylene/Ag(110)," *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 075424, Feb 2006.
- [304] C. Ludwig, B. Gompf, J. Petersen, R. Strohmaier, and W. Eisenmenger, "STM investigations of PTCDA and PTCDI on graphite and MoS<sub>2</sub>. A systematic study of epitaxy and STM image contrast," *Z. Phys. B Con. Mat.*, vol. 93, pp. 365–373, 1994.

- [305] C. Seidel, A. Schäfer, and H. Fuchs, "Oriented growth of DMe-PTCDI on Ag(110); an LEED, XPS, SFM and STM characterisation," *Surf. Sci.*, vol. 459, no. 3, pp. 310 – 322, 2000.
- [306] R. Nowakowski, C. Seidel, and H. Fuchs, "Ordered structures of a nonplanar derivative of PTCDI on Ag(110): STM and LEED investigations," *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 195418, May 2001.
- [307] F. Bussolotti, Y. Yamada-Takamura, Y. Wang, and R. Friedlein, "Structure-dependent band dispersion in epitaxial anthracene films," *J. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 12, p. 124709, 2011.
- [308] J. Taborski, P. Väterlein, H. Dietz, U. Zimmermann, and E. Umbach, "NEXAFS investigations on ordered adsorbate layers of large aromatic molecules," *J. Electron. Spectrosc.*, vol. 75, no. 0, pp. 129 – 147, 1995. Future Perspectives for Electron Spectroscopy with Synchrotron Radiation.
- [309] E. Umbach, C. Seidel, J. Taborski, R. Li, and A. Soukopp, "Highly-Ordered Organic Adsorbates: Commensurate Superstructures, OMBE, and 1D Nanostructures," *Phys. Status Solidi B*, vol. 192, no. 2, pp. 389–406, 1995.
- [310] G. Koller, F. Netzer, and M. Ramsey, "Molecular architecture through substrate patterning: bithiophene on clean and sulphur patterned Ni(110)," *Surf. Sci.*, vol. 421, no. 3, pp. 353 – 363, 1999.
- [311] M. R. Albert, J. P. Lu, S. L. Bernasek, S. D. Cameron, and J. L. Gland, "The mechanism of the decomposition of methanethiol on Fe(100)," *Surf. Sci.*, vol. 206, no. 3, pp. 348 – 364, 1988.
- [312] A. Kraft, R. Temirov, S. K. M. Henze, S. Soubatch, M. Rohlfing, and F. S. Tautz, "Lateral adsorption geometry and site-specific electronic structure of a large organic chemisorbate on a metal surface," *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 041402, Jul 2006.
- [313] F. Forster, A. Bendounan, F. Reinert, V. Grigoryan, and M. Springborg, "The Shockley-type surface state on Ar covered Au(111): High resolution photoemission results and the description by slab-layer DFT calculations," *Surf. Sci.*, vol. 601, no. 23, pp. 5595 – 5604, 2007.



## Eigene Publikationen

1. M. Dauth, **M. Wießner**, V. Feyer, A. Schöll, F. Reinert, and S. Kümmel, “Linking single particle orbitals to photoemission experiments: Approximations to dyson orbitals,” to be published, 2013
2. **M. Wießner**, D. Hauschild, C. Sauer, V. Feyer, A. Schöll, and F. Reinert, “Recovering the quantum mechanical phase symmetry from photoemission with circular polarized light,” in Submission, 2013
3. C. Sauer, **M. Wießner**, A. Schöll, and F. Reinert, “Observation of a molecule-metal interface charge transfer state by resonant photoelectron spectroscopy,” arXiv e-prints, 1311.3154v1, 2013
4. C. Sauer, **M. Wießner**, A. Schöll, and F. Reinert, “Interface originated modification of electron-vibration coupling in resonant photoelectron spectroscopy,” arXiv e-prints, 1310.8479v1, 2013
5. D. Lüftner, M. Milko, S. Huppmann, M. Scholz, **M. Wießner**, A. Schöll, F. Reinert, and P. Puschnig, “CuPc/Au(110): Determination of the azimuthal alignment by combination of an angle-resolved photoemission and density functional theory,” submitted, 2013
6. V. Feyer, M. Graus, P. Nigge, **M. Wießner**, R.G. Acres, C. Wiemann, C.M. Scheider, A. Schöll, and F. Reinert, “Adsorption geometry and electronic structure of ironphthalocyanine on Ag surfaces: A LEED and photoelectron momentum mapping study,” *Surface Science*, vol. 621, pp. 64–68, 2013.
7. **M. Wießner**, J. Kübert, V. Feyer, A. Schöll, and F. Reinert, “Lateral band formation and hybridization in molecular monolayers: NTCDA on Ag(110) and Cu(100),” *Physical Review B*, vol. 88, p. 075437, Aug. 2013.
8. M. Scholz, C. Sauer, **M. Wiessner**, N. Nguyen, A. Schöll, F. Reinert, “Structure Formation in Organic Thin Films Observed in Real Time by Energy Dispersive NEXAFS,” *New Journal of Physics*, vol. 15, p. 083052, 2013.
9. M. Scholz, F. Holch, C. Sauer, **M. Wiessner**, A. Schöll, F. Reinert, “Core hole-electron correlation in coherently coupled molecules,” *Physical Review Letters*, vol. 111, p. 048102, Jul. 2013
10. **M. Wießner**, J. Ziroff, F. Forster, M. Arita, K. Shimada, P. Puschnig, A. Schöll, and F. Reinert, “Substrate-mediated band-dispersion of adsorbate molecular states,” *Nature Communications*, vol. 4, no. 1514, 2013.

11. **M. Wießner**, D. Hauschild, A. Schöll, F. Reinert, V. Feyer, K. Winkler, and B. Krömker, "Electronic and geometric structure of the PTCDA/Ag(110) interface probed by angle-resolved photoemission," *Physical Review B*, vol. 86, p. 045417, Jul 2012.
12. **M. Wießner**, N. S. R. Lastra, J. Ziroff, F. Forster, P. Puschnig, L. Dössel, K. Müllen, A. Schöll, and F. Reinert, "Different views on the electronic structure of nanoscale graphene: aromatic molecule versus quantum dot," *New Journal of Physics*, vol. 14, no. 11, p. 113008, 2012.
13. M. Dauth, T. Körzdörfer, S. Kümmel, J. Ziroff, **M. Wiessner**, A. Schöll, F. Reinert, M. Arita, and K. Shimada, "Orbital density reconstruction for molecules," *Physical Review Letters*, vol. 107, p. 193002, Nov 2011.
14. M. Häming, M. Greif, **M. Wießner**, A. Schöll, and F. Reinert, "Characterization of ultra-thin organic hetero-interfaces - SnPc/PTCDA/Ag(111)," *Surface Science*, vol. 604, no. 19–20, pp. 1619 – 1622, 2010.
15. C. I. Müller, C. Lambert, M. Steeger, F. Forster, **M. Wiessner**, A. Schöll, F. Reinert, and M. Kamp, "Mixed-valence interactions in triarylamine-gold-nanoparticle conjugates," *Chemical Communications*, vol. 0, pp. 6213–6215, 2009

## Sonstige Veröffentlichungen

**M. Wießner**, D. Hauschild, V. Feyer, K. Winkler, B. Krömker, A. Schöll, and F. Reinert, "Molecular Orbital Tomography using Angle-resolved Photoelectron Spectroscopy," *Elettra Highlights 2011-2012*, p. 74-75, Jul 2012.

**M. Wießner**, D. Hauschild, V. Feyer, K. Winkler, B. Krömker, A. Schöll, and F. Reinert, "Electronic and geometric structure of the PTCDA/Ag(110) interface probed by angle-resolved photoemission," *Omicron - Result of the month*, ROM 2012-9.







# Danksagung

Eine wissenschaftliche Arbeit in der experimentellen Physik ist selten die Arbeit eines einzelnen. So waren auch am Gelingen dieser Arbeit viele Menschen beteiligt, denen ich im Folgenden meinen herzlichsten Dank ausdrücken möchte.

Zu allererst möchte ich mich bei Prof. Friedel Reinert bedanken, der mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit an der äußerst spannenden Schnittstelle zwischen Molekül- und Festkörperphysik anzufertigen. Hierzu gehört neben dem Zugang zu modernster Ausrüstung im Labor als auch an Synchrotrons sicherlich auch die Freiheit eigenständig spannende Fragestellungen zu entwickeln und diese gezielt zu verfolgen. Die Diskussionen kurz in der Tür als auch in längeren Runden haben schließlich dazu beigetragen, die physikalischen Konzepte dieser Arbeit zu entwickeln und für Publikationen aufzubereiten.

In gleicher Weise möchte ich mich bei PD. Dr. Achim Schöll ebenfalls für die Betreuung während der letzten Jahre bedanken. Ob geplant in unzähligen Kaffeerunden oder zu den ungewöhnlichsten Tages- und Nachtzeiten während der vielen Strahlzeiten, immer konnte ich mich auf seinen fachkundigen Rat verlassen. Darüber hinaus möchte ich mich für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken, ebenso bei Christoph Sauer, Martin Graus und Pascal Nigge.

Dr. Frank Forster möchte ich für die Einführung in die wunderbare Welt der winkelaufgelösten Photoemission und Oberflächenzustände zu Beginn meiner Promotion danken. Neben Frank gilt mein Dank ebenso Johannes Ziroff, der mir die Grundzüge der Orbitaltomographie näher gebracht hat und darüber hinaus an HiSOR in Japan einen Teil der Messungen an HBC und NTCDA für mich durchgeführt hat. Damit verbunden sind natürlich auch die lokalen Kooperationspartner bei HiSOR, Dr. Masashi Arita und Prof. Kenya Shimada (Hiroshima Synchrotron Radiation Center).

Ass.-Prof. Peter Puschnig (Uni Graz) möchte ich für die äußerst fruchtbare Kooperation zur Orbitaltomographie danken. Seine Rechnungen haben entscheidend zum Verständnis unserer Messungen beigetragen.

Bei Prof. Stephan Kümmel und Matthias Dauth (Uni Bayreuth) möchte ich mich für die Kooperation über die die Grundlagen der Orbitaltomographie und Dysonorbitale bedanken, als auch für die Geduld, mir zu erklären, warum DFT in einen Fall exzellente Vorhersagen liefert und im anderen Fall komplett versagt.

Apl. Prof. Jürgen Braun (LMU München) möchte ich danken für die Diskussion über die Entstehung von zirkularem Dichroismus und dem Zusammenhang mit den Endzuständen in der Photoemission.

Konrad Winkler und Burkhard Krömker (Omicron NanoTechnology GmbH, Taunusstein) gilt mein Dank für das unkomplizierte Zustandekommen einer Freitagabendmesszeit, während dessen wir herausfinden konnten, wie gut das NanoESCA Photoelektronenmikroskop für die Orbitaltomographie geeignet ist.

Dr. Vitaliy Feyer (Elettra Sincrotrone Trieste und FZ Jülich) möchte ich für die aufopferungsvolle Unterstützung während der Messzeiten am NanoESCA bei Elettra danken, ebenso Dirk Hauschild, Jan Alsmeier (HZB Berlin) und Hasmik Harutyunyan (Uni Münster). Besonders freut mich, dass Martin Graus und Pascal Nigge die angestoßenen Projekte am NanoESCA bei Elettra ehrgeizig fortführen. Darüber hinaus gilt mein Dank Dr. Carsten Wiemann und Prof. Claus Michael Schneider (FZ Jülich) für das Überlassen von zusätzlicher Strahlzeit an der NanoESCA beamline.

Dr. Lukas Dössel und Prof. Klaus Müllen (MPI Mainz) danke ich für das Synthetisieren der HBC-Moleküle und die fruchtbare Kooperation im Rahmen des Coronen/HBC-Projekts.

Bei Norma Sofía Rodríguez Lastra möchte ich mich für die Unterstützung während ihrer Diplomarbeit für das Coronen/HBC-Projekts bedanken. Ebenso möchte ich mich bei Johannes Kübert für seinen tatkräftigen Beitrag zu den Messungen an NTCDA/Cu(100) danken, die unter anderem im Rahmen seiner Bachelorarbeit entstanden. Darüber hinaus möchte ich mich bei meinen Laborkollegen Christoph Seibel, Dr. Hendrik Bentmann, Henriette Maaß, Holger Schwab, Dr. Andreas Nuber, Oleg Selig und Michael Greif für die Unterstützung bei den Experimenten bedanken.

Patrick Bayersdorfer und Christoph Sauer machten die Arbeit in unserem Gemeinschaftsbüro, auf Messzeiten und Konferenzen mit vielen spannenden abwechslungsreichen Diskussionen zu einem unverwechselbaren Erlebnis, ebenso wie meine Organikmitstreiter Markus Scholz, Holger Wetzstein, Dr. Marc Häming und Dr. Ingo Kröger. Darüber hinaus möchte ich mich bei allen Kollegen der EP7 bedanken, die stets mit guter Laune und gegenseitiger Unterstützung für ein angenehmes Arbeitsklima gesorgt haben. Außerdem gilt mein Dank der Elektronik- und Mechanikwerkstatt sowie der Heliumverflüssigung des Physikalischen Instituts, die dazu beigetragen haben, dass die verschiedenen Experimente überhaupt erst funktionieren konnten.

Schließlich möchte ich mich noch bei meinen Freunden und bei meiner Familie bedanken, die auf ihrer ganz besonderen Art und Weise dazu beigetragen haben, dass diese Arbeit entstehen konnte sowie für die schöne Zeit außerhalb der Universität. Zu guter Letzt möchte ich besonders meiner Freundin Katrin Friedrich danken, für die Motivation und die Geduld mit meiner Arbeit.





# Eidesstattliche Erklärung

gemäß § 5, Abs. 2, Ziff. 2 und 5 der  
Promotionsordnung der  
Fakultät für Physik und Astronomie der  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation eigenständig, d.h. insbesondere selbstständig und ohne Hilfe einer kommerziellen Promotionsberatung angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe und dass ich die Gelegenheit zum Promotionsvorhaben nicht kommerziell vermittelt bekommen habe und insbesondere nicht eine Person oder Organisation eingeschaltet habe, die gegen Entgelt Betreuer bzw. Betreuerinnen für die Anfertigung von Dissertationen sucht.

Hiermit erkläre ich zudem, dass ich die Regeln der Universität Würzburg über gute wissenschaftliche Praxis eingehalten habe und dass ich die Dissertation in gleicher oder anderer Form nicht bereits in einem anderen Prüfungsfach vorgelegt habe.

Würzburg, den 28.11.2013

Michael Wießner

